



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD SALTILLO**

**“Estudio termodinámico-electroquímico de la formación de
recubrimientos compuestos de fosfato y oxalato como inhibidores de
la corrosión de aceros galvanizados.”**

Tesis que presenta:

Ing. Miguel Ángel Farias González

para obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias en la especialidad de

Ingeniería Metalúrgica

Director de tesis:

Dr. Juan Carlos Fuentes Aceituno

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios y haber podido realizar una maestría. Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por haberme dado la oportunidad de realizar una maestría.

Agradezco a mi familia y mi pareja, que siempre ha estado conmigo en las buenas y en las malas, siempre impulsándome de manera positiva en cada paso y en cada decisión que yo tomo. Pero sobre todo a mi Madre y Hermano que es mi ejemplo de perseverancia, entrega y profesionalismo.

Agradezco al Dr. Juan Carlos Fuentes Aceituno, todo su apoyo y comprensión para conmigo, su asesoría siempre oportuna me ayudó a realizar la tesis con soltura, definitivamente me voy bien satisfecho con el trabajo realizado, que amplió mis horizontes y me da un amplio margen de aprendizajes para mis proyectos profesionales no me queda más que agradecerle y desearle lo mejor en su vida personal y profesional.

Agradezco a mis revisores, quienes otorgaron tiempo y dedicación al presente trabajo gracias a ellos puedo mejorar. Agradezco a todos mis amigos por haberme aceptado tal como soy y compartir conmigo momentos únicos con los que aprendí a ser mejor.

CONTENIDO

RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XV
INTRODUCCIÓN.....	1
1. ANTECEDENTES	2
1.1 GALVANIZADO	2
1.1.1 SISTEMA Fe-Zn.....	3
1.1.2 FORMACIÓN DE LODOS DURANTE EL GALVANIZADO.....	5
1.1.3 FENÓMENO DE CORROSIÓN ACELERADA EN LOS ACEROS GALVANIZADOS	6
1.2. RECUBRIMIENTOS MÁS COMUNES EMPLEADOS PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DE ACEROS.....	7
1.2.1. FOSFATIZADO	7
1.2.2. OXALATOS	12
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GENERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. JUSTIFICACIÓN.....	16
4. HIPÓTESIS.....	16
5. METODOLOGÍA.....	17
5.1. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO	17
5.2 TRABAJO EXPERIMENTAL	18
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
6.1 MODELACIÓN TERMODINÁMICA.....	22
6.1.1 MODELACIÓN TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn.	22

6.1.2 INTERACCIÓN QUÍMICA DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON EL ION FOSFATO.....	29
6.1.3 INTERACCIÓN QUÍMICA DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON EL ION OXALATO.....	36
6.1.4 INTERACCIÓN QUÍMICA DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON FOSFATO Y OXALATO.....	45
6.2 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMENTOS.....	50
6.2.1 RECUBRIMIENTOS DE OXALATO.....	50
6.2.2 RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO.....	73
6.2.3 RECUBRIMIENTO BICOMPUESTO.....	76
6.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA CORROSIÓN DE LÁMINAS DE ZINC Y ALAMBRE GALVANIZADO CON Y SIN RECUBRIMIENTO.....	79
6.3.1 CORROSIÓN LIBRE EN LÁMINAS CON Y SIN RECUBRIMIENTO.....	79
6.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN DINÁMICA EN LAMINAS DE ZINC Y ALAMBRES GALVANIZADOS CON Y SIN RECUBRIMIENTO.....	85
6.4 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMENTOS.....	98
7. CONCLUSIONES.....	103
RECOMENDACIONES.....	104
BIBLIOGRAFÍA.....	105
ANEXOS.....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de las fases Fe-Zn (Modificado de Marder, 2000).....	4
Tabla 2. Pot Juan Carlos Fuentes Aceitunoenciales de corrosión de las distintas fases de Zn para un intervalo de pH de 0-7 (De La O, 2021).....	6
Tabla 3. Potenciales de corrosión de las distintas fases de Zn para un de pH de 0-7, para el mecanismo I de corrosión.....	26
Tabla 4. Potenciales de corrosión de las distintas fases de Zn para un de pH de 0-7, para el mecanismo II de corrosión.	29
Tabla 5. Relación molar $Zn^{2+} + PO_4^{3-}$ – requerida para la formación de cristales de hopeita.	36
Tabla 6. Relación molar mínima $Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$ – requerida para la formación de cristales de oxalato de zinc.	44
Tabla 7. Concentraciones de oxalato y pH natural utilizados en los recubrimientos de oxalato.	50
Tabla 8. Potenciales de corrosión (E_{corr}) y densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) de recubrimientos de oxalato sobre láminas de zinc	90
Tabla 9. Potenciales de corrosión (E_{corr}) y densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) de recubrimientos de oxalato sobre alambres galvanizados.....	92
Tabla 10. Composición química de láminas de zinc recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.	99
Tabla 11. Composición química de láminas de zinc después de los múltiples ciclos de polarización dinámica, recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Zona rica en Zn, del diagrama de fases en equilibrio Zn-Fe (Modificada de Marder, 2000).....	4
Figura 2. Microestructura del recubrimiento de Zn, en un tiempo de inmersión de 3 minutos (Jintang et al., 2006).	5
Figura 3. Diagrama de flujo de secuencia de operación del proceso de fosfatizado (Modificado de Sankara, 2005).	8
Figura 4. Representación esquemática de las fases de fosfatación con Zinc, A) MeH_2PO_4 primario, B) Me_2HPO_4 secundario, C) Me_3PO_4 terciario y D) Reorganización cristalina (Modificado de Ghali et al 1972).	11
Figura 5. Celda electroquímica convencional de 3 electrodos.	21
Figura 6. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn- H_2O	23
Figura 7. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ . ..	25
Figura 8. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ que se disuelve por el mecanismo II.	28
Figura 9. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ que se corroe de acuerdo el mecanismo (II).	28
Figura 10. Diagrama de Pourbaix sistema Fe con el ion fosfato.	31
Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con el ion fosfato.	32
Figura 12. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ e ion fosfato para el mecanismo de corrosión (I) y (II).	33
Figura 13. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion fosfato de las especies que se forman con el hierro.	35
Figura 14. Diagrama de Pourbaix sistema Zn con el ion oxalato.	37
Figura 15. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con el ion oxalato.	38
Figura 16. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con el ion oxalato.	39
Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con el ion oxalato.	40
Figura 18. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con el ion oxalato.	40
Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con el ion oxalato.	41
Figura 20. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ e ion oxalato, considerando que el intermetálico se corroe por el mecanismo (I) y (II).	42

Figura 21. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion oxalato que muestra las especies de hierro predominantes.	44
Figura 22. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con los iones fosfato y oxalato..	46
Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con los iones fosfato y oxalato.	46
Figura 24. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ que se corroe por el mecanismo I en presencia de los iones de fosfato y oxalato.	47
Figura 25. Diagrama de Pourbaix y distribución de especies del sistema Fe-Zn con el ion fosfato y oxalato. A) Diagrama de Pourbaix muestra las especies de hierro predominantes. B) Diagrama de distribución de especies muestra las especies de hierro predominantes. C) Diagrama de distribución de especies muestra las especies de zinc predominantes.	49
Figura 26. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones de oxalato a 25 °C y pH natural.	51
Figura 27. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH natural. A) Lámina desnuda, B) 1 M, C) 0.5 M, D) 0.2 M, E) 0.1 M, F) 0.05 M.	52
Figura 28. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados en distintas concentraciones de oxalato zinc a 25 °C.	53
Figura 29. Recubrimiento de oxalato sobre alambre galvanizado a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato. A) Alambre desnudo, B) 1 M, C) 0.5 M, D) 0.2 M, E) 0.1 M, F) 0.05 M.....	54
Figura 30. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 2.37.	55
Figura 31. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH de 2.37. A) Lámina desnuda, B) 1 M, C) 0.5 M, D) 0.2 M, E) 0.1 M.....	56

Figura 32 .Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 1.37 para 1M, 0.5M y 0.2M y pH 1.67 para 0.1M.....	57
Figura 33. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato. A) Lámina desnuda, B) 1 M pH 1.37, C) 0.5 M pH 1.37, D) 0.2 M pH 1.37, E) 0.1 M pH 1.67.	58
Figura 34. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 2.37.....	59
Figura 35. Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH de 2.37. A) Alambre galvanizado, B) 1 M, C) 0.5 M, D) 0.2 M.....	60
Figura 36. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 1.37.....	61
Figura 37. Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH de 1.37. A) Alambre galvanizado, B) 1 M, C) 0.5 M.	62
Figura 38. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados a concentración de oxalato 1M.	63
Figura 39. Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a concentración de oxalato 1M. A) Lamina desnuda, B) pH 4.11, C) pH 3.11 D) pH 2.33, E) pH 1.41.....	64
Figura 40. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados con concentración de oxalato 1M a pH de 1.37.	65
Figura 41 . Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a concentración de oxalato 1M y pH de 1.37.	65
Figura 42. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones de oxalato zinc a 40 °C.....	66
Figura 43. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 40°C a diferentes concentraciones de oxalato. A) Lámina desnuda, B) 0.1 M, C) 0.05 M.....	67

Figura 44. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones de oxalato zinc a 40 °C y distintos agentes alcalinizantes.....	68
Figura 45. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 40°C a diferentes concentraciones de oxalato y distinto agente alcalinizante. A) Lámina desnuda, B) 1 M Sosa, C) 1M Potasa D) 0.1M Sosa.....	69
Figura 46. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados en distintas concentraciones de oxalato zinc a 40 °C.	70
Figura 47. Recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados en distintas concentraciones de oxalato a 40°C. A) Alambre galvanizado desnudo, B) 0.1M pH 1.67, C) 0.05M pH 1.62.	71
Figura 48. Recubrimiento de oxalato a diferentes tiempos de inmersión 25°C y concentración de oxalato 0.1M. A) Lámina desnuda B) 30 seg, C) 60 seg, D) 90 seg, E) 120 seg, F) 180 seg, G) 240 seg.	72
Figura 49. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de fosfato en láminas de zinc a concentración de fosfato 0.1M, distinto pH, y temperatura de 40 °C.	74
Figura 50. Recubrimiento de fosfato sobre láminas de zinc a 40°C a distintos pH y concentración de fosfato 0.1M A) lamina desnuda, B) pH 3.51, C) pH 2.83, D) pH 2.33, E) pH 1.63.	75
Figura 51. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de fosfato en alambres galvanizados a concentración de fosfato 0.1M, pH 2.83, a temperatura de 40 °C.	76
Figura 52 Recubrimiento en alambres galvanizados a concentración de fosfato 0.1M, pH 2.83, a temperatura de 40 °C.	76
Figura 53. Baño de oxalato utilizado para recubrimientos bicompuestos con concentración de oxalato de 0.1M con pH de 1.67 adicionando NaOH.	78
Figura 54. Baño de fosfato utilizado para recubrimientos bicompuestos con concentración de fosfato de 0.1M con pH de 2.83.	78
Figura 55. Recubrimiento bicumpuesto. A) Lámina A, B) Lámina B, C) Lámina C.	79

Figura 56. Corrosión libre de lámina desnuda, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	80
Figura 57. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 0.1 M pH 1.27, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	81
Figura 58. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 1M pH 1.37, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	82
Figura 59. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 1M pH 1.37, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	82
Figura 60. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 0.05 pH 1.62, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	83
Figura 61. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 0.1 pH 1.67, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	84
Figura 62. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 1M pH 1.41, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	84
Figura 63. Corrosión libre de lámina de recubrimiento bicompuesto de la lámina A , inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.	85
Figura 64. Curvas de polarización dinámica de 0.7 V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos. A) Lámina desnuda, B) Alambre desnudo.	86
Figura 65. Curvas de polarización dinámica de 0.3 V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos. A) Lámina desnuda, B) Alambre desnudo.	87
Figura 66. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en láminas con distintas condiciones de formación de recubrimientos de	

oxalato. A) 0.1 M pH 1.27 25°C, B) 1 M pH 1.37 25°C, C) 1 M pH 1.37 25°C, D) 0.05 M pH 1.62 40°C, E) 0.1 M pH 1.67 40°C y F) 1 M pH 1.41 40°C.....	88
Figura 67. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en láminas con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. A) 0.05 M pH 1.62 40°C, B) 0.1 M pH 1.67 40°C y C) 1 M pH 1.37 40°C.....	89
Figura 68. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en alambres galvanizados con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. A) 0.1 M pH 1.27 25°C, B) 1 M pH 1.37 25°C, C) 1 M pH 1.37 25°C, D) 0.05 M pH 1.62 40°C, E) 0.1 M pH 1.67 40°C.	91
Figura 69. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en alambres galvanizados con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. A) 0.1 M pH 1.27 25°C, B) 1 M pH 1.37 25°C, C) 1 M pH 1.37 25°C, D) 0.05 M pH 1.62 40°C, E) 0.1 M pH 1.67 40°C.	93
Figura 70. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento de fosfato 0.1M 40°C pH 2.85. A) Lámina, B) Alambre.	94
Figura 71. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento de fosfato 0.1M 40°C pH 2.85. A) Lámina, B) Alambre.	95
Figura 72. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento bicompuesto de la lámina A.	95
Figura 73. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento bicompuesto de la lámina A.	96
Figura 74. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s en recubrimientos de oxalato de a 0.1 M a distintos tiempos de inmersión.....	97
Figura 75. Potencial y densidad de corriente de corrosión en recubrimientos de oxalato de a 0.1 M a distintos tiempos de inmersión.....	97
Figura 76. Micrografía y EDS de lámina de zinc desnuda.	98
Figura 77. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 30 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.....	99

Figura 78. Micrografía 1000X de láminas de zinc recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.	100
Figura 79. Micrografía 1000X después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.	101
Figura 80. BSE y mapeos después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 30 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.	101
Figura 81. Micrografía 1000X de la lámina con recubrimiento 1M de oxalato, con un pH ajustado con NaOH de 1.41 a 40°C. A) Lámina recubierta, B) después de los múltiples ciclos de polarización dinámica.	102

RESUMEN

Los recubrimientos de zinc se utilizan principalmente para mejorar la corrosión acuosa del acero mediante dos métodos, protección de barrera y protección galvánica. Cuando el recubrimiento de Zn es fabricado adecuadamente, este material puede proporcionar una esperanza de vida de 20 años o más en aplicaciones industriales o en ambientes húmedos. Sin embargo, la corrosión acelerada mediante la generación del “white rust” (óxido de zinc), es un fenómeno que se puede presentar en algunos materiales galvanizados cuando son expuestos a ambientes húmedos. Recientemente, se ha investigado que dicho fenómeno de corrosión acelerada está íntimamente ligado con la heterogeneidad del recubrimiento de Zn, el cual contiene una mezcla de intermetálicos Zn-Fe con la fase η de Zn, generando celdas galvánicas y de corrosión localizada, en donde los intermetálicos de Zn-Fe y el Zn actúan como las zonas micro-catódicas y micro-anódicas, respectivamente.

Por lo que en este proyecto de tesis se modeló termodinámicamente la interacción de los intermetálicos de Fe-Zn y Zn con los iones oxalato y fosfato, considerando diferentes concentraciones y pH. Los resultados permitieron determinar las condiciones óptimas para la fabricación de recubrimientos de oxalato de zinc, fosfato de zinc o mezclas de éstos por inmersión sobre aceros galvanizados y láminas de zinc, con el fin de disminuir el fenómeno de corrosión acelerada en ambientes húmedos.

A su vez se fabricaron recubrimientos satisfactorios de oxalato en diversas concentraciones de oxalato refutando la hipótesis planteada por Ferreira en 2018 donde plantea que solo es posible formar recubrimientos de oxalato en concentraciones bajas, sin embargo, se encontró que el mecanismo de formación de los recubrimientos es controlado por el pH y la temperatura, no solamente de la concentración del oxalato como se planteaba. Para los recubrimientos de fosfato se encontraron que la formación de cristales de fosfato de zinc es tan lenta que se requeriría un tiempo mayor a 300 s para formar una capa compacta de cristales, se lograron sintetizar recubrimientos bicompuestos de manera satisfactoria teniendo una influencia en la velocidad de formación de el recubrimiento el orden de inmersión de los materiales en los baños de oxalato y fosfato.

Por último, mediante diversas pruebas electroquímicas se encontró que se logró pasivar la corrosión de los intermetálicos Zn-Fe y Zn tanto de las láminas como en diversas muestras de alambres galvanizados mediante los recubrimientos de oxalato y bicompuestos.

ABSTRACT

Zinc coatings are mainly used to improve aqueous corrosion of steel by two methods, barrier protection and galvanic protection. When the Zn coating is properly manufactured, this material can provide a life expectancy of 20 years or more in industrial applications or in humid environments. However, accelerated corrosion through the generation of "white rust" (zinc oxide) is a phenomenon which can be found in some galvanized materials when these are exposed to humid environments. Recently, it has been investigated that so-called accelerated corrosion phenomenon is closely linked to the heterogeneity of the Zn coating, which contains a mixture of intermetallic Zn-Fe with the eta phase of Zn, generating galvanic and localized corrosion cells, where the intermetallics of Zn-Fe and Zn act as the micro-cathodic and micro-anodic zones, respectively.

Therefore, in this thesis project, the interaction of Fe-Zn and Zn intermetallics with oxalate and phosphate ions was thermodynamically modeled, considering different concentrations and pH. The results permitted to determine the optimal conditions to produce dip coatings composed of zinc oxalate, zinc phosphate and mixtures of these on galvanized steel and zinc sheets, with the aim to decrease the accelerated corrosion phenomenon.

In turn, satisfactory oxalate coatings were manufactured at various oxalate concentrations, refuting the hypothesis proposed by Ferreira in 2018 where he stated that it is only possible to form oxalate coatings at low concentrations, however, it was found that the mechanism of formation of the coatings is controlled by the pH and temperature, and not only by the concentration of oxalate ions as was proposed. For the phosphate coatings, it was found that the formation of zinc phosphate crystals is so slow that a time greater than 300 s would be required to form a compact layer of crystals. Bicomposite coatings were successfully synthesized, having an influence on the speed of coating formation, the order of immersion of the materials in the oxalate and phosphate baths.

Finally, through various electrochemical tests, it was found that it was possible to passivate the corrosion of the intermetallic Zn-Fe and Zn of both tested materials i.e., the zinc sheets and the galvanized wires coated with zinc oxalate and mixtures of zinc oxalate and zinc phosphate.

INTRODUCCIÓN

La galvanización consiste en producir un recubrimiento de diferentes capas de aleación intermetálica de zinc-hierro sobre los aceros al carbono con una capa exterior relativamente pura de zinc. Es de esperarse que dicho recubrimiento de zinc se oxide y proporcione una barrera física para proteger la mayor parte de la superficie del acero de cualquier contacto directo con el medio ambiente. Cuando el recubrimiento de Zn es fabricado adecuadamente, este material puede proporcionar una esperanza de vida de 20 años o más en aplicaciones industriales o en ambientes húmedos. Sin embargo, la corrosión acelerada mediante la generación del “white rust” (óxido de zinc) continúa manifestándose como un problema frecuente en algunos aceros galvanizados que se utilizan en condiciones húmedas severas e.g., a nivel del mar. Es importante señalar que la corrosión por este fenómeno puede reducir la esperanza de vida de manera significativa de los aceros galvanizados; e.g., en algunos casos, la falla en alambres galvanizados se ha producido dentro de los primeros meses en ambientes costeros o húmedos.

Recientemente, se ha investigado que dicho fenómeno de corrosión acelerada está íntimamente ligado con la heterogeneidad del recubrimiento de Zn, el cual contiene una mezcla de intermetálicos Zn-Fe con la fase η de Zn, generando celdas galvánicas y de corrosión localizada, en donde los intermetálicos de Zn-Fe y el Zn actúan como las zonas micro-catódicas y micro-anódicas, respectivamente.

Como se puede notar, una posible solución a este fenómeno es mejorar el proceso de formación del galvanizado disminuyendo la incrustación de intermetálicos Zn-Fe en el recubrimiento. Sin embargo, deben de existir otras alternativas, en este sentido existen recubrimientos económicos que pueden disminuir la corrosión, tal es el caso del fosfatizado, en donde se podría generar in-situ sobre el acero galvanizado una capa microscópica de fosfato de zinc (Chao-Min et al., 2006). Por lo que en este proyecto se propone modelar termodinámicamente la interacción de los intermetálicos de Fe-Zn y Zn con los iones fosfato, considerando diferentes concentraciones de fosfato y pH a fin de crear un recubrimiento por inmersión sobre aceros galvanizados. Por otro lado, el fosfatizado cuenta con una limitante asociada al proceso de reorganización cristalina cíclico donde el tiempo de inmersión es muy

importante, pudiendo ocasionar problemas en el recubrimiento (Chao-Min et al., 2006), e.g., capas de fosfato con una porosidad elevada.

Por tanto, en este proyecto también se plantea la posibilidad de sintetizar recubrimientos de oxalato de Zn, debido su estabilidad en un amplio rango de pH, con base en esto, se pretende sintetizar recubrimientos de oxalato y fosfato, así como bicompuestos de Fosfato + Oxalato y observar si es factible disminuir la velocidad de corrosión del zinc y los intermetálicos Fe-Zn.

1. ANTECEDENTES

1.1 GALVANIZADO

El galvanizado, como proceso industrial para la protección del acero contra la corrosión, se remonta a más de 150 años, cuando entre 1836 y 1837 aparecen las primeras patentes del proceso en Francia e Inglaterra (Natali et al., 2015). Desde entonces el proceso ha demostrado ser rentable y efectivo para la protección del acero al carbono en miles de aplicaciones usadas en la industria química, del petróleo, papel, transporte, automotriz, etc.

Los recubrimientos de zinc se utilizan principalmente para mejorar la corrosión acuosa del acero mediante dos métodos, protección de barrera y protección galvánica. En la protección de barrera, el recubrimiento de zinc separa el acero del ambiente corrosivo por lo que se corroerá primero antes de que el ambiente corrosivo alcance al acero. En la protección galvánica el zinc es menos noble o anódico que el hierro en condiciones ambientales por lo que se corroerá primero, es decir funcionará como un ánodo de sacrificio para de esta manera proteger la superficie del acero, inclusive si el acero queda expuesto como bordes cortados o rayones en el revestimiento (Marder, 2000).

En general, antes de la inmersión en el baño de zinc líquido, la pieza de acero a galvanizar se limpia para eliminar cualquier óxido superficial que pueda reaccionar en el baño de zinc. Después de la inmersión en caliente, en la que el acero reacciona con el baño que forma el revestimiento, la pieza se retira, se enfría y, a veces, se trata posteriormente con calor. La anatomía de una pieza de acero revestida de zinc consiste en (1) la superposición o aleación de revestimiento, (2) una capa interfacial entre la superposición y el sustrato de acero que contiene una serie de compuestos intermetálicos y (3) el sustrato de acero. Cada una de estas

regiones puede verse afectada por el tiempo y la temperatura del baño, así como por la química tanto del baño y del sustrato de acero.

1.1.1 SISTEMA Fe-Zn

El zinc fundido utilizado en las plantas industriales para la galvanización siempre contiene impurezas metálicas. En algunos casos, las adiciones de distintos compuestos también son expresas e intencionales, para influir en la morfología y la cinética del crecimiento de la capa de zinc durante el proceso de galvanización. Aluminio, plomo, estaño, cobre y níquel son los elementos comunes, que están presentes ya sea de manera deliberada como elementos de aleación o como impurezas procedentes de las materias primas utilizadas en el proceso . Si bien estos elementos de aleación en la galvanización afectan las características fisicoquímicas del baño: punto de fusión, viscosidad, tensión superficial, etc., los elementos de aleación, como el cobre, aluminio, estaño y cadmio en concentraciones relativamente elevadas (del 2 % en peso) alteran significativamente la apariencia y estructura del recubrimiento (ASM International, 2002).

En los procesos de galvanizado por inmersión en caliente tradicionales, donde se utiliza zinc puro con bajos contenidos de otros elementos aleantes, las fases formadas en los recubrimientos pueden ser identificadas en el sistema Zn-Fe.

En la Figura 1 se observa la zona rica en Zn, del diagrama de fases en equilibrio Zn-Fe y en la Tabla 1 se muestran las fases formadas en el sistema Zn-Fe y sus características principales (Marder, 2000).

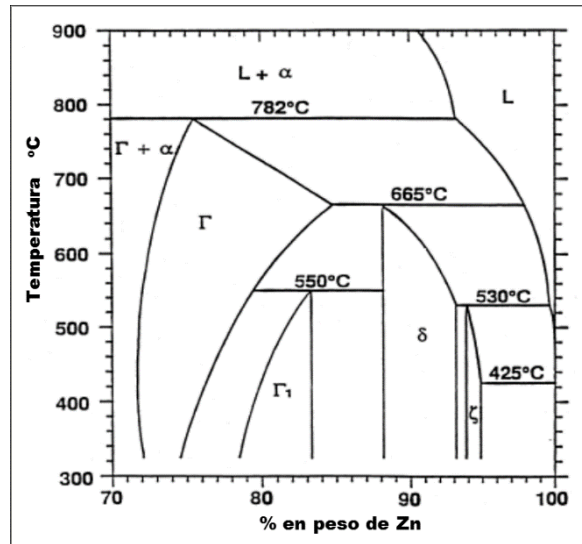


Figura 1. Zona rica en Zn, del diagrama de fases en equilibrio Zn-Fe (Modificada de Marder, 2000).

Tabla 1. Características de las fases Fe-Zn (Modificado de Marder, 2000).

Fases	Formula	Estructura cristalina	Dureza Vickers
αFe	$\text{Fe}(\text{Zn})$	BCC	104
Γ	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	BCC	326
Γ_1	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	FCC	505
δ	FeZn_{10}	Hexagonal	358
ζ	FeZn_{13}	Monoclínica	208
ηZn	$\text{Zn}(\text{Fe})$	HCP	52

En la Figura 2 se presenta una microestructura típica de recubrimientos tradicionales, en esta se observan las fases gamma (Γ), apreciables para tiempos de inmersión grande, debido a que requiere un tiempo de incubación; las fases delta (δ) y zeta (ζ) son visibles e intermedias a menos que se haya añadido aluminio al baño de galvanización. El aluminio disminuye notablemente la reactividad del zinc con el hierro y limita la formación de estas fases. Estos compuestos son frágiles y, si el material se deforma teniendo un gran espesor de recubrimiento, se formarán grietas en el depósito. La fase eta (η), es una solución sólida de

zinc que puede desaparecer si el material después de galvanizado se somete a un tratamiento térmico favoreciendo el crecimiento de la fase zeta (Jintang et al., 2006).

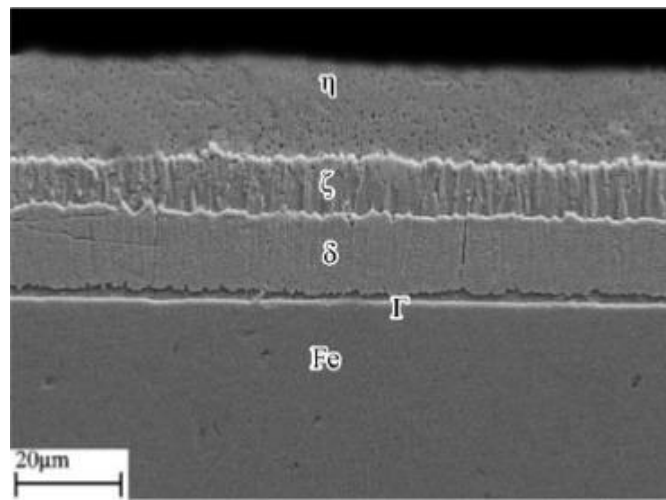


Figura 2. Microestructura del recubrimiento de Zn, en un tiempo de inmersión de 3 minutos (Jintang et al., 2006).

1.1.2 FORMACIÓN DE LODOS DURANTE EL GALVANIZADO

Los lodos se definen como un subproducto del proceso de galvanizado los cuales se pueden clasificar en distintos tipos de acuerdo a su naturaleza química, e.g., óxidos (Zn y / o Al) y compuestos intermetálicos (Fe-Zn y Fe-Al), estos últimos son los más perjudiciales por lo que se les presta una mayor atención, desde el punto de vista mecánico, éstos se forman por reacciones entre el zinc fundido, las partículas libres de hierro y otros aleantes presentes en el baño de galvanizado (Kato et al., 1995).

Estas partículas de hierro libre permanecen en estado sólido porque el zinc tiene una baja solubilidad para el hierro y el punto de fusión del hierro es mucho más alto que la temperatura utilizada en el proceso de galvanizado. De hecho, la solubilidad del hierro en zinc a una temperatura de 454 ° C es de solo 0.03% (Bastin et al., 1974) por lo que superando este límite de solubilidad se tiende a formar intermetálicos Fe-Zn. La mayoría de la escoria cae al fondo del baño porque es más densa que el zinc fundido. Sin embargo, bajar y subir el acero al interior del baño y las corrientes de convección causadas por las diferencias de temperatura o por la misma agitación en las pailas pueden ayudar a mantener los lodos flotando por todo el baño.

En este sentido los lodos conformados por intermetálicos Fe-Zn, se pueden adherir a las superficies recién galvanizadas a medida que se retira el acero del baño de galvanizado. El tamaño y la distribución de estas inclusiones determina si el producto galvanizado es aceptable según la norma ASTM A 123.

1.1.3 FENÓMENO DE CORROSIÓN ACELERADA EN LOS ACEROS GALVANIZADOS

En trabajos anteriores se ha reportado el fenómeno de corrosión acelerada de aceros galvanizados cuando éstos se encuentran en condiciones húmedas o costeras, en donde la capa protectora del zinc se deteriora en menos de 20 días. De hecho, en el trabajo de De la O (2021) se reporta que una de las causas de este fenómeno se asocia a la presencia de distintas fases de zinc en el recubrimiento, i.e., Zn e intermetálicos Fe-Zn, por tanto, cuando estos se encuentran en contacto con la humedad o rocío del ambiente se activa una celda galvánica entre estas fases. De la Tabla 2 es evidente que el potencial de corrosión más negativo corresponde a la fase pura de Zn comparado con los otros dos intermetálicos (gamma y delta), por lo que la fase de zinc pura es más susceptible a ser corroída, por otro lado, los intermetálicos gamma y delta actuarían como cátodos mientras que la fase de Zn sería el ánodo. Estos pares galvánicos serían la fuerza motriz para acelerar la corrosión de la fase de Zn (De La O, 2021).

Tabla 2. Potenciales de corrosión de las distintas fases de Zn para un intervalo de pH de 0-7 (De La O, 2021).

Fase	Potencial de corrosión (V vs SHE)
η (Zn)	-0.903
Γ	-0.862
δ	-0.872

Si bien es cierto que una posible solución a este fenómeno es la optimización de las pailas de galvanizado en donde solamente se promueva la formación de Zn, sería importante estudiar diferentes opciones para resolverlo, entre estas opciones se podría encontrar la formación de

capas de recubrimientos alternativos que se podrían depositar en la superficie de los aceros galvanizados para eliminar la interacción galvánica mencionada.

1.2. RECUBRIMIENTOS MÁS COMUNES EMPLEADOS PARA MITIGAR LA CORROSIÓN DE ACEROS

La tecnología de conversión de fosfato puede proporcionar a los metales revestimientos superficiales protectores compuestos de fosfatos dieléctricos e insolubles. El desarrollo de aceros revestidos de fosfato comenzó con una patente británica de 1869 concedida a Ross (Ross, 1869). Los recubrimientos de fosfato generalmente tienen un excelente rendimiento de unión debido a la unión química entre el recubrimiento y el metal de la matriz (Phuong et al., 2013). Por lo tanto, la tecnología de conversión de fosfato se ha utilizado ampliamente en muchos campos, incluida la industria química, la metalurgia y los sectores automotriz, aeroespacial y naval (Sankara, 2005).

Básicamente el proceso de fosfatizado es un tratamiento de la superficie de un metal en una solución de ácido fosfórico y sales de fosfatos metálicos (Sankara, 2005).

1.2.1. FOSFATIZADO

Los recubrimientos de fosfato son utilizados comúnmente para propósitos de protección contra la corrosión, como base para pinturas, o para lubricantes de metales en operaciones de conformado mecánico (e.g. estirado en frío), reducción del desgaste, aislante eléctrico y hasta decoración (Weng et al., 1996). Generalmente éstos tienen las ventajas de bajo costo, procesamiento simple y protección satisfactoria.

Los recubrimientos de fosfato pueden aplicarse mediante dos procesos: aspersión e inmersión. La elección del método apropiado depende del tamaño y la forma del sustrato a recubrir y se basa en el uso final del material al que se le aplicará el recubrimiento. El proceso de aspersión es el ideal cuando se requieren menores tiempos de procesamiento o procesamientos continuos; sin embargo, requiere más espacio de piso de fábrica y un equipo especial para su aplicación en la industria automotriz y en la manufactura de aparatos de línea blanca. El proceso de inmersión, aunque más lento, produce un recubrimiento uniforme y requiere menos espacio de piso de fábrica. (Sankara, 2005).

La morfología y estructura de los recubrimientos de fosfato dependen principalmente del peso y del tipo de fosfato metálico depositado. El recubrimiento de fosfato de zinc consiste principalmente de hopeita ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), cuya estructura cristalina es ortorrómbica (Weng et al., 1996; ASM International, 2003).

1.2.1.1 PROCESO DE FOSFATIZADO EN SUPERFICIES METÁLICAS

En general, la secuencia de fosfatizado por inmersión comprende ocho operaciones; sin embargo, dependiendo de las condiciones de la superficie del metal base algunas de estas operaciones se pueden omitir o algunas se pueden agregar al sistema. Una secuencia típica de las ocho etapas se muestra en la (Figura 3).

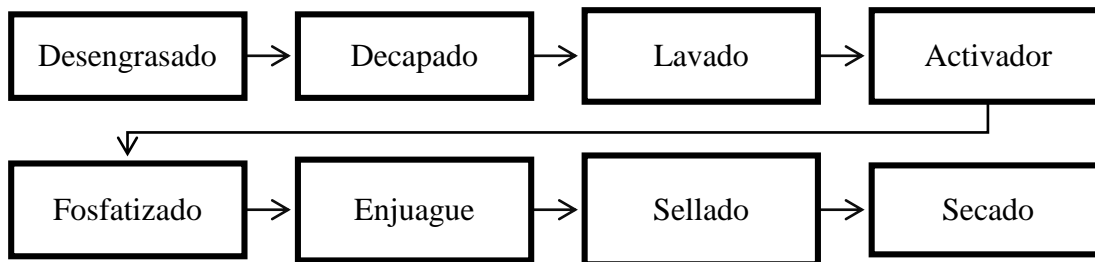


Figura 3. Diagrama de flujo de secuencia de operación del proceso de fosfatizado (Modificado de Sankara, 2005).

A continuación, se describe de manera general el proceso:

Desengrasado o limpieza: Esta etapa es importante para la formación de un recubrimiento de buena calidad ya que retiran contaminantes tales como aceites, grasas, ceras, productos de corrosión y otros sólidos de la superficie del sustrato. Siendo la limpieza alcalina el más rentable

Limpieza ácida o decapado: En esta etapa se usan ácidos tales como: HCl, H_2SO_4 y H_3PO_4 , para remover el óxido. El H_3PO_4 es un excelente agente limpiador ya que no solo elimina los sólidos orgánicos e inorgánicos presentes en el metal, también se comporta como agente químico para producir una superficie mecánica y químicamente receptiva para la formación posterior del recubrimiento (ASM International, 2003).

Enjuague: El enjuague permite el retiro de los compuestos químicos utilizados en las etapas de limpieza que pueden contaminar las etapas subsecuentes (ASM International, 2003).

Activador: En esta etapa, la pieza de acero a fosfatizar se sumerge en una solución que contiene sales de titanio, o especies de titanio y níquel coloidal. El activador permite modificar la superficie del acero, generando sitios activos en toda su superficie, en donde se depositarán de manera uniforme los cristales de fosfato (Sankara, 2005).

Fosfatizado: En esta etapa la pieza es sumergida en un baño (la composición varía conforme el metal de interés) provocando la formación de la capa insoluble de fosfato. Cabe mencionar que las propiedades físicas como la dureza, la resistencia a la tensión y la formabilidad del metal no son afectados por el fosfatizado (Sankara, 2005).

1.2.1.2 MECANISMO DE FOSFATIZADO

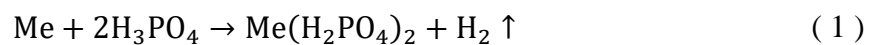
El mecanismo de la formación de recubrimientos de fosfato generalmente aceptado se describe en cuatro etapas (Ghali et al 1972): a) ataque electroquímico del acero en un baño ácido, b) precipitación de cristales extremadamente finos de fosfatos (en estado amorfo), c) recristalización gruesa, y d) reorganización cristalina.

Todas las soluciones convencionales de fosfatizado son soluciones diluidas de uno o más metales alcalinos pesados en ácido fosfórico (H_3PO_4). En esencia estas soluciones contienen ácido fosfórico libre y fosfatos primarios de los iones del metal contenido en el baño (Bogi et al., 1977).

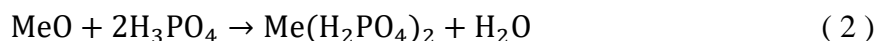
Las tres series de sales de fosfato que pueden formarse con un metal univalente (Me) son las siguientes (Ghali et al 1972):

- MeH_2PO_4 primario
- Me_2HPO_4 secundario
- Me_3PO_4 terciario

El ataque electroquímico del metal cuando es sumergido en el medio ácido forma un fosfato metálico primario soluble (Figura 4A).



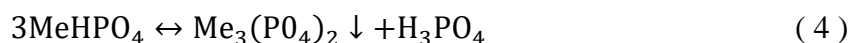
Además, cualquier óxido de superficie será disuelto:



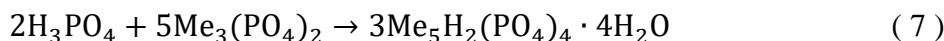
En la etapa de precipitación amorfa el cambio de pH correspondiente causa un movimiento en el equilibrio a los fosfatos secundarios insolubles, lo cual causa una precipitación masiva de fosfatos (Figura 4B).



Un mayor agotamiento de iones de hidrógeno causa la disociación a un fosfato terciario insoluble de acuerdo con la reacción 4 (Figura 4C):



Donde el MeHPO_4 es ligeramente soluble y además cambia el pH, formando finalmente la película externa de fosfato de zinc, mediante cualquiera de las reacciones 5-7:



Conforme las reacciones ocurren sobre la superficie del metal, involucrando disolución continua del sustrato, aumenta la probabilidad de formar los recubrimientos de mezclas de metales (Bogi et al., 1977).

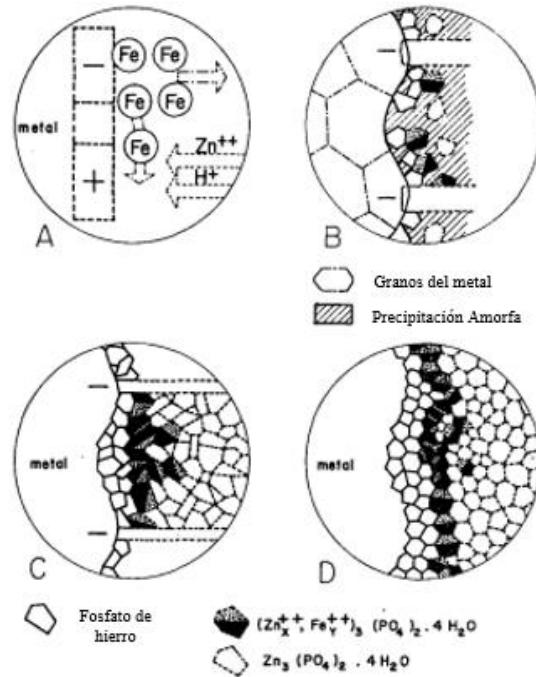


Figura 4. Representación esquemática de las fases de fosfatación con Zinc, A) MeH_2PO_4 primario, B) Me_2HPO_4 secundario, C) Me_3PO_4 terciario y D) Reorganización cristalina (Modificado de Ghali et al 1972).

En la etapa de cristalización y crecimiento ocurre la formación de hopeita (dependiendo del constituyente principal del recubrimiento de fosfato), la cual ocurre idealmente sobre la capa de fosfatos amorfos. En el caso del fosfato de zinc, la precipitación y crecimiento de cristales ocurren en los sitios anódicos debido a la producción de iones metálicos en el ánodo. Por lo tanto, el fosfato de zinc en solución se comporta como un inhibidor anódico, por lo que el precipitado formado en el sitio anódico del metal es una mezcla de fosfato de zinc-hierro, el cual resulta de la alta concentración de iones metálicos en la región anódica. Además, el ataque electroquímico del sustrato disminuye por el agotamiento de iones metálicos en la región anódica debido a la nucleación de cristales de fosfilita. Conforme los ánodos se cubren con estos cristales el ataque en el sustrato es más uniforme y los precipitados que predominan durante la etapa de crecimiento de cristal son de fosfato de zinc (hopeita). Por lo tanto, esta etapa de crecimiento no es controlada por el contenido de los iones metálicos ferrosos, sino por el pH local (Bogi et al., 1977).

1.2.1.3 REORGANIZACIÓN CRISTALINA CÍCLICA

Este fenómeno interesante se ha encontrado en diversos sistemas de fosfatizado con sales de Mn, de manera general este fenómeno se debe a la disolución y reprecipitación cíclica de los cristales de fosfato durante la inmersión del acero, el cual está controlado por el cambio de pH en la interfase metal-solución, que conduce a una disminución considerable de la porosidad (Figura 4D), la cual llega a ser inferior al 1% (Ghali et al., 1972; Galvan-Reyes et al., 2015; Galvan-Reyes et al., 2016 a y b).

Se sabe que el pH en la interfase metal / solución puede cambiar durante el proceso de conversión general, (Phuong et al., 2013). Por tanto, el revestimiento se disuelve y reforma continuamente. En las primeras etapas, la formación del revestimiento es mucho más rápida que la disolución, pero a medida que aumenta el tiempo de conversión, la velocidad de formación del revestimiento disminuye gradualmente. Luego, la disolución del metal y la formación del revestimiento se producen de forma continua, lo que mejora gradualmente el revestimiento y aumenta su densidad. Cuando se establece un equilibrio dinámico entre la disolución y formación del revestimiento, se forma un revestimiento completo (Galvan-Reyes et al., 2015; Galvan-Reyes et al., 2016 b; Jiang et al., 2020).

