



**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del Instituto Politécnico Nacional**

Unidad Saltillo

“Estudio cinético-electroquímico de la formación de recubrimientos de sulfuros como inhibidores de la corrosión de aceros galvanizados”

Tesis que presenta

Ing. Samael García Torres

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

En la Especialidad de

Ingeniería Metalúrgica

Director de Tesis

Dr. Juan Carlos Fuentes Aceituno

DEDICATORIA

“En el silencio de la investigación, encontré las luces que guían mi camino. Como estrellas en el cielo nocturno, esta tesis brilla con amor y esfuerzo compartido. A mis padres, Daniel G.F. y Elia T.N., hermanos Ezequiel G.T. y Daniel G.T, mentores y seres queridos, quienes han sido mi constante apoyo, dedico este académico ‘Viva la Vida’, un testimonio de nuestro camino juntos. Con palabras motivadas por Coldplay, ‘Lights will guide you home, and ignite your bones.’ Esta ‘Adventure of a Lifetime’ es un sendero ‘Yellow’ que hemos recorrido, siempre alcanzando ‘Up&Up’ nuevas alturas juntos. Gracias por ser ‘The Scientis’ de mis esfuerzos académicos y convertir cada desafío en una oportunidad ‘Magic’. ‘Cause you’re a sky full of stars – brillando con gratitud y amor.”

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia, cuyo amor y apoyo inquebrantable han sido el motor detrás de cada página de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico otorgado durante mi estancia en la maestría.

Al CINVESTAV Unidad Saltillo, por la oportunidad de pertenecer a esta comunidad estudiantil, por los conocimientos adquiridos y por ser mi hogar estos últimos dos años.

Mi sincero agradecimiento al Dr. Juan Carlos Fuentes Aceituno, mi director de tesis, a quien agradezco infinitamente por su tiempo, su orientación y su gran conocimiento aportado en el desarrollo de esta tesis.

A los buenos amigos y compañeros de laboratorio que conocí en esta Unidad, los cuales hicieron la estadía académica más sencilla y divertida; Meritxell, Emilio, Antonia, Daniel, Denisse, Aldo, Mauricio y Carlos. Muchas gracias por todo.

Finalmente, a todos los encargados de laboratorio y personal administrativo; Socorro García, Paula Martínez, Ma. Guadalupe Rocamontes y Martha Rivas.

Su influencia ha sido fundamental en mi camino hacia el conocimiento. ¡Gracias por ser mi fuente constante de inspiración y fortaleza!

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	3
2.1 Galvanizado por inmersión en caliente.....	3
2.2 Especiación del sistema Fe-Zn a alta temperatura.....	5
2.3 Termodinámica de la corrosión de aceros galvanizados.....	7
2.4 Etapas del mecanismo de corrosión de los aceros galvanizados.....	9
2.5 Corrosión acelerada de los aceros galvanizados.....	10
2.6 Inhibidores.....	11
2.7 Recubrimientos como inhibidores de la corrosión de aceros galvanizados con zinc.....	12
2.7.1 Modelación termodinámica de la formación de esfalerita y distintas fases de Zn-Fe-S a alta temperatura.....	14
OBJETIVOS	15
3.1 Objetivo general.....	15
3.2 Objetivos específicos.....	15
3.3 Justificación.....	15
3.4 Hipótesis.....	17
METODOLOGÍA	18
4.1 Materiales, reactivos y equipos.....	19
4.2 Trabajo experimental.....	19
4.2.1 Etapa 1 – Estudio termodinámico.....	19
4.2.2 Etapa 2 – Electrosíntesis de los recubrimientos.....	20
4.2.3 Etapa 3 – Caracterización microestructural.....	22
4.2.4 Etapa 4 – Corrosión de los recubrimientos.....	23
DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	24
5.1 Modelación termodinámica de los sistemas Zn-H ₂ O y Fe-Zn-S-H ₂ O.....	24
5.1.1 Sistema Zn-H ₂ O a 25°C.....	24
5.1.2 Sistema Fe-Zn-S-H ₂ O a 25°C.....	26
5.1.3 Sistema Fe-Zn-S-H ₂ O a diferentes temperaturas.....	30
5.2 Caracterización del material.....	33
5.3 Estudio electroquímico.....	34

5.3.1 Efecto de la concentración de sulfuro de sodio y pH en el OCP previo a polarizar la lámina de zinc.....	34
5.3.2 Efecto de la concentración de sulfuro de sodio y pH en la polarización anódica de la lámina de zinc.....	35
5.3.3 Efecto del potencial y tiempo en la formación del recubrimiento de sulfuro de zinc sobre la lámina de zinc.....	39
5.4 Caracterización química y microestructural de los recubrimientos obtenidos.....	43
5.4.1 Lámina de zinc sin recubrimiento.....	43
5.4.2 Efecto del tiempo de inmersión en la formación del recubrimiento a un pH de 2 a 0.45 V vs SHE.....	45
5.4.3 Efecto del tiempo de inmersión en la formación del recubrimiento a un pH de 2 y 0.75 V vs SHE.....	47
5.4.4 Efecto del tiempo de inmersión en la formación del recubrimiento a un pH 2 y 1.7 V vs SHE.	50
5.4.5 Efecto del pH en la formación del recubrimiento a 0.45 V vs SHE y 10 min.....	53
5.4.5.1 Escenario a un pH de 2.....	53
5.4.5.2 Escenario a un pH de 4.....	55
5.4.5.3 Escenario a un pH de 6.....	58
5.5 Ensayos de corrosión de las láminas de zinc con y sin recubrimiento.....	60
5.5.1 Análisis cinético de la corrosión de las láminas de zinc sin recubrimiento.....	61
5.5.2 Análisis cinético de la corrosión de las láminas de zinc con recubrimiento.....	62
5.6 Evaluación de la cinética de corrosión de alambre galvanizados previamente sulfurizados..	64
CONCLUSIÓN.....	66
Recomendaciones y trabajo a futuro.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de una línea típica continua de galvanizado en caliente (Marder, 2000).	5
Figura 2 Diagrama de fases Fe-Zn (Marder, 2000).	6
Figura 3 Microestructura del recubrimiento de Zn, por un tiempo de inmersión de 3 minutos (Rico & Carrasquero, 2017).	7
Figura 4 Diagrama esquemático para interpretar los mecanismos de corrosión del acero galvanizado en condiciones cíclicas húmedo-seco (De la O, 2021).	10
Figura 5 Curva de polarización de acero de bajo carbono galvanizado, la polarización se llevó a cabo a 0.002 V/s en NaCl al 3%, 25°C (De la O, 2021).	11
Figura 6 Diagrama de fases para el sistema Fe-Zn-S a 325°C y diagrama de temperatura-composición de los binarios delimitadores (Chareev et al., 2017).	14
Figura 7 Primera aparición de óxido en acero galvanizado en caliente en varios ambientes (Jones, 1991).	17
Figura 8 Esquema representativo de metodología experimental realizada para el proceso y caracterización de la formación del recubrimiento de ZnS.	18
Figura 9 Celda electroquímica convencional de 3 electrodos.	20
Figura 10 Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-H ₂ O.	26
Figura 11 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS ⁻ con una concentración de 0.02M.	27
Figura 12 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS ⁻ con una concentración de 0.05 M.	27
Figura 13 Diagrama de distribución de especies del sistema Zn-Fe con el anión HS ⁻ con una concentración de 0.02 M.	28
Figura 14 Diagrama de distribución de especies del sistema Zn-Fe con el anión HS ⁻ Fracción vs pH.	29
Figura 15 Diagrama de distribución de especies del sistema Zn-Fe con el anión HS ⁻ a una concentración de 0.05 M Fracción vs pH.	30
Figura 16 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS ⁻ con una concentración de 0.02 M a una temperatura de 70°C.	32
Figura 17 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS ⁻ con una concentración 0.05 M a una temperatura de 70°C.	32

Figura 18 OCP registrado antes de ser polarizado variando pH's a una concentración de 0.02 M.....	35
Figura 19 Curvas de polarización anódica de las láminas de zinc hasta 0.45 V vs SHE variando el pH y empleando (A) 0.02M sulfuro de sodio y (B) 0.05M de sulfuro de sodio a 25°C y 0.02 V/s.	37
Figura 20 Curvas de polarización anódica de las láminas de zinc hasta 0.95 V vs SHE variando el pH y empleando (A) 0.02M sulfuro de sodio y (B) 0.05M de sulfuro de sodio a 25°C y 0.02 V/s.	38
Figura 21 OCP registrado después de polarizar la lámina de zinc variando pH a una concentración de 0.02M de sulfuro de sodio.....	39
Figura 22 Cronoamperometrías realizadas en la lámina de zinc durante 10 minutos empleando una solución 0.02M de sulfuro de sodio, variando los potenciales de polarización vs SHE (A) 2 (B) 4 y (C) 6.....	41
Figura 23 Micrografía 500X de lámina de zinc sin recubrimiento	44
Figura 24 EDS global de lámina de zinc sin recubrimiento de la Figura 23.....	44
Figura 25 Micrografías del recubrimiento obtenidas a distintos tiempos de inmersión durante la prueba cronoamperométrica a 0.45 V en un pH 2 (A)200X a 3 minutos (B)200X a 6 minutos (C) 500X a 10 minutos.	45
Figura 26 EDS global de los recubrimientos mostrados en las micrografías de la Figura 25.	47
Figura 27 Micrografías del recubrimiento obtenido a distintos tiempos de inmersión durante la prueba cronoamperométrica a 0.75 V a un pH 2 (A) 3 minutos (B) 6 minutos (C) 10 minutos.	48
Figura 28 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 27.	49
Figura 29 Micrografías del recubrimiento obtenido a distintos tiempos de inmersión durante la prueba cronoamperométrica a 1.7 V vs SHE y pH 2 (A) 3 minutos (B) 6 minutos (C) 10 minutos.	51
Figura 30 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 29.	52
Figura 31 Micrografía a 500X de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un tiempo de 10 minutos.....	53
Figura 32 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 31.	54

Figura 33 Mapeo elemental a 750X de una (A) lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 2 en un tiempo de 10 minutos. (B) zinc, (C) azufre y (D) oxígeno.....	55
Figura 34 Micrografía a 500X de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 4 en un tiempo de 10 minutos.	56
Figura 35 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 34.	57
Figura 36 Mapeo elemental a 750X de una (A) lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 4 en un tiempo de 10 minutos. (B) zinc, (C) azufre y (D) oxígeno.....	58
Figura 37 Micrografía a 500X 5kV de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 6 en un tiempo de 10 minutos.	59
Figura 38 EDS global del recubrimiento obtenido en la Figura 37.....	59
Figura 39 Mapeo elemental a 750X de una (A) lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 6 en un tiempo de 10 minutos. (B) zinc, (C) azufre y (D) oxígeno.....	60
Figura 40 Graficas de la polarización dinámica de una lámina de zinc sin recubrimiento, se realizaron 3 ciclos de polarización en 3%wt NaCl.....	61
Figura 41 Graficas de la polarización dinámica de muestras de lámina de zinc con recubrimiento de la Tabla 10, se realizaron 3 ciclos de polarización en 3%wt NaCl (A) M1 (B) M2 (C) M3	63
Figura 42 Graficas de polarización dinámica de los alambres galvanizados con y sin recubrimiento a 0.02 V/s y 25°C.	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Algunas características de las fases Fe-Zn (Marder, 2000).	6
Tabla 2 Soluciones de sulfuro de sodio estudiadas variando concentración y pH.	21
Tabla 3 Parámetros de concentración, pH y potencial, utilizados en la técnica de Voltamperometría de Barrido Lineal.	22
Tabla 4 Parámetros utilizados en la técnica Cronoamperometría, variando tiempo, pH y potencial.	22
Tabla 5 Parámetros utilizados en la técnica de Polarización Dinámica.....	23
Tabla 6 Composición química de la lámina de zinc y del recubrimiento rico en zinc del acero galvanizado.....	33
Tabla 7 OCP antes de aplicar LSV hasta 0.45 V vs SHE.	34
Tabla 8 OCP registrado de aplicar LSV hasta 0.45 V vs SHE.....	39
Tabla 9 Corriente pseudoconstante registrada durante la cronoamperometría a diferentes valores de pH y potenciales.....	43
Tabla 10 Condiciones de formación del recubrimiento de las láminas de Zn mediante cronoamperometría.....	62
Tabla 11 Valores de I_{corr} y E_{corr} de las muestras seleccionadas en la técnica Tafel.	64
Tabla 12 Condiciones a las cuales se sulfurizaron las muestras de alambre galvanizado mediante la técnica de Cronoamperometría.	64
Tabla 13 Valores de I_{corr} y E_{corr} de las muestras de alambre galvanizado con y sin recubrimiento en la técnica Tafel.....	65

RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo estudiar la formación de sulfuro de zinc (ZnS) como recubrimiento en láminas de zinc para su posible aplicación en alambres galvanizados y con ello disminuir la velocidad de corrosión de los aceros galvanizados. La investigación se conformó de cuatro secciones principales.

En la primera sección se muestra todo lo relacionado a recopilación, obtención y análisis de datos termodinámicos, en la interacción del zinc (Zn) con los iones de azufre (S), considerando diferentes valores de pH y potenciales de oxidación. Con esta información se determinaron las condiciones óptimas para la formación del recubrimiento de sulfuro de zinc (ZnS) o la formación de otros compuestos y disminuir la corrosión acelerada de los aceros galvanizados. A su vez se elaboraron varios diagramas de Pourbaix mostrando el efecto de la temperatura en el sistema de Zn-Fe-S-H₂O, demostrando que el sulfuro de zinc se encuentra estable en un amplio rango de pH y temperatura. Los resultados de la modelación termodinámica revelaron que la concentración óptima teórica de sulfuro para la formación del recubrimiento de sulfuro de zinc es de 0.02 M en un intervalo de pH 0 hasta 14. El análisis del efecto de la temperatura sobre la estabilidad del sulfuro de zinc reveló que la ventana de potencial y pH para la formación de sulfuro de zinc es prácticamente la misma en un intervalo de temperatura de 20 a 70°C.

En la segunda sección se presentan y discuten los resultados relacionados con el estudio cinético-electroquímico de la electrosíntesis de sulfuro de zinc sobre láminas de zinc. Para ello, se emplearon las siguientes técnicas electroquímicas: técnica de Potencial de Circuito Abierto (OCP), la técnica de Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV) y la técnica de Cronoamperometría (CA). Los resultados de la técnica de OCP mostraron que el potencial no varía significativamente previo a realizar la polarización anódica, de igual forma se encontró que las lecturas de OCP son muy similares al potencial de equilibrio de la reacción de media celda Zn/Zn²⁺. Durante la técnica de LSV se encontró que la formación del recubrimiento se favorece en pH's ácidos que, en básicos, y se ve incrementado a mayores concentraciones. Con respecto a los resultados de formación del recubrimiento mediante la técnica de CA a distintos tiempos, se encontró claramente que hay una tendencia en la magnitud de la corriente anódica registrada que depende del pH y potencial anódico utilizado, e.g., la corriente pseudoconstante registrada a un potencial anódico de 0.25 V vs Ag/AgCl

correspondió a 0.018, 0.021 y 0.009 A para un pH de 2, 4 y 6, respectivamente, lo cual reveló que la cinética de formación del recubrimiento se acelera en un pH de 2 y 4, mientras que en el pH de 6 se disminuye la velocidad de electrosíntesis del recubrimiento.

En la tercera sección se presenta la caracterización microestructural de los recubrimientos obtenidos empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Adicionalmente, se analizaron algunas muestras seleccionadas por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS), para identificar la composición elemental y su concentración en la muestra, encontrando una formación del recubrimiento casi uniforme cuya, composición química es rica en zinc y seguida de azufre demostrando que efectivamente se electrosintetizó el sulfuro de zinc.

En la cuarta sección se analizaron los resultados obtenidos de los ensayos de corrosión realizados a diversas muestras con y sin recubrimiento utilizando la técnica de polarización dinámica “Tafel” en una solución de NaCl, con la cual se pudo determinar el potencial y la corriente de corrosión. Los resultados revelaron que la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) disminuye conforme se somete a varios ciclos en solución salina confirmando su lenta oxidación y la efectividad del recubrimiento.

Finalmente, se decidió realizar la electrosíntesis del sulfuro de zinc sobre algunas muestras de alambre galvanizado proporcionados por la industria. Para realizar la electrosíntesis se emplearon las mejores condiciones encontradas en el estudio realizado empleando láminas de zinc. Una vez formado el recubrimiento, se procedió a evaluar la velocidad de corrosión de los alambres con y sin recubrimiento empleando la misma técnica Tafel. Los resultados de las curvas Tafel, mostraron que en efecto la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) es menor en el caso de los alambres que tenían el recubrimiento de sulfuro de zinc, lo cual demuestra que es posible prolongar el tiempo de vida de los alambres galvanizados.

ABSTRACT

The present study aimed to study the formation of zinc sulphide (ZnS) as a coating on zinc sheets for its possible application in galvanized wires in order to reduce the corrosion rate of galvanized steels. The investigation consisted of four main sections.