Desde el punto de vista de las técnicas de monitoreo del fosfatizado, se puede decir que las técnicas electroquímicas de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) y las técnicas de polarización dinámica (Curvas Tafel) son muy útiles para estudiar a detalle la formación del recubrimiento y su resistencia a la corrosión (Alvarado et al., 2013; Delgado, 2016). Por ejemplo, la técnica más simple (OCP) se ha empleado para monitorear la evolución del potencial en la superficie del acero durante el fosfatizado (Jiang et al., 2020).

1.2.2. OXALATOS

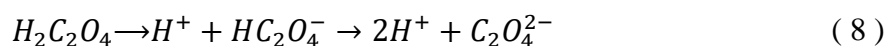
Los oxalatos suelen aparecer frecuentemente dentro del cuerpo humano, como cálculos renales, siendo estos los más comunes (70 – 80%) dentro del tracto urinario y consisten principalmente en una matriz de cristales de oxalato de calcio (Miano et al., 2007).

Por lo que, históricamente se tiene interés en el desarrollo de métodos capaces de disolver los cálculos renales in situ sin llegar a la cirugía. Optando por disolver químicamente mediante dosis controladas de EDTA y citratos, sin embargo, no se ha logrado con tanto éxito debido a que son difíciles de disolver, por su alta estabilidad química y K_{ps} demasiado bajo,

en un amplio rango de pH (Sheldon et al., 1982; Verplaetse et al., 1985; Verplaetse et al., 1986). Como se puede observar, esta estabilidad química de los oxalatos pudiese ser una ventaja en el desarrollo de recubrimientos de oxalatos metálicos sobre aceros, los cuales podrían disminuir la velocidad de corrosión de estos materiales al ser sometidos a ambientes húmedos.

En este sentido existen pocas patentes donde se reporten métodos de revestimiento por conversión de oxalato en distintos tipos de aceros inoxidable, mediante un tratamiento por inmersión de ácido oxálico y / u oxalatos de hierro, para inhibir la corrosión en estos aceros (McLeod et al, 1974).

La característica importante de un oxalato es su capacidad para unirse fuertemente (enlace covalente) a muchos metales, mostrando diferentes configuraciones de enlaces interfaciales y mejorando la protección contra la corrosión. Si se desea desarrollar una protección mejorada contra la corrosión de los recubrimientos, es importante comprender los diversos parámetros que controlan la deposición del oxalato metálico. En las ecuaciones 8-10 se presenta una descripción simplificada propuesta en donde se representa la acción de los iones oxalato en medios acuosos (Gouda et al., 1981; D'Antonio et al., 2009), para su complejación con el zinc.



Sin embargo, la deposición de moléculas orgánicas es un proceso complejo y depende del sustrato, la solución de tratamiento y las interacciones entre las moléculas orgánicas. Se ha demostrado que es posible lograr la pasivación de un material compuesto de zinc después de su inmersión en medios de oxalato, la cual depende de la concentración de oxalato y recubrimiento de oxalato de zinc mezclado con productos de corrosión del zinc (Gerald, 1939; Matsushima, 1972; Hefny et al., 1988).

Los recubrimientos de oxalato de zinc en un ambiente corrosivo de NaCl mostraron una protección eficaz contra la corrosión y esto se debe principalmente a la formación de

simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) desde la base de los poros hasta su superficie. Debido a que los productos de corrosión de zinc bloquean los poros y forman una barrera protectora para tiempos de exposición prolongados (Ferreira et al., 2018).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio termodinámico-electroquímico para encontrar las condiciones más favorables de formación de los recubrimientos compuestos de sales de fosfatos y oxalatos en muestras de alambre de acero galvanizado obtenidas de la industria, así como láminas de Zn, con el fin de mitigar el fenómeno de corrosión acelerada de los aceros galvanizados en ambientes húmedos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar una revisión bibliográfica.
2. Modelar termodinámicamente la corrosión de intermetálicos de zinc-hierro en diferentes escenarios de pH.
3. Modelar termodinámicamente la corrosión de intermetálicos de zinc-hierro y zinc en presencia de fosfatos, oxalatos y la mezcla de éstos, con el fin de determinar las condiciones óptimas-teóricas de concentración de reactivos para formar los recubrimientos de fosfato-oxalato.
4. Formar recubrimientos de fosfato y oxalato, individuales y bicompuestos sobre muestras de alambre galvanizadas y láminas de Zn, empleando las condiciones óptimas-teóricas predichas por el modelado termodinámico.
5. Determinar el potencial y la corriente de corrosión del acero con y sin los recubrimientos de fosfato y oxalato.
6. Evaluar la cinética de corrosión del acero galvanizado con y sin los recubrimientos en solución salina.
7. Caracterizar superficialmente algunas muestras selectas sin y con corrosión mediante (SEM/EDS o FESEM).

3. JUSTIFICACIÓN

Los lodos constituidos por intermetálicos Fe-Zn se pueden adherir a las superficies recién galvanizadas a medida que se retira el acero del baño de galvanizado, lo cual representa un serio problema debido a que estos lodos aceleran el proceso de corrosión cuando se someten bajo condiciones marinas en tan solo 20 días (De La O, 2021). Es importante señalar que este problema se ha presentado en varios aceros galvanizados, por lo que es fundamental encontrar recubrimientos adicionales al Zn que pudieran inhibir la corrosión de estos aceros. En este sentido lo que se propone en este proyecto es estudiar desde el punto de vista fundamental, mediante modelado termodinámico y diversas técnicas electroquímicas la formación recubrimientos-compuestos de sales de fosfato y oxalato de Zn en la superficie del acero galvanizado o láminas de Zn, de tal forma que se pueda aumentar el potencial de corrosión y el coeficiente de transferencia de carga y al mismo tiempo disminuir la corriente de intercambio de la reacción de disolución del Zn. El presente proyecto permitirá encontrar las condiciones más favorables para formar los recubrimientos binarios y por otro lado aportará al entendimiento del mecanismo reacción involucrado.

Es oportuno mencionar que, en este proyecto se trabajará con muestras de alambre galvanizado que contienen una mezcla de Zn e intermetálicos de Zn-Fe, con la finalidad de evaluar la posible formación de fosfatos y oxalatos de Zn sobre el alambre galvanizado. De igual forma se estudiará la formación de estos recubrimientos en láminas de Zn puro. Hasta el momento se desconoce si esta mezcla de fases de Zn tendrá algún efecto en el fosfatizado, ya que, en el caso del fosfatizado de aceros desnudos, se sabe que para sintetizar un recubrimiento de fosfatos satisfactorio se limita a que presenten una microestructura de granos finos y equiaxiales, y, que presente muy poca cantidad de impurezas (Delgado, 2016).

4. HIPÓTESIS

Al sumergir las láminas de zinc o alambres galvanizados, que contienen Zn e intermetálicos de Zn-Fe, en distintos baños acuosos en presencia de fosfatos y oxalatos, se espera que tanto el Zn como los intermetálicos Zn-Fe reaccionen con los iones de fosfato y/u oxalato para formar una capa delgada de fosfato de Zn y/u oxalato de Zn, la cual tendría como consecuencia disminuir significativamente la cinética de corrosión de los alambres galvanizados. Asimismo, en el caso de la formación del oxalato de Zn, se espera que el

fenómeno clásico de reorganización encontrado en los baños convencionales de fosfato no se presente en los baños de oxalato, debido a la alta estabilidad química de los oxalatos de Zn en soluciones acuosas salinas.

5. METODOLOGÍA

En esta sección se describen de manera general los materiales, equipos y reactivos utilizados en los experimentos pertinentes, así como las metodologías experimentales empleadas para cumplir con el objetivo de la investigación.

5.1. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPO

- Muestras de alambre galvanizado proporcionados por la planta.
- Láminas de Zinc puro.
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para la síntesis de los recubrimientos.
- Cloruro de sodio, agua desionizada.
- Baño ultrasónico para la limpieza de alambres galvanizados.
- Baño para controlar la temperatura en todos los experimentos.
- Potenciostato-Galvanostato (Versastat 4) para estudios electroquímicos de corrosión-pasivación.
- pHmetro para cuantificar el cambio de acidez en las soluciones acuosas.
- Electrodo de potencial redox, para medir el potencial de óxido-reducción en las soluciones acuosas.
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl para medir el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y potencial de corrosión (E_{corr}) de los diferentes recubrimientos que se implementen.
- Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos-X (EDXS) para conocer la composición química local y global del recubrimiento, respectivamente.

5.2 TRABAJO EXPERIMENTAL

Para alcanzar los objetivos planteados en la presente investigación, se dividió el trabajo experimental en cuatro etapas relacionadas con el estudio termodinámico, formación de recubrimientos, electroquímica de recubrimientos y caracterización superficial de los recubrimientos.

5.2.1 ETAPA 1. TERMODINÁMICA DE LOS RECUBRIMENTOS

Esta etapa se dividió en 4 subsecciones principales, a fin de elucidar las condiciones óptimas-teóricas para generar los recubrimientos de fosfatos y oxalatos:

FASE I. CORROSIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn.

Para modelar termodinámicamente la corrosión de intermetálicos de zinc-hierro en diferentes escenarios de pH: se realizó una búsqueda exhaustiva de parámetros termodinámicos (e.g., $\log K$, energía libre de Gibbs de formación) de los diferentes intermetálicos Zn-Fe que se pueden formar durante el galvanizado de aceros. Es importante recordar que las capas de galvanizado pueden presentar diferentes tipos de intermetálicos (Zn-Fe). Sin embargo, no se cuenta con diagramas de Pourbaix que consideren todos los intermetálicos del tipo Fe-Zn. Con esta información termodinámica, lo que se hizo fue utilizarla para construir diagramas de Pourbaix y de distribución de especies de los sistemas Zn-H₂O, Fe-H₂O y Zn-Fe-H₂O empleando el software MEDUSA © (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), considerando la presencia de NaCl en distintas concentraciones para determinar el potencial de corrosión teórico para oxidar cada uno de los intermetálicos, así como los productos predominantes que se podrían obtener en distintos escenarios de pH, potencial y concentración de NaCl.

FASE II. INTERACCIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON EL ION FOSFATO.

Para modelar termodinámicamente la formación de recubrimientos de fosfatos, fue importante considerar los intermetálicos Fe-Zn y el Zn para construir diagramas de Pourbaix y de distribución de especies incluyendo a todas las especies de fosfato que se podrían formar, para identificar la posible formación de hopeita ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), ya sea con la interacción del Zn puro o el Zn de los intermetálicos antes mencionados y asimismo identificar las

condiciones favorables (pH, concentración de fosfato y temperatura), para la formación óptima del recubrimiento. La modelación termodinámica se realizó en el software MEDUSA © (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms).

FASE III. INTERACCIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON EL ION OXALATO.

En esta fase se repitió la simulación termodinámica cambiando al ion fosfato por el oxalato, con la intención de identificar la formación oxalato de zinc (ZnC_2O_4), ya sea con la interacción del Zn puro o el Zn de los intermetálicos antes mencionados con los iones de oxalatos y de esta manera identificar las condiciones óptimas-teóricas (pH, concentración de oxalato y temperatura), para la formación del recubrimiento.

FASE IV. INTERACCIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON FOSFATOS Y OXALATOS.

Se modeló termodinámicamente la formación de recubrimientos bicompuestos i.e., fosfato + oxalato con la finalidad de evaluar la posibilidad de disminuir el fenómeno de reorganización cristalina. Es oportuno mencionar que, el fosfato de zinc es el que presenta este fenómeno, sin embargo, el oxalato de zinc nunca ha sido evaluado en este sentido, por lo que si el oxalato de zinc no se redisuelve prácticamente ya no importaría el tiempo de inmersión en el baño. Dicho esto, en esta etapa se elucidaron las condiciones favorables (pH y concentración de oxalato), para la formación del recubrimiento bicompuesto. Empleando el software MEDUSA © (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms).

5.2.2 ETAPA 2. FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMENTOS

A partir de las condiciones obtenidas de la simulación termodinámica se sintetizaron los recubrimientos a distintos tiempos de inmersión (5 y 10 min) de fosfatos, oxalatos y bicompuestos (fosfato-oxalato) en alambres de acero galvanizado con un diámetro de 2 mm y 4 cm de largo proporcionado por la industria y láminas de zinc puras de 5 mm de ancho y 4 cm de largo. Para sintetizar los recubrimientos se utilizó el montaje experimental mostrado en la Figura 5, en donde el alambre galvanizado o la lámina de zinc se sumergió en cada uno de los baños (fosfato, oxalato o fosfato-oxalato) y se utilizó como electrodo de trabajo. Asimismo, el electrodo de referencia utilizado fue de Ag/AgCl. Los electrodos

posteriormente se conectaron a un potenciostato-galvanostato (Versastat 4, PAR) y se midió el potencial de circuito abierto (OCP). Es importante recordar que esta técnica de OCP se ha utilizado en diversos trabajos de recubrimientos para monitorear la cinética de formación del recubrimiento.

5.2.3 ETAPA 3. ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMENTOS

Para determinar el potencial y la cinética de corrosión del alambre de acero galvanizado y la lámina de Zn con y sin recubrimientos se utilizó una solución acuosa de NaCl al 3%. En este sentido a continuación se describen de manera general las técnicas electroquímicas que se utilizaron. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, conformada por un electrodo de trabajo (acero galvanizado o lámina de Zn con o sin recubrimientos), un contraelectrodo (barra de grafito) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl). La celda se montó en una mantilla de calentamiento y se conectó al potenciostato-galvanostato (Figura 5).

La técnica para la medición del potencial del circuito abierto (OCP) contra el tiempo se empleó para determinar la evolución del potencial de las muestras sumergidas en la solución salina. La evolución y el cambio del potencial permitieron conocer el comportamiento de los recubrimientos en un escenario de corrosión libre, i.e., sin la aplicación de potencial o corriente.

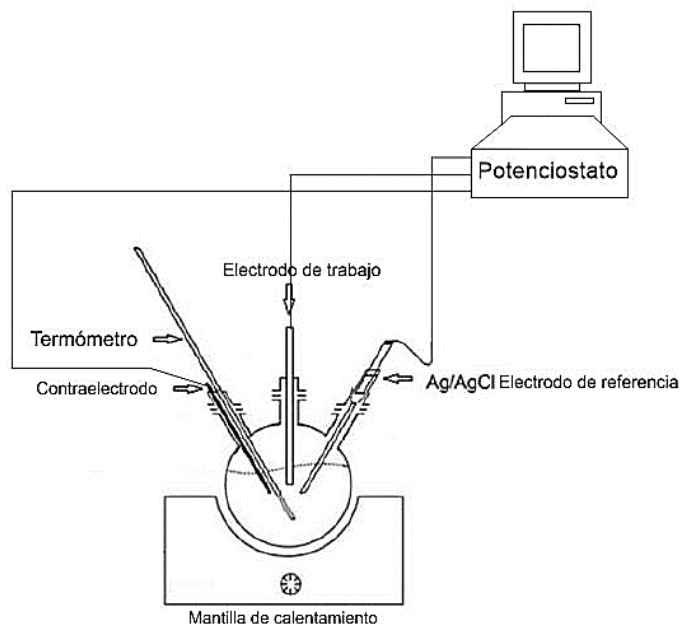


Figura 5. Celda electroquímica convencional de 3 electrodos.

Otra técnica electroquímica utilizada fue la de curvas de polarización dinámica (Curvas Tafel). Para ello, se sumergieron las muestras de alambre galvanizado y láminas de Zn con y sin recubrimiento en la celda de la Fig.5. Es importante recordar que estas muestras se utilizaron como electrodos de trabajo. Una vez montado el sistema experimental se procedió a polarizar cada uno de los electrodos desde -0.7 hasta 0.7 V vs OCP y desde -0.3 a 0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C . Con estos datos de polarización dinámica se determinó el potencial y la densidad de corriente de corrosión. Asimismo, se sometieron cada una de las muestras a polarizaciones dinámicas múltiples (6 ciclos de polarización) para determinar el límite anódico o catódico en el cual el recubrimiento podría fallar y dejar al descubierto al Zn.

5.2.4 ETAPA 4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMENTOS

En esta última etapa se realizó la caracterización superficial de algunas muestras de alambre galvanizado con y sin recubrimientos y de las láminas de zinc puro con y sin recubrimientos, mediante (SEM/EDS).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 MODELACIÓN TERMODINÁMICA

6.1.1 MODELACIÓN TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la modelación termodinámica del sistema Fe-Zn-H₂O que incluye, además del zinc metálico, diversos intermetálicos que se encuentran típicamente en las capas de galvanizado de los aceros e.g., las fases de Zn-Fe zeta (ζ), gama (Γ) y delta (δ). Es oportuno mencionar que, la modelación termodinámica es una herramienta fundamental para determinar los potenciales de corrosión y pasivación de las distintas fases de Zn y Zn-Fe, así como los productos que se pudieran formar en un ambiente acuoso, sin dejar de lado, la posibilidad de elucidar la formación de pares galvánicos entre las distintas fases.

Una de las maneras más fáciles de determinar si existe una diferencia de potencial entre las distintas fases metálicas, es mediante el empleo de la ecuación de Nernst (Ec. 11) a partir de la reacción de disolución $aO + ne^- \rightarrow bR$, en donde se puede calcular el potencial de corrosión de cada fase metálica a distinto valor de pH. En este caso particular, las fases metálicas corresponden a cada uno de los intermetálicos. Una vez que se calculan los potenciales de corrosión, éstos son comparados, y en caso de que exista alguna diferencia en la magnitud de este parámetro, es un indicativo de que se forman pares galvánicos.

$$E_{Rxn} = E_{Rxn}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o^a}{a_R^b} \quad (11)$$

De esta forma en el presente trabajo utilizó la termodinámica a través de la construcción de los diagramas de Pourbaix para identificar tanto los potenciales de corrosión, así como las condiciones de pH en las cuales se favorece la disolución de las distintas fases de zinc.

Para la construcción de los diagramas de Pourbaix se utilizó el software Medusa ® incluyendo su base de datos extensa de constantes de equilibrio. Sin embargo, debido a que tradicionalmente la simulación de sistemas de corrosión no incluye a los intermetálicos, se decidió introducir en la base de datos del Medusa las constantes de equilibrio de las reacciones de corrosión de cada uno de los intermetálicos mencionados. Cabe señalar que

anteriormente en el trabajo reportado por De la O Quijada (2021) se realizaron este tipo de diagramas, sin embargo, no se consideraron todos los intermetálicos reportados, es por ello que es de interés realizar la simulación termodinámica incluyendo todos los intermetálicos reportados en la capa de galvanizado.

En primera instancia se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema Zn-H₂O, sin la presencia de intermetálicos, con el fin de poder emplearlo como referencia y así comparar los diferentes diagramas de cada intermetálico. En la Figura 6, se presenta el diagrama de Pourbaix para este sistema de referencia, se puede observar las fases predominantes típicas de este sistema. Sin embargo, es de resaltar el potencial de corrosión de la fase metálica de Zn a Zn²⁺ el cual corresponde a - 0.903 V vs SHE en un intervalo de pH de 0 a 7, aproximadamente.

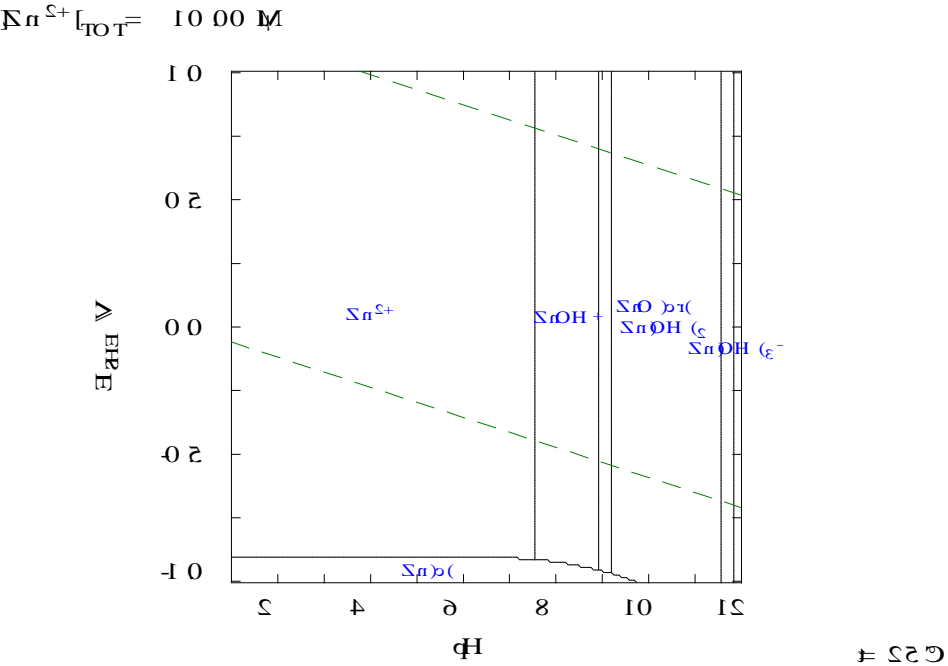


Figura 6. Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-H₂O.

Como se mencionó anteriormente, la corrosión de los intermetálicos del sistema Zn-Fe es escasa, de hecho, en el trabajo anterior (De la O, 2021) se presentaron las primeras modelaciones termodinámicas de los intermetálicos gamma y delta. Sin embargo, no se encontró evidencia acerca de la modelación termodinámica en sistemas acuosos para el intermetálico zeta. Por tanto, en la siguiente sección se presentan los resultados de la

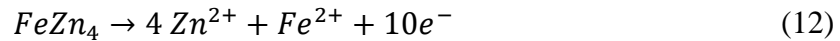
modelación termodinámica para todos los intermetálicos considerando el mecanismo típico en el cual estas fases de zinc disuelven totalmente en una sola etapa.

6.1.1.1 POTENCIAL DE CORROSIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn CONSIDERANDO UN MECANISMO (I) DE DISOLUCIÓN EN UNA SOLA ETAPA

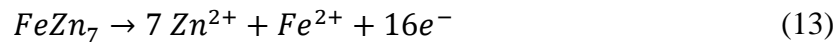
El siguiente mecanismo I que se propone en el presente proyecto representa la disolución total de los intermetálicos Fe-Zn, i.e., tanto el zinc como el hierro contenido en los intermetálicos se corroen totalmente en una sola etapa, de acuerdo, a las ecuaciones 12-14.

Mecanismo (I)

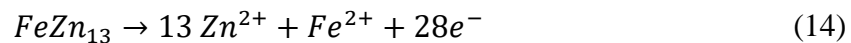
- Fase gamma (Γ):



- Fase delta (δ):



- Fase zeta (ζ):



Las reacciones de media celda mostradas en las Ecs. 12-14 no se encuentran en la base de datos de constantes de equilibrio del Medusa o del HSC. Por tanto, se tuvo que realizar una búsqueda de las constantes de equilibrio para los intermetálicos que se pueden formar durante el galvanizado. Después de dicha búsqueda, se calculó en una primera instancia las energías libres de Gibbs de cada intermetálico, y con ello posteriormente se procedió a estimar el log K correspondiente a cada reacción de media celda de la corrosión de los intermetálicos a Zn^{2+} , es importante señalar que el software MEDUSA trabaja con el log K de las reacciones de media celda, los cuales mediante la minimización de la energía libre de Gibbs de cada reacción. Para calcular las energías libres de Gibbs de cada intermetálico se utilizó la ecuación 15 y datos obtenidos de S. Petersen y colaboradores (1988) (Anexo 1.1).

$$G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + f(1/T) \quad (15)$$

En los anexos 1.2 y 1.3 se presentan los diagramas de Pourbaix para el mecanismo I de corrosión que contienen a los intermetálicos gamma y delta, respectivamente. Estos diagramas coinciden con los reportados por De la O Quijada (2021). Como se mencionó anteriormente, el diagrama termodinámico correspondiente al intermetálico zeta no se ha considerado. Por tanto, en la Figura 7 se presenta el diagrama de Pourbaix que considera la corrosión del intermetálico zeta. Si se comparan los diagramas del anexo 1.2, 1.3 con el de la Figura 7, se puede observar que existe una pequeña diferencia entre los potenciales de corrosión de cada intermetálico a Zn^{2+} . A su vez si se comparan estos potenciales de corrosión con el obtenido de la fase pura del Zn (Figura 6), se observa que el potencial de corrosión es distinto en cada una de las fases (Tabla 3), por lo que una diferencia en los potenciales de corrosión de las fases promoverá la generación de celdas galvánicas, lo que potenciaría la corrosión del recubrimiento de galvanizado.

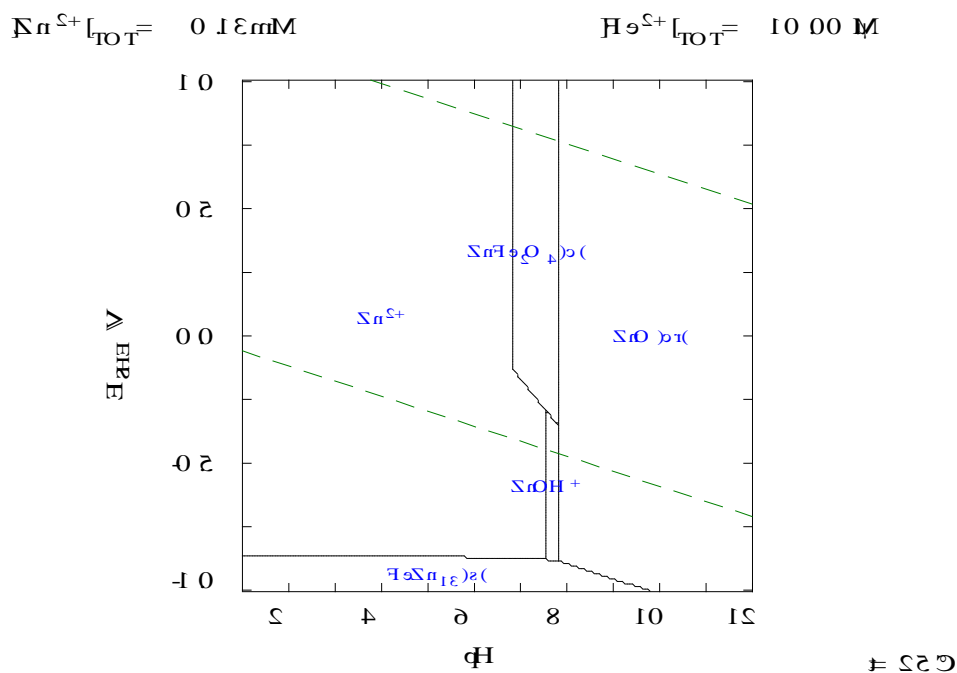


Figura 7 .Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ .

Tabla 3. Potenciales de corrosión de las distintas fases de Zn para un de pH de 0-7, para el mecanismo I de corrosión.

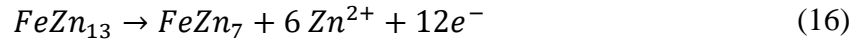
Fase	Potencial de corrosión (V vs SHE)
η (Zn)	-0.903
ζ ($FeZn_{13}$)	-0.9
δ ($FeZn_7$)	-0.866
Γ ($FeZn_4$)	-0.857

6.1.1.2 POTENCIAL DE CORROSIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn (delta y zeta) CONSIDERANDO UN MECANISMO (II) DE DISOLUCIÓN EN MÚLTIPLES ETAPAS.

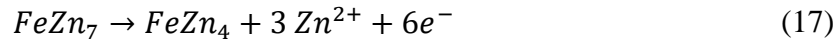
La simulación termodinámica de la sección anterior ha permitido mostrar las diferencias en los potenciales de corrosión de los intermetálicos, así como de la fase de zinc puro cuando éstos se corroen totalmente en una sola etapa. Sin embargo, es probable que la disolución de los intermetálicos delta y zeta se lleven a cabo en al menos dos etapas, i.e., este segundo mecanismo plantea que la disolución de los intermetálicos Fe-Zn es parcial, es decir las fases más enriquecidas de Zn podrían pasar a otras menos ricas, hasta que se disuelven por completo, como se muestra en las ecuaciones 16-18. De manera particular, las fases intermetálicas mayormente enriquecidas en zinc serían las correspondientes a las fases delta y zeta. En las ecuaciones 16 y 17 se presentan las reacciones de media celda que muestran la disolución parcial del zinc a partir de la fase zeta y delta, respectivamente. Como se puede observar en este mecanismo (II) la disolución parcial de la fase zeta produciría un intermetálico menos rico en zinc e.g., la fase delta (Ec. 16). Posteriormente, la fase delta podría disolverse parcialmente generando un intermetálico con aún menor concentración de zinc, e.g., fase gama (Ec. 17), el cual finalmente se disuelve totalmente, de acuerdo, a la ecuación 18.

Mecanismo (II)

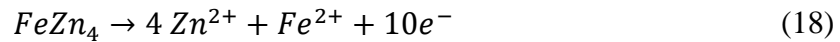
- Fase zeta (ζ):



- Fase delta (δ):



- Fase gamma (Γ):



De manera análoga a la simulación presentada en la sección anterior, en primera instancia se procedió a calcular el log K de cada reacción mostrada en las Ec. 16-18, posteriormente se introdujeron estas constantes de equilibrio a la base de datos del Medusa y se procedió a realizar los diagramas de Pourbaix. Las Figuras 8 y 9 ilustran los diagramas de Pourbaix que consideran la corrosión de los intermetálicos delta y zeta a través del mecanismo (II), respectivamente. Al comparar las Figuras 8 y 9 con las simulaciones termodinámicas mostradas en las Figura 7 y los anexos 1.2 y 1.3, para los mismos intermetálicos que se corroen a través del mecanismo (I), se puede observar que el potencial de corrosión de ambos intermetálicos se incrementó considerablemente en el caso del mecanismo (II) (i.e., disolución por etapas), lo que sugiere que la corrosión de los intermetálicos delta y zeta se complicaría aún más, ya que se requeriría una mayor cantidad de energía que en el caso del mecanismo (I). Sin embargo, de manera análoga al mecanismo I, se observa que el potencial de corrosión es distinto en cada una de las fases (Tabla 4) por lo que la diferencia en los potenciales de corrosión de las fases promoverá la generación de celdas galvánicas, lo que potenciaría la corrosión del recubrimiento de galvanizado.

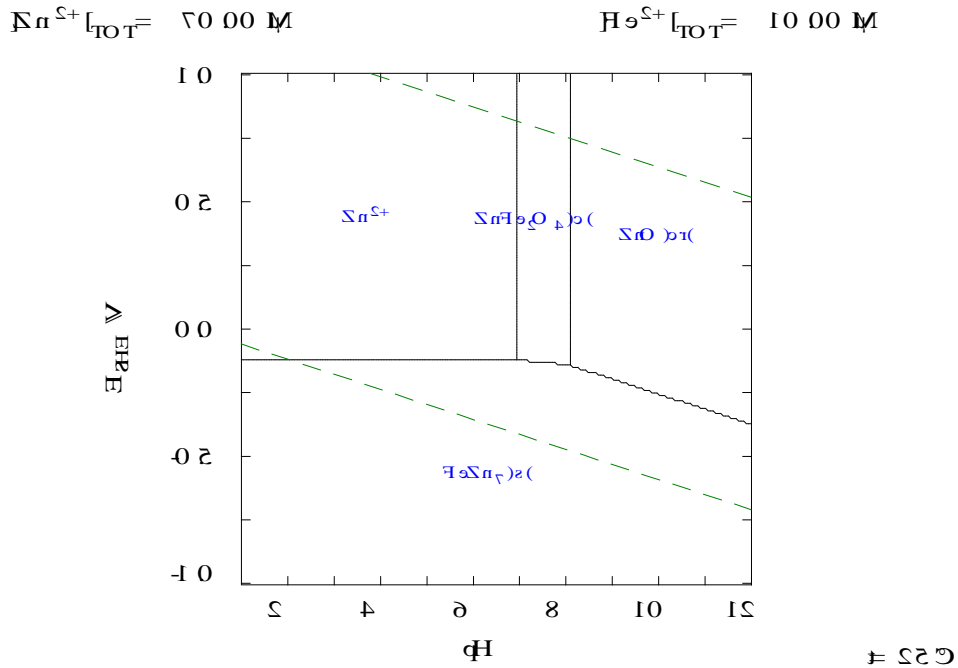


Figura 8. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ que se disuelve por el mecanismo II.

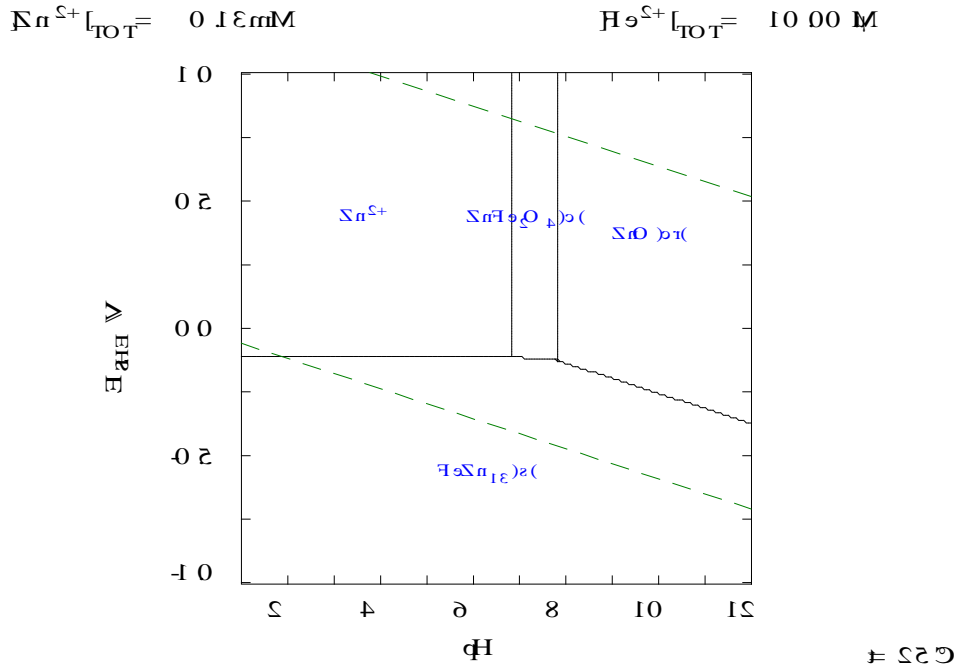


Figura 9. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ que se corroe de acuerdo el mecanismo (II).

Tabla 4. Potenciales de corrosión de las distintas fases de Zn para un de pH de 0-7, para el mecanismo II de corrosión.

Fase	Potencial de corrosión (V vs SHE)
η (Zn)	-0.903
ζ (FeZn ₁₃)	-0.115
δ (FeZn ₇)	-0.124

Con estos datos obtenidos de la simulación con el software MEDUSA para los mecanismos I y II es posible decir que, esta diferencia de potenciales de corrosión entre las fases inducirá a la formación de pares galvánicos. Por ejemplo, si se compara el potencial de corrosión entre las cuatro fases del mecanismo I y II (Tabla 3 y 4), es evidente que el potencial de corrosión más negativo corresponde a la fase pura de Zn, por lo que es de esperarse que esta fase sea más susceptible a ser corroída, ya que los intermetálicos gamma, delta y zeta actuarían como cátodos mientras que la fase de Zn sería el ánodo, independientemente de que la corrosión se efectúe a través del mecanismo (I) o (II).

Estos pares galvánicos serían la fuerza motriz para acelerar la corrosión de la fase de Zn en ambos mecanismos propuestos, sin embargo, el mecanismo II pudiese tener una fuerza motriz mayor ya que los intermetálicos delta y zeta presentan un potencial de corrosión menos negativo.

6.1.2 INTERACCIÓN QUÍMICA DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON EL ION FOSFATO.

Como se presentó en la sección anterior, la presencia de distintos intermetálicos Fe-Zn en conjunto con el Zn, promoverá la corrosión de la fase de Zn mediante un mecanismo de corrosión galvánica. De igual forma se observó que los intermetálicos también se podrían corroer si se incrementa el potencial de oxidación. Con base en esto, sería interesante evaluar la posibilidad de fosfatizar al zinc y los diferentes intermetálicos de Fe-Zn, con el fin de eliminar la formación natural de pares galvánicos en algunos aceros galvanizados. Por tanto, se realizó la simulación termodinámica del sistema Fe-Zn y Fe-Zn-Intermetálicos adicionando al sistema el ion fosfato, para de esta manera identificar la posible formación

hopeita ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ya sea con la interacción del Zn puro o el Zn de los intermetálicos antes mencionados y asimismo identificar las condiciones favorables (pH y concentración de fosfato), para la formación óptima del recubrimiento. Cabe recalcar que dichas simulaciones termodinámicas son realizadas a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) lo cual se traduciría en un proceso más barato, teniendo en mente que esta operación se haría una vez que se galvanice el acero, i.e., el acero galvanizado se sumergiría a temperatura ambiente en un baño con fosfatos al pH óptimo para formar una capa protectora de fosfato de zinc.

6.1.2.1 SISTEMA Fe-Zn-FOSFATO.

En primera instancia se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Zn añadiendo el ion fosfato sin considerar los intermetálicos, con la finalidad de tener una referencia y así poder comparar los distintos diagramas obtenidos con cada uno de los intermetálicos, cabe recalcar que todos los diagramas se realizaron con una concentración de fosfato de 0.3 M, ya que no se obtuvo una diferencia significativa en los diagramas al aumentar la concentración de fosfato. En la figura 10 se presenta dicho diagrama, donde se puede apreciar las distintas especies acuosas y sólidas que predominan en el sistema, de las cuales se destaca la hopeita la cual es más resistente a la corrosión que el zinc elemental, y se forma a partir de un pH de aproximadamente 4 hasta 10 y una ventana de potencial que ronda los -0.54 a -0.945 V vs SHE.

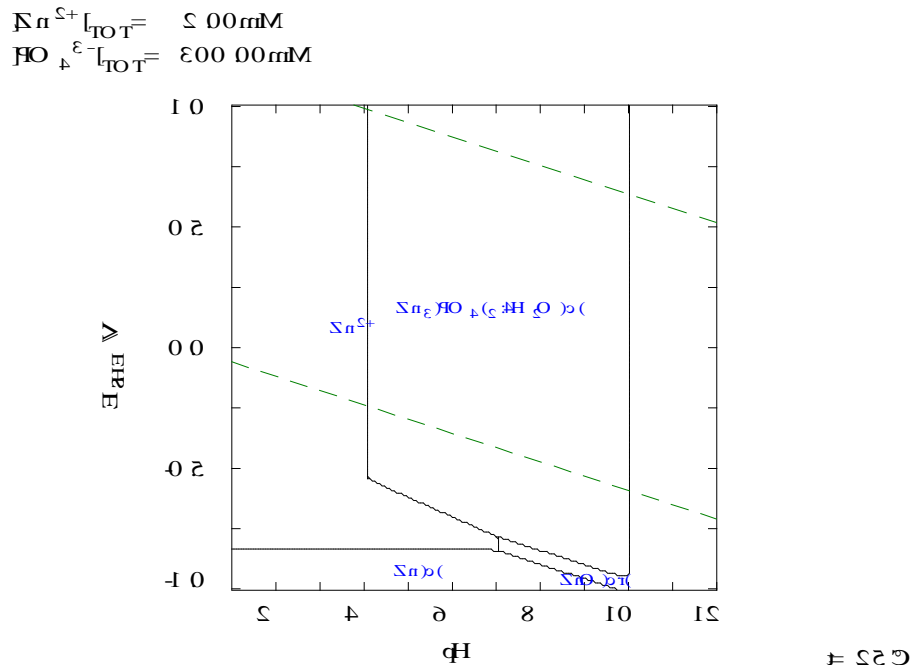


Figura 10. Diagrama de Pourbaix sistema Zn con el ion fosfato.

Como es bien sabido, los diagramas de Pourbaix solamente muestran las especies predominantes, por ello se decidió realizar un diagrama de distribución de especies, en la forma de fracción molar vs pH, para el mismo sistema a un potencial de -0.5 V vs SHE, con el fin de determinar la presencia de otras especies de Zn que no se alcanzan a revelar en el diagrama de Pourbaix de la Figura 10.

De acuerdo con el diagrama de fracción molar a distintos valores de pH de este mismo sistema (Figura 11) se puede dilucidar que el pH más adecuado para maximizar la formación de este compuesto de fosfato de zinc se encuentra en el rango de pH de 6.1 a 9.9, pues es ahí donde esta especie predomina en una fracción molar de prácticamente 1.

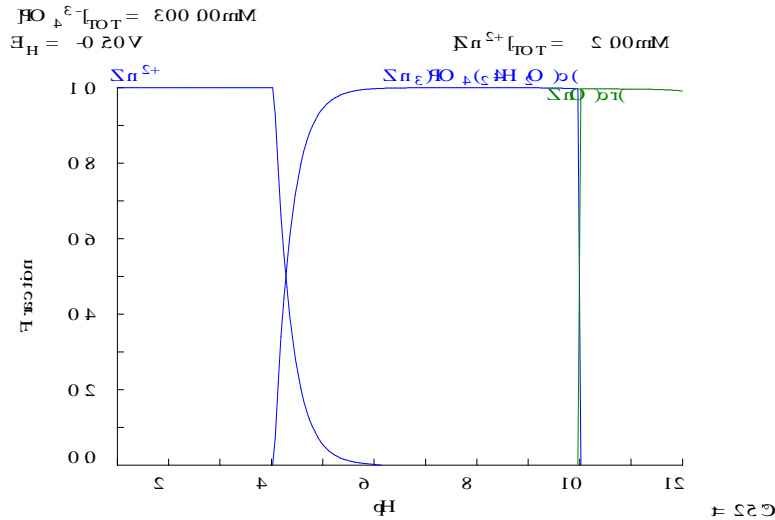


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con el ion fosfato.