The first section shows everything related to the collection, obtaining and analysis of thermodynamic data, in the interaction of zinc (Zn) with sulphur ions (S), considering different pH values and oxidation potentials. With this information, the optimal conditions for the formation of the zinc sulphide coating (ZnS) or the formation of other compounds and reduce the accelerated corrosion of galvanized steels. In turn, several Pourbaix diagrams were prepared showing the effect of temperature on the Zn-Fe-S-H₂O system, demonstrating that zinc sulphide is stable in a wide range of pH and temperature. The results of thermodynamic modelling revealed that the theoretical optimal concentration of sulphide for the formation of the zinc sulphide coating corresponds to 0.02 M in a range of pH 0 to 14. The analysis of the effect of temperature on the stability of zinc sulphide, revealed that the potential and pH window for the formation of zinc sulphide is practically the same in a temperature range of 20 to 70°C.

In the second section, the results related to the kinetic-electrochemical study of the zinc sulphide electrosynthesis on zinc sheets are presented and discussed. For this, the following electrochemical techniques were used: Open Circuit Potential (OCP) technique, the Linear Sweep Voltamperometry (LSV) technique and the Chronoamperometry (CA) technique. The results of the OCP technique showed that the potential does not vary significantly prior to performing the anodic polarization, likewise it was found that the OCP readings are very similar to the equilibrium potential of the Zn/Zn²⁺ half-cell reaction. During the LSV technique it was found that the formation of the coating is favoured in acid pH than an alkaline scenario, and is increased at higher concentrations. With respect to the results of coating formation using the CA technique at different times, it was clearly found that there is a trend in the magnitude of the registered anodic current that depends on the pH and anodic potential used, e.g., the pseudoconstant current recorded at an anodic potential of 0.25 V vs Ag/AgCl corresponded to 0.018, 0.021 and 0.009 A for the pH of 2, 4 and 6, respectively, which revealed that the kinetics of formation of the coating accelerates at a pH of 2 and 4, while at the pH of 6 the rate of electrosynthesis of the coating is decreased.

The third section presents the microstructural characterization of the coatings obtained using the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. In addition, some samples selected by Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) were analysed to identify the elemental composition and its concentration in the sample, finding an almost uniform coating formation whose chemical composition is rich in demonstrating that zinc sulphide was effectively electrosynthesized.

The fourth section analyses the results obtained from the corrosion test carried out on various samples with and without coating using the dynamic polarization technique “Tafel” in a NaCl solution, with which the corrosion potential and the current of corrosion can be determined. The results revealed that the density of corrosion current (I_{corr}) decreases as it is subject to several cycles in saline solution confirming its slow oxidation and the effectiveness of the coating.

Finally, it was decided to perform the electrosynthesis of zinc sulphide on some samples of galvanized wire provided by the industry. To perform electrosynthesis, the best conditions found in the study carried out using zinc sheets were used. Once the coating was formed, the corrosion rate of the coated and uncoated wires was evaluated using the same Tafel technique. The results of the Tafel curves showed that in fact the density of corrosion current (I_{corr}) is lower in the case of wire that has the zinc sulphide coating than the bare galvanized wire which shows that it is possible to extend the life of galvanized wires.

Capítulo I

Introducción

El galvanizado en caliente de aceros es un proceso que tuvo sus inicios en los años 1800s, el cual básicamente consiste en formar un revestimiento de zinc sobre los aceros; este proceso se ha empleado principalmente como un medio de protección de los aceros en contra de la corrosión atmosférica. Desde la perspectiva del mecanismo de corrosión, el zinc se corroe antes que el hierro (Yuan et al., 2009). En concreto, las primeras patentes del proceso de galvanizado se publicaron en 1836 en Francia y 1837 en Inglaterra, por Sorel y William Crawford, respectivamente. Desde entonces el proceso ha demostrado ser rentable y efectivo para la protección del acero al carbono, en miles de aplicaciones en las que son utilizados e.g, en la industria química, del petróleo, automotriz, etc. (Rico & Carrasquero, 2017).

Esencialmente el galvanizado consiste en colocar un recubrimiento de zinc sobre los aceros empleando un reactor continuo mejor conocido como paila de galvanizado. El recubrimiento de zinc se genera mediante la reacción química del hierro contenido en los aceros y el zinc fundido. En la paila de galvanizado, conforme se lleva a cabo la reacción química, se producen diversos intermetálicos de zinc-hierro sobre la superficie del acero, finalmente sobre los intermetálicos de zinc-hierro se genera una capa de zinc puro; esta última fase puede desarrollar una capa de óxido de zinc al estar en contacto con el medio ambiente. Cuando el recubrimiento es elaborado adecuadamente, puede otorgar una esperanza de vida de hasta 20 años. Sin embargo, dependiendo de la aplicación del material, ésta podría variar (Huyuan et al., 2013). En este sentido, se ha reportado que no existe un recubrimiento totalmente homogéneo, i.e., en la práctica es común encontrar los intermetálicos de zinc-hierro en la capa de zinc metálico, lo cual induce la formación de pares galvánicos que aceleran la corrosión de los materiales galvanizados (Han et al., 2023).

Con el fin de disminuir la velocidad de corrosión de los aceros galvanizados se han intentado diversas alternativas, entre las más convencionales se pueden destacar la adición de otros elementos como el Al, Pb y Sn a las pailas de galvanizado. Recientemente, se ha reportado la formación de capas de fosfato de zinc y oxalato de zinc sobre los aceros galvanizados

(Farias, 2022). Estas capas de fosfato de zinc o de oxalato de zinc se forman mediante la inmersión del acero galvanizado en un baño que contiene iones fosfato y oxalato, los cuales reaccionan con el zinc contenido en los aceros galvanizados a una temperatura por arriba de los 60°C. Las capas de fosfato de zinc y oxalato de zinc funcionan como una barrera entre el acero y el ambiente corrosivo, aportando protección adicional contra la corrosión (Sankara Narayanan, 2005).

El fosfatizado consiste en una solución de ácido fosfórico o sales de fosfato que pueden ser aplicadas por inmersión o por aspersión y que alteran químicamente la superficie del metal formando una película de fosfato rugoso facilitando la adhesión de los recubrimientos posteriores, lo cual ayuda a prolongar la vida útil de los aceros galvanizados en ambientes corrosivos (American Society for Metals, 1994).

Con respecto a la formación de oxalato de zinc sobre aceros galvanizados, se ha reportado que es posible sintetizarlo empleando un proceso similar al fosfatizado por inmersión en caliente (Weng et al., 1996). Sin embargo, una de las principales desventajas es la precipitación masiva de sales de oxalato de sodio o potasio cuando el pH del sistema se incrementa por arriba de tres aproximadamente (Farias, 2022). Esto representa una limitación importante porque la formación de oxalato de zinc se da un intervalo de pH muy limitado para evitar la contaminación del recubrimiento con productos secundarios.

Recientemente, De la O (2021), sugirió que otra alternativa para mitigar el problema de corrosión de los aceros galvanizados podría ser la formación de capas de sulfuro de zinc, empleando un proceso similar al de fosfatizado por inmersión en caliente, es decir utilizar soluciones que contengan algún agente sulfurizante.

A pesar de los grandes avances descritos anteriormente, en este proyecto de investigación se estudió por primera vez desde el punto de vista cinético y electroquímico la formación de un recubrimiento de sulfuro de zinc como inhibidor de la corrosión en los aceros galvanizados.

Capítulo II

Antecedentes

El Galvanizado es un proceso en el que la superficie de un material metálico e.g., acero, se cubre con una capa de zinc e intermetálicos zinc-hierro, generalmente se realiza mediante un proceso conocido como “inmersión en caliente”, que consiste en sumergir el acero en un baño de zinc fundido. Es importante mencionar que, el galvanizado se puede realizar mediante tres procesos: inmersión en caliente, espray térmico y electrodeposición, siendo el primero el más importante debido a que es el método más utilizado industrialmente por su rentabilidad (Marder, 2000). El principal objetivo de galvanizar un acero es protegerlo de la corrosión atmosférica mediante dos mecanismos: protección por barrera física y protección galvánica, este último mecanismo de naturaleza electroquímica se presenta debido a que el zinc es menos noble que el metal base del acero, típicamente hierro, por tanto, el zinc se corroe preferentemente en la mayoría de los ambientes húmedos.

El galvanizado en caliente, como protección de los aceros contra la corrosión, se remonta a más de 188 años. Las primeras patentes comenzaron a surgir alrededor de los años 1836 en Francia y 1837 en Inglaterra, por Stanislaus Sorel y William Crawford respectivamente. Desde entonces el proceso ha demostrado ser rentable y efectivo para la protección del acero al carbono, en múltiples aplicaciones en las que son utilizados como, por ejemplo, en la industria química, del petróleo, automotriz, etc. (Rico & Carrasquero, 2017). De hecho, la mayor parte del acero recubierto del zinc se procesa mediante galvanizado en caliente.