6.1.2.2 SISTEMA Fe-Zn-INTERMETÁLICOS-FOSFATO.

- Modelación termodinámica del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Gamma Γ y el ion fosfato

En la figura 12 se presenta el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Gamma Γ y el ion fosfato considerando los mecanismos de corrosión propuestos I y II, se puede observar que al corroer el intermetálico Gamma mediante el mecanismo (I) y (II) en presencia del ion fosfato, se presenta una amplia ventana de formación de la hopeita la cual se forma a partir de un pH de aproximadamente 4 hasta 10 y un potencial de corrosión que ronda los -0.54 a -0.945 V_{SHE} . Asimismo, este resultado es básicamente el mismo al que se mostró para el sistema Fe-Zn con el ion fosfato sin los intermetálicos donde prevalece la hopeita en un intervalo considerable de pH y potencial (Figura 10).

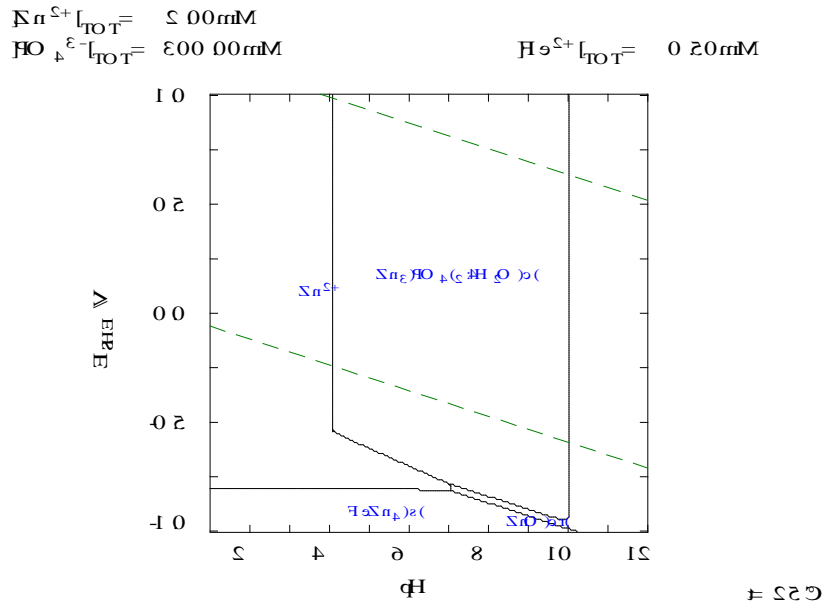


Figura 12. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ e ion fosfato para el mecanismo de corrosión (I) y (II).

- Modelación termodinámica del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Delta δ y el ion fosfato

En este caso, la modelación termodinámica es muy similar a la presentada en el caso anterior, e.g., en el diagrama de Pourbaix del sistema que contiene al ion fosfato y al intermetálico Delta δ que se corroe siguiendo el mecanismo I (Anexo 2.1) se aprecia que se tiene una amplia ventana de formación de la hopeita la cual se forma a partir de un pH de aproximadamente 4 hasta 10 y un potencial de corrosión que ronda -0.54 a -0.945 V_{SHE} . Este resultado es prácticamente igual al que se mostró en el caso del sistema Fe-Zn con el ion fosfato sin los intermetálicos (Figura 10).

Por otro lado, en el caso del fosfatizado cuando el intermetálico delta se corroe mediante el mecanismo multietapas II (Anexo 2.2) se aprecia que se tiene también una amplia ventana de formación de hopeita que comprende desde un pH de aproximadamente 4 hasta 10 pero con un aumento en el potencial de corrosión que ronda -0.1 a -0.255 V_{SHE} , por lo que hace más difícil la formación de hopeita comparándolo con el mecanismo I (Anexo 2.1) ya que se requeriría una mayor cantidad de energía para poder fosfatizar el intermetálico mediante el mecanismo de corrosión (II); sin embargo, no es del todo un impedimento para fosfatizar el

intermetálico, ya que dependerá totalmente de la naturaleza del medio acuoso, i.e., por lo regular los datos experimentales en medios acuosos abiertos a la atmósfera presentan potenciales redox por arriba de los 0 V vs SHE, debido a la absorción del oxígeno del aire, por lo que el intermetálico delta se podría fosfatizar independientemente del mecanismo de corrosión que presente.

- Modelación termodinámica del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Zeta ζ y el ion fosfato

De manera análoga al caso del intermetálico Delta, se decidió modelar el sistema en presencia del intermetálico Zeta, y se encontró prácticamente el mismo fenómeno, e.g., en el diagrama de Pourbaix del sistema que contiene al ion fosfato y al intermetálico Zeta ζ que se corroe a través del mecanismo I (Anexo 2.3) se aprecia que se tiene una amplia ventana de formación de la hopeita que va desde un pH de aproximadamente 4 hasta 10 y un potencial de corrosión que ronda -0.54 a -0.945 V_{SHE} . Prácticamente igual al sistema Fe-Zn con el ion fosfato sin los intermetálicos (Figura 10).

En cambio, cuando el intermetálico Zeta presenta una corrosión multietapas que sigue el mecanismo II (Anexo 2.4) se observa que se tiene también la misma ventana de pH para la formación de hopeita, pero con un aumento en el potencial de corrosión que ronda -0.076 a -0.258 V_{SHE} .

Hasta el momento, se ha visto que es posible corroer el zinc de los intermetálicos, y además de que es posible fosfatizarlos independientemente de la naturaleza del mecanismo de corrosión que presentan, ya sea corrosión por el mecanismo I o II. Sin embargo, no se ha mencionado lo que ocurriría con el hierro contenido en cada uno de estos intermetálicos. Por tanto, se decidió estudiar mediante diagramas de Pourbaix lo que le pasaría al hierro de los intermetálicos. En este sentido es importante mencionar que el diagrama de Pourbaix es muy similar para todos los intermetálicos, por lo que para no repetir la información.

En la Figura 13 se presenta el diagrama de Pourbaix para las especies de hierro, el cual es válido para todos los intermetálicos mencionados anteriormente en este se destaca la formación de fosfato de hierro el cual aparece en un dominio de pH 5 a 12, por lo que podría

aparecer junto con la hopeita cuando se realicen los recubrimientos sobre los aceros galvanizados.

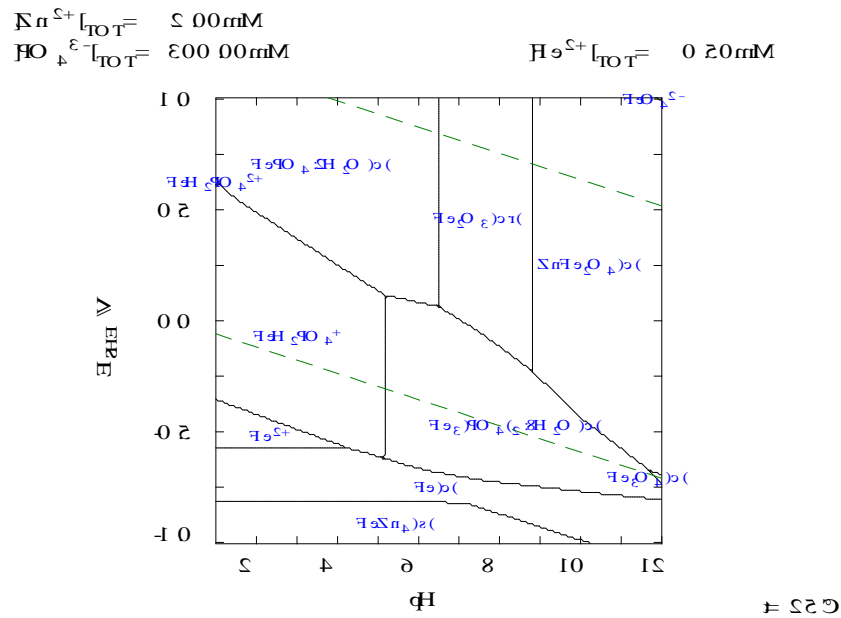


Figura 13. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion fosfato de las especies que se forman con el hierro.

6.1.2.3 RELACIÓN MOLAR MÍNIMA DE ZINC/FOSFATO.

Debido a que es posible fosfatizar todos los intermetálicos de Zn-Fe mostrados en las secciones anteriores, se decidió encontrar mediante modelación termodinámica las condiciones de concentración fosfato y zinc óptimas para disminuir el consumo de reactivos en la etapa experimental. Por tanto, se realizaron los diagramas de Pourbaix del sistema Fe-Zn e intermetálicos con el ion fosfato con la finalidad de identificar la cantidad mínima de fosfato requerida para formar cristales de hopeita, tal como se puede observar en la sección de Anexos 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8. A partir de dichos diagramas se determinó la relación molar de Zinc/Fosfato la cual se muestra de manera resumida en Tabla 5.

Tabla 5. Relación molar Zn^{2+}/PO_4^{3-} requerida para la formación de cristales de hopeita.

Fase	Fracción Zn^{2+}/PO_4^{3-}
η (Zn)	0.0125
ζ (FeZn ₁₃)	6.5
δ (FeZn ₇)	1.4
Γ (FeZn ₄)	0.4

En dicha tabla se puede apreciar en general que las fases más ricas en zinc (zeta y delta) requieren más concentración del ion fosfato, por lo que la fase pura del zinc(eta) requiera menos cantidad de fosfato. Asimismo, es importante señalar que la presencia de hierro en los intermetálicos también consume fosfato ya que éste también es susceptible a ser fosfatizado.

6.1.3 INTERACCIÓN QUÍMICA DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON EL ION OXALATO.

Como se mencionó anteriormente, el oxalato resulta de interés en este proyecto de investigación, debido a que este compuesto es capaz de formar cristales de oxalato con distintos iones metálicos, como es el caso del calcio y el zinc. Es importante mencionar que la modelación termodinámica del zinc e inclusive intermetálicos Zn-Fe en presencia del oxalato no se ha reportado en artículos anteriormente. En este sentido, se decidió realizar la simulación termodinámica del sistema Fe-Zn y Fe-Zn-Intermetálicos adicionando al sistema el ion oxalato, para identificar la posible formación de oxalato de zinc, ya sea con la interacción del Zn puro o el Zn de los intermetálicos antes mencionados y asimismo identificar las condiciones favorables (pH, concentración de oxalato), para la formación óptima del recubrimiento. Cabe recalcar que dichas simulaciones termodinámicas son realizadas a temperatura ambiente (25 °C) lo cual significarían un proceso más barato, teniendo en mente que esta operación se haría una vez que se galvanice el acero, es decir, el acero galvanizado se sumergiría a temperatura ambiente en un baño con oxalato al pH óptimo para formar una capa protectora de oxalato de zinc.

6.1.3.1 SISTEMA Fe-Zn-OXALATO.

Se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Zn añadiendo el ion oxalato sin considerar los intermetálicos, con el fin de tenerlo como referencia y comparar los distintos diagramas analizando el comportamiento del sistema con cada uno de los intermetálicos. En la figura 14 se presenta dicho diagrama con una concentración de oxalato de 0.1 M, donde se puede apreciar las distintas fases que predominan en el sistema, en éste se destaca la presencia del oxalato de zinc, que se forma en una amplia ventana de pH 0.1 – 9.9.

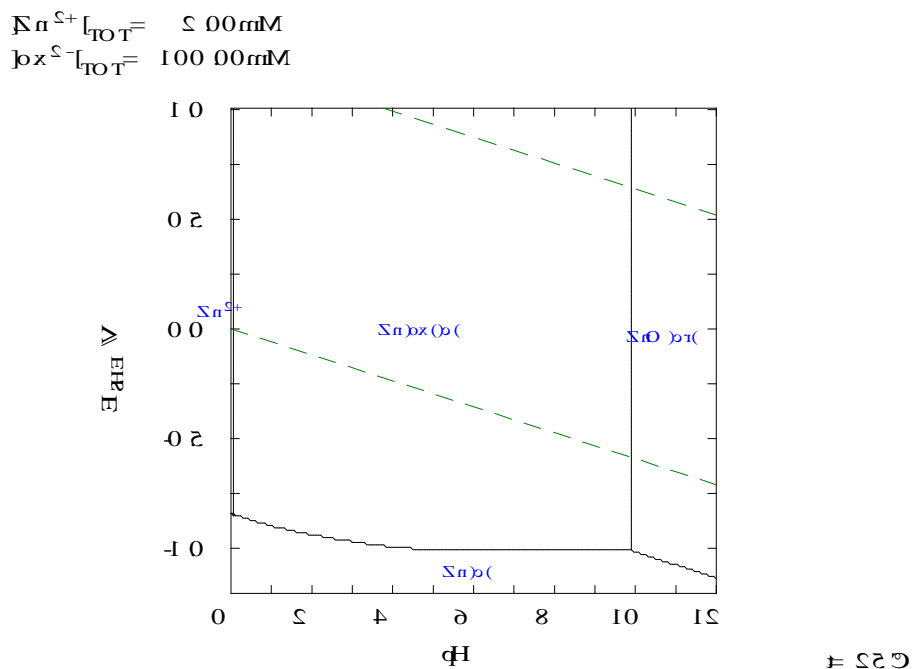


Figura 14. Diagrama de Pourbaix sistema Zn con el ion oxalato.

De acuerdo con el diagrama de fracción molar a distintos valores de pH de este mismo sistema (Figura 15) se puede dilucidar que el pH más adecuado para maximizar la formación de este compuesto de oxalato de zinc se encuentra en 2.35, pues es ahí donde se presenta el pico máximo de conversión con 0.97.

Es interesante mencionar que Ferreira et al., (2018) realizaron recubrimientos de oxalato de zinc en láminas de zinc a distintas concentraciones del ion oxalato y obtuvieron un recubrimiento satisfactorio con una concentración de oxalato de 0.1 M a un pH de 1.33, este resultado experimental es consistente con la modelación termodinámica mostrada en la

Figura 15, en donde se puede observar que bajo estas condiciones de concentración de oxalato y pH se obtiene una conversión fraccional de 0.92.

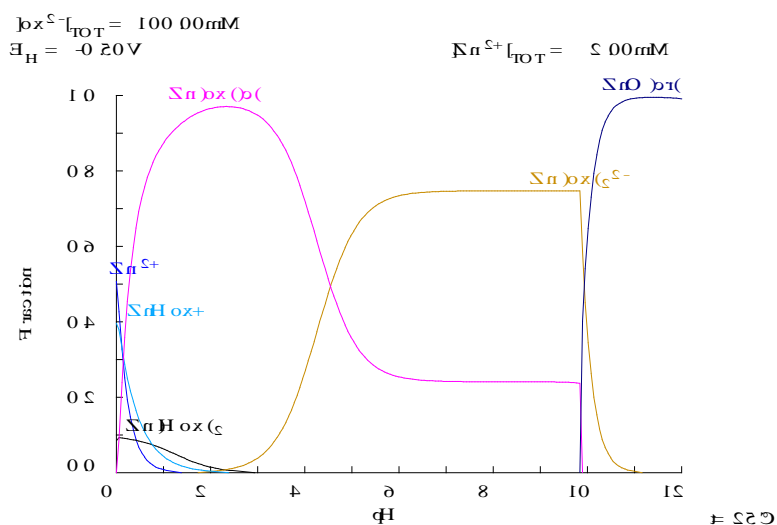


Figura 15. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con el ion oxalato.

De la misma manera se realizó el diagrama de Pourbaix aumentando la concentración de oxalato a 1 M (Figura 16), en éste se observa que se disminuyó en gran medida la ventana de formación de oxalato de zinc, en un rango de pH de 0.5-3.5, en este sentido mientras más se aumente la concentración de oxalato la ventana de formación del oxalato de zinc disminuirá.

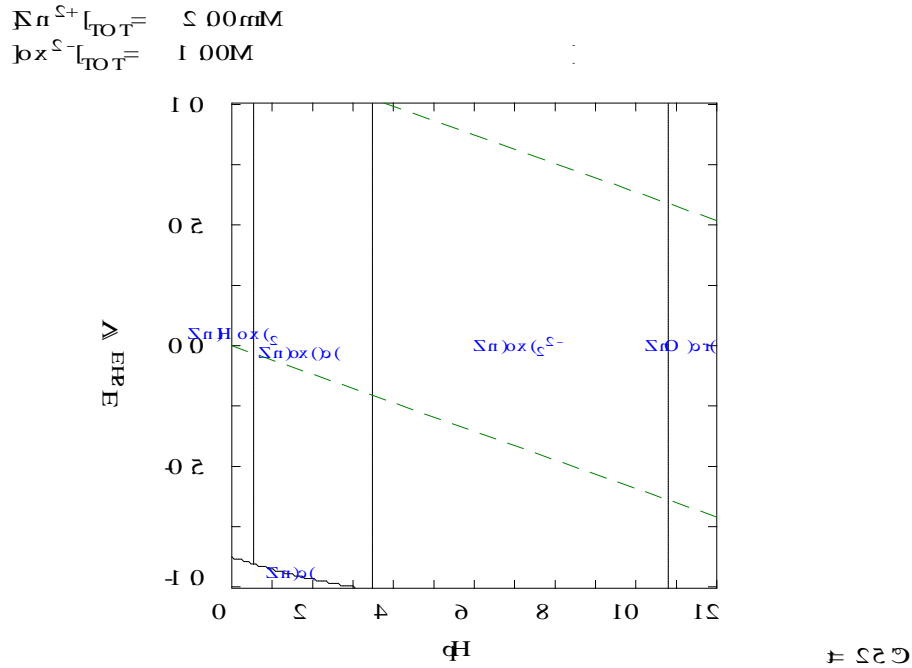


Figura 16. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con el ion oxalato.

En cuanto al diagrama de distribución de especies con la concentración de 1 M se observa que el máximo pico de conversión fraccional a oxalato de zinc es de 0.83, el cual se alcanza a un pH de 2.31. Los recubrimientos realizados por (Ferreira et al., 2018) con la misma concentración de oxalato a un pH de 0.89, reportan un recubrimiento ineficiente con muy poco oxalato de zinc en la superficie de las láminas. Esto probablemente se debe a que operaron en un pH muy ácido, por lo que de acuerdo con el diagrama de distribución de especies (Figura 17) se alcanzaría una conversión fraccional de zinc a cristales de oxalato de zinc, de tan solo 0.09. De hecho la especie que predomina en estas condiciones de pH 0.89 es la especie acuosa de $Zn(HOx)_2$. Lo que revela que los autores no operaron en el punto óptimo de pH para maximizar la conversión a cristales de oxalato de zinc.

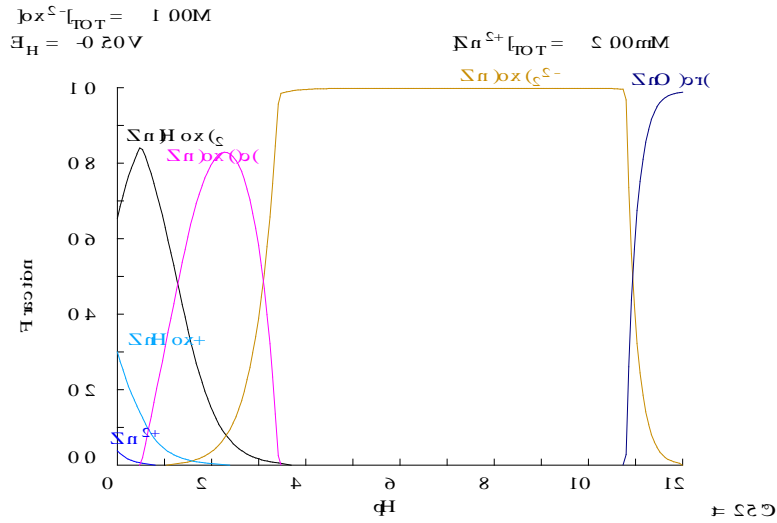


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con el ion oxalato.

Además, se elaboró el diagrama de Pourbaix disminuyendo la concentración de oxalato a 0.001 M (Figura 18), en este se observa que se disminuyó poco la ventana de formación de oxalato de zinc, en un rango de pH de 1-8, con respecto al encontrado en la Figura 14.

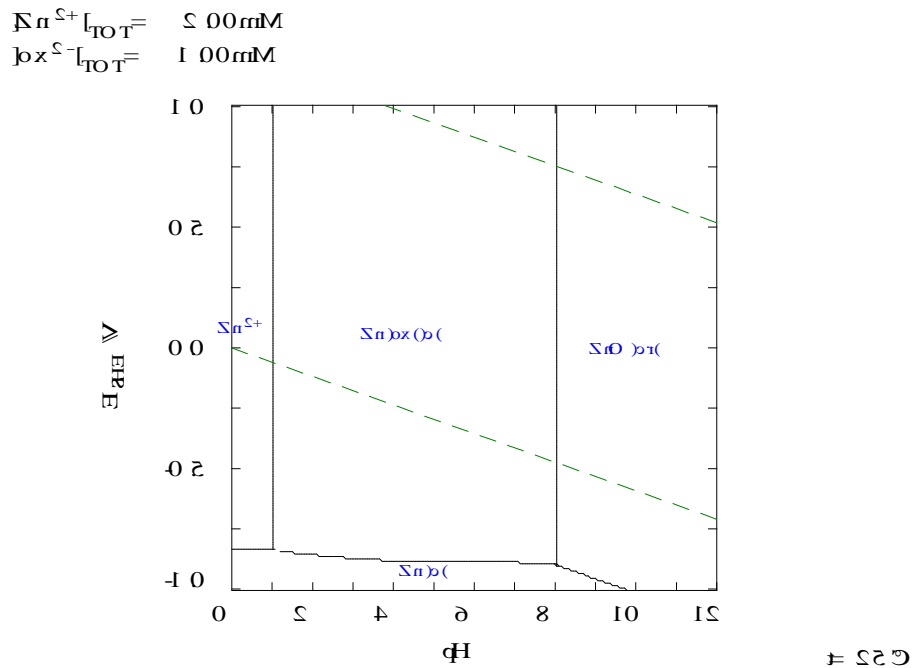


Figura 18. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con el ion oxalato.

Respecto al diagrama de distribución de especies con la concentración de 0.001M de oxalato (Figura 19) se puede apreciar que la máxima conversión fraccional de 0.48 de cristales de

oxalato de zinc se alcanza en un rango de pH de 2.36- 7.41, por lo que a concentraciones muy bajas de oxalato se obtienen conversiones menores. Los recubrimientos realizados por (Ferreira et al., 2018) con la misma concentración de oxalato a un pH de 2.89, no obtuvieron un recubrimiento satisfactorio, con una nula aparición de oxalato de zinc, probablemente debido a que a bajas concentraciones de oxalato la cinética es más lenta, puesto que realizaron todos los recubrimientos a los mismos tiempos de inmersión y no se dio el tiempo necesario para que apareciera el oxalato de zinc.

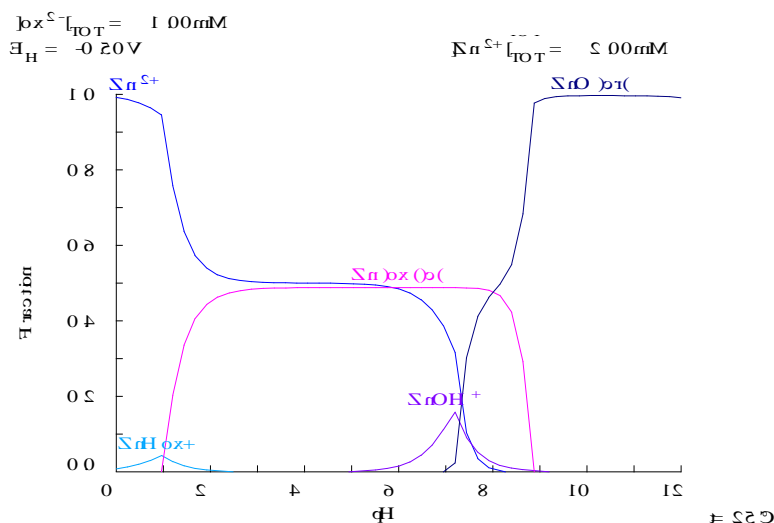


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con el ion oxalato.

6.1.3.2 SISTEMA Fe-Zn-INTERMETÁLICOS-OXALATO.

- Modelación termodinámica del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Gamma Γ y el ion oxalato

De manera similar al caso del zinc metálico se realizó el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn en presencia del ion oxalato y del intermetálico Gamma Γ considerando el mecanismo de corrosión propuesto I y II (Figura 20), en éste se aprecia que se tiene una amplia ventana de formación de oxalato de zinc la cual se forma a partir de un pH de aproximadamente 0.1 hasta 9.9. Por lo que se tiene básicamente el mismo resultado que el sistema Fe-Zn con el ion oxalato sin los intermetálicos (Figura 14). Es oportuno mencionar que, independientemente del tipo de mecanismo de corrosión es decir I o II, la formación de cristales de oxalato de zinc se da en la misma región de pH, lo único que cambia es que en el caso del mecanismo II (i.e., corrosión multietapas), el potencial de corrosión se ve incrementado, lo que indicaría

que se requiere una mayor cantidad de energía para oxalatar a este intermetálico, si se corroe por el mecanismo II.

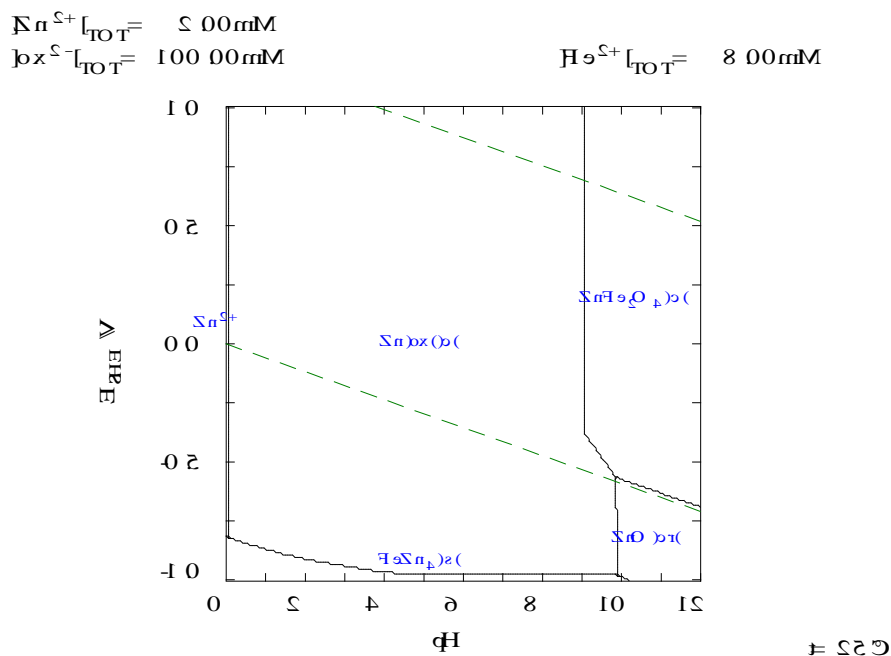


Figura 20. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ e ion oxalato, considerando que el intermetálico se corroe por el mecanismo (I) y (II).

- Modelación termodinámica del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Delta δ y el ion oxalato

En el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn que contiene al ion oxalato y al intermetálico Delta δ que se corroe por el mecanismo I (Anexo 3.1) se aprecia que se tiene una amplia ventana de formación de oxalato de zinc la cual se presenta a partir de un pH de aproximadamente 0.1 hasta 9.9, lo cual es muy semejante al sistema Fe-Zn con el ion oxalato sin los intermetálicos (Figura 14).

En cambio, en el escenario que corresponde a la corrosión del intermetálico por medio del mecanismo II (Anexo 3.2) se observa que se tiene una amplia ventana de formación de oxalato de zinc que comprende desde un pH de aproximadamente 0.05 hasta 9.9 pero con un incremento en el potencial de corrosión, lo que indicaría que se requiere una mayor cantidad de energía para inducir la formación de la hopeita, comparado con el escenario en donde el intermetálico se corroe mediante el mecanismo I (Anexo 3.1).

- Modelación termodinámica del sistema Fe-Zn que contiene al intermetálico Zeta ζ y el ion oxalato

Finalmente, en el caso del intermetálico Zeta en presencia del oxalato, se puede observar en el diagrama de Pourbaix de los Anexos 3.3. y 3.4 para el caso del intermetálico que se corroe por el mecanismo I y II, respectivamente; que independientemente del mecanismo de corrosión que se presente, el intermetálico se puede oxalatar, formando predominantemente cristales de oxalato de zinc en una ventana de pH desde 0.05 hasta 9.85, aproximadamente. La única diferencia se presenta en el potencial de corrosión, y tal como se ha mencionado, en el caso del mecanismo de corrosión por etapas (mecanismo II), se requeriría una mayor cantidad de energía que en el caso del mecanismo I.

Por último, se analizó lo que le ocurriría al hierro que se encuentra en los intermetálicos en presencia del oxalato. Para ello se construyeron los diagramas de Pourbaix para las especies de hierro. En la Figura 21 se presenta un diagrama de Pourbaix para las especies de hierro que se formarían, solamente se presenta uno debido a que los demás diagramas son prácticamente similares. Además, se destaca que aparecen múltiples especies solubles, por lo que es de esperarse que no se obtengan otros productos en el recubrimiento, i.e., los intermetálicos reaccionarán formando cristales de oxalato de zinc, mientras que el hierro se disolverá formando complejos hierro-oxalato y dependiendo del pH hasta se podría generar iones de hierro. Como se puede observar, este resultado es diferente a la simulación del fosfatizado, ya que en el fosfatizado se tendrían cristales de fosfato de zinc y de fosfato de hierro.

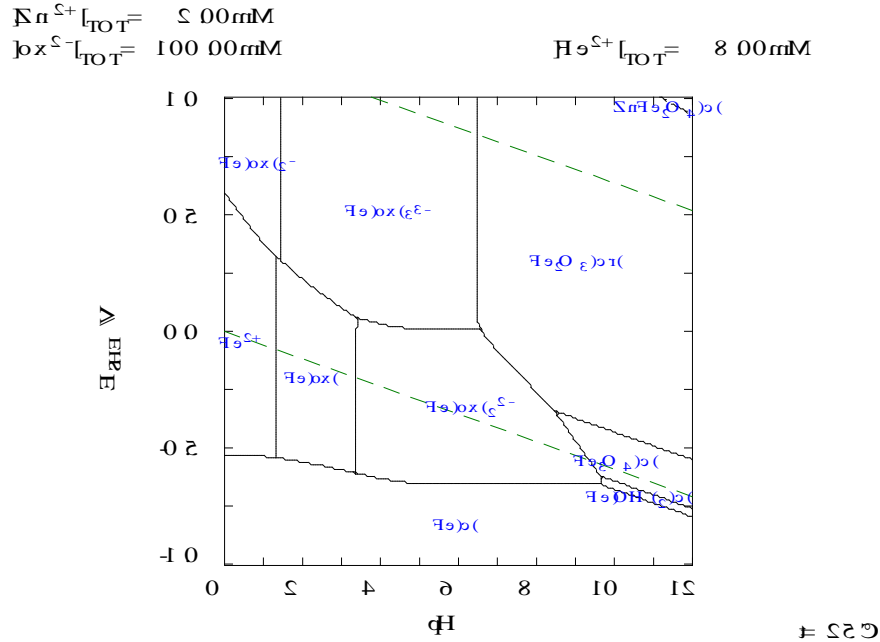


Figura 21. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion oxalato que muestra las especies de hierro predominantes.

6.1.3.3 RELACIÓN MOLAR MÍNIMA DE ZINC/OXALATO.

De manera similar al caso del fosfatizado, se decidió investigar, mediante modelación termodinámica, la relación molar mínima de Zinc/oxalato que se requeriría para formar los cristales de oxalato de zinc con cada uno de los intermetálicos. En este sentido se realizaron diversas simulaciones termodinámicas, de las cuales solamente se muestran algunas en los Anexos 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8. A partir de los diagramas anteriores se determinó la relación mínima de Zinc/Oxalato mostrada de manera resumida en Tabla 6.

Tabla 6. Relación molar mínima $Zn^{2+}/C_2O_4^{2-}$ requerida para la formación de cristales de oxalato de zinc.

Fase	Fracción $Zn^{2+}/C_2O_4^{2-}$
η (Zn)	0.0007
ζ (FeZn ₁₃)	0.0007
δ (FeZn ₇)	0.0007
Γ (FeZn ₄)	0.0007

En dicha tabla se puede apreciar que para formar oxalato de zinc se requiere una relación de 0.0007, en este sentido si se tiene una relación menor, no se formará el oxalato de zinc sólido, sino en forma soluble.

6.1.4 INTERACCIÓN QUÍMICA DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn y Zn CON FOSFATO Y OXALATO.

Finalmente, se decidió realizar la simulación termodinámica del sistema Fe-Zn y Fe-Zn-Intermetálicos adicionando al sistema el ion fosfato y oxalato de manera simultánea, para de esta manera identificar la posible formación hopeita ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) y oxalato de zinc (ZnC_2O_4) ya sea con la interacción del Zn puro o el Zn de los intermetálicos antes mencionados así como identificar las condiciones favorables (pH, concentración de fosfato y oxalato), para la formación óptima del recubrimiento. Cabe recalcar que dichas simulaciones termodinámicas son realizadas a temperatura ambiente (25 °C) al igual que en los apartados anteriores.

6.1.4.1 SISTEMA Fe-Zn-FOSFATO-OXALATO.

En primera instancia, se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Zn añadiendo los iones fosfato y oxalato sin considerar los intermetálicos, para de esta manera tener una referencia y comparar los distintos diagramas considerando cada uno de los intermetálicos. En la figura 22 se presenta dicho diagrama con las concentraciones de 0.05 M de oxalato y 0.3 M de fosfato, se puede apreciar las distintas especies de zinc que predominan en el sistema, en éste se destaca la zona donde pueden coexistir el fosfato de zinc y el oxalato de zinc, dicha zona se observa en un pH de 9.1, De hecho por debajo de este pH solamente predominaría la formación de cristales de oxalato de zinc, mientras que por arriba del pH de 9.1 predominaría en un rango de pH relativamente corto, el fosfato de zinc. Este resultado es interesante, ya que se podrían generar un recubrimiento que contenga cristales de oxalato y de fosfato de zinc, y con ello evaluar su desempeño en las pruebas de corrosión.

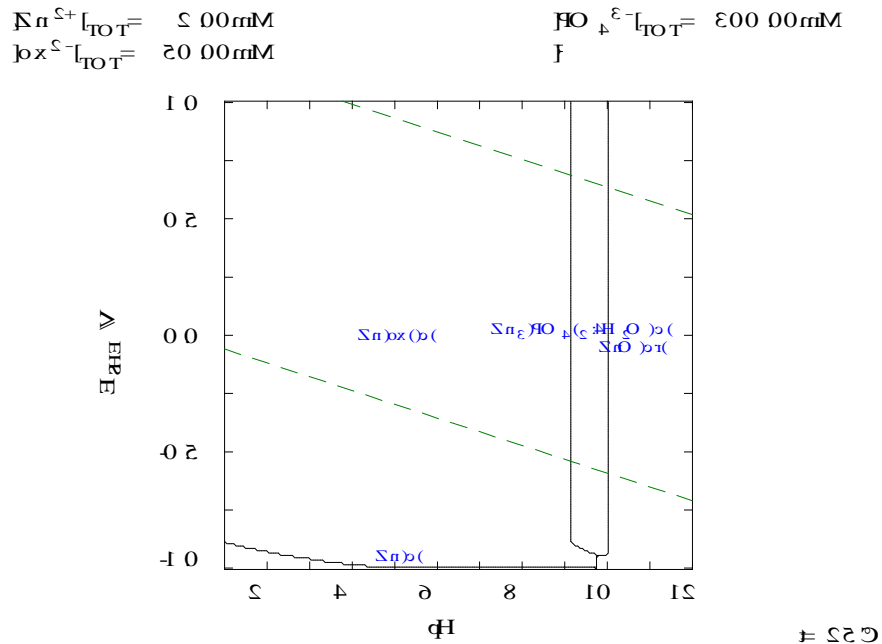


Figura 22. Diagrama de Pourbaix sistema del sistema Zn con los iones fosfato y oxalato.

De acuerdo con el diagrama de fracción molar a distintos valores de pH para este mismo sistema (Figura 23) se puede dilucidar que el pH de 9.56 es el más adecuado para formar de manera combinada fosfato de zinc y el oxalato de zinc en cantidades similares, e.g., se podría tener una fracción molar de 0.138 para cada especie.

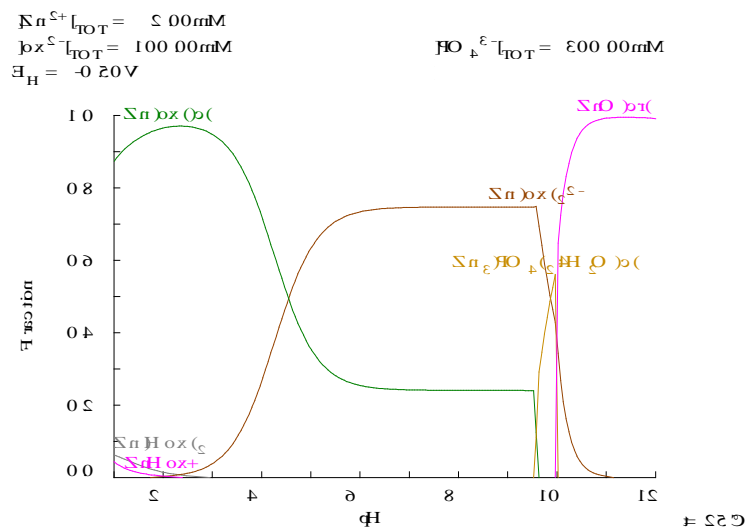


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema Zn con los iones fosfato y oxalato.

6.1.4.2 SISTEMA Fe-Zn-INTERMETÁLICOS-FOSFATO-OXALATO.

- Pourbaix del sistema Fe-Zn con los iones fosfato y oxalato considerando los intermetálicos Gamma Γ , Delta δ y Zeta ζ

En la figura 24 se presenta el diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn que contiene los iones fosfato y oxalato en presencia del intermetálico Gamma Γ considerando el mecanismo de corrosión I, se puede apreciar la zona donde pueden coexistir el fosfato de zinc y el oxalato de zinc en un pH de 9.1, teniendo el mismo comportamiento que el sistema Fe-Zn-fosfato-oxalato sin los intermetálicos (Figura 22). Este mismo fenómeno se repite con los intermetálicos delta y zeta. En el caso del intermetálico que se corroe mediante el mecanismo II, prácticamente es lo mismo, es decir, se pueden formar tanto los cristales de fosfato de zinc como los de oxalato de zinc en el mismo valor de pH, la única diferencia radica en la cantidad de energía mayor que se debería de aportar al sistema en comparación del escenario en donde los intermetálicos se corroan por medio del mecanismo I.

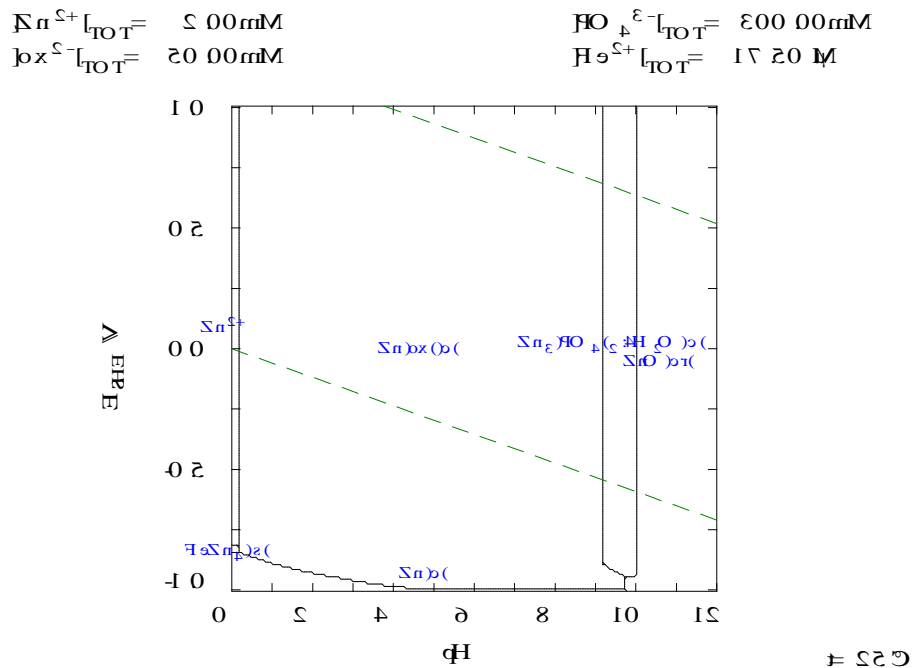


Figura 24. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ que se corroe por el mecanismo I en presencia de los iones de fosfato y oxalato.

Por último, se analizó el efecto del hierro que se disuelve de los intermetálicos en el sistema sistema Fe-Zn adicionando el ion fosfato y oxalato mediante un diagrama de Pourbaix, el cual es válido en todos los intermetálicos y mecanismos propuestos ya que se disuelve la misma cantidad de hierro en todos los intermetálicos (Figura 25A) se destaca la aparición de compuestos solubles en su mayoría y la formación de fosfato de hierro el cual aparece en un pH superior a 7.8.

De los diagramas de distribución de especies predominantes del hierro (Figura 25B) indican que el fosfato de hierro podría coexistir junto con el fosfato de zinc y oxalato de zinc con un pH de 9.56 (Figura 25C).

6.2 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMENTOS

6.2.1 RECUBRIMIENTOS DE OXALATO

Para la realización de los recubrimientos sobre las láminas puras de zinc y alambres galvanizados, se utilizaron las condiciones óptimas teóricas de concentración de oxalato obtenidas en el capítulo anterior, además se modificó el pH utilizando distintos agentes alcalinizantes e.g., hidróxido de sodio e hidróxido de potasio a distintas temperaturas, para de esta manera evaluar su efecto en la formación de los recubrimientos, además se tomaron imágenes de cada uno de los recubrimientos mediante un microscopio óptico (Omax LED).

6.2.1.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXALATO A pH NATURAL SOBRE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DEL OXALATO DE ZINC

Con el fin de tener una base de comparación de cada uno de los sistemas a evaluar se realizaron experimentos de generación de recubrimientos en un rango de concentración de oxalato de 0.05 – 1 M con pH natural (Tabla 7), es decir el pH propio de la solución sin modificaciones a 25 °C con tiempo de inmersión de 5 min.

Tabla 7. Concentraciones de oxalato y pH natural utilizados en los recubrimientos de oxalato.

Concentración de oxalato (M)	pH
1	0.75
0.5	0.85
0.2	1.17
0.1	1.27
0.05	1.62

Para el monitoreo de la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones se utilizó la prueba de potencial del circuito abierto (OCP) mediante el arreglo de la Figura 5, para identificar como es el comportamiento del potencial a lo largo del tiempo y a su vez reconocer cuando este se estabilice, lo cual es un indicativo de que las reacciones involucradas entre el zinc-oxalato en la superficie de la lámina y/o alambre están terminadas. En este sentido en la figura 26 se puede apreciar que en la mayoría de las

concentraciones de oxalato se obtiene el mismo tipo de gráfico solamente desfasado en el tiempo, por lo que a altas concentraciones de oxalato tal es el caso de 1 M y 0.5 M el potencial se estabiliza alrededor de los 50 seg, 0.2 M a 80 seg, 0.1 M a 110 seg y 0.05 M no logra estabilizarse, esto da un indicio de que a medida que se disminuye la concentración de oxalato la cinética de la formación de los recubrimientos de oxalato se hace más lenta, lo cual es congruente con la ley de velocidad de la teoría cinética de reacciones.

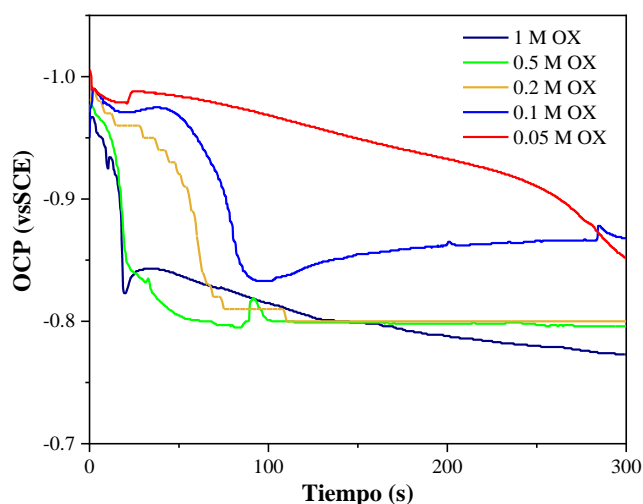


Figura 26. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones de oxalato a 25 °C y pH natural.

En la figura 27 se pueden observar las láminas de zinc antes (Figura 27A) y después de la inmersión dentro de los baños de oxalato a distintas concentraciones (Tabla 7). De esta figura se puede observar que, en efecto, existe un cambio en la apariencia de la muestra antes (Figura 27A) y después de sumergirse en los baños (Figura 27 B-F). Sin embargo, en los escenarios que corresponden a una concentración de oxalato de 1M (Figura 27B) y 0.5M (Figura 27C) no se obtuvo un recubrimiento satisfactorio, i.e., se alcanzan a observar líneas características del zinc que no alcanzó a recubrirse, este fenómeno se puede asociar a que se operó en un pH demasiado ácido (pH de 0.75 y 0.85 para una concentración de 1 y 0.5 M, respectivamente), este resultado concuerda con los resultados obtenidos en la simulación termodinámica, donde se observaron conversiones menores a 0.1 de oxalato de zinc (Figura

17). Contrariamente para los casos de 0.2 M (Figura 27D), 0.1 M (Figura 27E) y 0.05 M (Figura 27 F) se obtuvieron recubrimientos más abundantes y compactos sobre la superficie de las láminas, esto es validado por la simulación termodinámica donde a estas concentraciones de reactivos y pH se obtienen conversiones superiores a 0.85 (Figura 15).

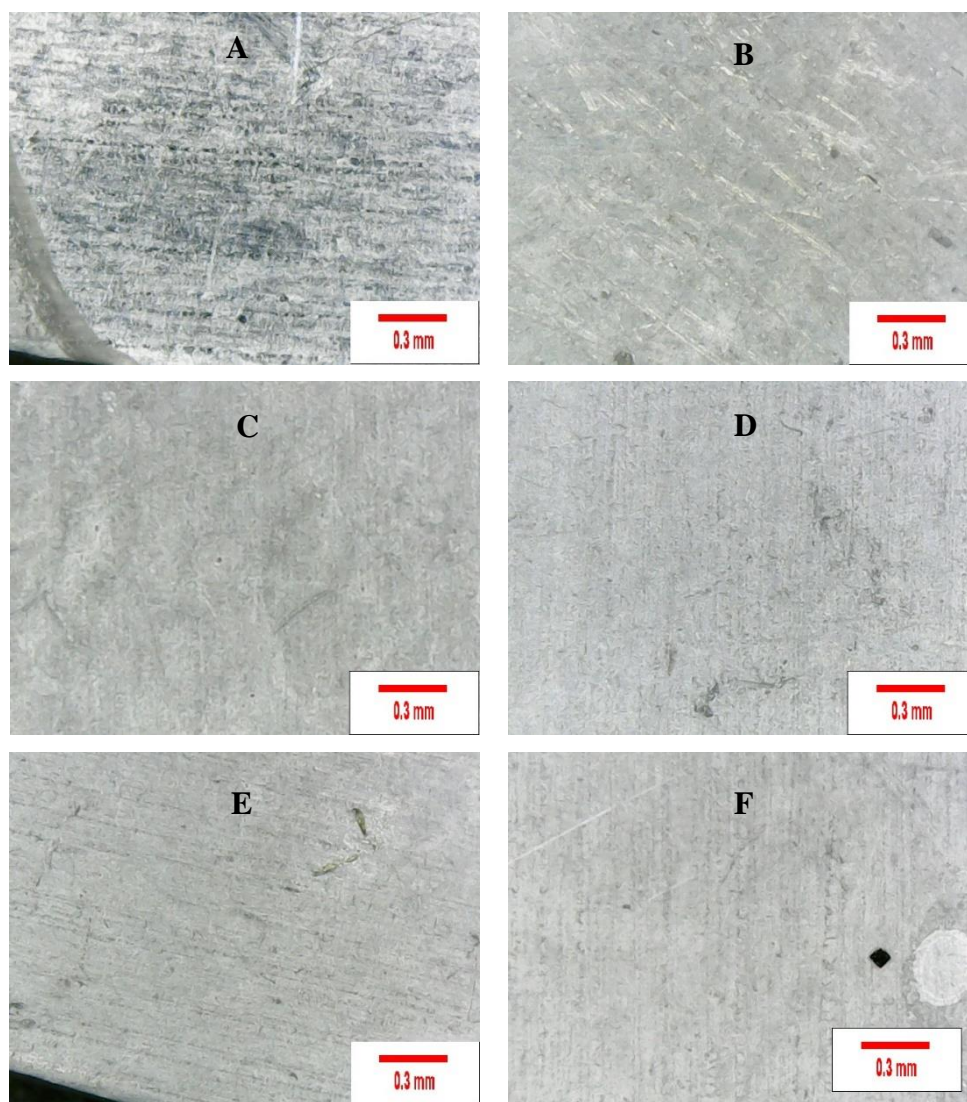


Figura 27. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH natural. **A)** Lámina desnuda, **B)** 1 M, **C)** 0.5 M, **D)** 0.2 M, **E)** 0.1 M, **F)** 0.05 M.

Para la realización de los recubrimientos en los alambres galvanizados se utilizaron las mismas condiciones de concentración de oxalato y pH natural (Tabla 7), a tiempos de inmersión de 5 min a 25° C. De manera análoga a las láminas, se monitoreó el OCP (Figura

28), en este también se observa la misma tendencia i.e., a menores concentraciones de oxalato la cinética de formación del recubrimiento es más lenta, sin embargo, los tiempos en que se estabiliza el OCP son menores, para 1M y 0.5M a 30 seg, 0.2 M a 60 seg, 0.1 M a 70 seg y 0.05 no logra estabilizarse.

Por otro lado, se sabe que dichos alambres galvanizados cuentan con intermetálicos asociados al proceso de fabricación, en este sentido se descarta el mecanismo de corrosión II mostrado en las Ecs 16-18 debido a que el potencial requerido para oxalatar los intermetálicos Delta δ y Zeta ζ (Anexo 3.3 y 3.4) no es alcanzado. Siendo más viable el mecanismo I mostrado en las Ecs 12-14 ya que el potencial de los intermetálicos (Figura 20, Anexo 3.1 y 3.2) es alcanzado en las lecturas de (OCP) (Figura 28).

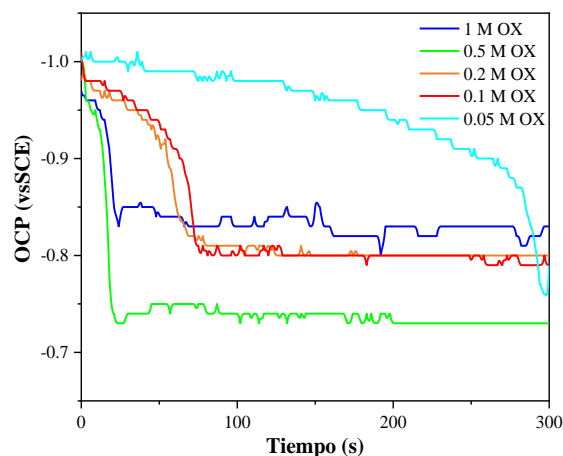


Figura 28. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados en distintas concentraciones de oxalato zinc a 25 °C.

En los alambres galvanizados se observa (Figura 29) que en altas concentraciones 1 M (Figura 29B) y 0.5 M (Figura 29C) se aprecian amplias zonas desnudas, mientras que en bajas concentraciones de 0.2 M (Figura 29D), 0.1 M (Figura 29E) y 0.05 M (Figura 29F) se aprecia un recubrimiento más completo con muy pocas zonas desnudas.

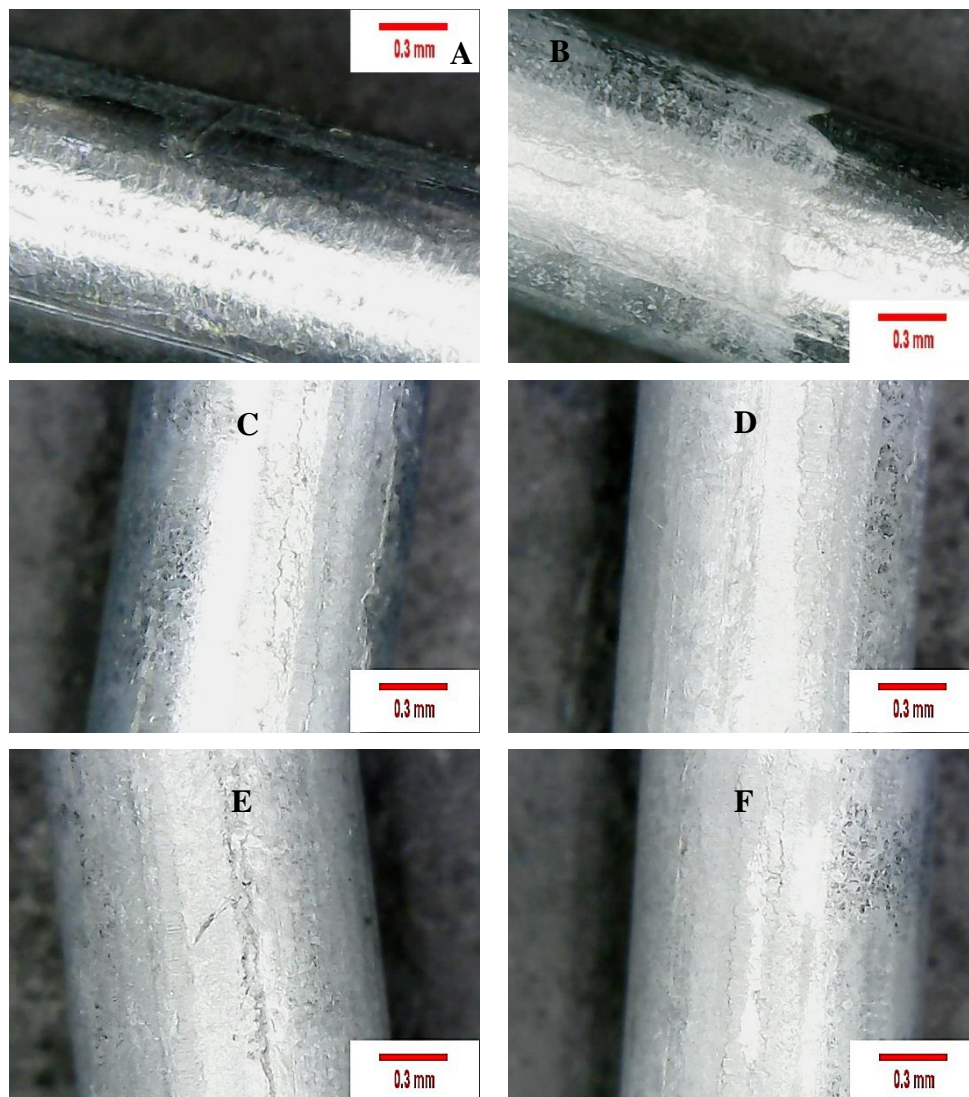


Figura 29. Recubrimiento de oxalato sobre alambre galvanizado a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato. **A)** Alambre desnudo, **B)** 1 M, **C)** 0.5 M, **D)** 0.2 M, **E)** 0.1 M, **F)** 0.05 M.

6.2.1.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OXALATO A pH 2.37 Y 1.37 SOBRE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DEL OXALATO DE ZINC

De acuerdo con los resultados obtenidos en la simulación termodinámica mostrada en los diagramas de distribución de especies, se reveló que para maximizar la conversión de cristales de oxalato de zinc, se tiene que trabajar a un rango de pH 2.2-2.4 para alcanzar conversiones fraccionales superiores 0.85, por lo que se decidió realizar los recubrimientos de oxalato con las concentraciones dadas en la Tabla 7 a tiempos de inmersión de 5 min a 25° C, sin embargo, se modificó el pH a 2.37 agregando una base fuerte, tal es el caso del hidróxido de sodio (*NaOH*). El potencial del circuito abierto (Figura 30) se comporta de manera similar en todas las concentraciones y de acuerdo con el potencial requerido para formar oxalato de zinc (Figura 15) este no es alcanzado, por lo que es de esperarse que no se obtenga algún recubrimiento en la superficie de la lámina.

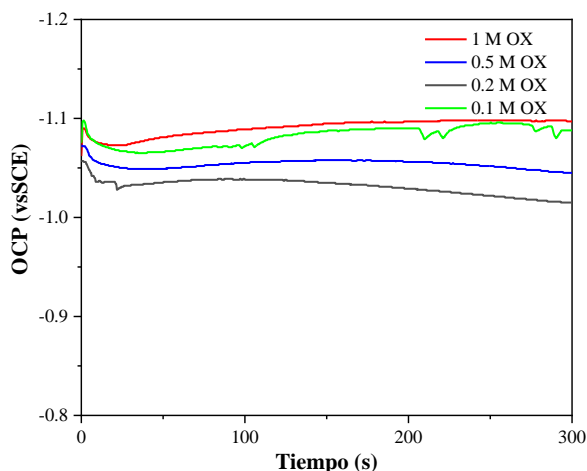


Figura 30. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 2.37.

Los recubrimientos obtenidos en todas las concentraciones fueron ineficientes, tal y como se observa en la fotografías tomadas en el microscopio óptico (Figura 31), e.g., solamente se pueden apreciar grandes zonas corroídas en un color gris oscuro en prácticamente toda la lámina, esto probablemente es debido a que al ajustar el pH con *NaOH*, el sodio presente en la solución reaccionó con el ion de oxalato formando grandes cantidades de cristales de

oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) en toda la solución, dejando sin oxalato al zinc para reaccionar y por tanto las láminas solamente presentaron corrosión sin formar ningún recubrimiento.

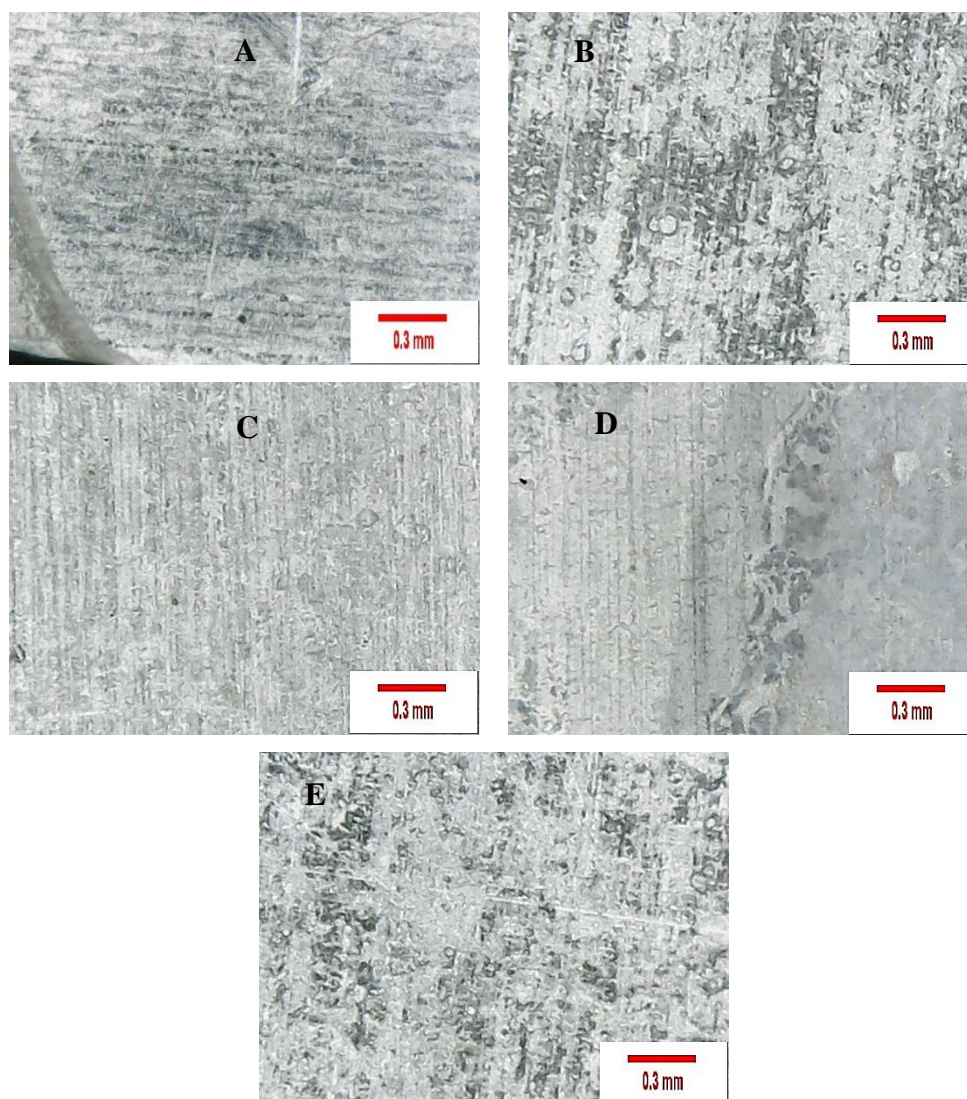


Figura 31. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH de 2.37. **A)** Lámina desnuda, **B)** 1 M, **C)** 0.5 M, **D)** 0.2 M, **E)** 0.1 M.

Debido a que con el pH de 2.37 no se formaba ningún recubrimiento de oxalato se decidió disminuir el pH y se encontró que para formar algún recubrimiento en cualquiera de las concentraciones presentadas en la Tabla 7 es necesario utilizar un pH inferior a 1.8, si bien, aún existe la reacción del sodio con el ion oxalato y por ende la formación de cristales de oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$), aún existe suficiente concentración de iones de oxalato en la

solución para reaccionar con el zinc de las láminas y/o alambres galvanizados y con ello formar un recubrimiento satisfactorio.

En este sentido se realizaron recubrimientos con pH ajustado con *NaOH* a un pH de 1.37 para las concentraciones más altas de oxalato 1 M, 0.5 M y 0.2 M, esto debido a que con 0.1M y este pH se obtiene un buen recubrimiento sin la adición de algún medio alcalinizante, además se ajustó el pH a 1.67 para 0.1M. También se monitoreó el OCP (Figura 32), donde se puede apreciar que en todas las concentraciones se alcanza un potencial suficiente para la formación de oxalato de zinc (Figura 15), sin embargo, las concentraciones más altas se estabilizan en tiempos más cortos 1M y 0.5M a 60 seg, 0.2M a 110 seg y 0.1M no se estabiliza, siendo tiempos ligeramente mayores a los realizados con pH sin la adición de *NaOH*(Figura 26) esto debido a que al formar oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$), se disminuye la concentración global del oxalato y por ende la cinética se retrasa.

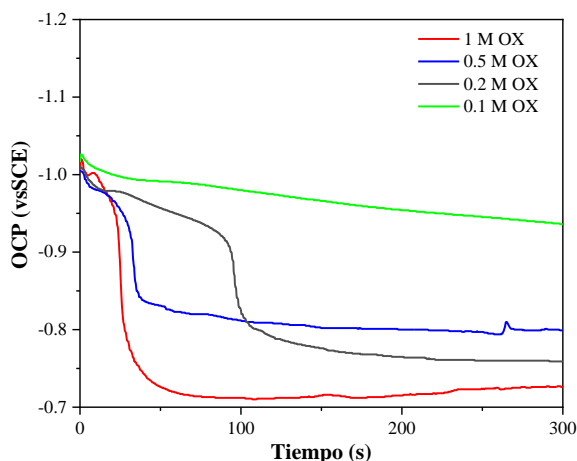


Figura 32 .Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 1.37 para 1M, 0.5M y 0.2M y pH 1.67 para 0.1M.

En contraste a lo obtenido con el pH ajustado a 2.37 donde no se observaba ningún recubrimiento satisfactorio (Figura 31), En la figura 33 se pueden observar recubrimientos satisfactorios en prácticamente todas las concentraciones, se destaca que en altas concentraciones 1M (Figura 33B) y 0.5M (Figura 33C) se aprecian recubrimientos que en

las condiciones anteriores no aparecían, i.e., si se comparan estos resultados con los recubrimientos realizados por (Ferreira et al., 2018) con la misma concentración de oxalato a un pH de 0.89, quienes reportan un recubrimiento ineficiente con muy poco oxalato de zinc en la superficie de las láminas. Lo que confirma, que los autores no operaron en el punto óptimo de pH para maximizar la conversión a cristales de oxalato de zinc.

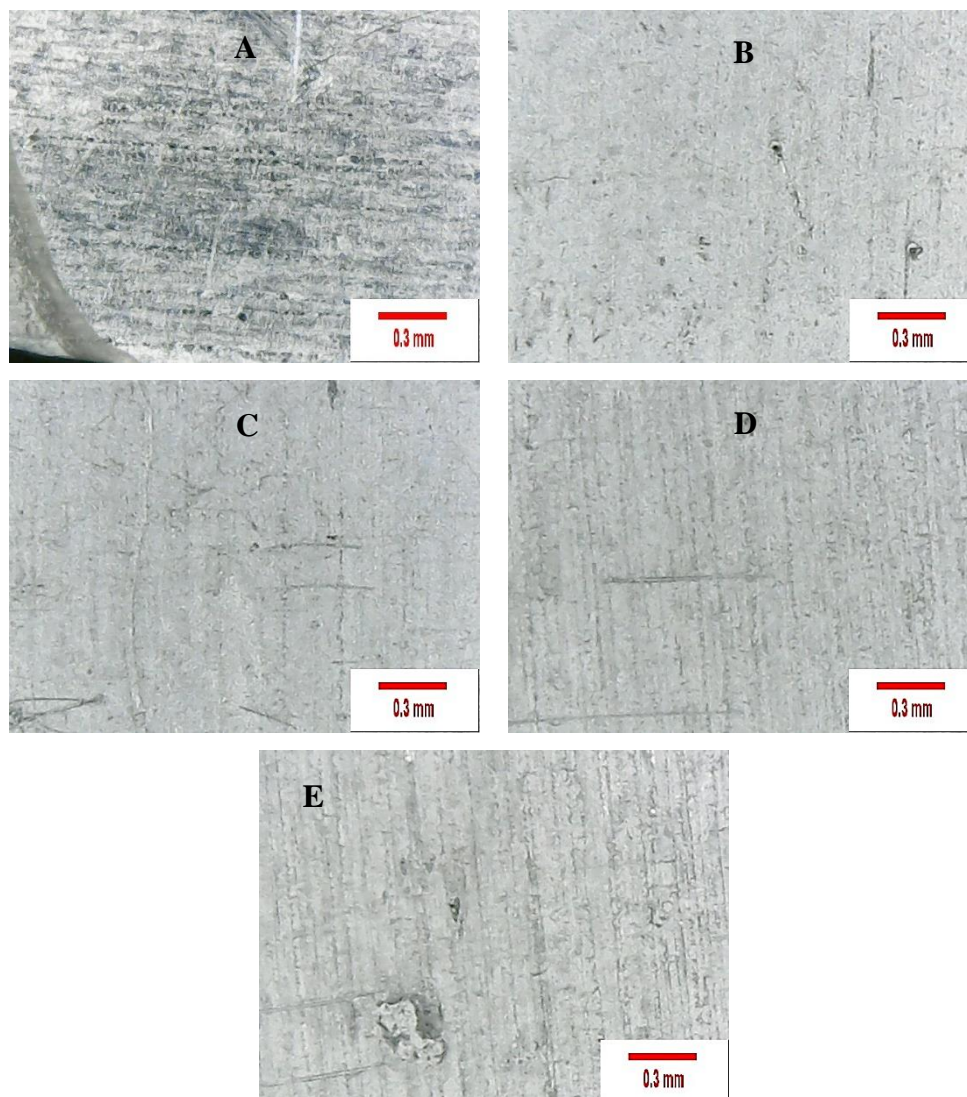


Figura 33. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato. **A)** Lámina desnuda, **B)** 1 M pH 1.37, **C)** 0.5 M pH 1.37, **D)** 0.2 M pH 1.37, **E)** 0.1 M pH 1.67.

Una vez analizada la formación de oxalato de zinc en las láminas de zinc, se decidió evaluar la formación de los recubrimientos de oxalato sobre los alambres galvanizados con las

concentraciones dadas en la Tabla 7 a tiempos de inmersión de 5 min a 25° C, modificando el pH a 2.37 con *NaOH*. El potencial del circuito abierto (Figura 34) se comporta de manera similar en todas las concentraciones y de acuerdo con el potencial requerido para formar oxalato de zinc con cada una de todas sus fases intermetálicas por el mecanismo de corrosión I (Figura 15 y 20., Anexo 3.1 y 3.2) este no es alcanzado, por lo que es de esperarse que no se obtenga recubrimiento en la superficie de los alambres galvanizados.

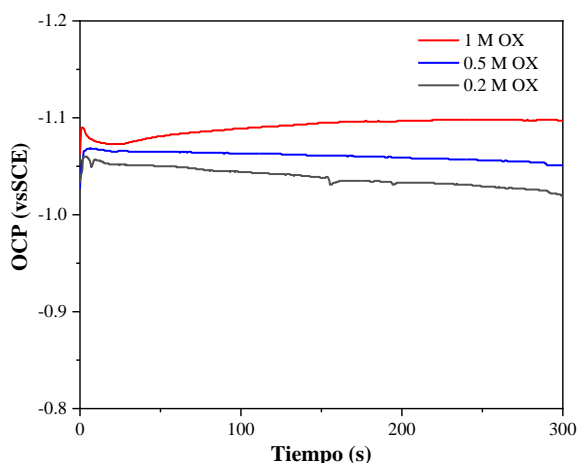


Figura 34. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 2.37.

Los recubrimientos obtenidos en todas las concentraciones fueron ineficientes (Figura 35) debido a que solo se pueden apreciar zonas picadas por la corrosión y zonas desnudas, repitiéndose el mismo problema ocurrido con las láminas (Figura 31) donde, el sodio presente en la solución reaccionó con el ion de oxalato formando grandes cantidades de cristales de oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) en toda la solución, dejando sin oxalato al zinc para reaccionar y favoreciendo así la corrosión del zinc.

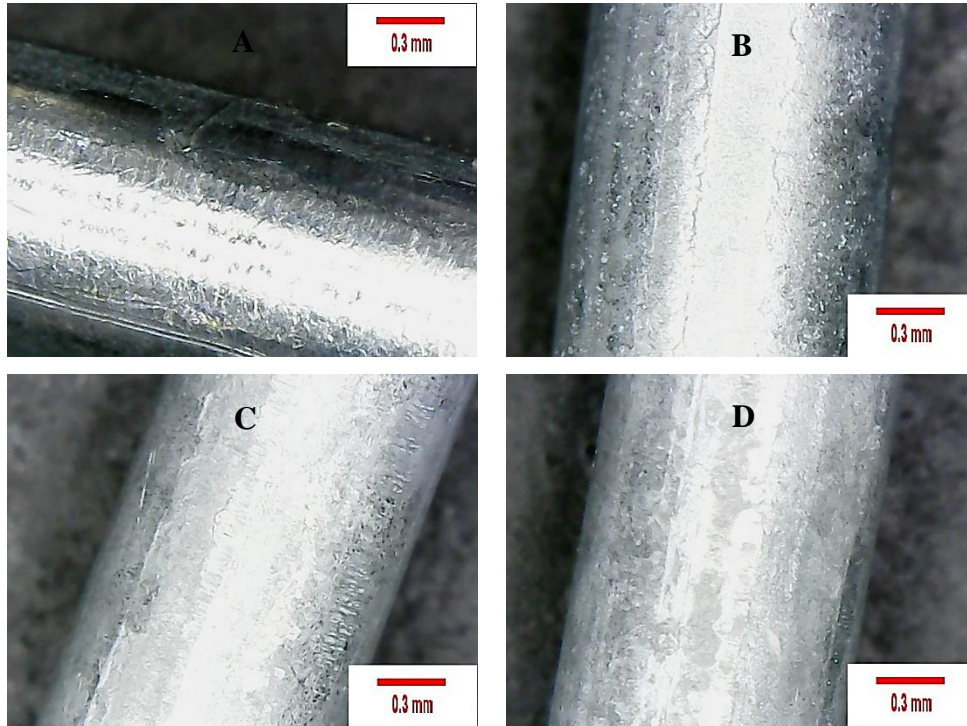


Figura 35. Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH de 2.37. **A)** Alambre galvanizado, **B)** 1 M, **C)** 0.5 M, **D)** 0.2 M.

Por tanto, se decidió hacer lo mismo que en las láminas de Zinc, i.e., se realizaron recubrimientos con pH de 1.37 ajustado con *NaOH* en alambres galvanizados para las concentraciones más altas de oxalato 1 M, 0.5 M. También se monitoreó el OCP (Figura 36), donde se puede apreciar que en todas las concentraciones se alcanza un potencial suficiente para la formación de oxalato de zinc para todas las fases intermetálicas por el mecanismo I de corrosión (Figura 15 y 20., Anexo 3.1 y 3.2). Más aún, el comportamiento de disminución del OCP observado en estos experimentos es consistente con los experimentos de oxalato de láminas de zinc.

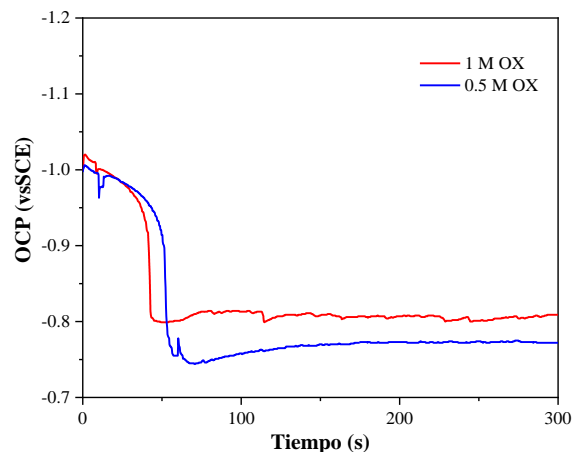


Figura 36. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados a distintas concentraciones de oxalato a pH fijo de 1.37.

En la Figura 37 se pueden observar recubrimientos satisfactorios en todas las concentraciones ensayadas. Es interesante destacar que en altas concentraciones 1M (Figura 37B) y 0.5M (Figura 37C), no se había alcanzado las condiciones favorables para formar recubrimientos de oxalato de zinc, en este sentido se encontró que el pH controla la formación de los recubrimientos. Este hallazgo no se había reportado anteriormente en la generación de cristales de oxalato de zinc sobre materiales metálicos, i.e., solamente se reportaba que la concentración del oxalato influía en la cinética de formación de los cristales de oxalato de zinc, sin embargo, nunca se consideró que otra variable importante desde el punto de vista cinético es la concentración de protones (pH).

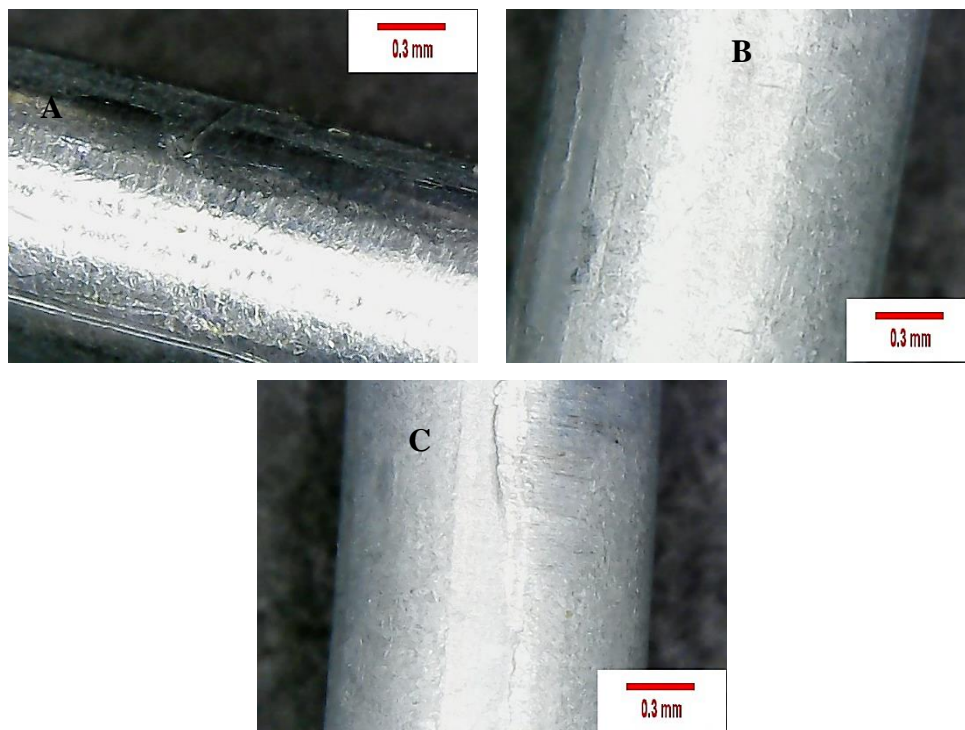


Figura 37. Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a diferentes concentraciones de oxalato y pH de 1.37. A) Alambre galvanizado, B) 1 M, C) 0.5 M.

6.2.1.3 EFECTO DEL pH SOBRE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DEL OXALATO DE ZINC EMPLEANDO COMO AGENTE ALCALINIZANTE EL KOH

Debido al problema derivado de la precipitación de grandes cantidades de cristales de oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) en toda la solución al utilizar como agente alcalinizante el hidróxido de sodio ($NaOH$), se decidió cambiarlo por hidróxido de potasio (KOH) ya que también es una base fuerte. Para evaluar el efecto de este agente alcalinizante se utilizó la concentración más alta oxalato a 1M, ya que a pH natural no se obtiene algún recubrimiento de oxalato satisfactorio (Figura 27B). Por lo tanto, se ajustó el pH de los recubrimientos a 4.11, 3.11, 2.33 y 1.41 y se monitoreó el potencial del circuito abierto, los resultados se presentan en la Figura 38. De ésta se puede observar que a valores de pH menos ácidos (4.11, 3.11 y 2.33), el comportamiento de las curvas es similar y de acuerdo con el potencial requerido para formar oxalato de zinc (Figura 15) este no es alcanzado, por lo que es de esperarse que no se obtenga algún recubrimiento en la superficie de la lámina. Sin embargo, para el escenario operado a un pH de 1.41, el potencial si es alcanzado y por ende es de esperarse tener un recubrimiento de oxalato en la superficie de la lámina. Si se compara el OCP con el obtenido

a la misma concentración, pero alcalinizado con (*NaOH*)(Figura 32) se observa que el potencial se estabiliza un poco más lento y por ende se estima que la cinética del recubrimiento es más lenta.

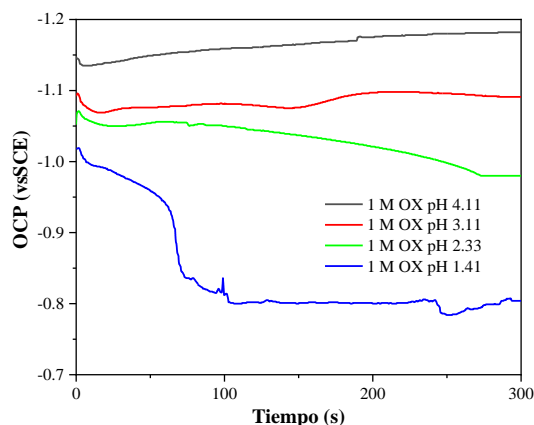


Figura 38. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados a concentración de oxalato 1M.

Desde el punto de vista de la formación de lodos, se obtuvo un efecto similar al cambiar el agente alcalinizante a hidróxido de potasio (*KOH*), donde, el potasio presente en la solución reaccionó con el ion de oxalato formando grandes cantidades de cristales de oxalato de potasio ($K_2C_2O_4$), aunque en menor proporción a las obtenidas con ($Na_2C_2O_4$), en donde el zinc se queda sin oxalato para reaccionar. En el caso particular del agente alcalinizante (*KOH*), se puede observar que conforme el pH se hace más alcalino que 1.8, no se aprecia la formación de algún recubrimiento, debido a que el potasio es secuestrado por el oxalato y por tanto, las láminas se corroen sin formar ningún recubrimiento tal como se muestra en las figuras 39B, 39C, 39D. Sin embargo, cuando el pH del sistema es más ácido i.e., (pH = 1.41) el oxalato de zinc si se puede formar y además se aprecia un recubrimiento abundante en la muestra (Figura 39E).

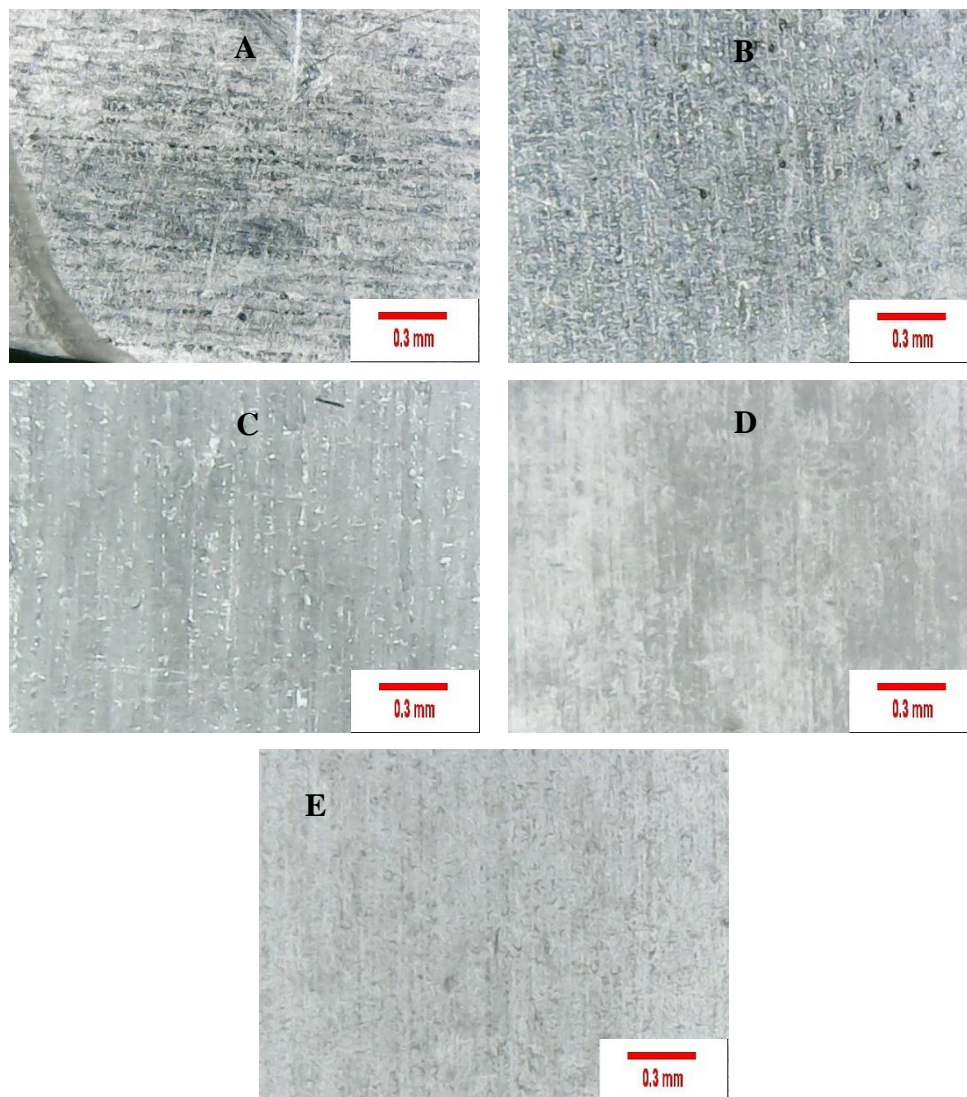


Figura 39. Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a concentración de oxalato 1M. **A)** Lamina desnuda, **B)** pH 4.11, **C)** pH 3.11 **D)** pH 2.33, **E)** pH 1.41.

Se realizaron recubrimientos con pH de 1.37 ajustado con *KOH* empleando alambres galvanizados para la concentración más alta de oxalato 1 M. También se monitoreó el OCP (Figura 40), donde se puede apreciar que se alcanza un potencial suficiente para la formación de oxalato de zinc con todas las fases intermetálicas mediante el mecanismo de corrosión I (Figura 15 y 20., Anexo 3.1 y 3.2).