2.1 Galvanizado por inmersión en caliente.

Los procesos de formación de recubrimientos por inmersión en caliente se utilizan para aplicar capas de zinc, aluminio, plomo, estaño y algunas aleaciones de estos metales a los aceros al carbono. El proceso de inmersión en caliente consiste en sumergir el acero en un baño fundido del metal de revestimiento (Mackowiak & Short, 1979). De manera particular, para el caso del galvanizado de aceros por inmersión en caliente en zinc fundido, se desarrolla una capa protectora adherente de zinc y aleaciones de hierro sobre los aceros. Se ha reportado en la literatura, que no existen baños de zinc fundido puros, i.e., se presentan algunas

impurezas. En este sentido los niveles máximos de impurezas tolerados para el galvanizado son 0.05% Si, 0.05% P, 0.25% C y 1.3% Mn (American Society for Metals, 1994).

Se ha reportado que el galvanizado se puede llevar a cabo en láminas y alambres de acero, empleando un proceso continuo de inmersión en caliente; es decir, tanto las láminas como los alambres de acero ingresan a las pilas de galvanizado en una tira continua. En teoría, todos los procesos continuos de inmersión en caliente son similares en el sentido de que la lámina o el alambre de acero se someten a etapas sucesivas de limpieza, recubrimiento y post recubrimiento. Este proceso se realiza de manera continua para poder abastecer la demanda de los aceros en el mercado.

En la Figura 1 se presenta un esquema general del proceso continuo de galvanizado por inmersión en caliente. Este proceso consta de varias etapas. La primera etapa corresponde a la limpieza, los pasos en esta etapa pueden incluir limpieza alcalina o decapado con ácido, oxidación y reducción. La segunda etapa es un tratamiento con calor, el cual consiste en secar el material que es transportado por unas bandas a un horno con una temperatura aproximada de 120°C durante 5 minutos, posteriormente se da un tratamiento térmico de recocido, una vez que se alcanza la temperatura deseada (por encima de la temperatura de recristalización aproximadamente 700°C). La tercera etapa, el acero se sumerge en el baño de zinc (a temperaturas entre 445-455°C) durante un periodo de 3-6 minutos de residencia dependiendo del grosor de la capa de galvanizado que se desea.

El acero revestido puede recibir cualquier cantidad de tratamientos posteriores mecánicos, térmicos o químicos diseñados para impartir propiedades específicas. Por lo general, una lámina recubierta se puede aceitar o recubrir con una solución de cromato para inhibir la corrosión superficial durante el almacenamiento y el transporte. El encerado cumpliría el mismo propósito en el alambre y facilitaría el manejo durante el procesamiento posterior (American Society for Metals, 1994).

Como se mencionó anteriormente, los baños de galvanizado no contienen solamente al zinc puro, en algunas ocasiones se promueve la adición de aluminio en los baños de zinc, la cual es ampliamente utilizada para mejorar las propiedades del recubrimiento, tales como resistencia mecánica y ductilidad (Chen et al., 2015).

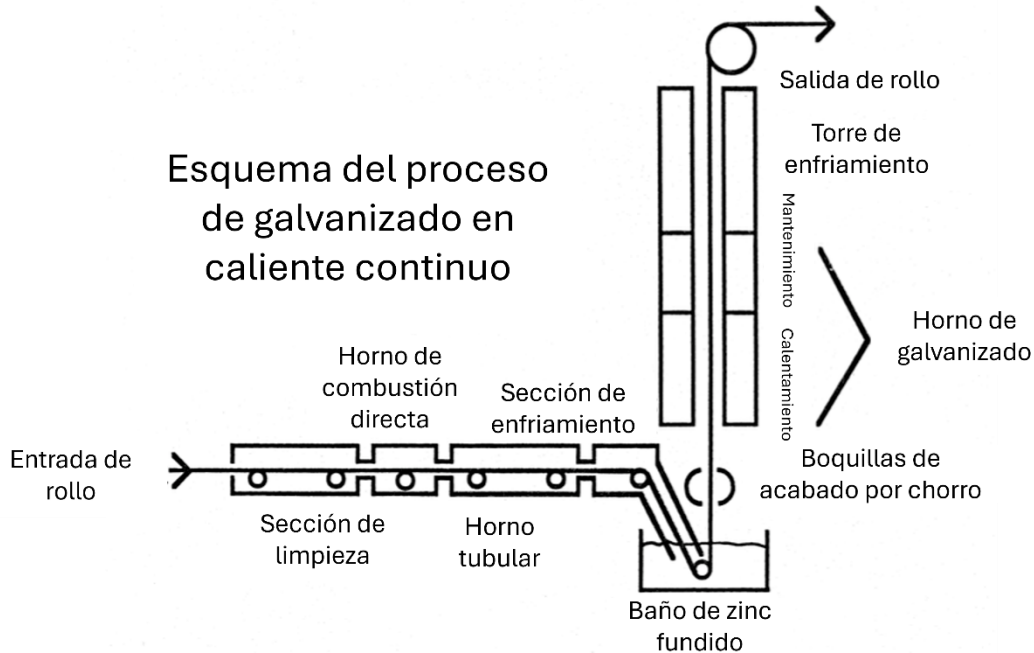


Figura 1 Esquema de una línea típica continua de galvanizado en caliente (Marder, 2000).

2.2 Especiación del sistema Fe-Zn a alta temperatura.

Cuando el sustrato de acero se sumerge en el baño de zinc líquido, se producen varias reacciones según la composición del baño y los solutos que se encuentran en el acero. Para poder discutir sobre los efectos de dichas reacciones, es importante entender las reacciones entre el hierro y el zinc (Marder, 2000). Los diagramas termodinámicos son una herramienta útil para determinar las posibles reacciones que ocurren durante el galvanizado en caliente de aceros. A continuación, se presenta el resultado de la modelación termodinámica del sistema Fe-Zn a alta temperatura, elucidando las fases Fe-Zn que se pueden producir durante la inmersión del acero en las pailas que contiene al zinc fundido.

En la Figura 2 se presenta el diagrama de fases más simple del sistema Fe-Zn, en éste se puede observar que las fases primarias que se forman durante el proceso de inmersión a 445-455°C corresponden a las fases zeta (ζ), delta (δ), gamma1 (Γ_1) y gamma (Γ). Y aunque no se representa en el diagrama de equilibrio, la fase eta (η), es una solución sólida de hierro en zinc con una solubilidad de hierro de 0.03wt%.

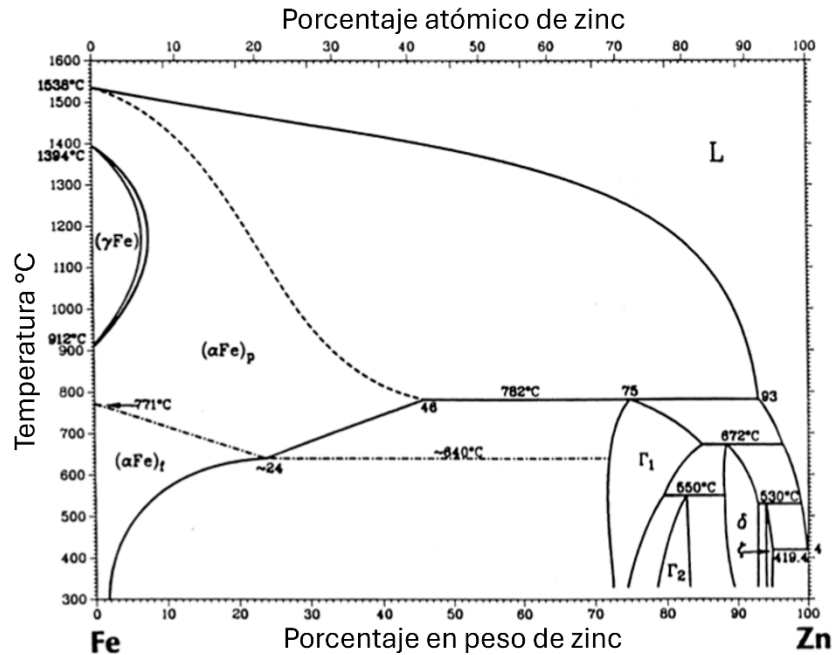


Figura 2 Diagrama de fases Fe-Zn (Marder, 2000).

Desde una perspectiva experimental, se ha demostrado que estas fases de zinc-hierro se forman durante el galvanizado e.g., en la Tabla 1 se muestran las fases, estructura y dureza identificadas en un recubrimiento típico realizado sumergiendo muestras de acero en un baño de zinc puro.

Tabla 1 Algunas características de las fases Fe-Zn (Marder, 2000).