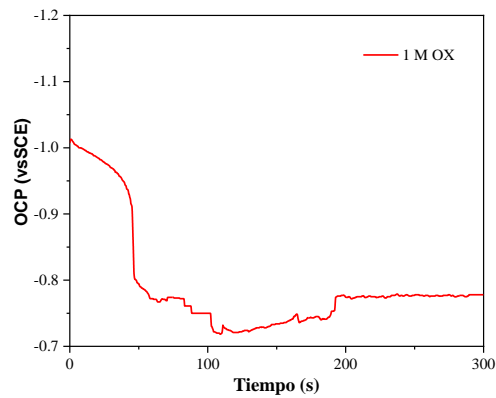


Figura 40. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados con concentración de oxalato 1M a pH de 1.37.

En la figura 41B se puede observar un recubrimiento satisfactorio. Es importante enfatizar que en el caso de altas concentraciones 1M oxalato (Figura 37A), no se había alcanzado las condiciones favorables para formar recubrimientos de oxalato de zinc, además se observa un recubrimiento similar al obtenido utilizando *NaOH* (Figura 37B), por lo que sin importar el medio alcalinizante para elevar el pH es posible formar un recubrimiento satisfactorio en un escenario de concentración alta de oxalato (1M).



Figura 41 . Recubrimiento de oxalato sobre alambres galvanizados a 25 °C a concentración de oxalato 1M y pH de 1.37.

6.2.1.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DEL OXALATO DE ZINC A pH NATURAL

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética de formación de los recubrimientos se decidió elevar la temperatura a 40°C empleando el medio a pH natural i.e., sin ningún medio alcalinizante (Tabla 7) con tiempos de inmersión de 5 min para las láminas de zinc y/o alambres galvanizados. En primera instancia se utilizaron las concentraciones más bajas de oxalato (0.1M y 0.05M) ya que estas fueron las que formaron un mejor recubrimiento, a su vez, se monitoreó el potencial del circuito abierto y se compararon con los resultados obtenidos a 25°C, tal como puede observarse en la Figura 42, en donde se pone en evidencia que el potencial se estabiliza más rápido cuando se eleva la temperatura, se destaca la concentración más baja de 0.05M donde a 25°C el potencial no logra estabilizarse, caso contrario al experimento operado a 40°C, por lo anterior es de esperarse que la cinética de formación de oxalato de zinc es más rápida al elevar la temperatura.

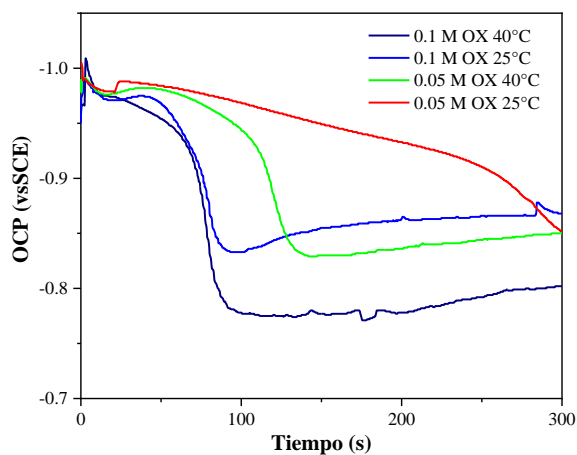


Figura 42. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones de oxalato zinc a 40 °C.

Si se comparan los recubrimientos obtenidos a 40°C (Figura 43) con los obtenidos a 25°C (Figura 27E y 27F), se aprecia que a mayor temperatura se tiene un mayor tamaño de cristal de oxalato debido a que se pueden apreciar sus límites y además las líneas de deformación propias de las láminas de zinc se ven completamente rellenas.

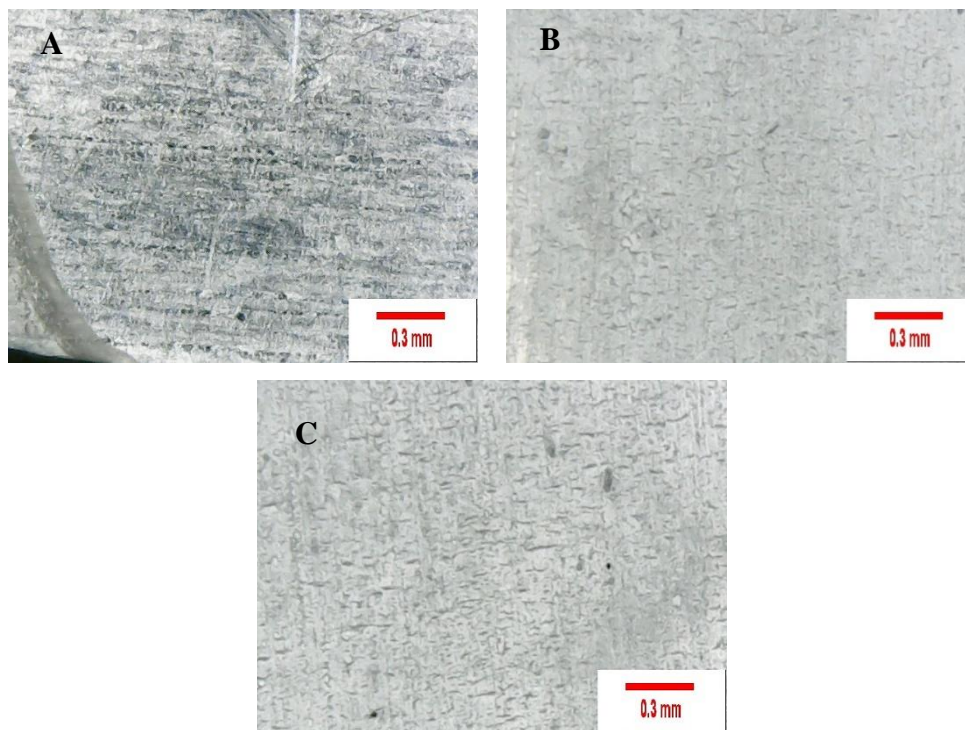


Figura 43. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 40°C a diferentes concentraciones de oxalato. A) Lámina desnuda, B) 0.1 M, C) 0.05 M.

6.2.1.5 EFECTO DEL TIPO DE AGENTE ALCALINIZANTE SOBRE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DEL OXALATO DE ZINC A 40°C

Posteriormente se evaluó el efecto de la temperatura añadiendo los agentes alcalinizantes anteriormente utilizados *NaOH* y *KOH* con las concentraciones más altas (1M) a un pH de 1.37 y además se realizó el recubrimiento con 0.1M con pH de 1.67 ajustado con *NaOH*, se monitoreó el OCP de la formación de los recubrimientos (Figura 44) y se obtuvo que en altas concentraciones y el pH ajustado con ambos agentes alcalinizantes se logra estabilizar el OCP en un menor tiempo comprado con el alcanzado a 25°C (Figura 32 y 38), por ende se puede decir que la cinética se acelera al aumentar la temperatura sin importar la concentración y/o el tipo de agente alcalinizante.

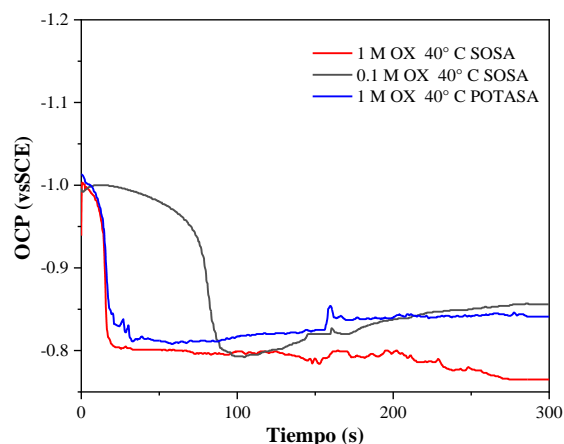


Figura 44. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en láminas de zinc en distintas concentraciones de oxalato zinc a 40 °C y distintos agentes alcalinizantes.

Al comparar los recubrimientos obtenidos a 40°C con los agentes alcalinizantes *NaOH* y *KOH* a 1M (Figura 45B y 45C) con los obtenidos a 25°C en las Figura 33B y Figura 39E, respectivamente, no se observan grandes cambios en el recubrimiento, esto probablemente es debido a que, la concentración de oxalato es demasiado grande, por tanto, esta variable sería el factor dominante que controla la reacción. Por otro lado, comparando el experimento con 0.1M a pH 1.61 y 40°C (Figura 45D) con el realizado a 25°C (Figura 33E) se aprecia una notable diferencia en el recubrimiento ya que, se tiene mayor tamaño de cristal de oxalato de zinc debido a que se pueden apreciar sus límites y además las líneas de deformación propias de las láminas de zinc se ven completamente rellenas.

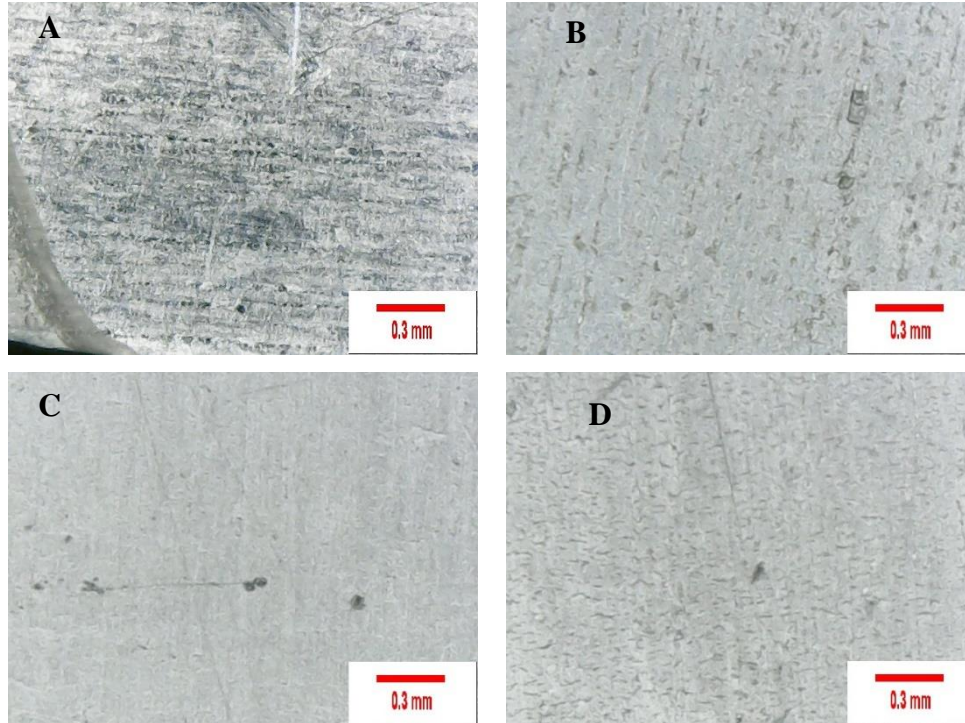


Figura 45. Recubrimiento de oxalato sobre láminas de zinc a 40°C a diferentes concentraciones de oxalato y distinto agente alcalinizante. **A)** Lámina desnuda, **B)** 1 M Sosa, **C)** 1M Potasa **D)** 0.1M Sosa.

Para la realización de los recubrimientos con los alambres galvanizados se consideraron las condiciones donde se obtuvieron mejores respuestas, tal es el caso de 0.05M pH 1.62 a 40°C y 0.1M pH 1.67 a 40°C adicionando *NaOH*, se monitoreó el OCP de la formación del recubrimiento (Figura 46), se puede apreciar que en todas las concentraciones se alcanza un potencial suficiente para la formación de oxalato de zinc para todas las fases intermetálicas por el mecanismo I de corrosión (Figura 15 y 20., Anexo 3.1 y 3.2).

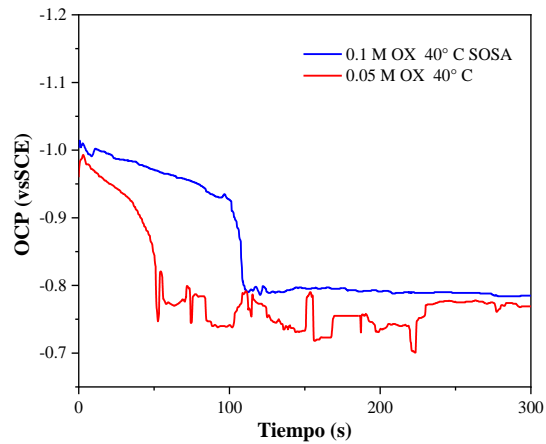


Figura 46. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados en distintas concentraciones de oxalato zinc a 40 °C.

En la figura 46 se puede observar un recubrimiento muy satisfactorio en ambas condiciones 0.1M (Figura 47B) y 0.05M (Figura 47C) donde prácticamente no se observan zonas desnudas.

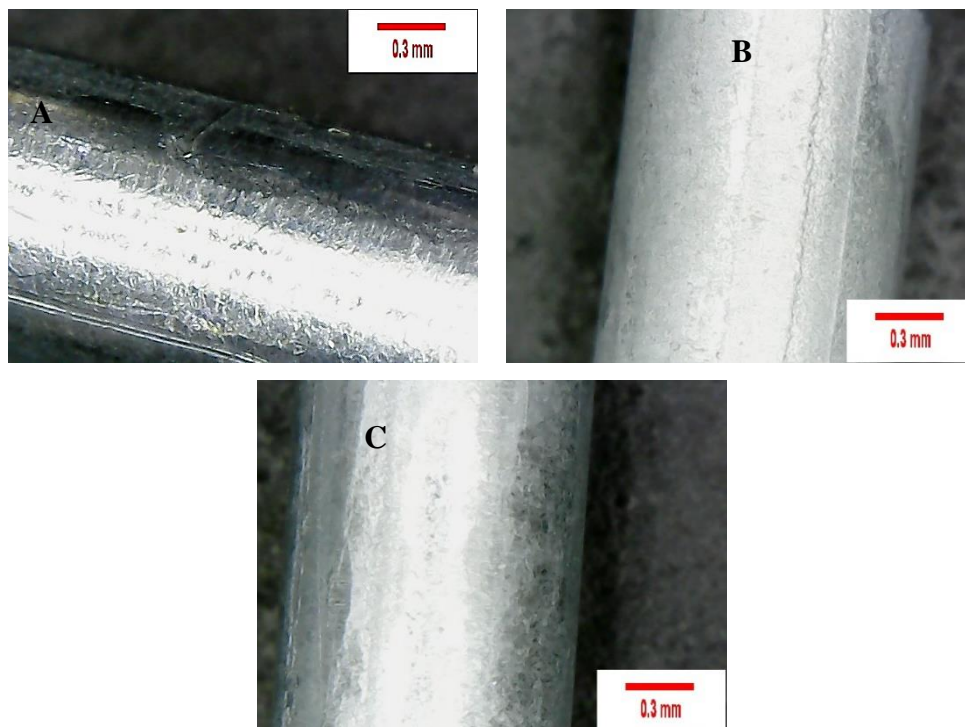


Figura 47. Recubrimientos de oxalato en alambres galvanizados en distintas concentraciones de oxalato a 40°C. A) Alambre galvanizado desnudo, B) 0.1M pH 1.67, C) 0.05M pH 1.62.

6.2.1.6 EFECTO DEL TIEMPO DE INMERSIÓN SOBRE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DEL OXALATO DE ZINC

Por último, se evaluó el efecto del tiempo de inmersión en el baño de oxalato a 0.1M y pH 1.27, sin ningún medio alcalinizante a 25°C debido a que a estas condiciones se obtuvo un recubrimiento satisfactorio en tiempos de inmersión de 30 seg (Figura 48B), 60 seg (Figura 48C), 90 seg (Figura 48D), 120 seg (Figura 48E), 180 seg (Figura 48F), y 240 seg (Figura 48G) y se observa que existen diferencias en la evolución del recubrimiento en los primeros 30 y 60 seg de inmersión, a partir de los 90 seg en adelante no se observan grandes diferencias, por lo que esto concuerda con la curva de OCP obtenida para esta condición (Figura 26) donde a partir de alrededor de los 95 seg el potencial se estabiliza y por ende la formación del recubrimiento ha cesado.

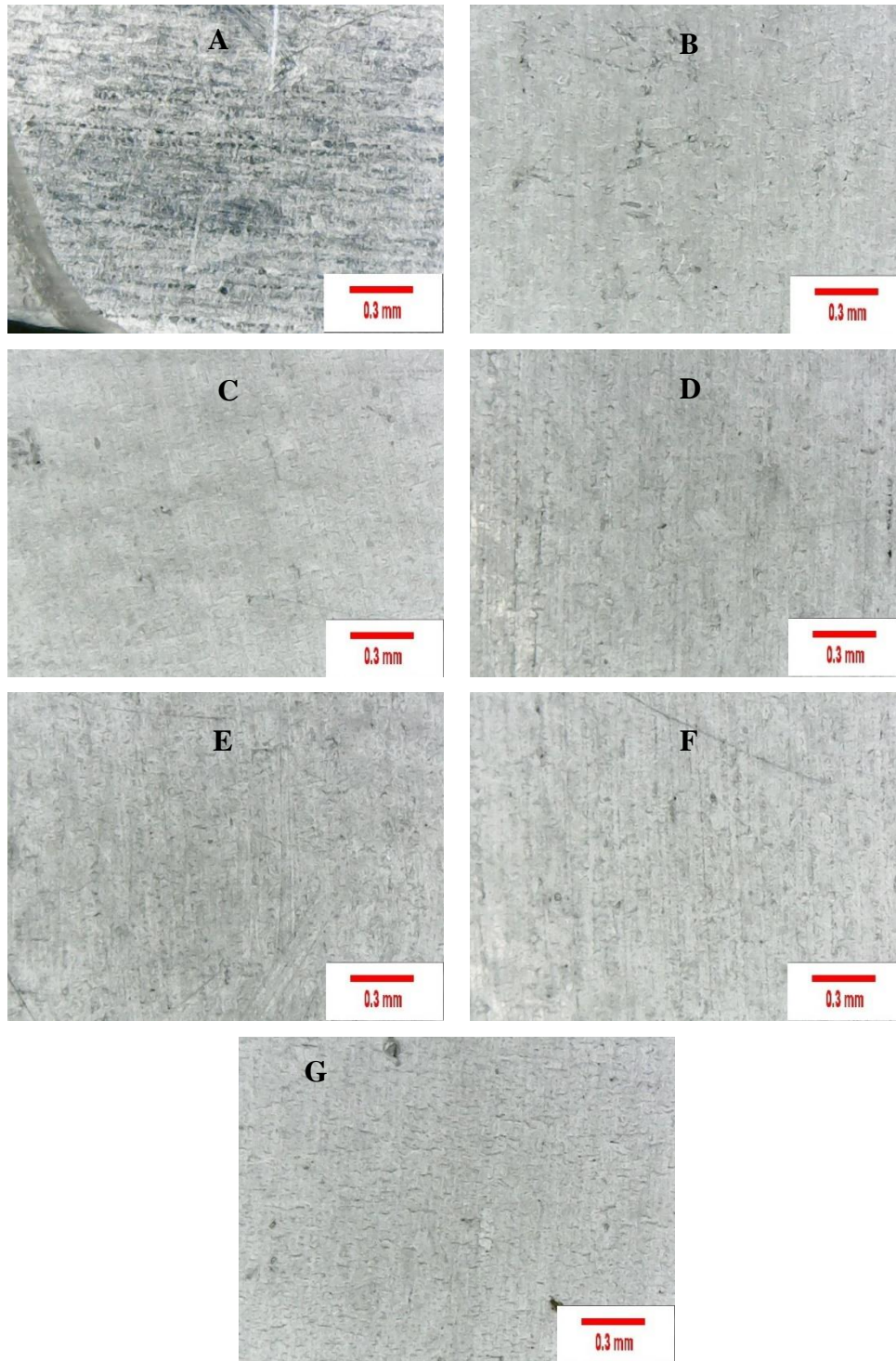


Figura 48. Recubrimiento de oxalato a diferentes tiempos de inmersión 25°C y concentración de oxalato 0.1M. **A)** Lámina desnuda **B)** 30 seg, **C)** 60 seg, **D)** 90 seg, **E)** 120 seg, **F)** 180 seg, **G)** 240 seg.

6.2.2 RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO

Para la realización de los recubrimientos de fosfato sobre las láminas de zinc se utilizó una concentración de fosfato de 0.1M y una temperatura de 40°C en distintos valores de pH i.e., se consideraron las condiciones utilizadas en trabajos previos donde mediante una solución fosfatizante se realizaron recubrimientos de fosfato de zinc sobre láminas de acero formable (Delgado, 2016). Se monitoreó el potencial del circuito abierto (OCP) (Figura 49), donde se puede apreciar que en cualquier escenario de pH se obtiene un comportamiento similar en cada curva, sin embargo, a medida que es más alcalino el pH se obtienen potenciales más negativos.

Desde el punto de vista cinético, es interesante mencionar que el potencial en todos los sistemas ensayados se estabiliza rápidamente, lo que revela 2 posibles escenarios: a) el fosfatizado se lleva a cabo de manera rápida en la lámina de zinc de tal forma que en los primeros segundos se recubrió con cristales de fosfato de zinc o b) la formación de cristales de fosfato de zinc es tan lenta que se requeriría un tiempo mayor a 300 s para formar una capa compacta de cristales. Es importante recordar que la solución fosfatizante de estos estudios fue preparada utilizando ácido fosfórico solamente, i.e., no contiene activadores u otras sustancias que aceleran la formación de cristales fosfato de zinc. La idea es disminuir el uso de sustancias adicionales al fosfato de zinc, sobre todo si se piensa en los resultados del oxalatado, i.e., es posible formar cristales de oxalato de zinc en tiempos relativamente cortos sin introducir más sustancias o aditivos al baño, lo cual lo hace más fácil de implementar, tal y como se observó en los resultados de las figuras anteriores.

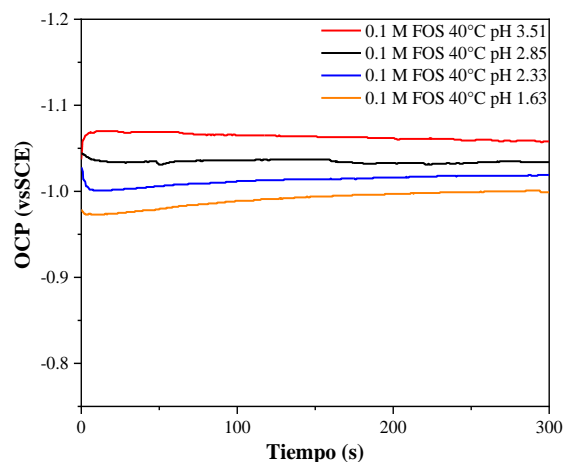


Figura 49. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de fosfato en láminas de zinc a concentración de fosfato 0.1M, distinto pH, y temperatura de 40 °C.

En la figura 50 se pueden observar los recubrimientos obtenidos mediante las condiciones anteriormente mencionadas para el fosfato donde se destaca los obtenidos con pH de 2.83 (Figura 50C) y 2.33 (Figura 50D). En estos se aprecian algunas zonas oscuras que son características del fosfato de zinc y con las condiciones de pH 3.51 (Figura 50B) y 1.64 (Figura 50E) no se aprecia ningún recubrimiento.

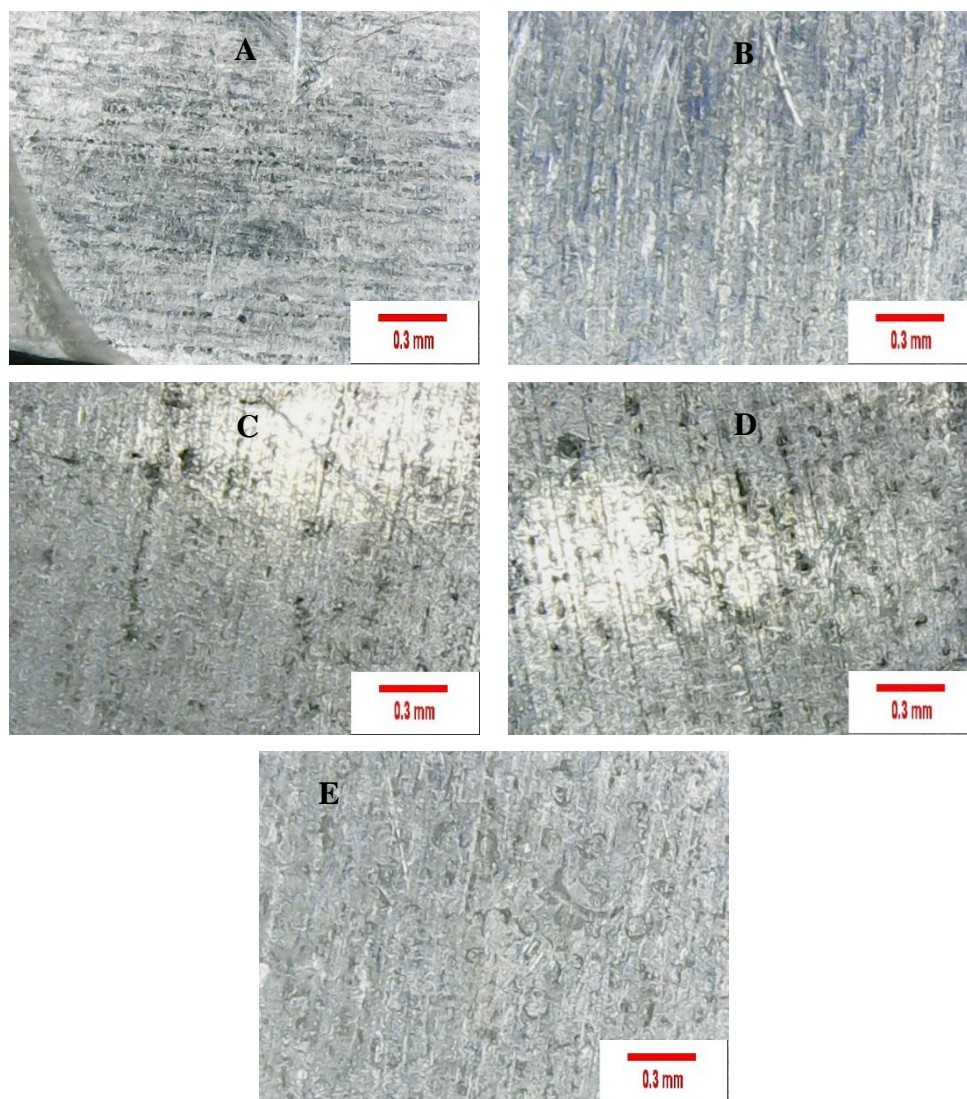


Figura 50. Recubrimiento de fosfato sobre láminas de zinc a 40°C a distintos pH y concentración de fosfato 0.1M **A)** lamina desnuda, **B)** pH 3.51, **C)** pH 2.83, **D)** pH 2.33, **E)** pH 1.63.

De manera análoga al caso del oxalatado, se decidió evaluar el fosfatizado en la muestra de alambre galvanizado. Por tanto, se monitoreó el OCP (Figura 51) en alambres galvanizados a 0.1M A 40°C y pH de 2.83 debido a que a esta condición se obtuvo un mejor recubrimiento con las láminas y a su vez se observa el mismo comportamiento de la curva de OCP (Figura 49).

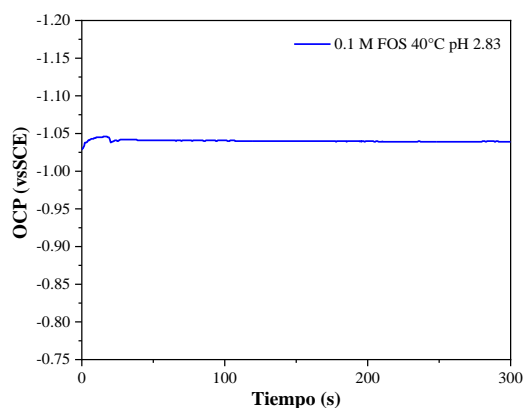


Figura 51. Medición del potencial del circuito abierto (OCP) en la formación de recubrimientos de fosfato en alambres galvanizados a concentración de fosfato 0.1M, pH 2.83, a temperatura de 40 °C.

En la figura 52 se observa el mismo comportamiento presentado en la lámina (Figura 50C) donde se aprecian algunas zonas oscuras que podrían estar asociadas al fosfato de zinc.



Figura 52 Recubrimiento en alambres galvanizados a concentración de fosfato 0.1M, pH 2.83, a temperatura de 40 °C.

6.2.3 RECUBRIMIENTO BICOMPUESTO

Hasta el momento se ha estudiado por separado la formación de cristales de oxalato de zinc y fosfato de zinc sobre láminas de Zn puro o muestras de alambre galvanizado. Los resultados han revelado que la cinética de formación de cristales de oxalato de zinc es mayor que la de la formación de cristales de fosfato de zinc. Por lo que resultaría interesante evaluar la

formación de un recubrimiento contenga tanto cristales de oxalato de zinc como fosfato de zinc. Es importante señalar que, no se decidió operar con la temperatura de 25°C debido a que para realizar un recubrimiento bicompuesto (oxalato+fosfato) termodinámicamente no era posible ya que el pH requerido para formar oxalato de zinc debe de ser inferior a 1.8 y si se observa el diagrama de distribución de especies del fosfato de zinc (Figura 11) en ese rango de pH no se formaría un recubrimiento de fosfato de zinc por ende se decidió aumentar la temperatura a 40°C para poder ampliar el rango de pH en donde podrían co-existir los cristales de oxalato de zinc y de fosfato de zinc. Asimismo, al incrementar la temperatura de los baños la cinética de formación de dichos cristales también se incrementa.

Para efectuar los recubrimientos bicompuestos se utilizaron las condiciones óptimas para generar cristales de oxalato de zinc y de fosfato de zinc, i.e., se realizaron baños separados con concentraciones de oxalato 0.1M con pH de 1.67 adicionando *NaOH* y la de fosfato 0.1M con pH 2.83 ambos a 40°C. La lámina A se sumergió primero en el baño de oxalato durante 5 min y posteriormente se introdujo por otros 5 min en el baño de fosfato, de manera inversa con la lámina B, ésta fue sumergida primero en el baño de fosfato y después en el de oxalato. Además, se realizó un último baño con ambos reactivos juntos es decir oxalato+fosfato con un pH de 1.25 a 40°C donde fue sumergida la lámina C por 5 min.

Para evaluar la cinética de formación de los cristales, se monitoreó el OCP en cada uno de los baños y estos se compararán a continuación. En el baño de oxalato (Figura 53) se observa que la lámina B su potencial se estabiliza más rápido que la A, esto pareciera indicar que como la lámina B se sumergió primero en el baño de fosfato esto aceleró el proceso de oxalatado, esto podría deberse a dos fenómenos a) el fosfato de zinc cubrió parcialmente la lámina ocasionando que existan menos zonas desnudas para recubrir con oxalato de zinc, b) otra posibilidad es que los cristales de fosfato de zinc se conviertan en oxalato de zinc y su cinética de transformación es muy elevada, en cambio la lámina C alcanza potenciales de -0.91 V mientras que con las láminas A y B se obtiene -0.76 V, aproximadamente. En el baño de fosfato si bien la lámina A se sumergió primero en el baño de oxalato no existe una diferencia significativa en los potenciales de las láminas A y B (Figura 54), teniendo apenas una pequeña diferencia de -0.01V entre ambas láminas.

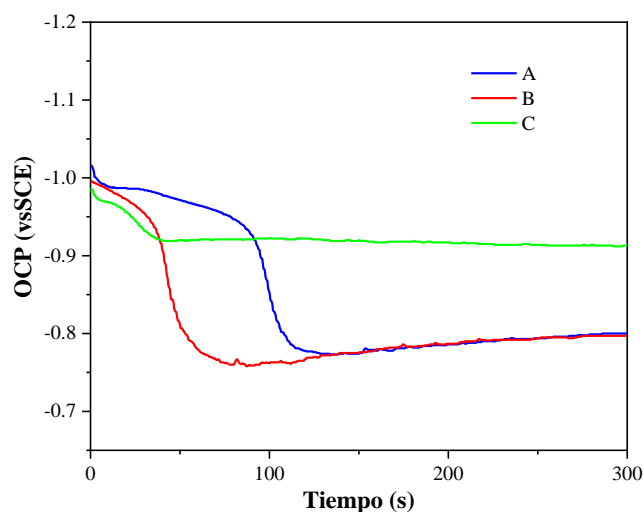


Figura 53. Baño de oxalato utilizado para recubrimientos bicompuestos con concentración de oxalato de 0.1M con pH de 1.67 adicionando *NaOH*.

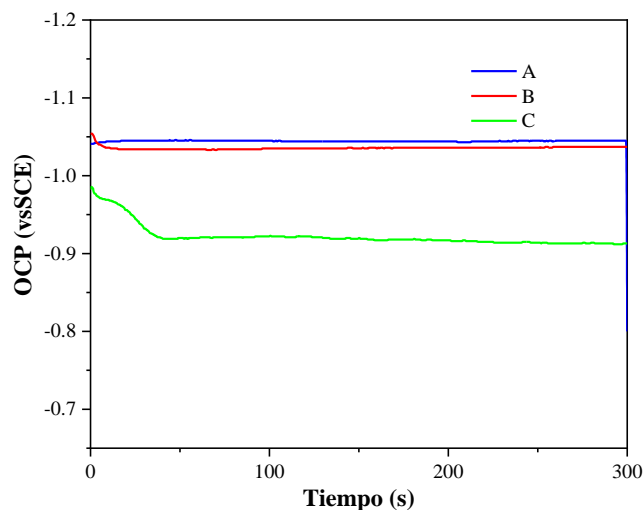


Figura 54. Baño de fosfato utilizado para recubrimientos bicompuestos con concentración de fosfato de 0.1M con pH de 2.83.

En la figura 55 se observan cada una de las láminas descritas anteriormente, la lámina A (Figura 55A) se observa un recubrimiento satisfactorio con apenas algunas zonas desnudas, en la lámina B (Figura 55B) se aprecian zonas aparentemente con corrosión sin embargo aún se aprecia un recubrimiento favorable y por último en la lámina C (Figura 55C) se observan

prácticamente en la totalidad de la superficie de la lámina muchas zonas de corrosión, por lo que es de esperarse que la secuencia de oxalato-fosfatado utilizada en la lámina C, no sea un buen método para formar recubrimientos aceptables.

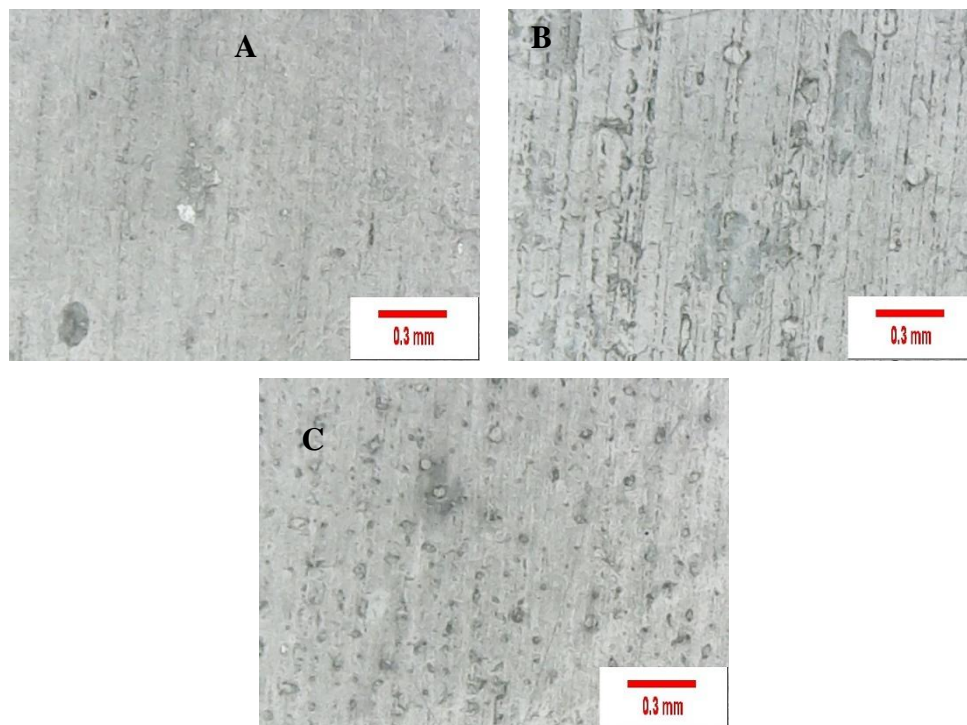


Figura 55. Recubrimiento bicompuesto. A) Lámina A, B) Lámina B, C) Lámina C.

6.3 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA CORROSIÓN DE LÁMINAS DE ZINC Y ALAMBRE GALVANIZADO CON Y SIN RECUBRIMIENTO

A continuación, se mostrarán algunas pruebas electroquímicas de corrosión de las láminas de zinc y alambres galvanizados desnudos, así como de los recubrimientos obtenidos de oxalato, fosfato y bicompuesto, cabe destacar que se presentaran los recubrimientos donde se obtuvieron mejores resultados de cada una de las condiciones estudiadas en el capítulo anterior.

6.3.1 CORROSIÓN LIBRE EN LÁMINAS CON Y SIN RECUBRIMIENTO

La prueba de corrosión libre se utilizó para determinar la evolución del potencial de las muestras sumergidas en la solución salina 3 % NaCl durante 12 horas (42000 seg) sin la aplicación de potencial o corriente y de esta manera identificar cuando el potencial se estabilice, lo cual podría indicar que las reacciones involucradas entre el oxalato de zinc y la solución salina en la superficie de la lámina están terminadas.

En primera instancia se realizó la prueba de corrosión libre sobre la lámina desnuda se puede observar que el potencial se logra estabilizar aproximadamente en 2.5 h (9000 seg) y que alcanza un pico de potencial de -1.01 en 1.3 h (5000 s) (Figura 56A), a su vez se aprecia que al término de la prueba (Figura 56B) aparecen amplias zonas corroídas en un color gris oscuro en prácticamente toda la superficie de la lámina.

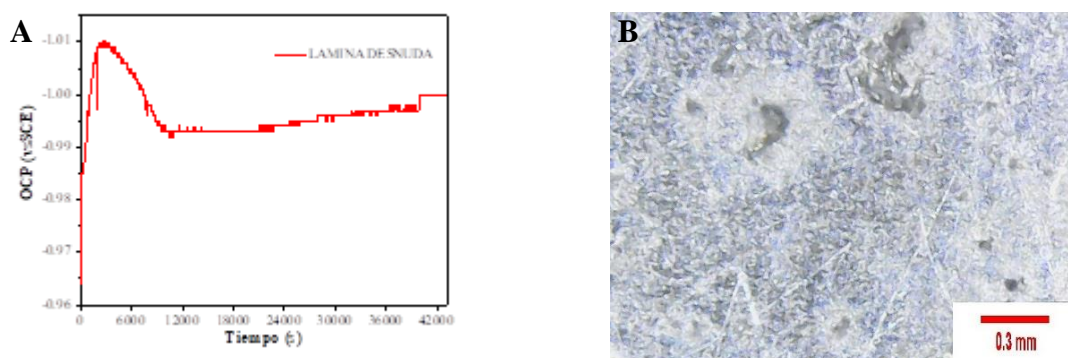


Figura 56. Corrosión libre de lámina desnuda, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

En cuanto las láminas recubiertas de oxalato con pH natural a 25° C que obtuvieron mejores resultados con las siguientes condiciones 0.1 M y pH 1.27, se puede observar que el potencial alcanza un pico en -1.012 V en 1.9 h (7000 s) y se estabiliza alrededor de 4.4 h (16000 s), (Figura 57A) es evidente que al compararlo con la lámina desnuda, el tiempo en el que se llega a estabilizarse el potencial es mayor, esto probablemente se debe a que existen reacciones entre ZnC_2O_4 y la solución de NaCl en la superficie de la lamina, causando la descomposición del recubrimiento de oxalato y formando iones de carbonato e iones de hidroxilo, estos iones reaccionan con el oxalato de zinc, formando compuestos de zinc como simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) en tiempos de exposición prolongados (Ferreira et al., 2018). Al término de la prueba se logran observar algunas zonas con corrosión localizada en forma de puntos con un color gris oscuro (Figura 57B) pero en menor medida que en la lámina desnuda (Figura 56B), por lo que es evidente que se logró pasivar la corrosión.

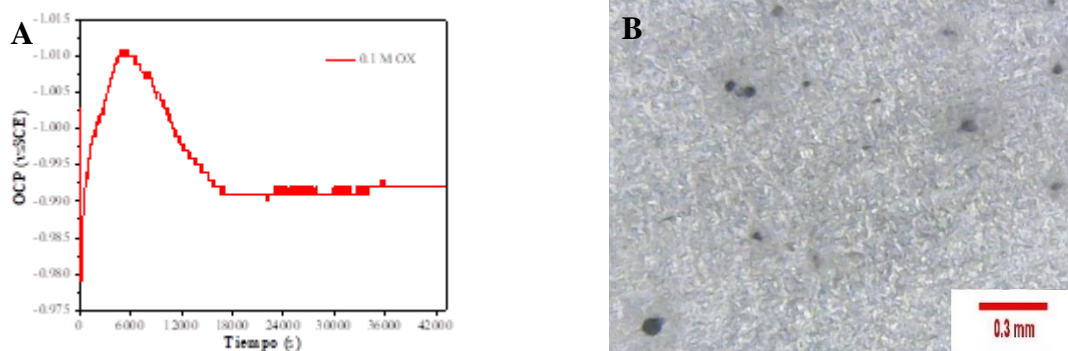


Figura 57. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 0.1 M pH 1.27, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

Las láminas recubiertas de oxalato con pH ajustado adicionando *NaOH* a 25°C obtuvieron mejores resultados con las siguientes condiciones 1 M, pH 1.37. En las pruebas de corrosión libre se puede observar que el potencial alcanza un pico en -1.015V en 1.7 h (6000 s) y se estabiliza alrededor de 8.3 h (30000 s) (ver Figura 58A). Si se compara este resultado con el de la lámina desnuda, se observa que el tiempo en el que se llega a estabilizarse el potencial es mucho mayor, como se mencionó anteriormente esto se debe a posible formación de simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) en tiempos de exposición prolongados (Ferreira et al., 2018). De igual forma se logran observar algunas zonas con corrosión localizada en forma de puntos con un color gris oscuro (Figura 57B) pero en menor medida que en la lámina desnuda (Figura 58B), por lo que es evidente que se logró pasivar la corrosión.

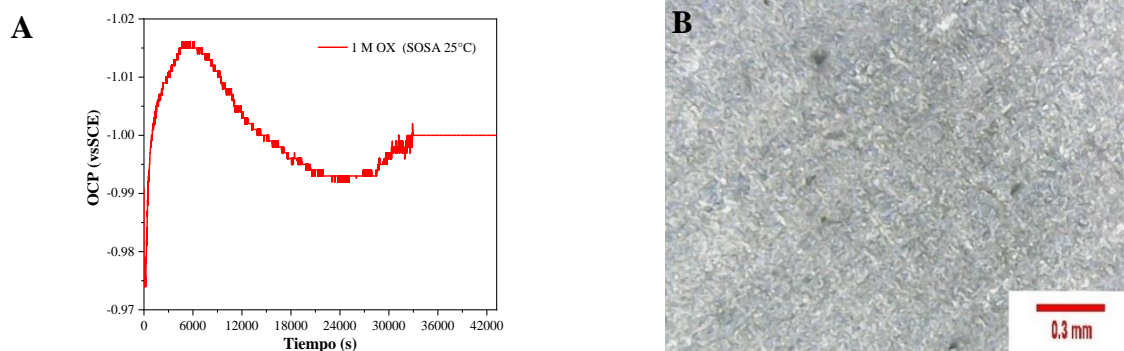


Figura 58. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 1M pH 1.37, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

Con respecto a las láminas recubiertas de oxalato con pH ajustado adicionando *KOH* a 25°C obtuvieron mejores resultados con las siguientes condiciones 1 M, pH 1.37, se puede observar en las prueba de corrosión libre de la Figura 59A, que el potencial alcanza un pico de -0.995V en 1 h (3600 s) y se estabiliza alrededor de 2.5 h (9000 s), comportándose de manera similar a la lámina desnuda, se observan amplias zonas corroídas color gris oscuro y zonas desnudas de la lámina (Figura 59B), por lo que es evidente que mediante el agente alcalinizante utilizado y estas condiciones no se forma un recubrimiento que inhibe la corrosión.

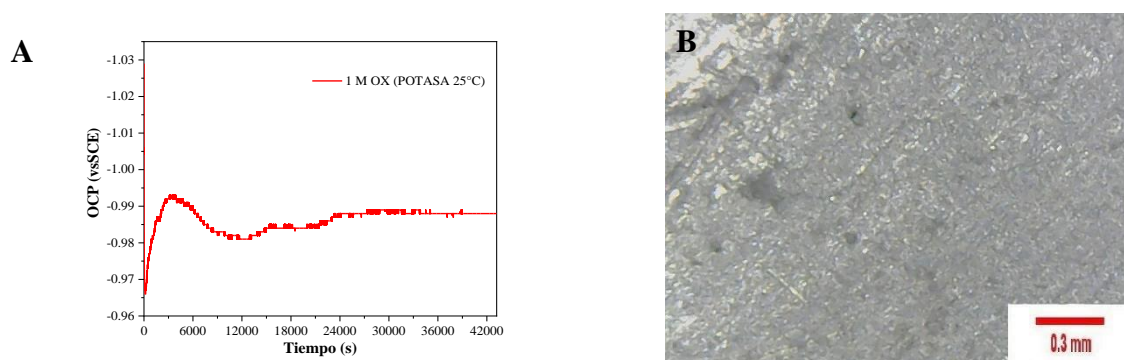


Figura 59. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 1M pH 1.37, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

En cuanto a las láminas con pH natural a 40°C obtuvieron mejores resultados con las siguientes condiciones 0.05 M, pH 1.62. La prueba de corrosión libre de la Figura 60A muestra la formación de un pico de potencial de -1.01V en 1.3 h (5000 s) y se estabiliza alrededor de 6.7 h (24000 s). Al comparar este resultado con el de la lámina desnuda, es evidente que el tiempo en el que se llega a estabilizar es mucho mayor, debido a la posible formación de simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) en tiempos de exposición prolongados (Ferreira et al., 2018). También se observa que no se tiene ninguna zona con corrosión (Figura 60B), por lo que la temperatura juega un papel muy importante ya que logró inhibir la corrosión de la lámina.

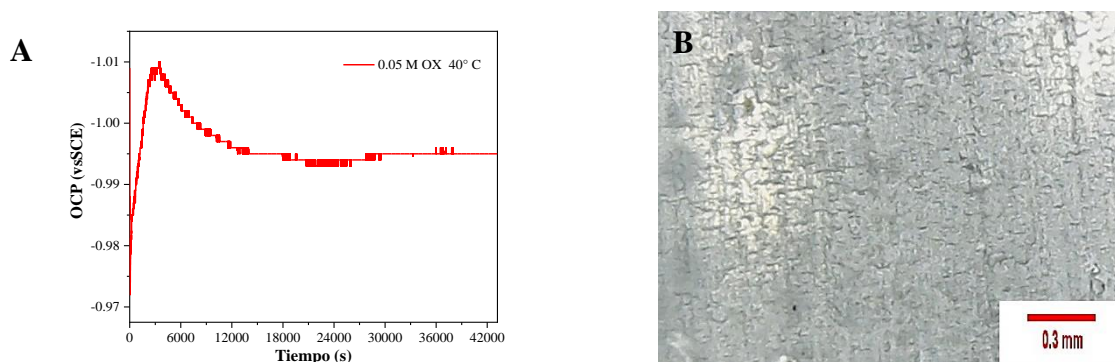


Figura 60. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 0.05 pH 1.62, inmersión en solución salina 3% $NaCl$ durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

En cuanto a las láminas con pH ajustado adicionando $NaOH$ a 40°C obtuvieron mejores resultados con las siguientes condiciones 0.1 M a pH 1.67 y 1 M a pH 1.41. Por lo que se realizaron los ensayos de corrosión libre con ambos materiales recubiertos. La Figura 61A muestra el ensayo para la muestra de más baja concentración y se obtiene un pico de potencial de -1.007V en 1.7 h (6000 s) y se estabiliza alrededor de 4.1 h (15000 s). Mientras que para el caso de la lámina recubierta en las condiciones de 1M oxalato a pH de 1.41, la prueba de corrosión libre de la Figura 62A no se observa ningún pico abrupto de potencial, y el potencial se logra estabilizar alrededor de 8.3 h (30000 s). Al este comportamiento con el de con la lámina desnuda, se observa que el tiempo en el que se llega a estabilizar el potencial es mucho mayor en ambos escenarios de concentración de oxalato, esto probablemente se debe a que existen reacciones entre ZnC_2O_4 y la solución de $NaCl$ en la superficie de la

lámina el cual sugiere el mismo mecanismo mencionado anteriormente donde se forma simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) en tiempos de exposición prolongados (Ferreira et al., 2018). Adicionalmente, es posible observar que no se tiene ninguna zona con corrosión en ambas condiciones (Figura 61B) y (Figura 62B).

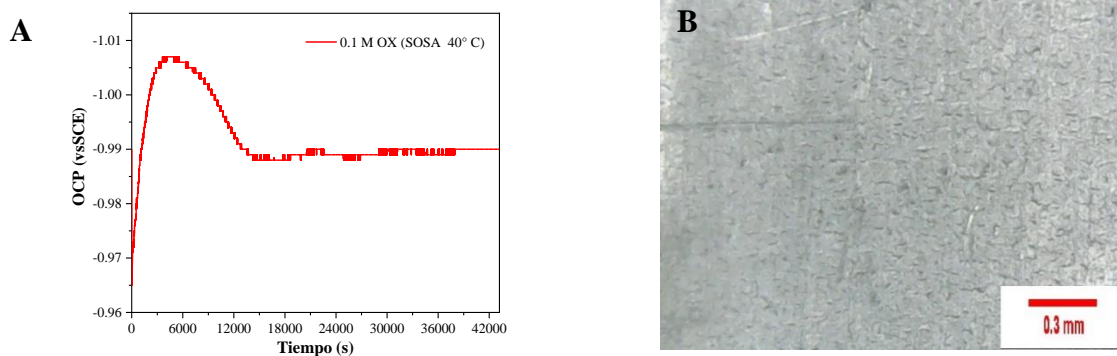


Figura 61. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 0.1 pH 1.67, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

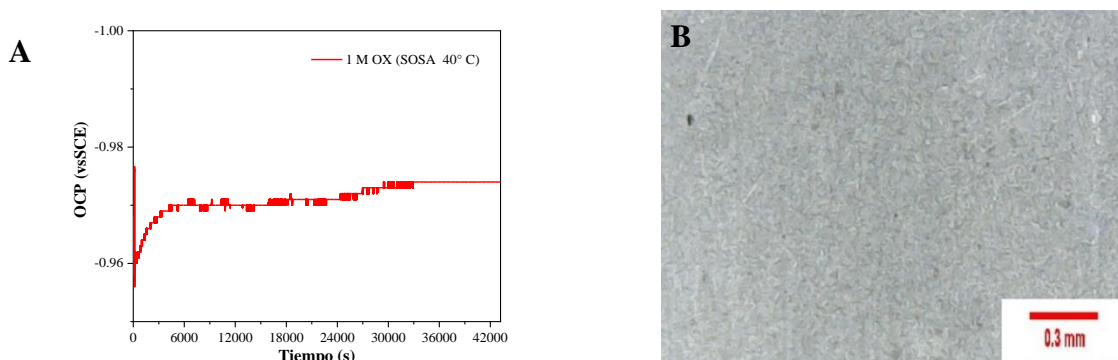


Figura 62. Corrosión libre de lámina recubierta de oxalato 1M pH 1.41, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. **A)** Curva de potencial en circuito abierto (OCP), **B)** Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

Por último, se evaluó la corrosión libre del recubrimiento bicompuesto de la lámina A con concentraciones de oxalato 0.1M con pH de 1.67 adicionando $NaOH$ y la de fosfato 0.1M con pH 2.83 ambos a $40^{\circ}C$. El experimento de corrosión libre muestra que se obtiene un pico

de potencial de -1.02V en 0.7 h (2500 s) y se estabiliza alrededor de 8.3 h (30000 s) (Figura 63A), de igual forma se observa la ausencia de zonas con corrosión (Figura 63B).

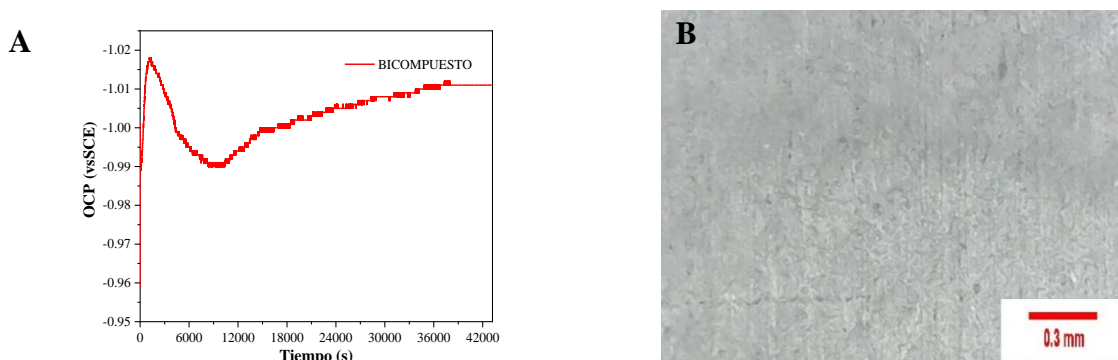


Figura 63. Corrosión libre de lámina de recubrimiento bicompuesto de la lámina A, inmersión en solución salina 3% NaCl durante 12 horas. A) Curva de potencial en circuito abierto (OCP), B) Fotografía de la probeta después del proceso de corrosión.

6.3.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN DINÁMICA EN LAMINAS DE ZINC Y ALAMBRES GALVANIZADOS CON Y SIN RECUBRIMIENTO

Se sometieron cada una de las muestras de láminas de zinc y alambres galvanizados con y sin recubrimiento a polarizaciones dinámicas múltiples (6 ciclos de polarización) en una solución acuosa de NaCl al 3% empleando ciclos largos y cortos de polarización. Los ciclos largos de 0.7 V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C revelan información sobre el límite anódico o catódico en el cual el recubrimiento podría fallar y dejar al descubierto al Zn y los ciclos cortos de 0.3 V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C son útiles para determinar el potencial y la densidad de corriente de corrosión.

Con el fin de tener una base de comparación se evaluó en primera instancia el alambre galvanizado y la lámina desnuda a 3 ciclos largos de polarización y se identificó tanto en el alambre y la lámina que desde el primer ciclo en la rama anódica aparece un comportamiento sigmoidal i.e., una especie de “S” en la curva (Figura 64A y 64B), este comportamiento es característico cuando el zinc empieza a corroerse, para los ciclos 2 y 3 se observa el mismo comportamiento, esto indica que el zinc en ambos materiales falla en la rama anódica, por lo que mediante los recubrimientos de oxalato, fosfato y bicompuestos se busca evitar ese comportamiento de “S” para de esta manera mitigar el proceso de corrosión.

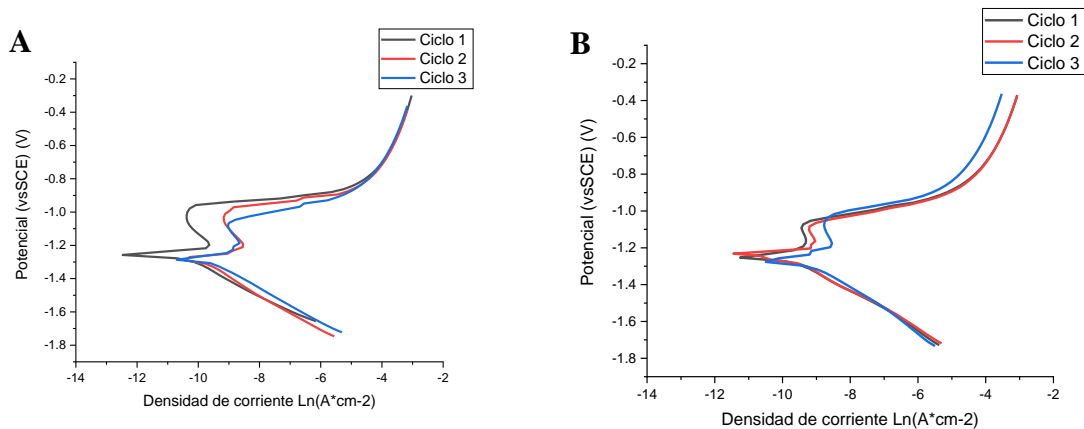


Figura 64. Curvas de polarización dinámica de 0.7 V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos. **A)** Lámina desnuda, **B)** Alambre desnudo.

Adicionalmente se sometió a 3 ciclos de polarización cortos tanto al alambre galvanizado como a la lámina desnuda, el ciclo 1 da información sobre el potencial (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del material cuando éste no ha sufrido ninguna alteración. El potencial de corrosión de la lámina y del alambre galvanizado se determinó a partir de las curvas de polarización dinámica (Figura 65A y 65B) arrojando valores de -0.984 y -1.024 V vs SCE, respectivamente. Esta diferencia en los potenciales indica que se requiere una diferente cantidad de energía para ser corroídos. Las diferencias en potenciales de corrosión pueden deberse al contenido de intermetálicos Fe-Zn presentes en el alambre galvanizado, en cuanto a la (i_{corr}) de la lámina y del alambre se obtuvieron valores de $0.000014 \text{ Acm}^{-2}$ y $0.0000059 \text{ Acm}^{-2}$ respectivamente. Es importante señalar que, cuanto más grande es el valor de i_{corr} , mayor es la velocidad de corrosión. La lámina desnuda es el que tiene la mayor i_{corr} , por lo que se espera que esté presente una mayor velocidad de corrosión. En cuanto los ciclos 2 y 3 se observa que las curvas tienen el mismo comportamiento, sin embargo, estas se desplazan hacia la izquierda modificando la i_{corr} obteniendo como consecuencia valores más elevados, lo cual se puede deber a que el proceso de corrosión del primer ciclo genera porosidades en la superficie, lo cual activa el fenómeno de corrosión de los ciclos subsecuentes.

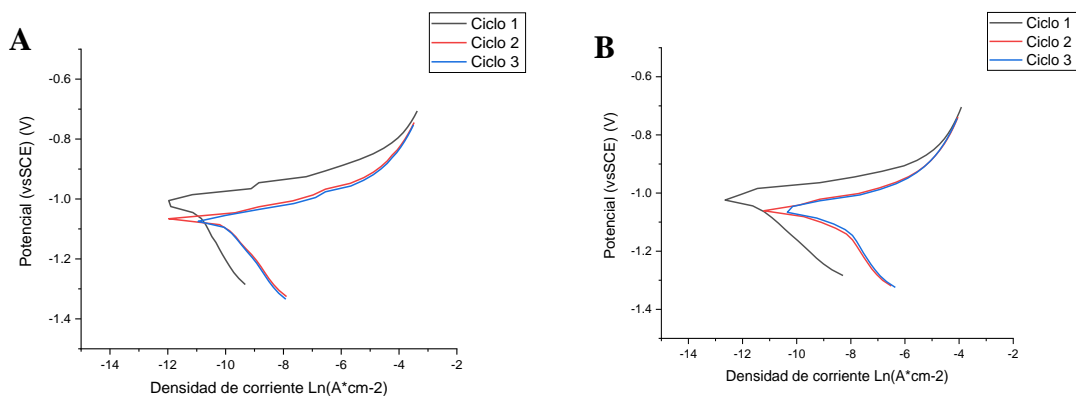


Figura 65. Curvas de polarización dinámica de 0.3 V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos. **A)** Lámina desnuda, **B)** Alambre desnudo.

Posteriormente se continuó con las pruebas de polarización largas sobre las láminas recubiertas con oxalato con diferentes condiciones de formación anteriormente probadas en la corrosión libre, e.g. en el caso de la muestra recubierta a pH 1.27 natural 0.1M y 25°C se observa que en el primer ciclo en en la rama anódica no aparece una especie de “S” característico cuando el zinc empieza a corroerse; sin embargo, para los posteriores ciclos 2 y 3 si se aprecia el comportamiento sigmoideal (Figura 66A). De manera análoga en el caso del recubrimiento obtenido a pH ajustado adicionando *NaOH* (Figura 66B) y pH ajustado adicionando *KOH* (Figura 66C), se observa que durante el primer ciclo en en la rama anódica no aparece la curva característica del zinc cuando empieza a corroerse. Con pH natural a 40°C (Figura 66D) se observa que en esta condición no aparece la corrosión del zinc hasta después del segundo ciclo y por último para las láminas recubiertas en un pH ajustado adicionando *NaOH* a 40°C para la de más baja concentración de oxalato (Figura 66E) aparece la corrosión del zinc después del segundo ciclo y para el de más alta concentración (Figura 66F) en ninguno de los 3 ciclos se logra ver la corrosión del zinc. A partir de lo anterior se encontró que en efecto todos los recubrimientos anteriormente mencionados protegen de al menos un ciclo de polarización larga, esto indica que se logra inhibir la corrosión protegiendo a la lámina de ésta, sin embargo, cuando se aumentó la temperatura de formación y se modificó el pH con *NaOH*, los recubrimientos soportaron más ciclos indicando una menor disolución del oxalato de zinc presente en la superficie de la lámina.

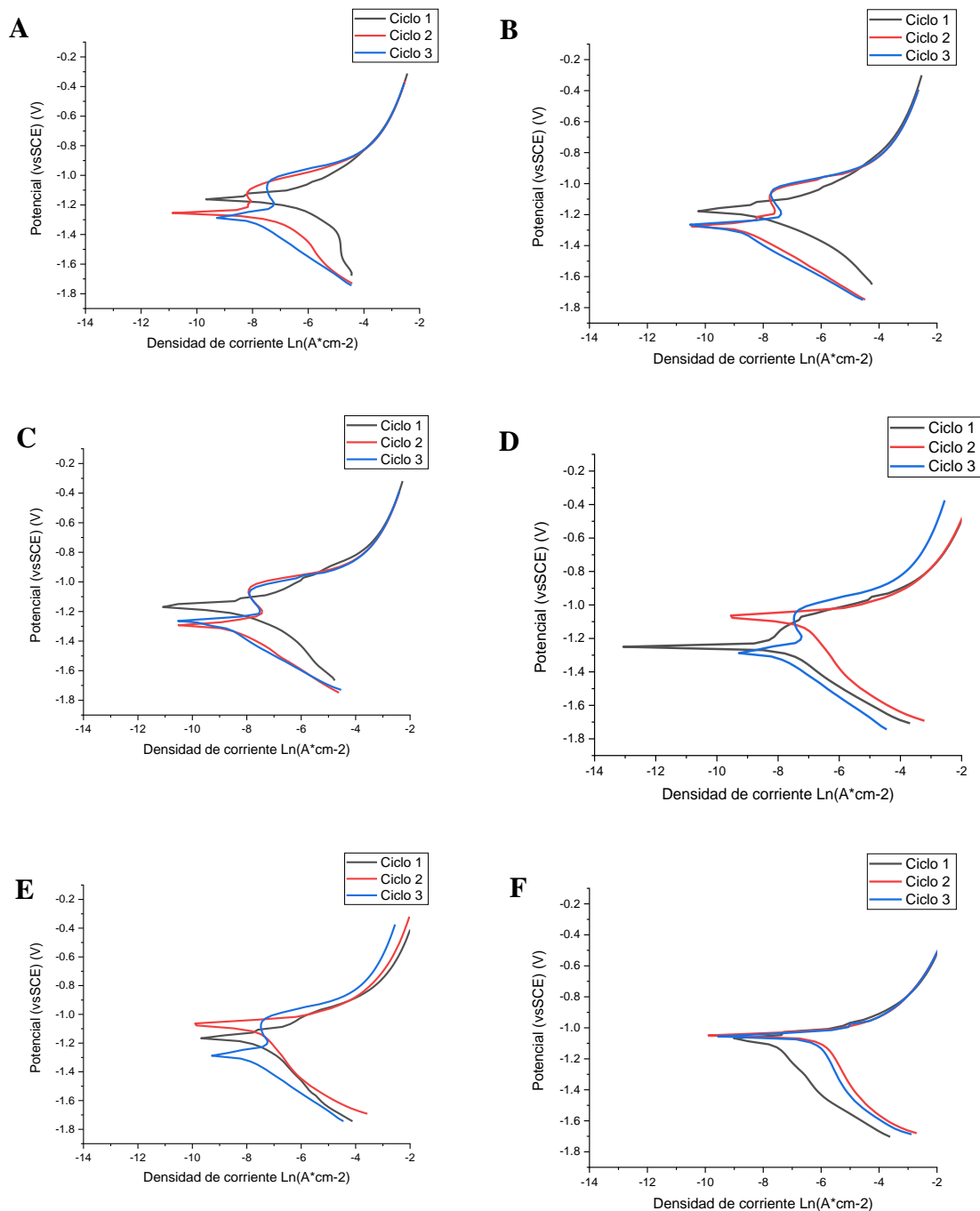


Figura 66. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en láminas con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. **A)** 0.1 M pH 1.27 25°C, **B)** 1 M pH 1.37 25°C, **C)** 1 M pH 1.37 25°C, **D)** 0.05 M pH 1.62 40°C, **E)** 0.1 M pH 1.67 40°C y **F)** 1 M pH 1.41 40°C.

Además, se calculó el potencial (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en algunas de las láminas (Figura 67A) y (Figura 67B y 67C), estos valores se enlistan en la Tabla 8, encontrando diferencias en el E_{corr} y evidenciando que se necesita diferente energía para ser corroídos. La i_{corr} presenta muy poca diferencia por lo que es de esperarse que la velocidad de corrosión sea similar en estos recubrimientos. De igual forma al comparar las i_{corr} de la Tabla 8 que corresponde a la velocidad de corrosión de los materiales recubiertos, contra la i_{corr} de $0.000014 \text{ Acm}^{-2}$ de la lámina desnuda (Figura 65A), se puede observar que en todos los casos de las láminas recubiertas la i_{corr} es menor que en el caso de lámina desnuda, lo que revela que en efecto la velocidad de corrosión de la lámina de zinc se disminuye considerablemente, en presencia del oxalato de zinc.

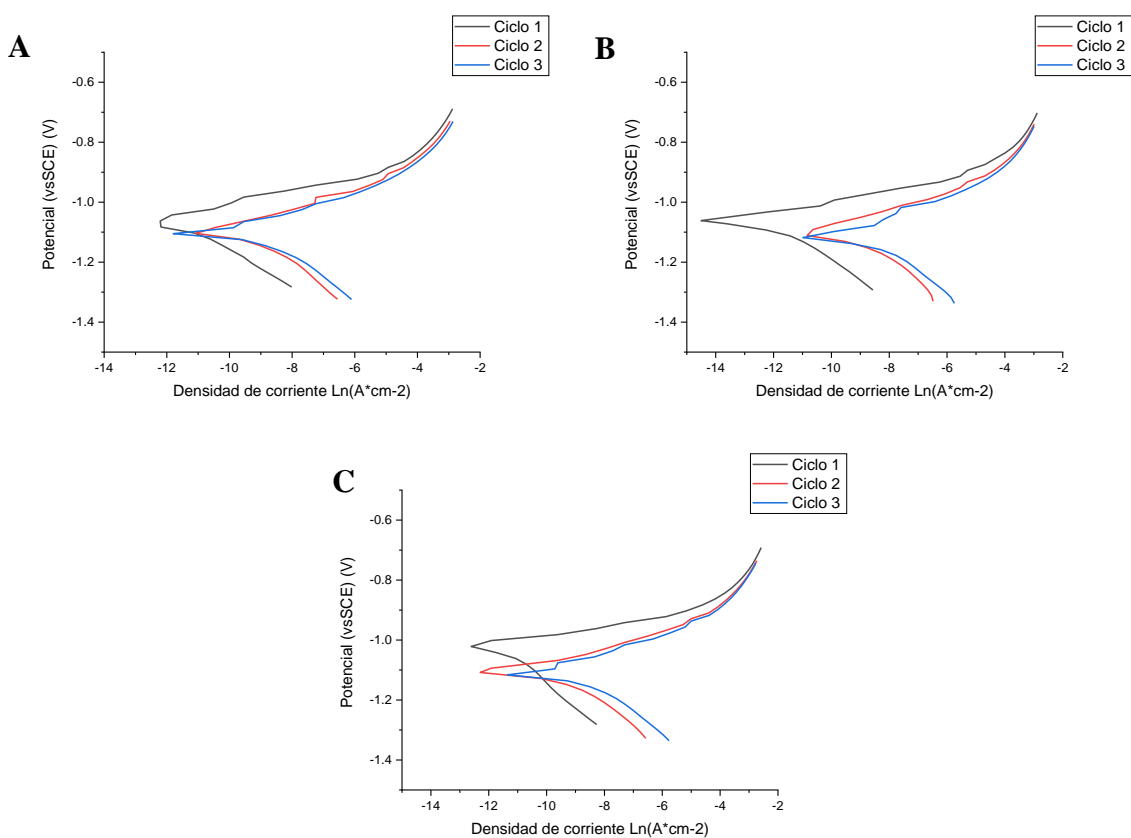


Figura 67. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en láminas con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. **A)** 0.05 M pH 1.62 40°C, **B)** 0.1 M pH 1.67 40°C y **C)** 1 M pH 1.37 40°C.

Tabla 8. Potenciales de corrosión (E_{corr}) y densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) de recubrimientos de oxalato sobre láminas de zinc

Condiciones de formación	E_{corr} (V vs SCE)	i_{corr} (Acm^{-2})
0.05 M pH 1.62 40°C	-1.04	0.00000721
0.1 M pH 1.67 40°C	-1.07	0.00000627
1 M pH 1.37 40°C.	-1.02	0.00000789

Se decidió realizar las pruebas de polarización largas sobre los alambres galvanizados recubiertos con oxalato con diferentes condiciones de formación. En el caso del recubrimiento obtenido a pH a 25°C se observa que el primer ciclo en la rama anódica no aparece una especie de “S” característico cuando el zinc empieza a corroerse, sin embargo, para los posteriores ciclos 2 y 3 si lo hace (Figura 68A). Con los recubrimientos obtenidos a pH ajustado adicionando *NaOH* (Figura 68B) y pH ajustado adicionando *KOH* (Figura 68C), al igual que en el anterior, en ambas condiciones se observa que el primer ciclo en la rama anódica no aparece la curva característica del zinc cuando empieza a corroerse. Con pH natural a 40°C (Figura 68D) se observa que en esta condición no aparece la corrosión del zinc hasta después del segundo ciclo y por último para las láminas pH ajustado adicionando *NaOH* a 40°C (Figura 68E) aparece la corrosión del zinc después del segundo ciclo. A partir de lo anterior se encontró que en efecto todos los recubrimientos anteriormente mencionados protegen de al menos un ciclo de polarización larga, esto indica que se logra inhibir la corrosión protegiendo a la lámina de esta, sin embargo, cuando se aumentó la temperatura de formación y se modificó el pH con *NaOH* los recubrimientos soportaron más ciclos indicando una menor disolución del oxalato de zinc presente en la superficie de la lámina.

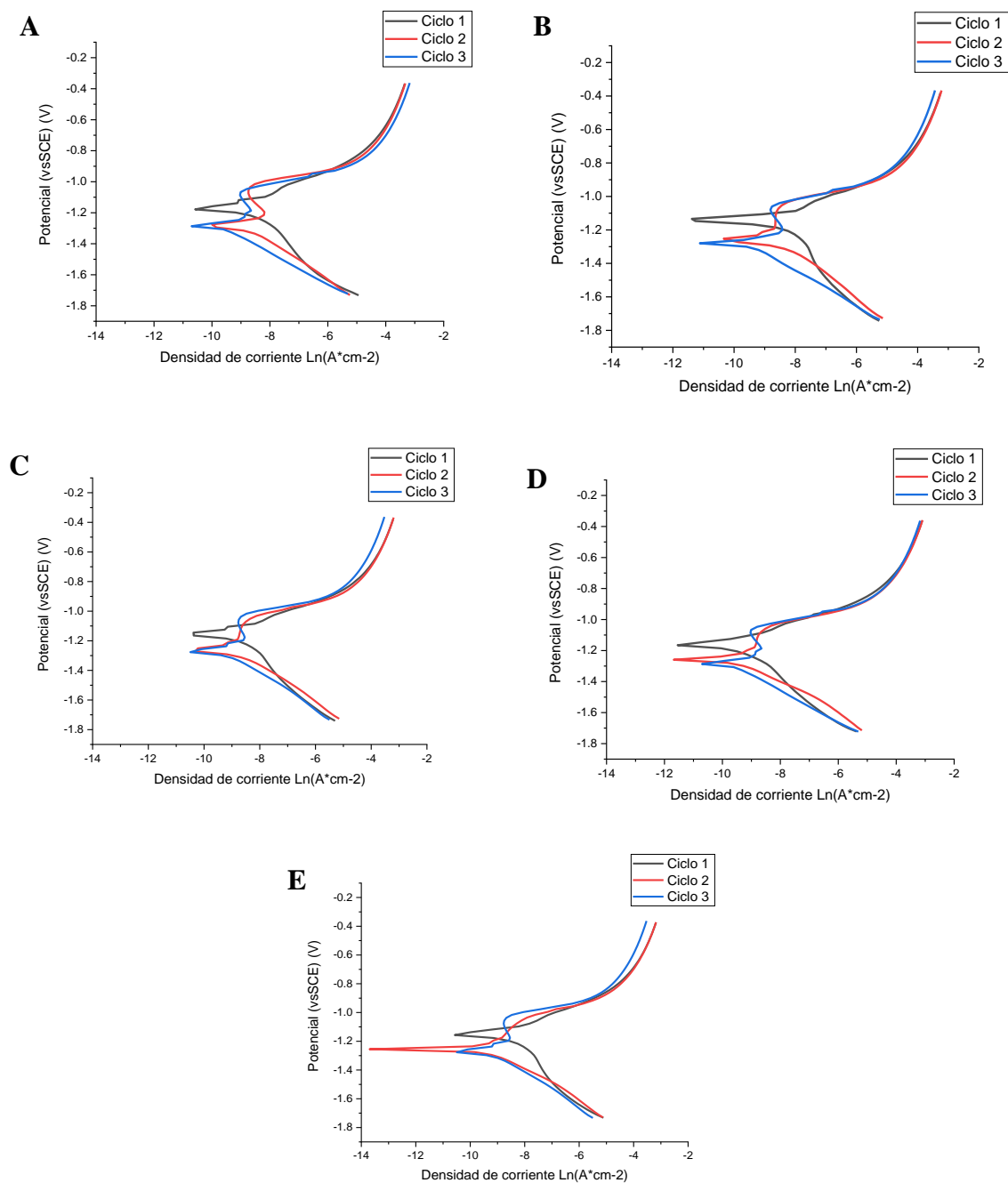


Figura 68. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en alambres galvanizados con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. **A)** 0.1 M pH 1.27 25°C, **B)** 1 M pH 1.37 25°C, **C)** 1 M pH 1.37 25°C, **D)** 0.05 M pH 1.62 40°C, **E)** 0.1 M pH 1.67 40°C.

También, se calculó el potencial (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en los alambres galvanizados recubiertos con oxalato (Figura 69A-69E) estos valores se enlistan en la Tabla 9, encontrando diferencias en el E_{corr} , los cuales muestran que se necesita una cantidad de energía diferente para ser corroídos. La i_{corr} presenta muy poca diferencia por lo que es de esperarse que la velocidad de corrosión sea muy similar en estos recubrimientos, a excepción de las láminas recubiertas de oxalato con pH ajustado adicionando *KOH* a 25°C, en donde se obtuvo un valor mucho mayor de corriente provocando que la velocidad de corrosión sea mayor, este resultado confirma el fenómeno observado en las prueba de corrosión libre (Figura 59B), ya que en tiempos de inmersión grandes el recubrimiento de oxalato se disolvió y dejó al descubierto algunas zonas de la lámina de zinc.

Tabla 9. Potenciales de corrosión (E_{corr}) y densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) de recubrimientos de oxalato sobre alambres galvanizados.

Condiciones de formación	E_{corr} (V vs SCE)	i_{corr} (Acm^{-2})
0.1 M pH 1.27 25°C	-0.98	0.00000037
1 M pH 1.37 25°C (SOSA)	-0.95	0.00000115
1 M pH 1.37 25°C (POTASA)	-0.97	0.00014076
0.05 M pH 1.62 40°C	-1.035	0.00000191
0.1 M pH 1.67 40°C (SOSA)	-0.99	0.00000107

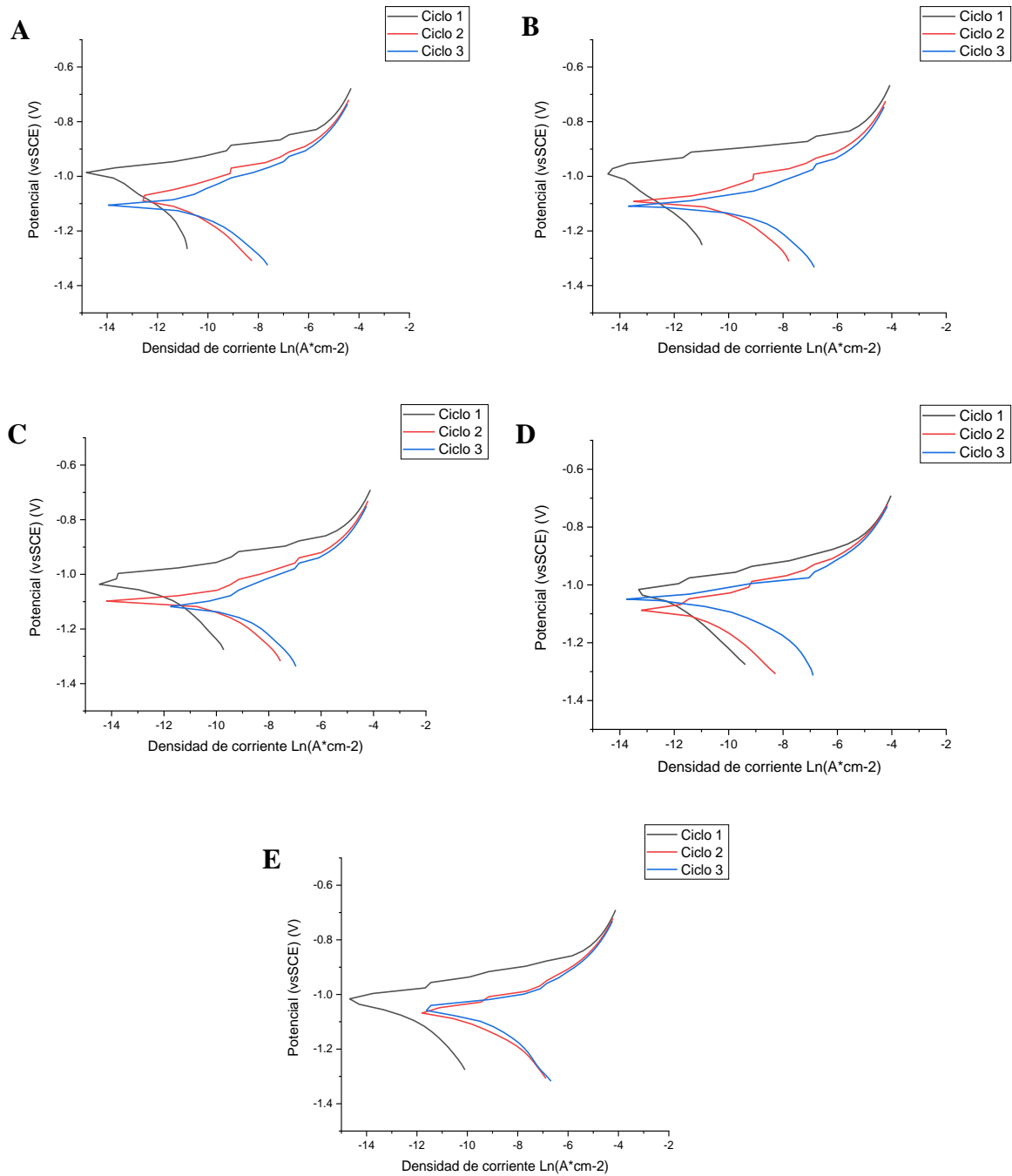


Figura 69. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en alambres galvanizados con distintas condiciones de formación de recubrimientos de oxalato. **A)** 0.1 M pH 1.27 25°C, **B)** 1 M pH 1.37 25°C, **C)** 1 M pH 1.37 25°C, **D)** 0.05 M pH 1.62 40°C, **E)** 0.1 M pH 1.67 40°C.

En cuanto a los recubrimientos de fosfato se encontró que tanto para las láminas de zinc y alambres galvanizados (Figura 70A y 70B) no se obtuvo ninguna protección contra la corrosión ya que se comporta de la misma manera que la lámina desnuda, donde aparece el comportamiento característico cuando el zinc empieza a corroerse en la rama anódica. Este resultado indica que el escenario b planteado en el capítulo anterior, es el que domina la formación de los recubrimientos, i.e., la formación de cristales de fosfato de zinc es tan lenta que se requeriría un tiempo mayor a 300 s para formar una capa compacta de cristales cuando se utiliza solamente ácido fosfórico.

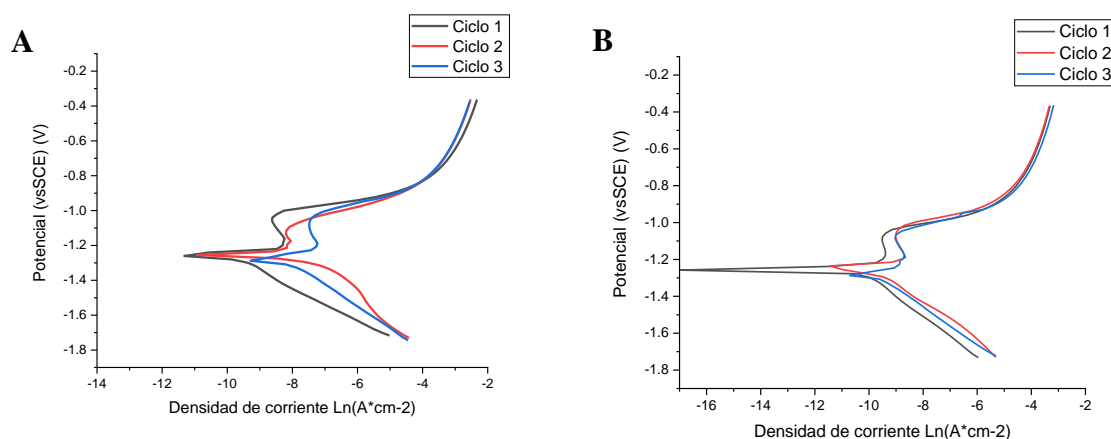


Figura 70. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento de fosfato 0.1M 40°C pH 2.85. **A)** Lamina, **B)** Alambre.

Para las pruebas de polarización cortas se obtuvo un resultado similar a la lámina y alambre desnudos, el potencial de corrosión de la lámina y alambre galvanizado se determinó a partir de las curvas de polarización dinámica (Figura 71A y 71B) arrojando valores de -0.99 V y -1.03 V respectivamente Esta diferencia en los potenciales indica que se necesita diferente energía para ser corroídos, en cuanto a la (i_{corr}) de la lámina y del alambre se obtuvieron valores de $0.000014 \text{ Acm}^{-2}$ y $0.0000059 \text{ Acm}^{-2}$, respectivamente.

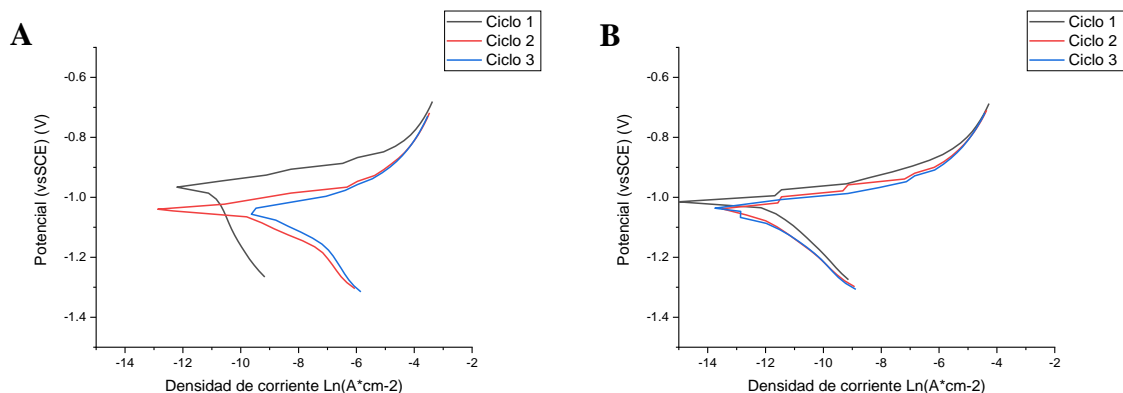


Figura 71. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento de fosfato 0.1M 40°C pH 2.85. **A)** Lámina, **B)** Alambre.