Fase	Fórmula	Estructura del cristal	HV
α Fe	Fe(Zn)	BCC	104
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	BCC	326
Γ_1	Fe ₅ Zn ₂₁	FCC	505
δ	FeZn ₁₀	Hexagonal	358
ζ	FeZn ₁₃	Monoclínica	208
η Zn	Zn(Fe)	HCP	52

Como se ha mencionado anteriormente, una vez que el acero es sometido al proceso de inmersión en caliente, ocurren una serie de transformaciones de fases que tienen lugar en la

interfase zinc líquido/acero, las cuales se pueden hacer más complejas cuando en los baños de zinc se adicionan otros elementos químicos.

En la Figura 3 se muestra una micrografía de un recubrimiento de zinc obtenido por inmersión en caliente, donde se puede apreciar las diferentes fases que se presenta durante este proceso, desde la primera fase que se presenta (Γ) hasta la última (η) (Rico & Carrasquero, 2017).

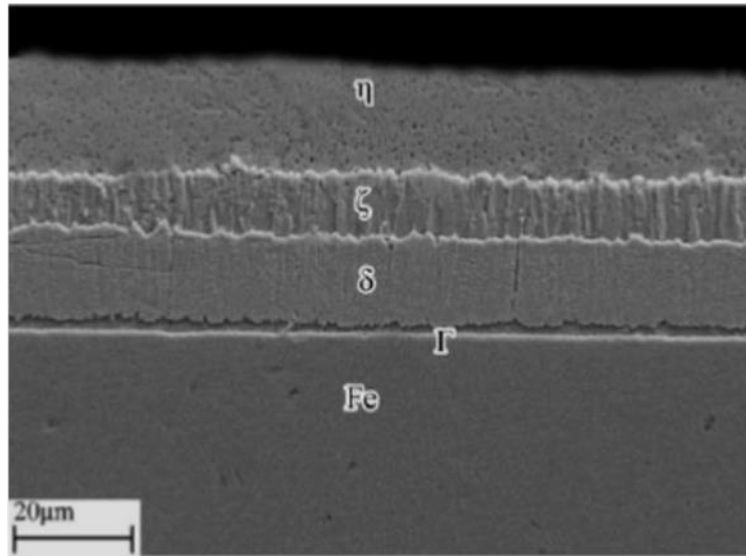


Figura 3 Microestructura del recubrimiento de Zn, por un tiempo de inmersión de 3 minutos (Rico & Carrasquero, 2017).

2.3 Termodinámica de la corrosión de aceros galvanizados.

Es bien conocido que durante la corrosión del acero en medios acuosos se llevan a cabo las siguientes reacciones electroquímicas, Ecuaciones 1 y 2.



Estas reacciones tienen la peculiaridad de ser no-espontáneas, en otras palabras, el cambio en la energía de Gibbs es mayor a cero. Es importante recordar que el ΔG para una reacción en donde existe transferencia de carga i.e., reacciones electroquímicas, está definido por la siguiente ecuación 3:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

donde: n es el número de electrones que participan en la reacción o evento electroquímico, F es la constante de Faraday y E es el potencial eléctrico. Sin embargo, para poder activar las reacciones de oxidación (Ecuaciones 1 y 2) se requiere de un par catódico, es decir una reacción de reducción, de esta manera el ΔG del sistema se hace negativo y por consecuencia el proceso es espontáneo (De la O, 2021).

En un proceso electroquímico, es bien sabido que se llevan a cabo reacciones de oxidación y reducción de manera simultánea. En este caso particular de los procesos de corrosión, los cuales son considerados como sistemas electroquímicos heterogéneos (comúnmente sólido-líquido), ambas reacciones se llevan a cabo en la superficie del sólido, i.e. la reacción de oxidación en el área definida como ánodo y la reacción de la reducción en el área del cátodo. Las reacciones catódicas más comunes son:

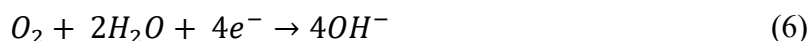
Evolución del hidrógeno en soluciones ácidas:



Reducción del oxígeno en soluciones ácidas:



Reducción del oxígeno en soluciones neutras o alcalinas:



Es bien sabido que las tablas de potenciales estándares o de fuerza electromotriz, permiten establecer si un metal es más noble que otro. En este sentido diversos materiales que contienen hierro se protegen con otros metales menos nobles como el zinc. Es importante resaltar que existen tres razones por la cual el zinc se utiliza para proteger el acero.

1. El zinc, menos noble que el hierro, asegura una protección catódica al disolverse preferentemente sobre el hierro. El zinc es, por lo tanto, una protección contra la corrosión del hierro o el acero.
2. El zinc se puede oxidar fácilmente. Sin embargo, cuando se expone a las condiciones atmosféricas de humedad, por ejemplo, a nivel del mar, se corroe lentamente dando lugar a una capa de carbonato de zinc en la superficie debido a la reacción entre el zinc y el CO_2 . Se le conoce como pasivación natural.

3. Entre todos los metales menos nobles que el hierro que podrían tener un comportamiento similar, el zinc tiene el punto de fusión más bajo.

2.4 Etapas del mecanismo de corrosión de los aceros galvanizados.

Como se ha mencionado, las reacciones de corrosión en soluciones acuosas son de naturaleza electroquímica, lo cual permite emplear diferentes técnicas electroquímicas para evaluar la cinética y el mecanismo de corrosión de diversos sistemas metálicos. En el caso particular de la corrosión del acero galvanizado, éste es un proceso complejo que implica varios mecanismos electroquímicos y físicos. La superficie del recubrimiento de zinc es muy activa y el acero subyacente en los sitios defectuosos está protegido catódicamente debido al acoplamiento galvánico con el recubrimiento de zinc, como se muestra en la Figura 4.

Los estudios realizados sobre la corrosión del acero galvanizado han revelado que el comportamiento de la corrosión consiste en tres etapas diferentes.

Etapa 1: La velocidad de corrosión aumenta y el potencial de corrosión cambia hacia valores menos nobles, lo que implica la aceleración del proceso anódico. Esta etapa está relacionada principalmente con la disolución de la capa de óxido (ZnO) que se forma de manera natural cuando el recubrimiento entra en contacto con el aire.

Etapa 2: La superficie de la capa de zinc se cubre de un óxido y el acero subyacente comienza a corroerse. Durante esta etapa, la velocidad de corrosión decrece rápidamente, acompañada de un cambio en el potencial de corrosión hacia valores más nobles. Esto indica que la disolución anódica del zinc se inhibe en esta etapa. Lo ideal sería que el revestimiento de zinc actuara como un ánodo de sacrificio, que continuara protegiendo el acero circundante.

Etapa 3: La cantidad de óxido rojo en la superficie del revestimiento aumenta rápidamente. La velocidad de corrosión se mantiene constante y el potencial de corrosión continúa cambiando a valores más nobles. El acero galvanizado muestra casi el mismo potencial de corrosión que el del acero al carbono, aunque la capa de zinc todavía cubre algunas partes del acero. La corrosión del acero subyacente progresa por la disolución del hierro y, por lo tanto, en esta etapa el recubrimiento de zinc ya no actúa como un ánodo de sacrificio (El-Mahdy et al., 2000).

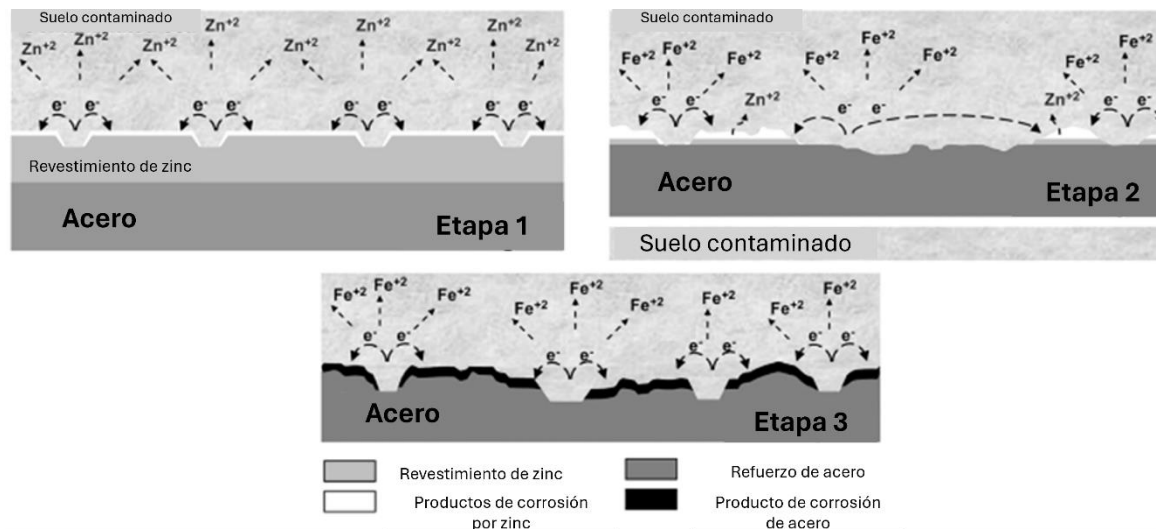


Figura 4 Diagrama esquemático para interpretar los mecanismos de corrosión del acero galvanizado en condiciones cíclicas húmedo-seco (De la O, 2021).