En cuanto a los recubrimientos bicompuestos de la lámina A (Figura 72) en ninguno de los 3 ciclos en la rama anódica se logra ver la corrosión del zinc por lo que es evidente que el recubrimiento de oxalato y fosfato no se disolvió, probablemente al introducir primero la lámina al baño de oxalato y posteriormente al baño de fosfato, éste último relleno espacios vacíos y/o cubrió parcialmente al oxalato de zinc formado en el primer baño haciéndolo más resistente a la corrosión.

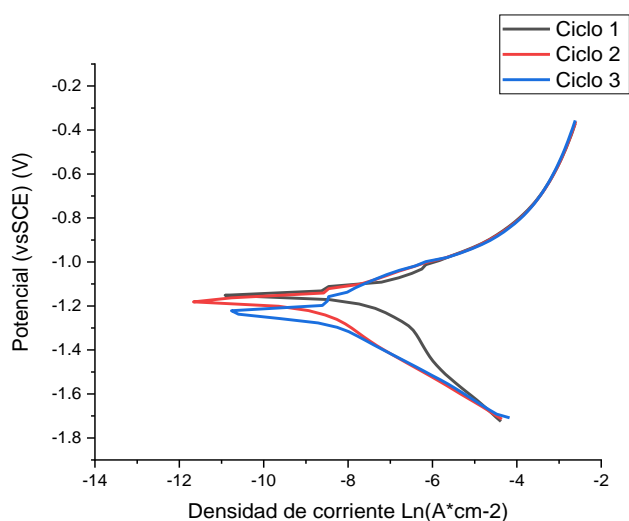


Figura 72. Curvas de polarización dinámica de 0.7V hasta -0.7 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento bicompuesto de la lámina A.

Por último, en las pruebas de polarización cortas se obtiene un potencial (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de -1.04 V y 0.0000069 Acm^{-2} , respectivamente (Figura 73). Al comparar este valor de i_{corr} con el obtenido en la lámina desnuda (0.000014A, aproximadamente), es evidente que la i_{corr} se redujo considerablemente cuando la lámina tiene el recubrimiento bicompuesto, lo que se traduce en que la velocidad de corrosión del material con recubrimiento bicompuesto presenta una cinética más lenta de corrosión que la lámina desnuda.

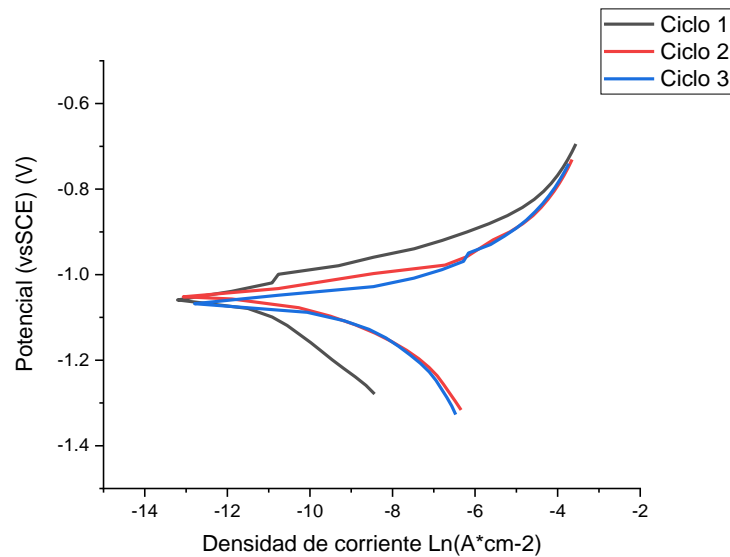


Figura 73. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s y 25°C en múltiples ciclos en recubrimiento bicompuesto de la lámina A.

Por último en las pruebas de polarización cortas (Figura 74), se obtiene el potencial (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en recubrimientos de oxalato obtenidos con pH natural 1.27, 0.1 M y 25°C a distintos tiempos de inmersión, posteriormente se graficó (E_{corr}) y (i_{corr}) respecto al tiempo en un gráfico de doble eje (Figura 75), a partir de estos resultados se puede identificar que existen variaciones de potencial y corriente, destacándose que cuando disminuye el potencial la corriente aumenta, provocando que el material pudiera corroerse más rápido, estas variaciones de corriente y potencial que cambian con el tiempo podrían estar relacionadas con un proceso de reorganización cristalina similar al que ocurre con los recubrimientos realizados con el fosfatizado (Delgado, 2016).

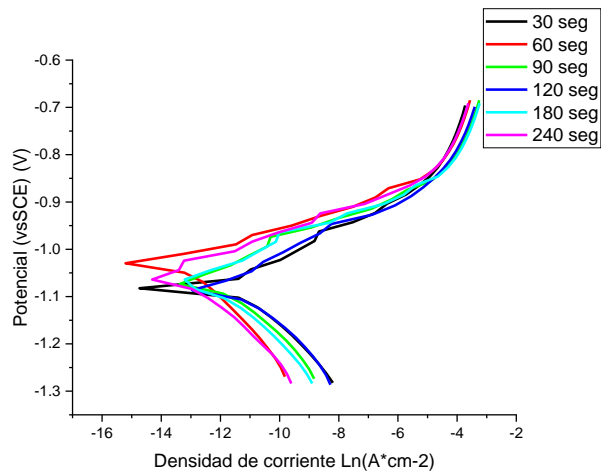


Figura 74. Curvas de polarización dinámica de 0.3V hasta -0.3 V vs OCP a 20 mV/s en recubrimientos de oxalato de a 0.1 M a distintos tiempos de inmersión.

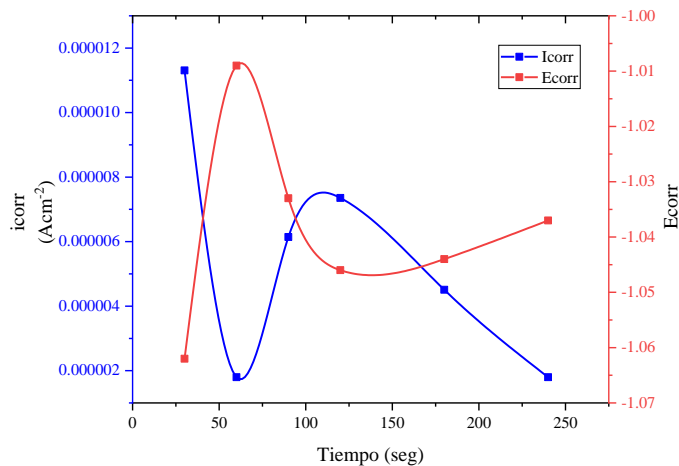


Figura 75. Potencial y densidad de corriente de corrosión en recubrimientos de oxalato de a 0.1 M a distintos tiempos de inmersión.

6.4 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

Finalmente, en esta sección se presenta la caracterización superficial de varios materiales con y sin recubrimiento. En primera instancia sobre la lámina desnuda de zinc se tomó una micrografía y se realizó la caracterización química mediante EDS obteniendo principalmente Zn con una fracción de 0.9915 y algunas trazas de Al y Si con 0.0049, 0.0036 respectivamente (Figura 76), estos resultados servirán como una base de comparación con las láminas donde se formaron recubrimientos de oxalato.

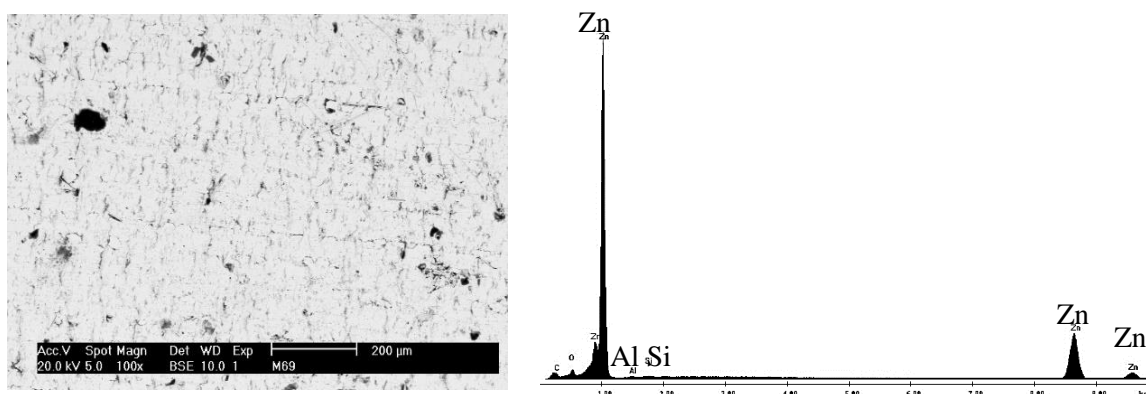


Figura 76. Micrografía y EDS de lámina de zinc desnuda.

Se tomaron algunas imágenes en el SEM, así como mapeo elemental por EDS para identificar la composición de los recubrimientos de oxalato con pH natural 1.27, 0.1 M y 25°C, se encontró que aparece el carbono y el oxígeno en la superficie de las láminas en todos los tiempos de inmersión Figura 77 y Anexos 4.1 - 4.5, por lo que evidentemente este carbono y oxígeno está relacionado con la formación de oxalato de zinc en la superficie de las láminas. Por último, se observan variaciones en la concentración presente de carbono y oxígeno en cada tiempo de inmersión (Tabla 10), esto sugiere que los recubrimientos tienen distinta morfología.

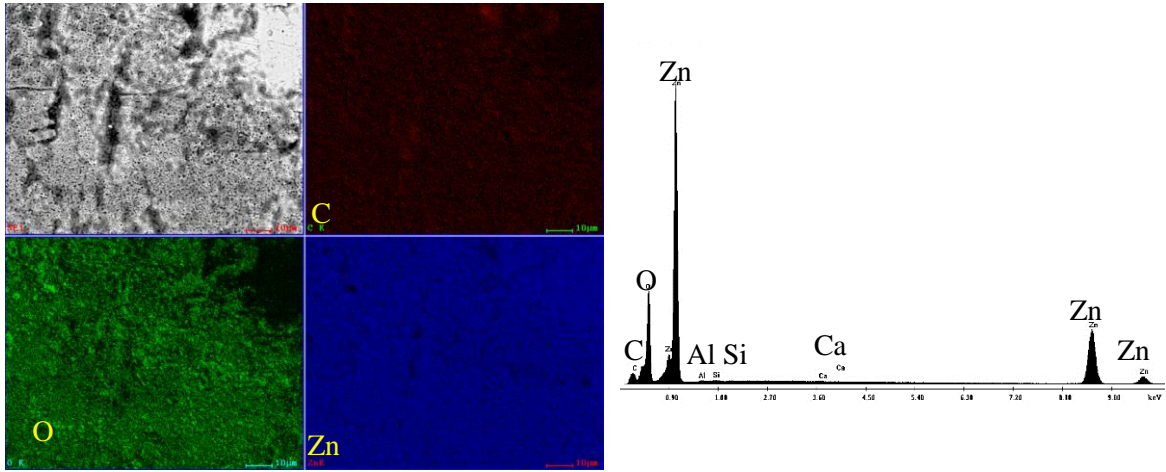


Figura 77. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 30 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.

Tabla 10. Composición química de láminas de zinc recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.

Tiempo de inmersión (seg)	Composición (Wt %)					
	Zn	O	C	Si	Ca	Al
30	Bal	25.65	10.16	0.27	0.12	0.12
60	Bal	13.12	3.93	0.33	-	0.32
90	Bal	25.79	9.77	0.27	0.1	0.26
120	Bal	29.43	11.41	0.25	0.16	0.28
180	Bal	31.13	12.52	0.21	-	0.13
240	Bal	30.76	13.31	0.26	-	0.25

De igual se analizó si existe influencia entre la morfología e (i_{corr}) en recubrimientos de oxalato con pH natural 1.27, 0.1 M y 25°C a distintos tiempos de inmersión (Figura 78). A los 30 s de inmersión se observa la mayor parte de la superficie de la lámina recubierta, sin embargo, se aprecian amplias zonas desnudas, a los 60 s estas zonas desnudas se rellenan parcialmente, a los 90 y 120 s se observa una disolución parcial del oxalato de zinc, ocasionando que aparezcan zonas descubiertas, por último, después de los 180 s, el recubrimiento cubre casi completamente la lámina con oxalato de zinc. Se encontró que a los 30, 90 y 120 s se tienen los valores más altos de i_{corr} (Figura 75) ocasionando que este pudiera corroerse más rápido, esto concuerda con las micrografías ya que en esos tiempos se tienen la mayor cantidad de zonas desnudas. Los cambios de morfología en los recubrimientos de oxalato de zinc podrían estar relacionados con el fenómeno de reorganización cristalina el

cual se debe a la disolución y reprecipitación cíclica de los cristales de oxalato durante la inmersión, si bien en el fosfatizado se da este fenómeno de reorganización cristalina, en los recubrimientos de oxalato, el equilibrio dinámico entre la disolución y formación del revestimiento es más rápido.

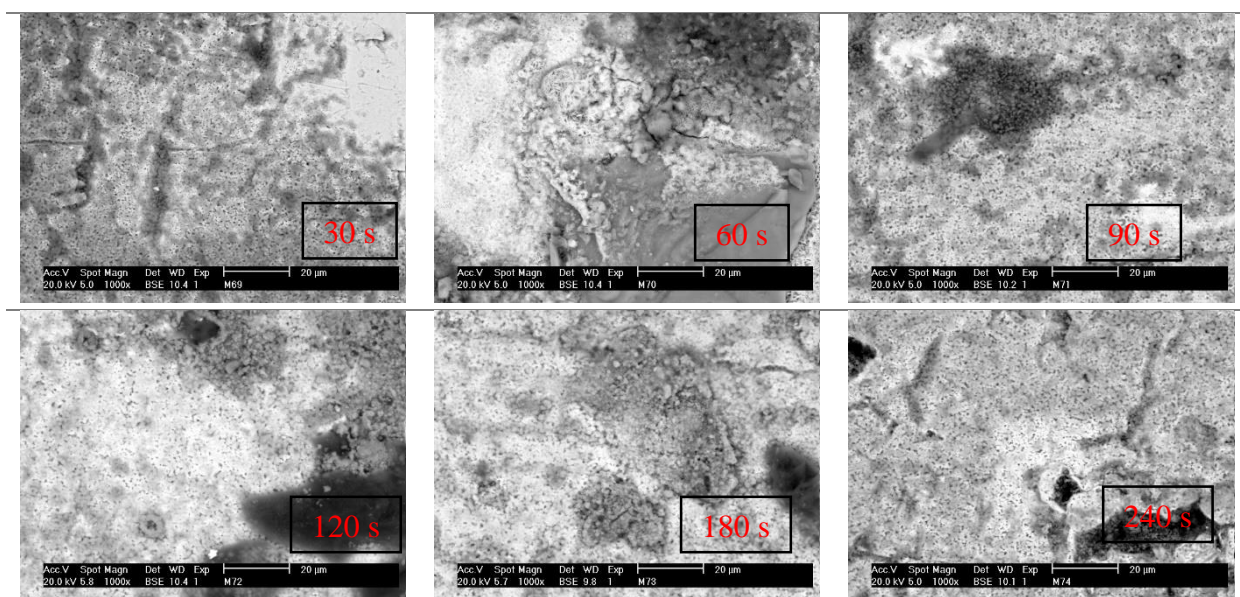


Figura 78. Micrografía 1000X de láminas de zinc recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.

Se tomaron micrografías después de los múltiples ciclos de polarización dinámica (6 ciclos de polarización) (Figura 79), se destaca la presencia de cloro en las imágenes BSE en prácticamente toda la superficie de las láminas así como de carbono y oxígeno mostrados en la Figura 80 y Anexos 4.6 - 4.10. A partir de esto se construyó la Tabla 11 destacando que se observa que existe una disminución en el oxígeno y carbono, respecto a los recubrimientos sin corrosión (Tabla 10), esta disminución está asociada a que el ZnC_2O_4 es parcialmente soluble en pH 7- 8.5 (valores típicos del agua salada) (Figura 15), la presencia del cloro podría estar relacionada con la formación de simonkollita ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$), ya que podrían existir reacciones entre el ZnC_2O_4 y la solución de NaCl.

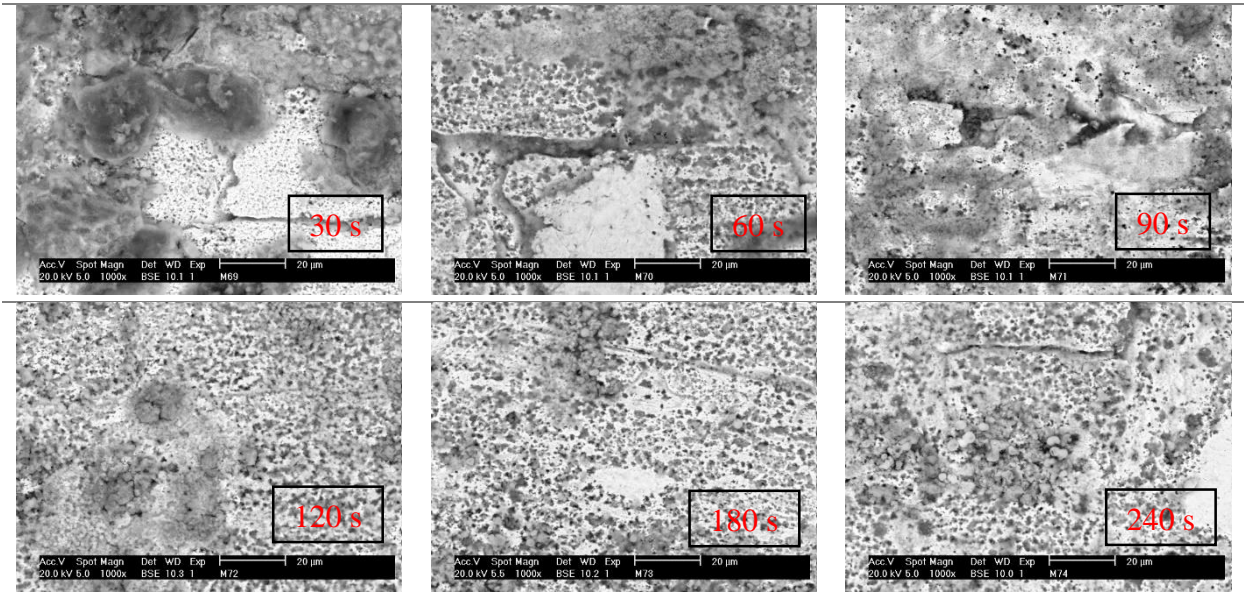


Figura 79. Micrografía 1000X después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.

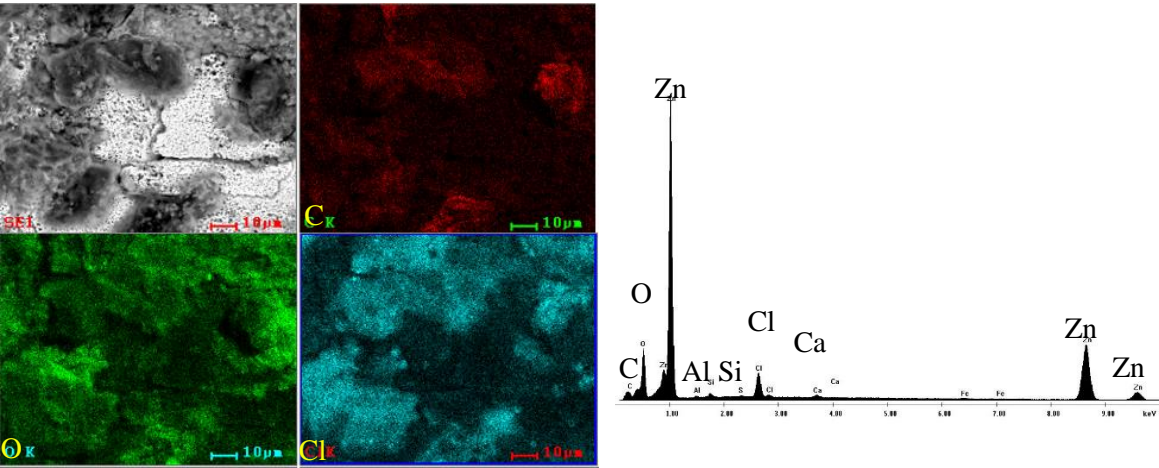


Figura 80. BSE y mapeos después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 30 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.

Tabla 11. Composición química de láminas de zinc después de los múltiples ciclos de polarización dinámica, recubiertas con oxalato a diferentes tiempos de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.

Tiempo de inmersión (seg)	Composición (Wt %)								
	Zn	O	C	Cl	Si	Ca	Al	Fe	S
30	Bal	16.44	9.37	4.54	0.8	0.52	0.42	0.36	0.32
60	Bal	11.68	3.86	2.86	0.17	-	0.32	0.26	0.34
90	Bal	11.02	9.59	1.93	0.39	-	0.47	-	0.14
120	Bal	16.44	4.1	3.11	0.27	-	0.38	-	0.23
180	Bal	13.27	5.52	1.84	0.24	-	0.39	-	-
240	Bal	16.8	4.49	2.53	0.2	-	0.35	-	0.2

Por último se analizó la lámina con recubrimiento 1M de oxalato, con un pH ajustado con sosa de 1.41 a 40°C, ya que con esta condición se obtuvo un mejor comportamiento en las pruebas de corrosión libre y polarización dinámica, en primera instancia se observa un cambio morfológico en el recubrimiento antes de las pruebas de polarización dinámicas, ya que apenas se logran ver zonas desnudas (Figura 81A), evidentemente esto influyó a que aumentara la resistencia a la corrosión tal y como muestra la figura 66F, esto evidencia que la temperatura y pH tienen una fuerte influencia en la morfología del recubrimiento y la resistencia a la corrosión, una vez realizada las pruebas de corrosión (Figura 81B) se puede apreciar una disolución parcial del oxalato de zinc.

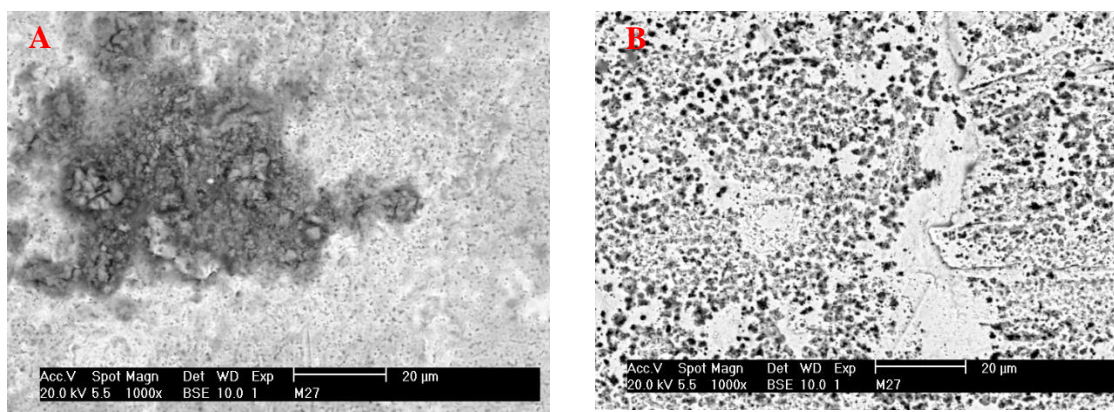


Figura 81. Micrografía 1000X de la lámina con recubrimiento 1M de oxalato, con un pH ajustado con *NaOH* de 1.41 a 40°C. A) Lámina recubierta, B) después de los múltiples ciclos de polarización dinámica.

7. CONCLUSIONES

Con base en los datos obtenidos mediante la modelación termodinámica, se puede inferir la existencia de pares galvánicos en el recubrimiento, donde los intermetálicos estudiados funcionan como micro-cátodos, mientras que el Zn funciona como un micro-ánodo.

Por otra parte, mediante el análisis electroquímico que se realizó se obtuvieron valores de potencial, que descartaron el mecanismo II de corrosión, si bien termodinámicamente es posible no se alcanzaron los valores de potencial requeridos para corroer los intermetálicos Fe-Zn, sin embargo mediante el mecanismo I propuesto si se alcanzan dichos valores de potencial, por lo tanto se puede elucidar que se lleva a cabo la corrosión del zinc y sus intermetálicos Fe-Zn, i.e., tanto el zinc como el hierro contenido en los intermetálicos se corroen totalmente en una sola etapa.

Se encontró mediante simulación termodinámica las condiciones óptimas teóricas para la formación de recubrimientos compuestos de sales de fosfatos y oxalatos en muestras de alambre de acero galvanizado y láminas de zinc, a su vez se fabricaron recubrimientos satisfactorios de oxalato con las condiciones obtenidas en diversas concentraciones de oxalato refutando la hipótesis planteada por Ferreira en 2018 donde plantea que solo es posible formar recubrimientos de oxalato en concentraciones bajas, sin embargo, se encontró que el mecanismo de formación de los recubrimientos es controlado por el pH y la temperatura, no solamente de la concentración del oxalato como se planteaba. También se determinó que la formación de los recubrimientos de fosfato es tan lenta que se requeriría un tiempo mayor a 300 s para formar una capa compacta de cristales cuando se utiliza solamente ácido fosfórico como solución fosfatizante.

Con los recubrimientos de oxalato y bicompuestos cuando se controló el pH y la temperatura a 40° C, se logró disminuir considerablemente la corrosión de los intermetálicos Zn-Fe y Zn tanto de las láminas de zinc como de diversas muestras de alambres galvanizados debido a la disminución de la corriente y potencial de corrosión con estos recubrimientos.

Por último, se encontró evidencia de la existencia del proceso de reorganización cristalina durante la formación de los recubrimientos de oxalato, sin embargo, este fenómeno ocurre a tiempos menores comparado en los baños de fosfatizado.

RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un estudio de los recubrimientos de oxalato y los efectos del agente alcalinizante (*NaOH* y *KOH*) con la presencia de sulfato ya que este tiene gran afinidad por el sodio y potasio, evitando así la formación de precipitados de oxalato de sodio y potasio, por ende, se evitaría que se capten los iones de oxalato, para de esta manera poder operar en el pH de 2.31 donde se maximiza la conversión de oxalato de zinc encontrada en el presente estudio. Además, un estudio a diferentes temperaturas y tiempos de inmersión para comprender de mejor manera que ocurre en el proceso de reorganización cristalina.

Por último, realizar un estudio de viabilidad a nivel industrial sobre los recubrimientos de oxalato sobre piezas galvanizadas debido a que es relativamente fácil y económico, realizar un recubrimiento satisfactorio que puede mitigar el proceso de corrosión acelerada, se necesitan baños de oxalato con tiempos de inmersión cortos (5 min), concentraciones bajas (0.1 M -1 M), temperaturas de 40° C y pH de 1.41.

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado-Macías, G., Salinas-Rodríguez, A., Fuentes-Aceituno, J. & Rodríguez-Varela, F. J., (2013). "Understanding the Nature of the Manganese Hot Dip Phosphatizing Process of steel," *J. Mex. Chem. Soc.*, no. 57, pp. 328-336.
- ASM International. Handbook Committee., (2002). Surface Engineering in ASM Handbook, volumen 5. ASM International. pp. 1068–1075.
- ASM International. Handbook Committee., (2003). Surface Engineering in ASM Handbook, volumen 13A. *ASM International*. pp. 1837–1855.
- ASTM A123., (2017). Standard Specification for Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coatings on Iron and Steel Products, ASTM International.
- Bastin G. F., Van Loo, F. J. J., (1974). Rieck GD. A New Compound in the Iron Zinc System. *Z Metallkde* ; 68-359.
- Bogi, J. J. & Macmillan, R., (1977). Phosphate conversion coating on steel. *Journal of materials science*, 2237.
- Chao-Min, W., Han-Chih, L. & Wen-Ta, T., (2006). Effects of temperature and applied potencial on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. *Surface and coating technology* 201, 2994-3001.
- D'Antonio, M. C., Wladimirsky, A., Palacios, D., Coggiolaa, L., González-Baró, A. C., Baran, E. J. & Mercader, R. C., (2009). Spectroscopic investigations of iron (II) and iron (III) oxalates, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 20(3), pp 445-450.
- De La O, D. H., (2021). Estudio mecanístico de la corrosión acelerada de muestras de acero galvanizadas por inmersión en caliente. Tesis de maestría, inédita. CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN., pp. 86.
- Delgado. A., (2016). Estudio Fenomenológico de las Etapas Críticas del Proceso de Fosfatizado con Zn-Mn de Láminas de Acero Formables. Tesis de maestría, inédita. CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN., pp. 74.

- Ferreira J. M, Oliveira M, Trindade G. F, Santos L. C. L. & Tomachuk C. R., (2018). Development and characterisation of zinc oxalate conversion coatings on zinc, *Corrosion Science*, pp. 49.
- Galvan-Reyes, C., Salinas-Rodríguez, A. & Fuentes-Aceituno, J., (2015). "Degradation and crystalline reorganization of hureaulite crystals during the manganese phosphating of a high strength steel.
- Galvan-Reyes, C., Salinas-Rodríguez, A. & Fuentes-Aceituno, J., (2016a). "The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1: the combines effect of NaOH and the amino group (NH₄OH, mono-ethanolamine and NH₄NO₃ on the degradation stage of the phosphating mechanism," *Surface & Coatings Technology*, no. 299, pp. 179-188.
- Galvan-Reyes, C., Salinas-Rodríguez, A. & Fuentes-Aceituno, J., (2016b). "The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 2: the combines effect of NaOH and the amino group (NH₄OH, mono-ethanolamine and NH₄NO₃ on the degradation stage of the phosphating mechanism," *Surface & Coatings Technology*, no. 299, pp. 113-122.
- Gerald, C., (1939). Oxalate as a pretreatment for phosphating., US patent. 2,164,042.
- Ghali, E. L. & Potvin, J. A., (1972). Mechanism of phosphating of Steel. *Corros. Sci.*, 583.
- Gouda, V. K., Rizkalla, E. N., Abd-El-Wahab, S. & Ibrahim, E. M., (1981). Corrosion behaviour in organic acid solutions—I. Tin electrode. *Corrosion Science*, 21(1), 1-15.
- Hefny, M. M., Gad-Allah, A. G. & Salih, S. A., (1988). El-Basiouny, Zinc Passivation in Oxalate Solution, *Corrosion*, 44, pp. 691-695.
- Jiang, C., Gao, Z., Pan, H. & Cheng, X., (2020). The initiation and formation of a double-layer phosphate conversion coating on steel. *Electrochemistry Communications*, 361-364.

- Jintang, L., Chunshan, C., Gang, K., Qiaoyu, X. & Jinhong, C., (2006). "Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot-dip galvanized steels," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5277–5281.
- Kato, C., Koumura, H., Mochizuki, K. & Morito, N., (1995). Dross formation and flow phenomena in molten zinc bath. In: *GALVATECH '95*. Chicago, IL: Iron and Steel Society. pp. 801.
- Marder, A. R., (2000). "The metallurgy of zinc-coated steel," *Progress in Materials Science*, vol. 45, no. 3, pp. 191–271.
- Matsushima, Y. & Matsumura, T., (1972). Oxalate conversion coating method for stainless steel., US patent 3,632,452.
- McLeod, W. & Hoey G., (1974). Forming oxalate conversion coatings on iron or steel., US patent 3,806,375.
- Miano, R., Germani, S. & Vespasianin, C., (2007). Stones and urinary tract infections. *Urol Int*, 79(suppl 1):32–36.
- Natali, S., Volpe, V., Zortea, L., Burattini, C., Cocco, V. D. & Iacoviello, F., (2015). "Mechanical and structural characterization of Zn-Ti colored coatings," *Procedia Engineering*, vol. 109, pp. 105–112.
- Phuong, N.V., Lee, K. & Chang, D., (2013). Zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloys: A review. *Met. Mater. Int.* 19, 273–281.
- Ross, W., (1869). Preserving metals from oxidation, British Patent No. 3119.
- Sankara, N. T., (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coating- a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 130-177.
- Sheldon, C. A. & Smith A. D., (1982). Chemolysis of calculi. *Urol Clin N Am* 9:121-130.
- Verplaetse, H., Verbeeck, R., Minnaert, H. & Osterlinck W., (1986). Screening of chelating agents of chemolysis. *Eur Urol* 12:190-194.

Verplaetse, H., Verbeeck, R., Minnaert, H. & Oosterlinck W., (1985). Solubility of inorganic kidney stone components in the presence of acid-base sensitive complexing agents. *Eur Urol* 11:44-51.

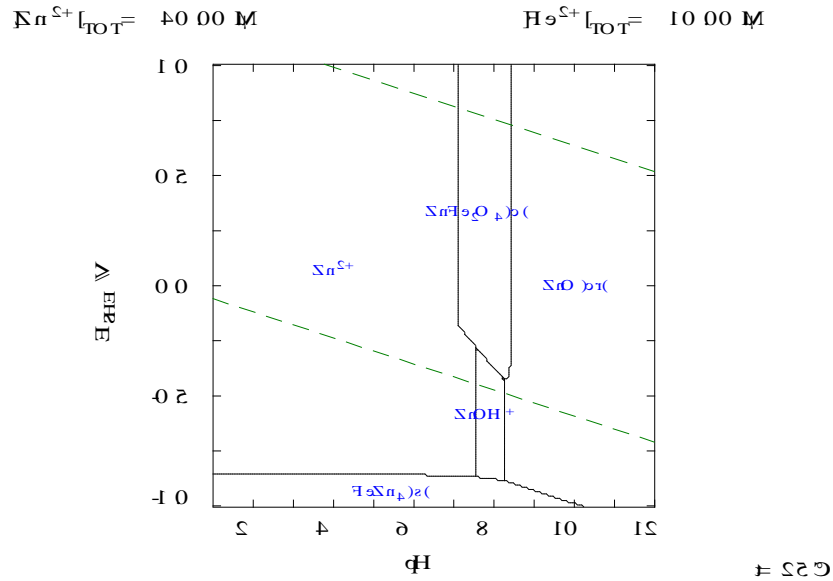
Weng, D., Jokieli, P., Uebels, A. & Boehni, H., (1996). Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 147-156.

ANEXOS

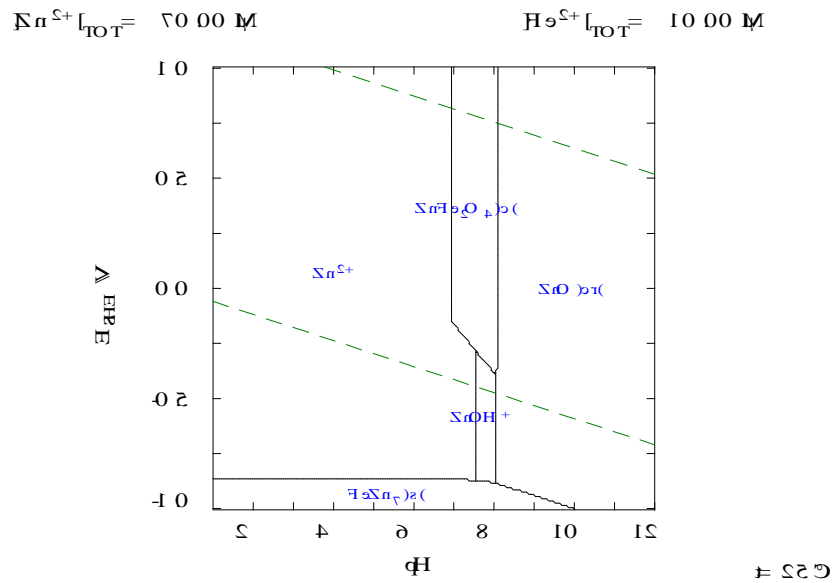
ANEXO 1. CORROSION DE LOS INTERMETALICOS Fe-Zn.

	a	b	c	d	e	f
Fase líquida						
Fe 298-2500 k	-10321.1	290.975	-46.024	172.3	0	0
Zn 298-2000 k	-3629.07	161.624	-31.38	0	0	0
Fase FCC						
Fe (fcc)	-235.73	132.389	-24.6643	-3.76E-03	-5.89E-08	77358.5
Zn(fcc)	-4178.2	98.8181	-20.7359	-6.26E-03	0	-41631
Fase BCC						
Fe						
298-800 K	-9627.47	161.985	-28.1751	3.33E-03	-4.17E-06	144766
800-1000 K	221875	-1925.19	263.454	-1.28E-01	0	-3.10E-07
1000- 1042 K	318138	-4446.39	641.905	-3.48E-01	0	0
1042-1060 K	-1030290	13538.5	-1946.25	8.94E-01	0	0
1060-1180 K	-711174	-4322.46	-56.1932	-1.67E-01	0	-1.46E-08
1180-1666 K	-4523.79	136.634	-23.9911	-9.47E-03	9.22E-07	0
1666-1809 K	-1640.83	134.708	-24.6354	-4.95E-03	0	0
Zn						
298-1811 K	-3572.2	98.0015	-20.7359	-6.26E-03	0	-41631
Fase Zn(hcp)						
Zn(hcp)	-6459.2	100.5115	-20.7359	-6.26E-03	0	-41631
Fase Γ						
Fe(bcc)*	1224.83	124.134	-23.5143	-4.40E-03	-5.89E-08	77358.9
Zn(bcc)	-3572.2	98.0015	-20.7359	-6.26E-03	0	-41631
Fases intermetálicas						
Γ_1 (FeZn₄)	-10287	106.4423	-21.2916	-5.88E-03	-1.18E-08	-17832.9
δ (FeZn₇)	-11887.3	106.3016	-21.0832	-6.02E-03	-7.37E-09	-26757.1
ζ (FeZn₁₃)	-9430.5	103.087	-20.9343	-6.12E-03	-4.21E-09	-33135

Anexo 1.1. Parámetros termodinámicos empleados para estimar la energía libre de Gibbs para distintas especies del sistema Fe-Zn (incluyendo intermetálicos) (Modificado de PETERSEN et al., 1988).

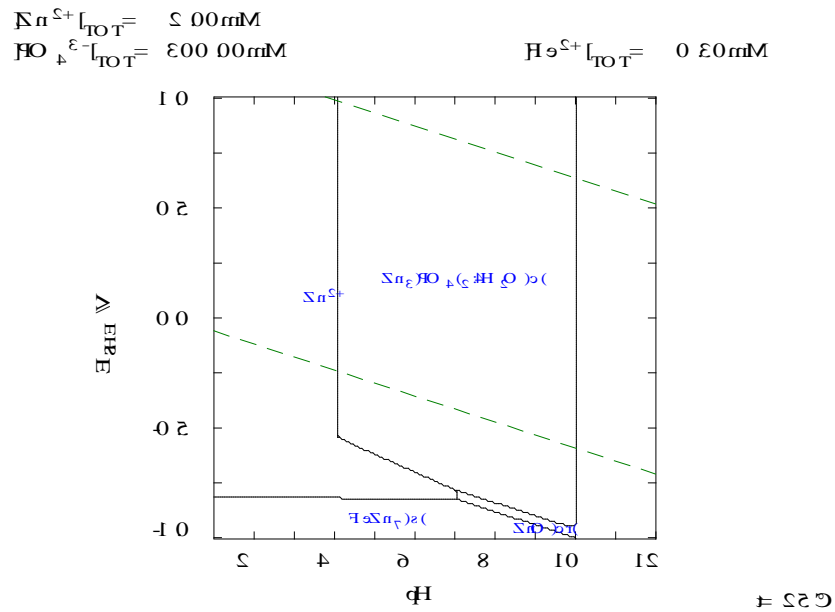


Anexo 1.2. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Gamma Γ del mecanismo I y II de corrosión.

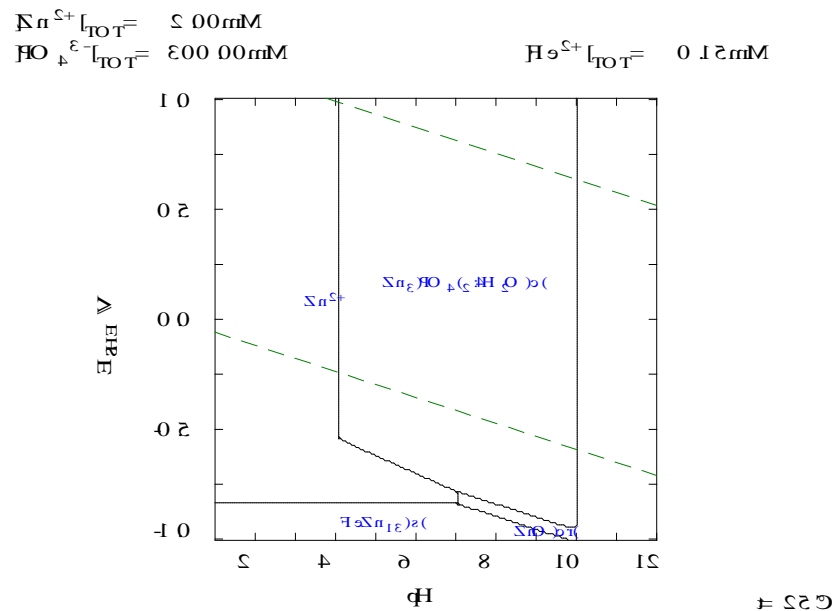


Anexo 1.3. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ del mecanismo I.