2.5 Corrosión acelerada de los aceros galvanizados.

De la O (2021) estudió el fenómeno de la corrosión acelerada del acero galvanizado en ambientes que contienen cloruro de sodio. En dicho trabajo, el autor encontró el intervalo de pH y potencial en el cual se corroe el zinc y los diferentes intermetálicos Zn-Fe que se encuentran típicamente en el acero galvanizado. Asimismo, pudo determinar que los intermetálicos Zn-Fe presentan un potencial de corrosión más elevado en comparación con el Zn puro, lo que evidencia teóricamente la formación de celdas galvánicas entre el Zn y los diferentes intermetálicos Zn-Fe que se pueden formar durante el galvanizado de los aceros.

Asimismo, los resultados de su estudio cinético mediante curvas Tafel como la que se muestra en la Figura 5 revelaron que el mecanismo de la corrosión no cambia conforme el acero galvanizado es sometido a ambientes oxidantes más severos, i.e., conforme se incrementa el potencial de oxidación, la cinética de corrosión de los aceros galvanizados ensayados se acelera, debido a una disminución del coeficiente de transferencia de carga del sistema (De la O, 2021).

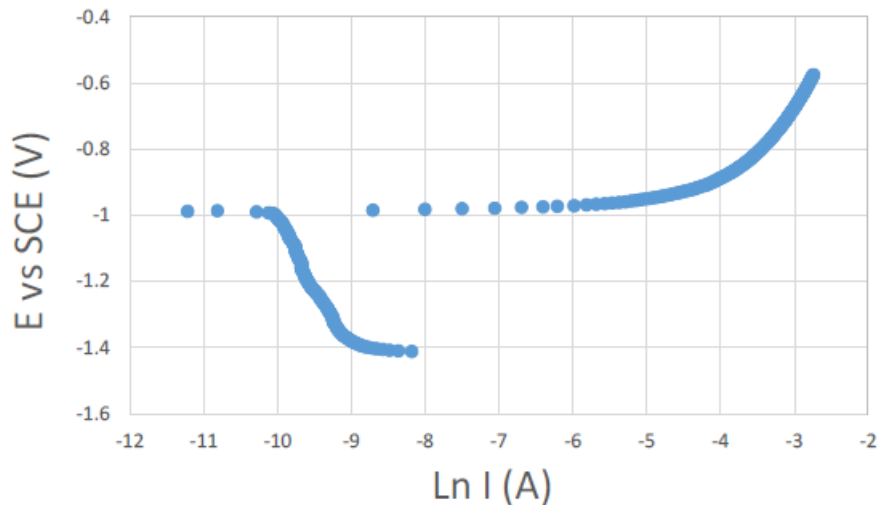


Figura 5 Curva de polarización de acero de bajo carbono galvanizado, la polarización se llevó a cabo a 0.002 V/s en NaCl al 3%, 25°C (De la O, 2021).

2.6 Inhibidores.

Con la finalidad de disminuir la velocidad de corrosión de los materiales metálicos, en este caso, aceros galvanizados, regularmente se recurre al empleo de inhibidores. Un inhibidor forma una capa protectora in situ por una reacción específica de algún componente de la solución con la superficie corrosiva. Un compuesto inhibidor en cantidades pequeñas pero críticas reduce la corrosividad del medio ambiente. La corrosión es reversible y debe estar presente una concentración mínima del compuesto inhibidor para mantener la película superficial inhibidora. La buena circulación y la ausencia de áreas estancadas son necesarias para mantener los inhibidores, y las mezclas son la elección habitual en las formulaciones comerciales. Se requieren mezclas especialmente diseñadas cuando dos o más aleaciones están presentes en un sistema. En la literatura se encuentran disponibles listados extensos de compuestos inhibidores, por ejemplo; los sulfitos y la hidracina inducen la pasividad en las aleaciones activo-pasivas (Jones, 1991).

La eficacia de los inhibidores disminuye al aumentar la corrosividad, la concentración y la temperatura de la solución. Muchos compuestos inhibidores son tóxicos (crómicos, arsénico) y las regulaciones ambientales recientes han limitado su uso. Sin embargo, los inhibidores juegan un papel crítico en numerosas estrategias de control de la corrosión. Muchos son

efectivos para más de un tipo de aleación, pero el pH, la temperatura y otros son únicos para cada uno. Un inhibidor de un metal puede ser corrosivo para otros (Jones, 1991).

Los inhibidores se aplican comúnmente en los siguientes 3 escenarios:

- 1) Aguas de enfriamiento naturales, de suministro e industriales en el rango casi neutro (pH de 5 a 9).
- 2) Soluciones ácidas para el decapado para eliminar el óxido y la escama de laminación durante la producción y fabricación de piezas metálicas o para la limpieza posterior al servicio de dichas piezas.
- 3) Producción primaria y secundaria de petróleo crudo y procesos de refinación posteriores.

2.7 Recubrimientos como inhibidores de la corrosión de aceros galvanizados con zinc.

Si bien es cierto que los inhibidores son sustancias químicas que se agregan al agua o medio ambiente que rodea al acero, estos presentan su mayor desventaja desde el punto de vista ambiental, i.e., para inhibir la corrosión del acero se requiere de agregar sustancias al medio ambiente, las cuales como se mencionó en la sección anterior, algunas pueden ser muy tóxicas. Por tanto, la comunidad científica ha buscado alternativas a los clásicos inhibidores, en este sentido se ha reportado que la corrosión atmosférica puede ser controlada por dos métodos: recubrimientos y sustitución de aleación. A menudo, el análisis económico favorece un sistema de recubrimiento en los aceros al carbono sobre una aleación sin recubrimiento, más cara y resistente a la corrosión (Jones, 1991).

Los recubrimientos suelen cumplir dos funciones:

1. El revestimiento actúa como una barrera al medio ambiente, con una mayor resistencia a la corrosión que el metal del sustrato.
2. El recubrimiento generalmente se selecciona con un potencial de corrosión más activo que el sustrato y se corroe galvánicamente para proporcionar protección catódica.

Cabe señalar que recientemente en el trabajo realizado por Farias (2022) se reportó la síntesis, por el método de inmersión, de recubrimientos de conversión compuestos de fosfatos y oxalatos con la finalidad de mitigar la corrosión acelerada de los aceros galvanizados. En este trabajo de investigación se determinaron condiciones óptimas para la fabricación de recubrimientos de oxalato de zinc, fosfato de zinc o mezclas de estos por inmersión sobre aceros galvanizados y láminas de zinc. También se encontró que el mecanismo de formación de los recubrimientos es controlado por el pH, la temperatura y la concentración del oxalato. A pesar de que el oxalato de zinc se pudo formar sobre los aceros galvanizados, el proceso presenta una desventaja, en cuanto a la formación de lodos, es decir, el oxalato reacciona con otros iones contenidos en el agua e.g., sodio o potasio, generando cantidades importantes de oxalato de sodio y potasio. Estas reacciones secundarias promueven un alto consumo de iones oxalato para poder formar recubrimientos compactos de oxalato de zinc sobre los aceros galvanizados. Con respecto a los recubrimientos de fosfato de zinc se encontró que la formación de cristales de fosfato de zinc es tan lenta que se requiere un tiempo mayor a 5 minutos para formar una capa compacta de cristales.

Por otro lado, De la O (2021), sugirió, desde el punto de vista teórico, el sulfurizado como posible inhibidor de la corrosión acelerada, en el cual solamente se presentó el resultado de la modelación termodinámica inicial para determinar la posibilidad de formar el sulfuro de zinc o esfalerita (ZnS) como un recubrimiento inhibidor de la corrosión acelerada de aceros galvanizados. De la O (2021), sugirió que se podría utilizar sulfuro de sodio o reactivo NaSH para poder generar el sulfuro de zinc a temperatura ambiente. Sin embargo, no se presentó un estudio termodinámico detallado a distintas temperaturas que evalúe la posibilidad de sulfurizar no solamente al zinc puro sino también a los distintos intermetálicos de Zn-Fe que se encuentran en los aceros galvanizados. La esfalerita (ZnS) es un mineral o compuesto químico que presenta una conductividad eléctrica baja, dicha propiedad hace que la esfalerita presente una cinética de oxidación baja (Parasnis, 1956), y lo cual podría ser una ventaja si se piensa emplear como un recubrimiento que disminuya la velocidad de corrosión de los aceros galvanizados.

2.7.1 Modelación termodinámica de la formación de esfalerita y distintas fases de Zn-Fe-S a alta temperatura.

La síntesis de ZnS se ha modelado termodinámica a una temperatura elevada. Por ejemplo, las fases y las relaciones de fase entre 325 y 1500°C en los sistemas binarios que limitan el sistema Fe-Zn-S se indican cualitativamente en la Figura 6 junto con una sección isotérmica de 325°C en el diagrama ternario (sp = esfalerita; wz = wurtzita; po = pirrotita; py = pirita; L₁ = ricos en metales a ricos en sulfuros; L₂ = azufre líquido). Las únicas fases por debajo del liquidus son la esfalerita, la wurtzita y los politipos intermedios de esfalerita-wurtzita, los cuales se encuentran en la unión FeS-ZnS. Estas fases pueden estar en equilibrio con todas las demás fases del sistema Fe-Zn-S.

La relación de fase ternaria indicadas en la Figura 6 se mantienen cualitativamente en 742°C. Las únicas fases subsolidus ternarias son las series de solución sólida (Fe,Zn)S (esfalerita, wurtzita y politipos de capas mixtas). La esfalerita no se aparta de la unión FeS-ZnS.

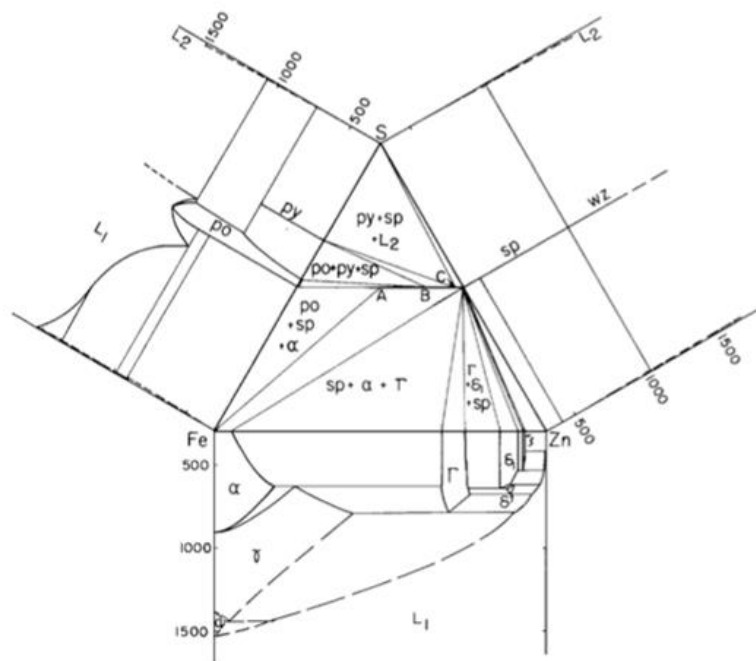


Figura 6 Diagrama de fases para el sistema Fe-Zn-S a 325°C y diagrama de temperatura-composición de los binarios delimitadores (Chareev et al., 2017).

Capítulo III

Objetivos

3.1 Objetivo general.

Realizar un estudio termodinámico, cinético y electroquímico para encontrar las condiciones más favorables de formación de un recubrimiento de sulfuro de zinc a partir de soluciones de sulfuro de sodio, en muestras de acero galvanizado obtenidas de la industria y láminas de zinc puro, con el fin de inhibir la corrosión acelerada de los aceros galvanizados.

3.2 Objetivos específicos.

1. Modelar termodinámicamente la corrosión de intermetálicos de zinc-hierro en diferentes escenarios de pH.
2. Formar el recubrimiento de sulfuro de zinc sobre alambre galvanizado y lámina de zinc.
3. Determinar el potencial y la corriente de corrosión de los aceros galvanizados con y sin el recubrimiento.
4. Evaluar la cinética de corrosión del acero galvanizado con y sin recubrimiento.
5. Caracterizar superficialmente las muestras con y sin recubrimiento mediante SEM y EDS.

3.3 Justificación.

El uso de aceros galvanizados ha revolucionado numerosas industrias debido a sus propiedades únicas y beneficios significativos en cuanto a la protección de aceros de la corrosión ambiental. El recubrimiento de zinc en el acero no solo proporciona protección efectiva contra la corrosión, sino que también ofrece durabilidad, resistencia y versatilidad en una amplia gama de aplicaciones. Desde la construcción de estructuras metálicas hasta la fabricación de productos para el hogar, el acero galvanizado se ha convertido en un material imprescindible en numerosos sectores. Su capacidad para resistir los diversos climas y condiciones adversas, así como su bajo impacto ambiental, lo convierten en una opción confiable y rentable para aquellos que buscan una solución duradera.

La industria del galvanizado de alambre de acero se ha enfrentado a un problema serio, en la cual prácticamente los alambres galvanizados presentan corrosión acelerada, es decir, algunos de los productos de acero galvanizado producidos en la zona norte del país presentan el fenómeno de corrosión o formación del “White Rust” en tan solo 20 días, siendo provocada por diferencia de potenciales de corrosión de las fases, lo cual genera pilas o celdas galvánicas que favorecen la corrosión del zinc (Zou et al., 2011). En la Figura 7 se observa la primera aparición de óxido en acero galvanizado en caliente en varios ambientes. Como se puede observar en estos materiales la aparición del White Rust se da en un tiempo de al menos 2 años, dependiendo del medio ambiente en el que se emplee. Por lo tanto, el propósito de esta investigación fue investigar y desarrollar un método alternativo para mitigar el problema de la corrosión acelerada (aparición del White Rust en 20 días), ampliando el tiempo de vida útil de los aceros. En este sentido, el presente proyecto de investigación tiene aportación científica y tecnológica: por ejemplo, se pretende estudiar con técnicas electroquímicas y modelado termodinámico, la posibilidad de electrosintetizar películas de sulfuro de zinc sobre aceros galvanizados, y asimismo elucidar las condiciones de concentración de reactivos y energéticas más favorables. Por otro lado, se evaluará con técnicas electroquímicas la velocidad de corrosión de los aceros galvanizados recubiertos con sulfuro de zinc. Esta información será novedosa y de posible interés para la comunidad científica, ya que anteriormente no se ha reportado algún estudio experimental al respecto. Finalmente, si se logra electrosintetizar experimentalmente el sulfuro de zinc sobre el acero galvanizado, entonces esta información también podría ser de interés para diseñar, en un futuro, un reactor de electrosíntesis de películas de sulfuro de zinc sobre aceros galvanizados.

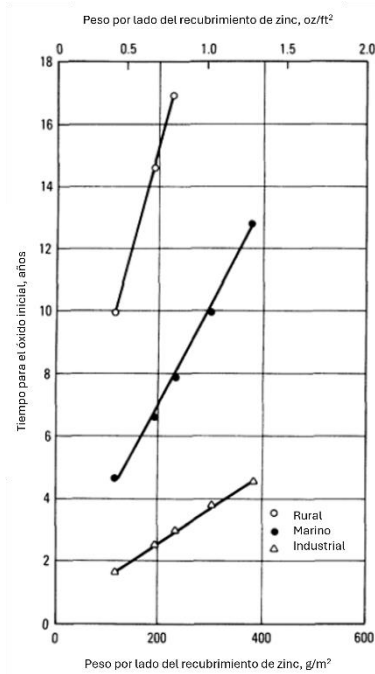


Figura 7 Primera aparición de óxido en acero galvanizado en caliente en varios ambientes (Jones, 1991)

3.4 Hipótesis.

Al sumergir las muestras de alambre galvanizado en baños de sulfuro de sodio y pH ácido, se formará una capa de sulfuro de zinc o esfalerita, la cual actuará como una barrera adicional que disminuirá la velocidad de corrosión del material y prolongará su vida útil, en comparación con los aceros galvanizados convencionales sin recubrimiento de ZnS.

Capítulo IV

Metodología

En esta sección se describen de manera general los materiales, equipos, reactivos y metodologías experimentales empleadas para cumplir con el objetivo de la investigación.

En la Figura 8 se presenta un esquema general de las actividades y técnicas implementadas a lo largo del desarrollo del proyecto de investigación.