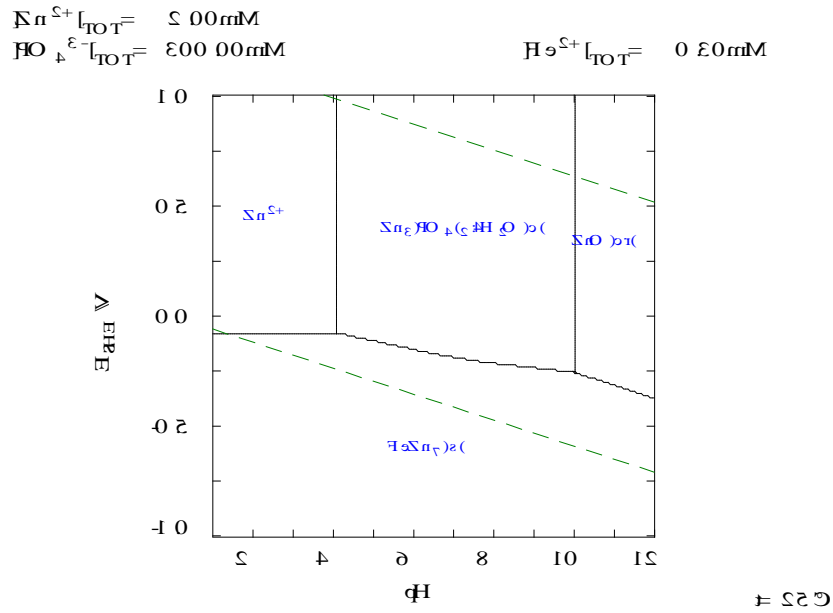
ANEXO 2. INTERACCIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn, Fe-Zn-Al y Zn CON EL ION FOSFATO.



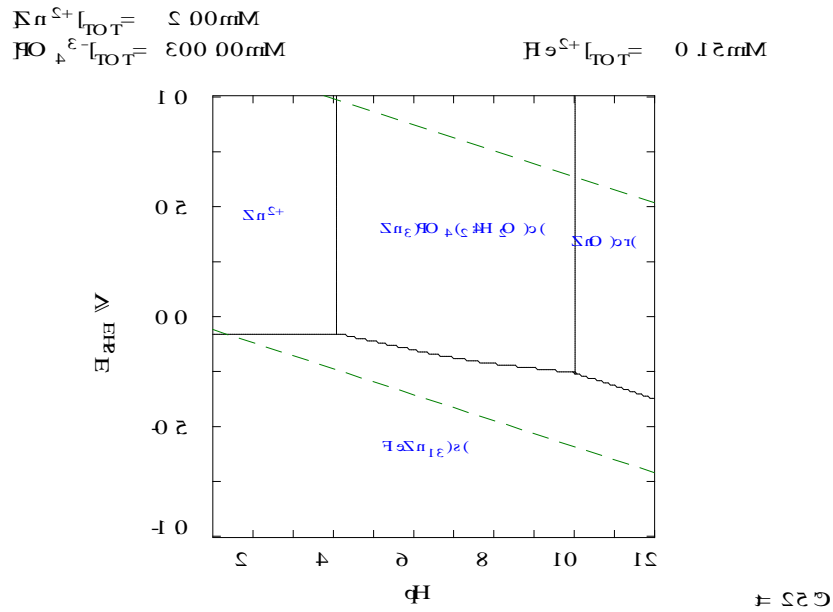
Anexo 2.1. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ e ion fosfato del mecanismo I.



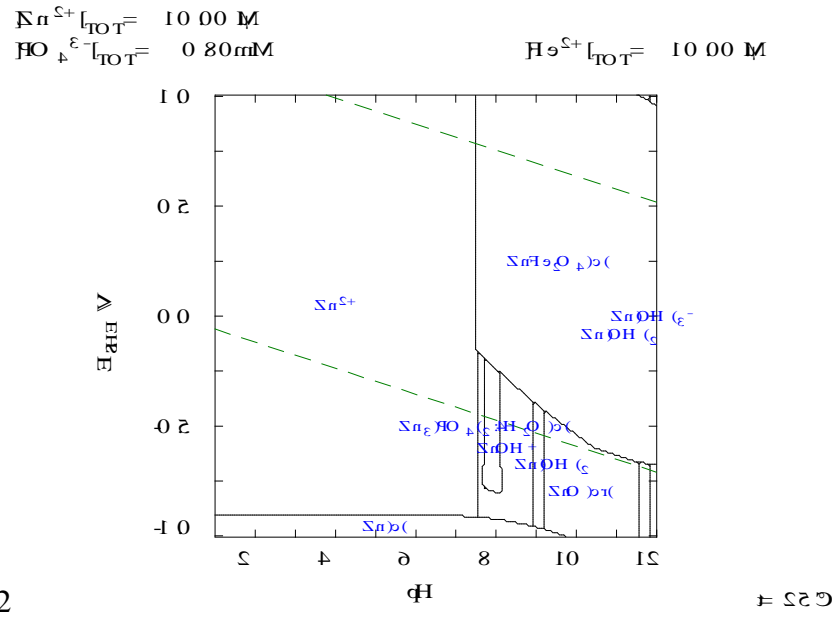
Anexo 2.2. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ e ion fosfato del mecanismo I.



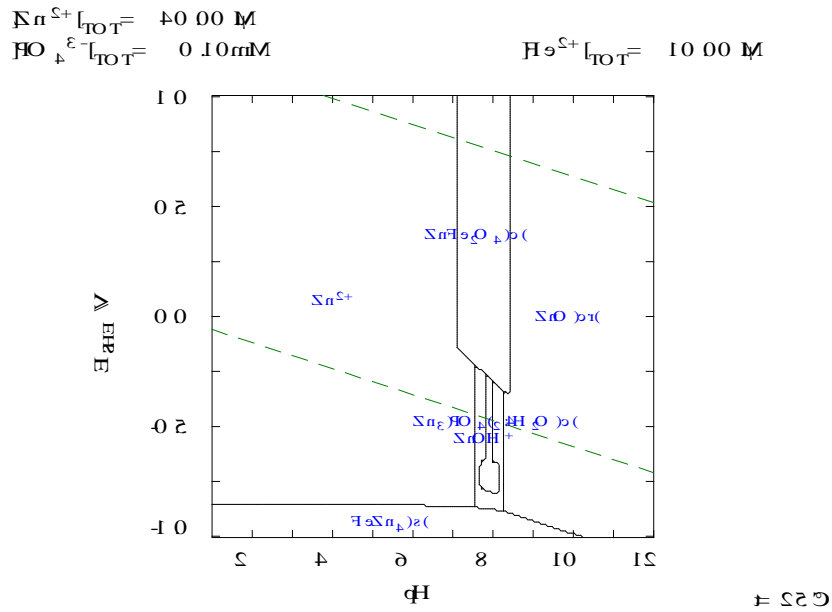
Anexo 2.3. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ e ion fosfato del mecanismo II.



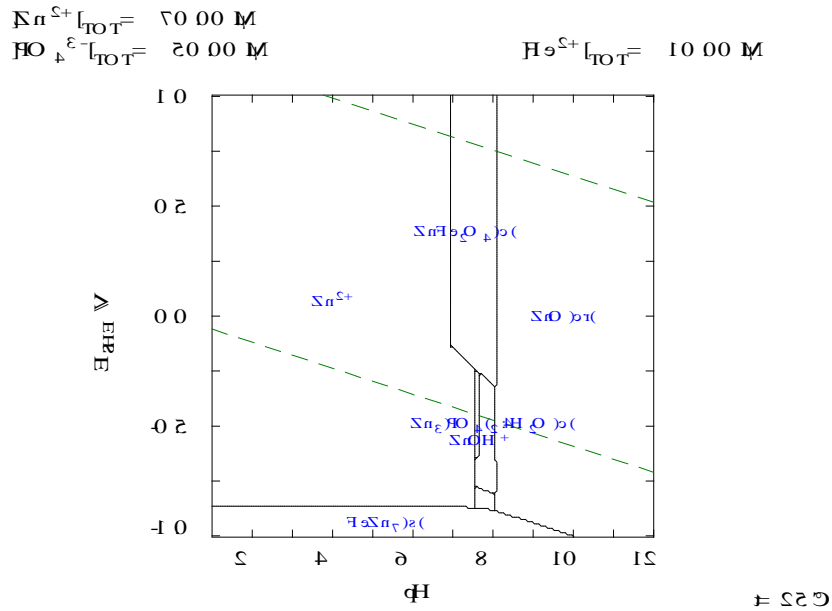
Anexo 2.4. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ e ion fosfato del mecanismo II.



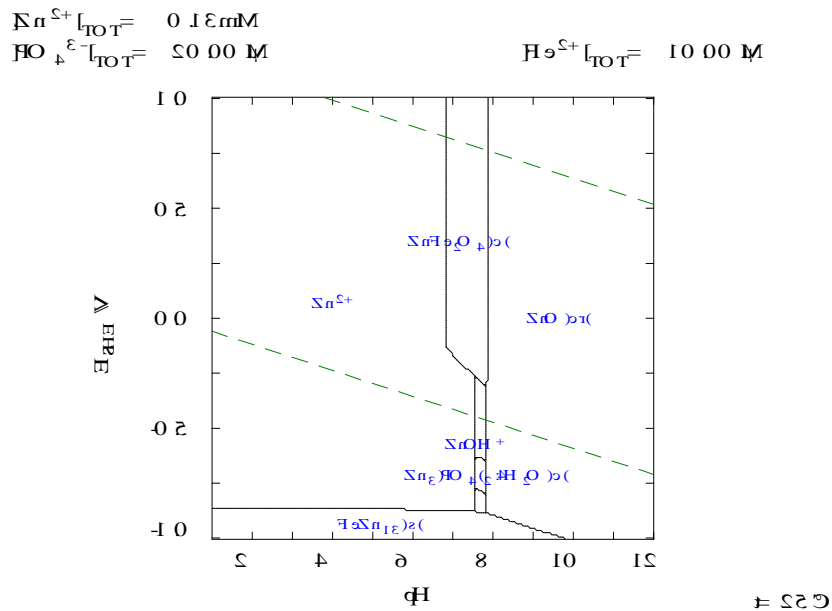
Anexo 2.5. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion fosfato, con la concentración mínima de fosfato requerida para formar hopeita.



Anexo 2.6. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion fosfato considerando el intermetálico Gamma Γ , con la concentración mínima de fosfato requerida para formar hopeita.

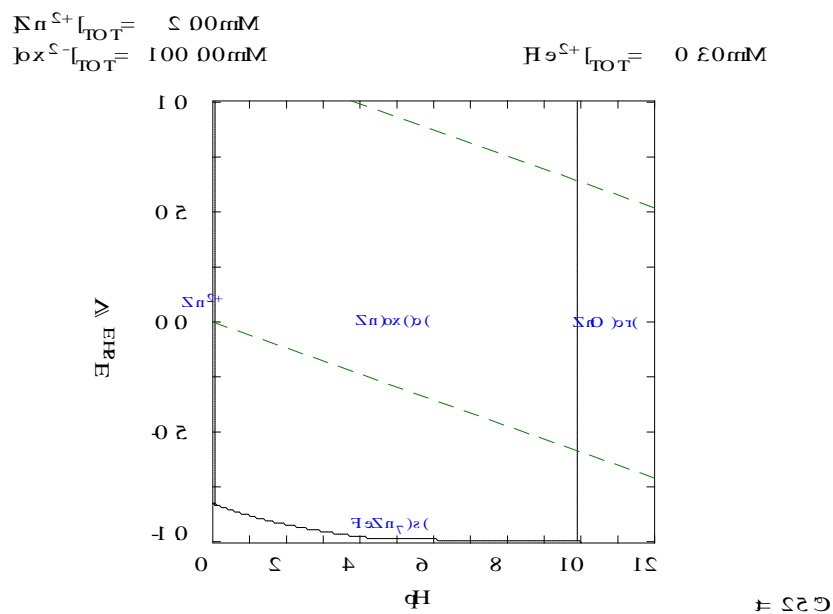


Anexo 2.7. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion fosfato considerando el intermetálico Delta δ , con la concentración mínima de fosfato requerida para formar hopeita.

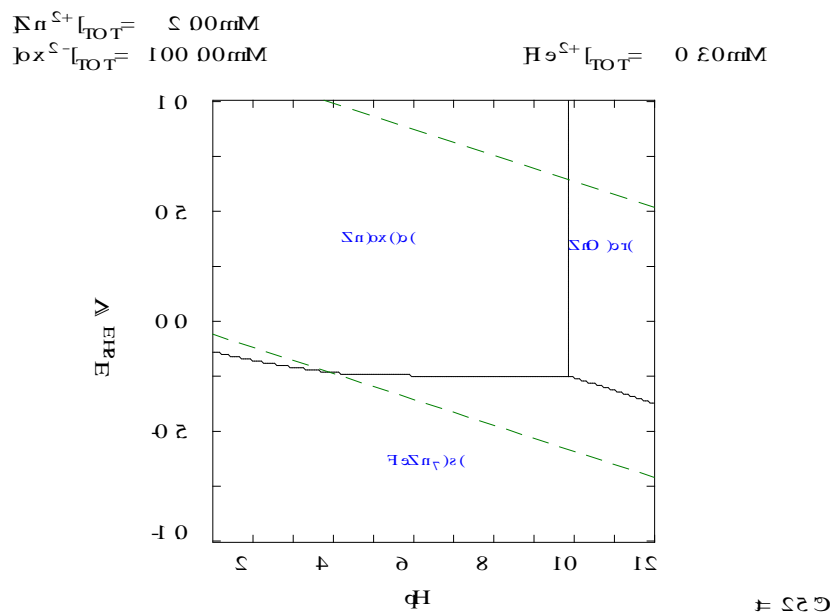


Anexo 2.8. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion fosfato considerando el intermetálico Zeta ζ , con la concentración mínima de fosfato requerida para formar hopeita.

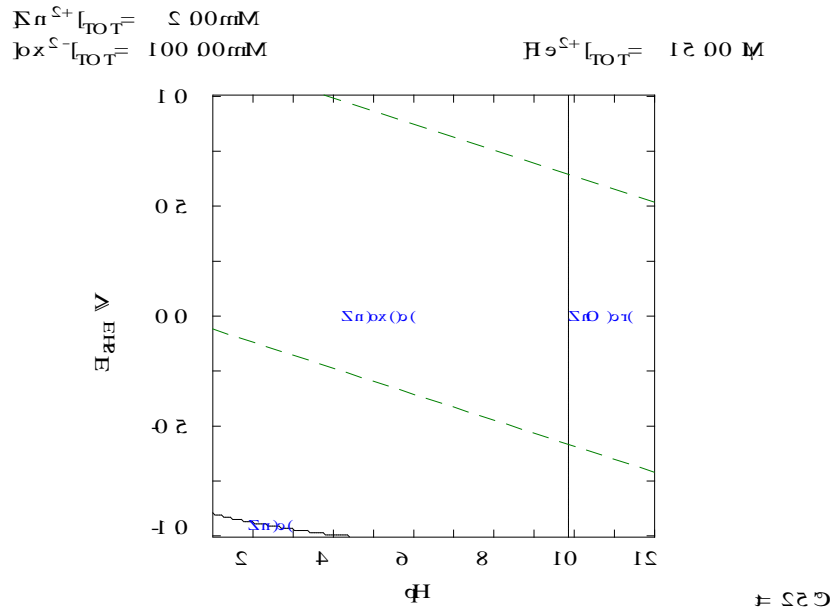
ANEXO 3. INTERACCIÓN DE LOS INTERMETÁLICOS Fe-Zn, Fe-Zn-Al y Zn CON EL ION OXALATO.



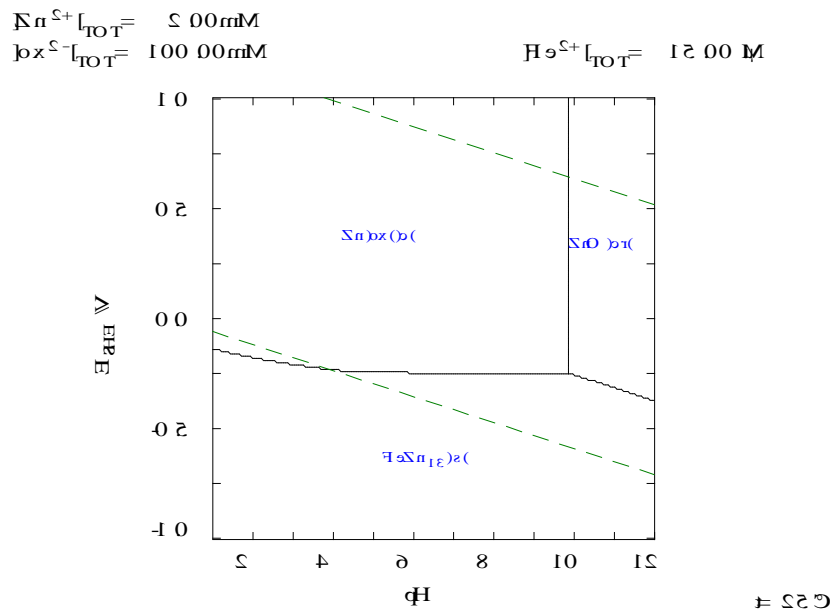
Anexo 3.1. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ e ion oxalato del mecanismo I.



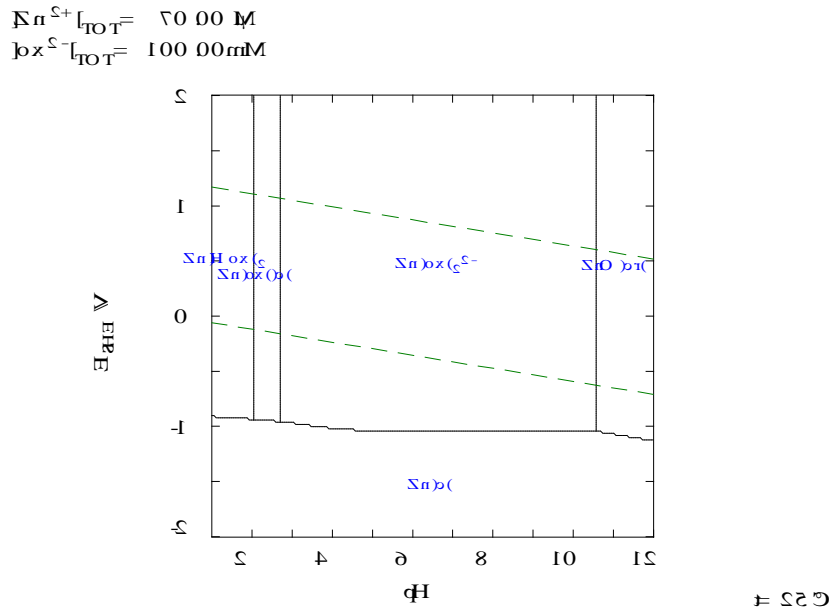
Anexo 3.2. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Delta δ e ion oxalato del mecanismo II.



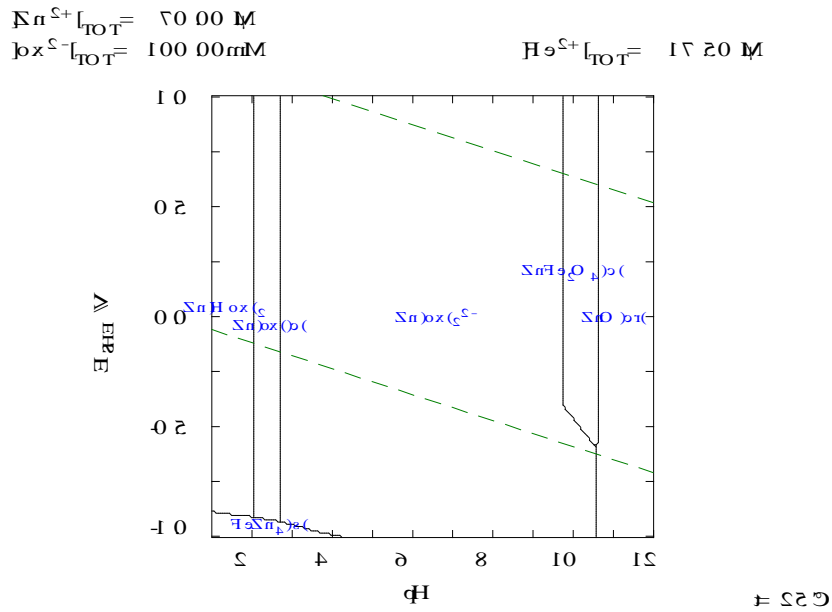
Anexo 3.3. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ e ion oxalato del mecanismo I.



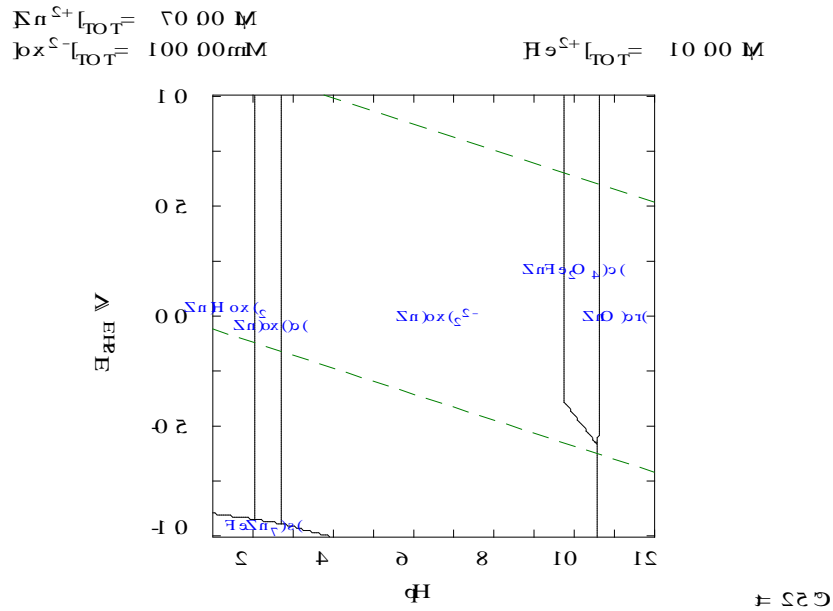
Anexo 3.4. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn considerando el intermetálico Zeta ζ e ion oxalato del mecanismo II.



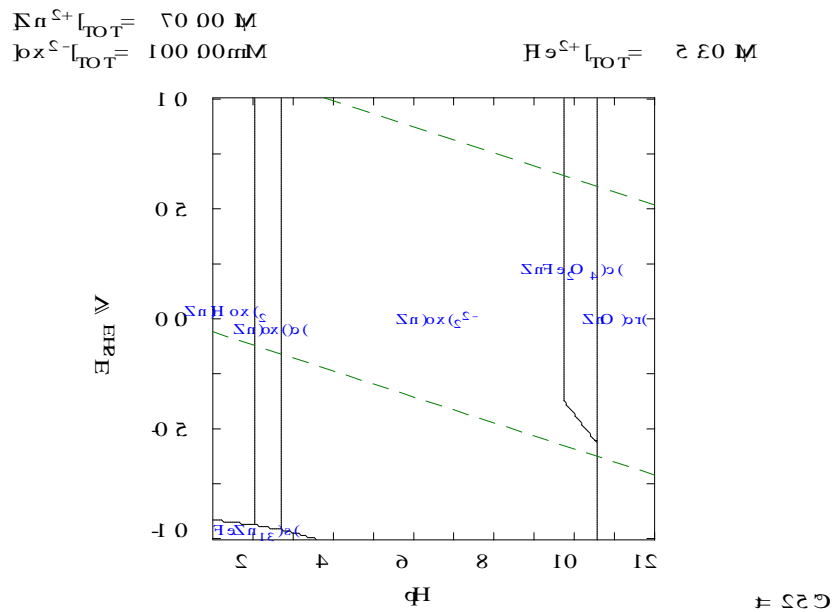
Anexo 3.5. Diagrama de Pourbaix sistema Zn con el ion oxalato, con la concentración mínima de oxalato requerida para formar oxalato de zinc.



Anexo 3.6. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion oxalato considerando el intermetálico Gamma Γ , con la concentración mínima de oxalato requerida para formar oxalato de zinc.

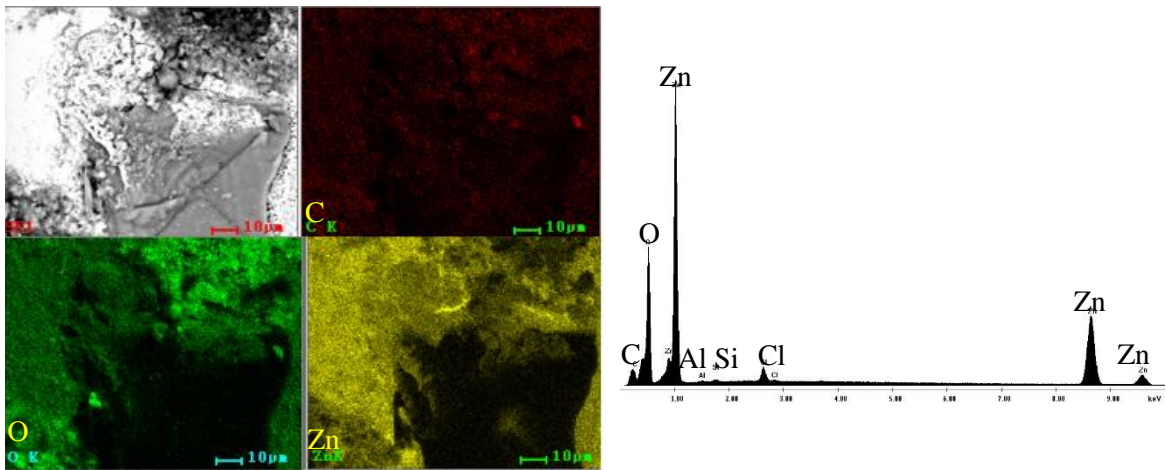


Anexo 3.7. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion oxalato considerando el intermetálico Delta δ , con la concentración mínima de oxalato requerida para formar oxalato de zinc.

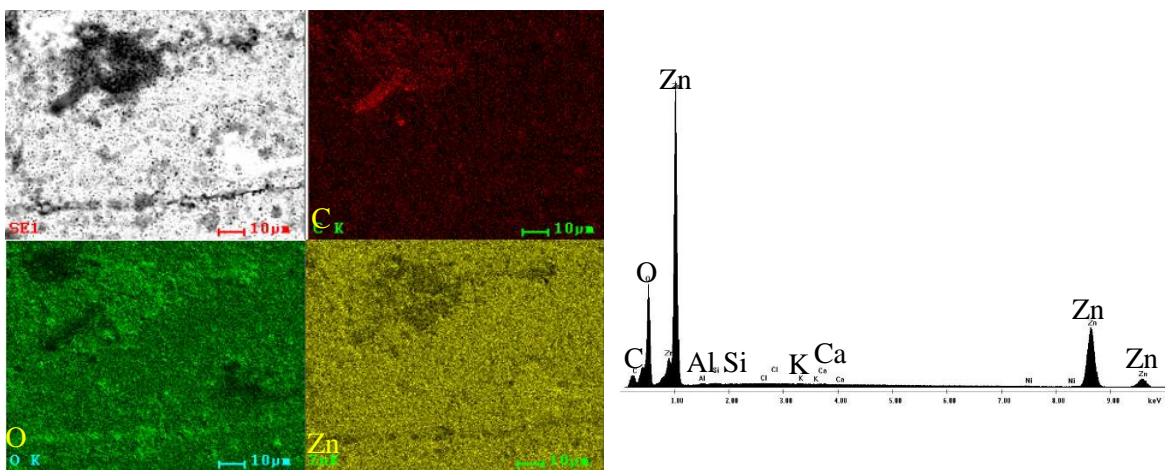


Anexo 3.8. Diagrama de Pourbaix sistema Fe-Zn con el ion oxalato considerando el intermetálico Zeta ζ , con la concentración mínima de oxalato requerida para formar oxalato de zinc.

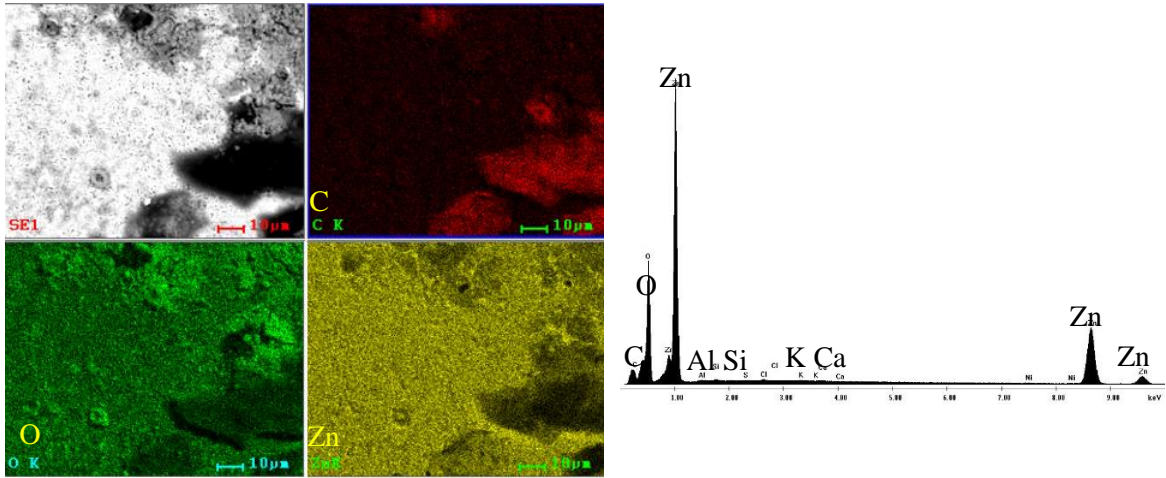
ANEXO 4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMENTOS



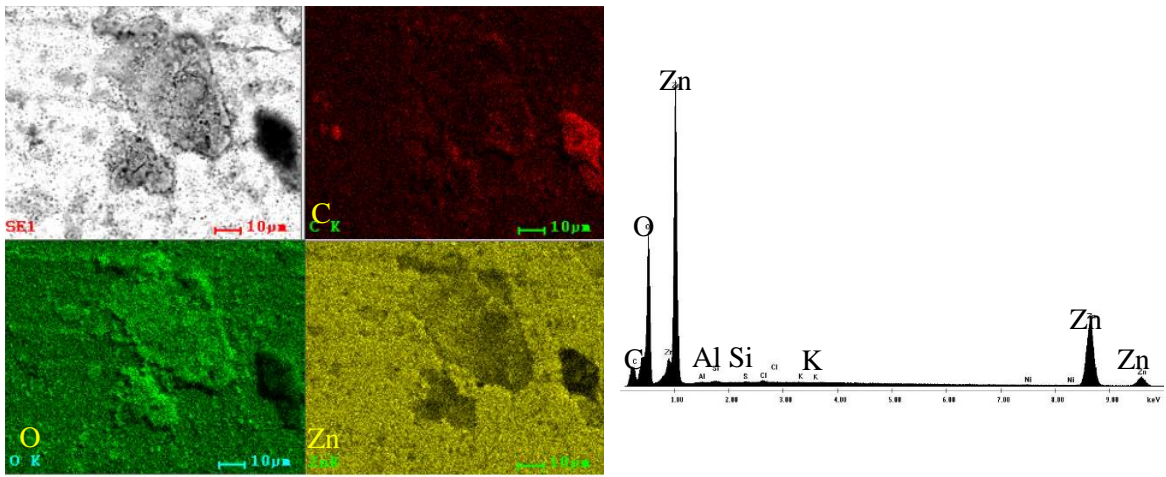
Anexo 4.1. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 60 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



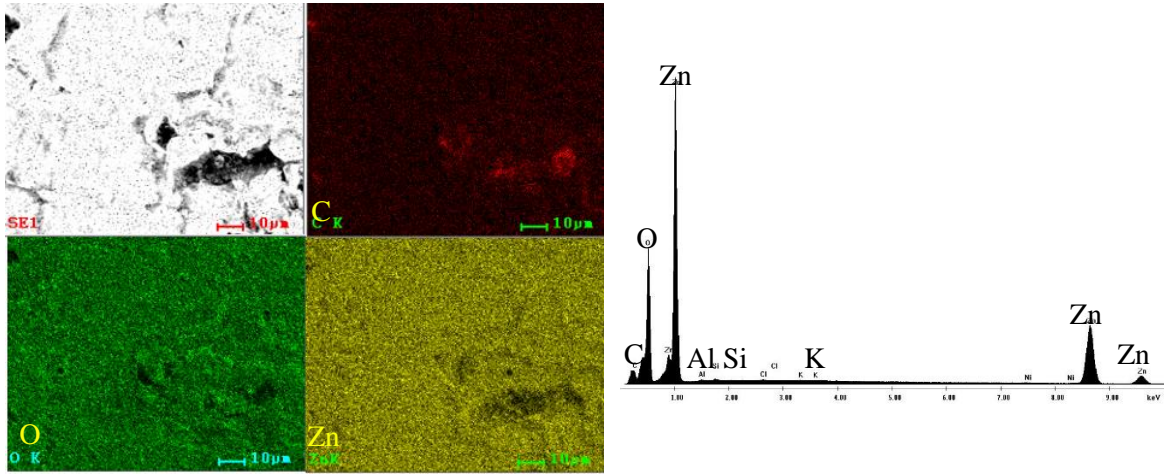
Anexo 4.2. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 90 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



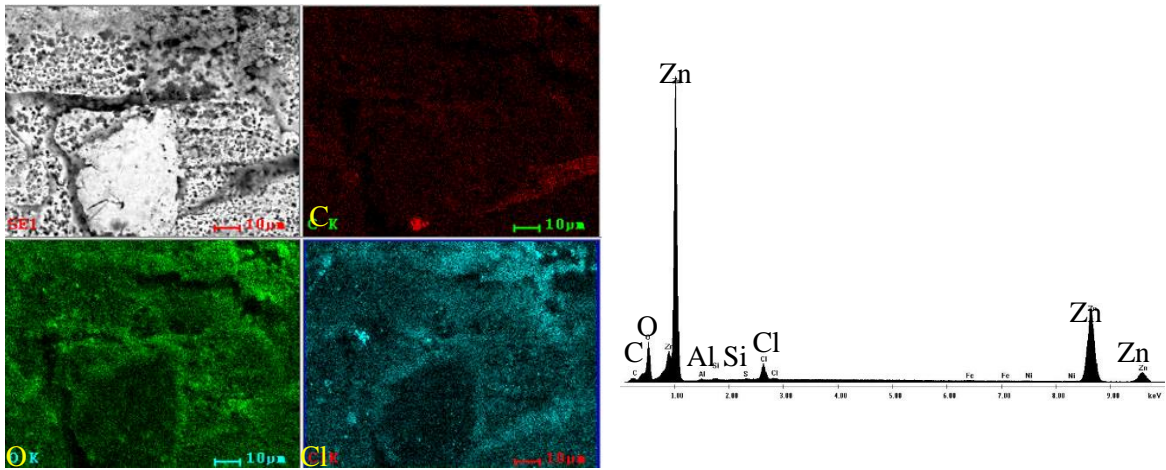
Anexo 4.3. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 120 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



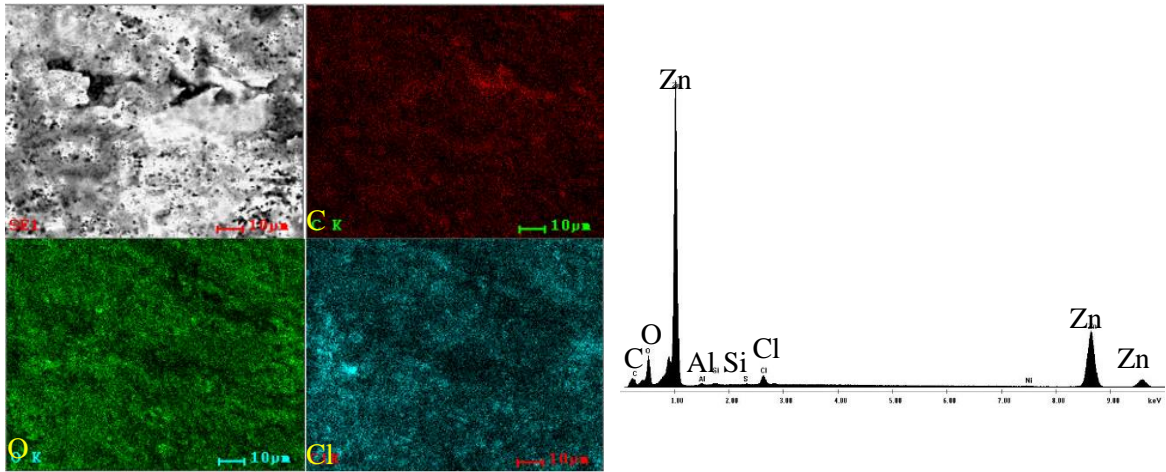
Anexo 4.4. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 180 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



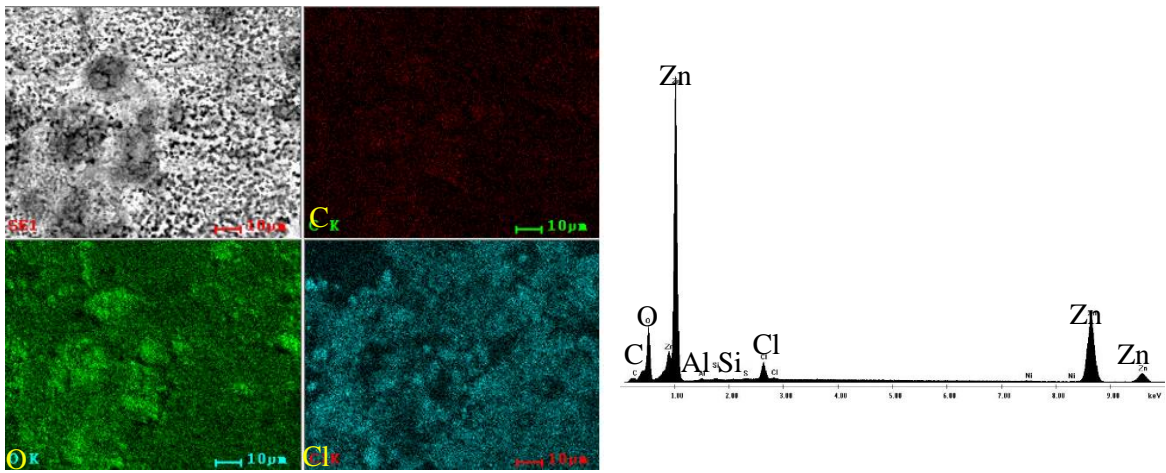
Anexo 4.5. BSE y SEM en láminas de zinc recubiertas, a 240 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



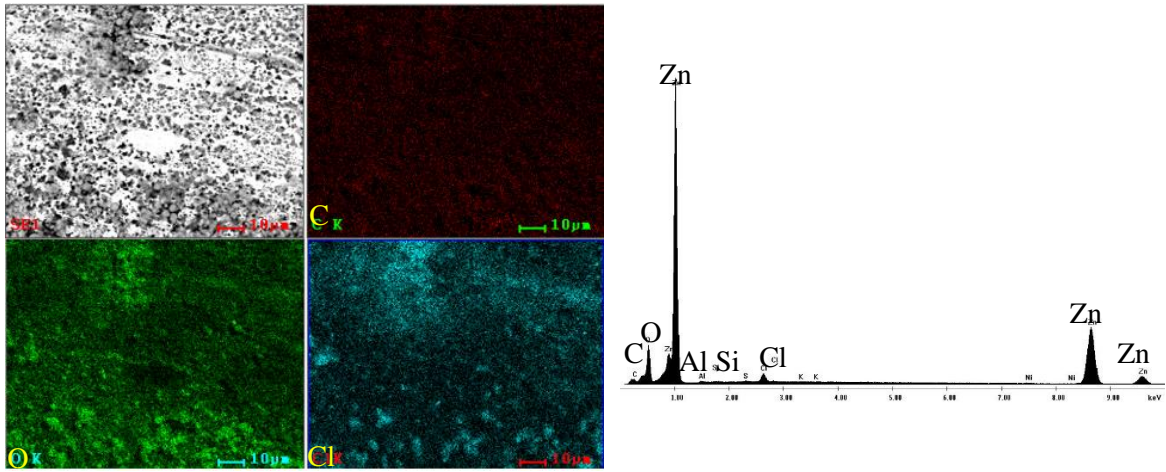
Anexo 4.6. BSE y SEM después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 60 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



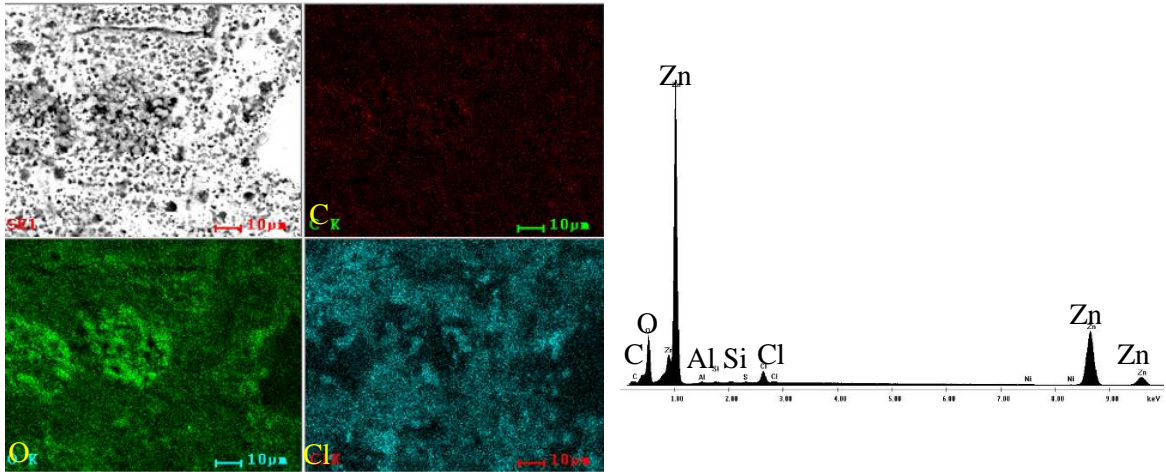
Anexo 4.7. BSE y SEM después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 90 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



Anexo 4.8. BSE y SEM después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 120 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



Anexo 4.9. BSE y SEM después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 180 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.



Anexo 4.10. BSE y SEM después de los múltiples ciclos de polarización dinámica en láminas de zinc recubiertas, a 240 seg de inmersión en oxalato 0.1M y 25°C.