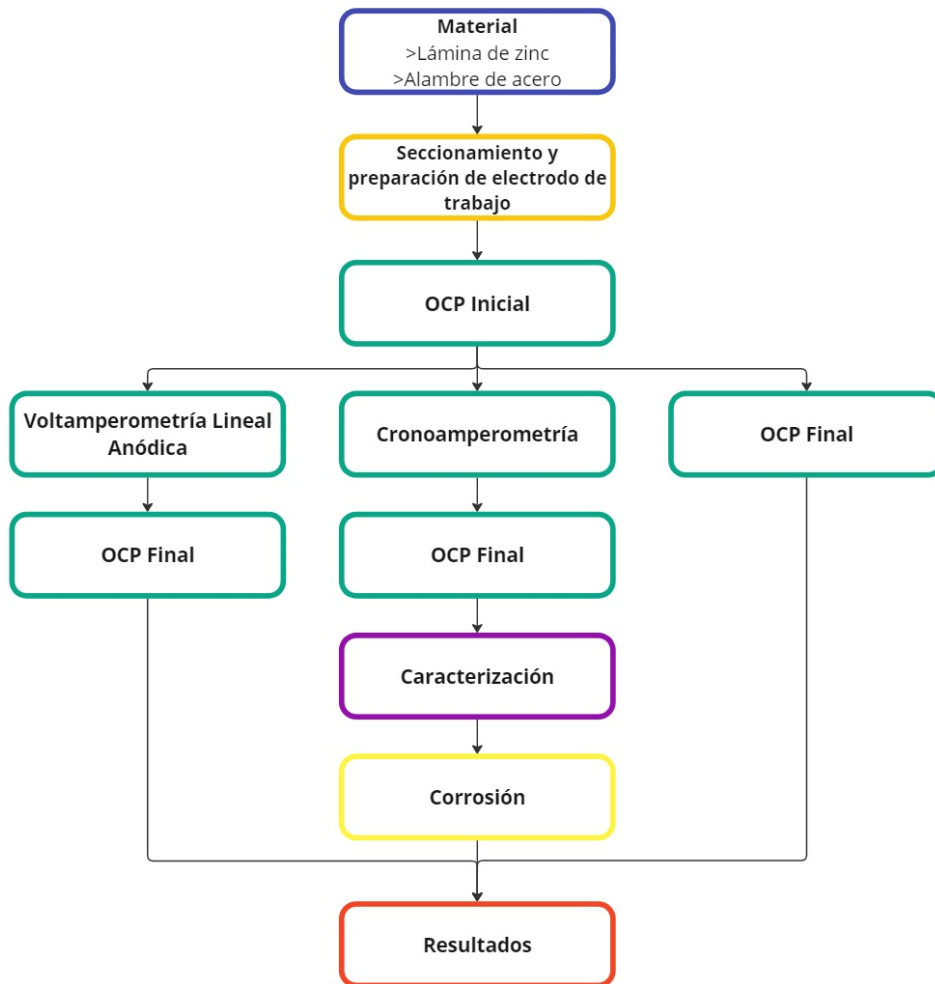


Figura 8 Esquema representativo de metodología experimental realizada para el proceso y caracterización de la formación del recubrimiento de ZnS.

4.1 Materiales, reactivos y equipos.

- » Alambre galvanizado proporcionado por la planta (área superficial de 0.858 cm²).
- » Lámina de zinc de 99.98% de pureza (área superficial de 0.655 cm²).
- » Agua desionizada.
- » Sulfuro de sodio nonahidratado.
- » Potenciostato-Galvanostato (Versastat 4) para estudios electroquímicos de corrosión-pasivación.
- » Electrodo de potencial redox, para medir el potencial de óxido-reducción en las soluciones acuosas utilizando un electrodo de Ag/AgCl.
- » pH-metro para cuantificar el cambio de acidez en las soluciones acuosas.
- » Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL 7800-F Prime para la caracterización de las superficies de los aceros antes y después del recubrimiento. Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) para conocer su composición química local y global del recubrimiento.

4.2 Trabajo experimental.

Para lograr el objetivo general del presente proyecto, se propuso dividir la metodología científica en 4 etapas relacionadas con el estudio termodinámico, electrosíntesis, corrosión y de caracterización química.

4.2.1 Etapa 1 – Estudio termodinámico.

En la modelación termodinámica se utilizó el software MEDUSA © (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms) para construir los diagramas de Pourbaix y de distribución de especies de los sistemas Fe-Zn y Fe-Zn-S, efectuando una búsqueda minuciosa de los parámetros termodinámicos (e.g., log K, energía libre de Gibbs de formación a distintas temperaturas) de las especies que se pudiesen generar durante el proceso. Es de suma importancia recordar que las capas de galvanizado pueden presentar diferentes tipos de intermetálicos (Fe-Zn). Sin embargo, no se cuenta con diagramas de Pourbaix que consideren todos los intermetálicos del tipo Fe-Zn. Esta información termodinámica se utilizó para construir los diagramas de distribución de especies y de Pourbaix de los sistemas Zn-H₂O, Fe-H₂O, Zn-Fe-H₂O, Zn-S-H₂O y Zn-Fe-S-H₂O, variando

la concentración de sulfuro (0.02 y 0.05M) como fuente de azufre. Esta información termodinámica fue útil para determinar las condiciones teóricas de pH, potencial, temperatura y concentración de fuentes de ion sulfuro para electrosintetizar sulfuro de zinc (ZnS) sobre las láminas de zinc y el alambre de acero galvanizado.

4.2.2 Etapa 2 – Electrosíntesis de los recubrimientos.

Partiendo de las condiciones teóricas obtenidas en la etapa de modelación termodinámica, se procedió a evaluar la síntesis de los recubrimientos a distintos tiempos de inmersión y potencial anódico en baños que contenían sulfuro de sodio noahidratado, en láminas de zinc, así como en alambre de acero galvanizado proporcionado por la industria. El montaje experimental consistió en una celda electroquímica convencional de 3 electrodos como se muestra en la Figura 9, donde el alambre galvanizado o la lámina de zinc fueron sumergidos en el baño de sulfuro de sodio noahidratado.

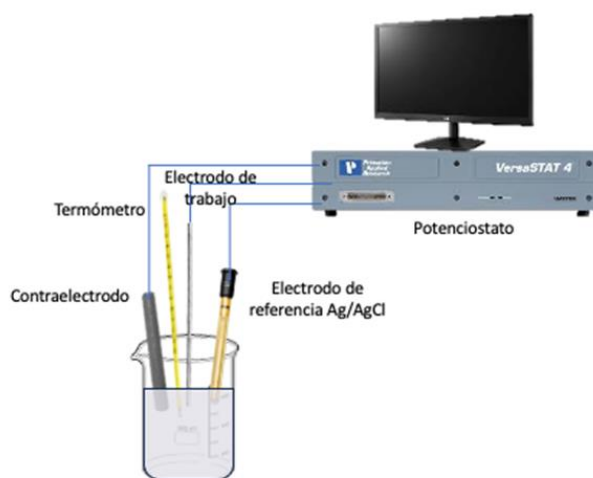


Figura 9 Celda electroquímica convencional de 3 electrodos.

Posteriormente la celda electroquímica de tres electrodos se conectó a un potenciostato-galvanostato “Versastat 4”. La celda de tres electrodos estuvo conformada por; un electrodo de trabajo (lámina de zinc o alambre galvanizado), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo (grafito); estos fueron sumergidos en 50mL de solución acuosa que contenía sulfuro de sodio noahidratado, las concentraciones se determinaron de la etapa termodinámica. Se procedió a monitorear el potencial de circuito abierto (OCP) a un tiempo fijo de 5 minutos con el fin de evaluar dos aspectos:

- I. El potencial de referencia a partir del cual se realizaron los experimentos de polarización anódica.
- II. Conocer la evolución del OCP en este tiempo que estuvo sumergida la lámina de zinc o el alambre galvanizado.

Se ha reportado que algunos recubrimientos de conversión que se llevan por inmersión se pueden formar en condiciones de potencial de circuito abierto i.e., sin la necesidad de aplicar alguna corriente eléctrica o potencial anódico.

- **Técnica de potencial de circuito abierto (OCP).**

Esta técnica electroquímica proporciona el valor del potencial en el que no hay reducción ni oxidación y además la corriente es mínima o muy cercana a cero. El tiempo de trabajo fue de 5 minutos. Es importante conocer el OCP porque al incrementar el potencial por arriba de éste se pueden estudiar las reacciones anódicas (oxidación). Esta prueba se realizó a temperatura ambiente.

El OCP depende en gran medida de la concentración del medio electrolítico utilizado. Por lo tanto, esta técnica se realizó con diferentes soluciones de sulfuro de sodio y diferente pH, los cuales se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2 Soluciones de sulfuro de sodio estudiadas variando concentración y pH.

Efecto	Parámetros					
Concentración (M)	0.02			0.05		
pH	2	4	6	2	4	6

- **Técnica de Voltamperometría Lineal (VL) partiendo del OCP.**

Esta técnica se realizó polarizando el electrodo de trabajo (lámina de zinc o alambre galvanizado) desde el OCP registrado en cada una de las soluciones de la Tabla 2 hacia la dirección anódica hasta un potencial de 0.45, 0.95 y 1.7 V vs SHE a una velocidad de barrido de 0.02 V/s y temperatura ambiente. Con estos experimentos se pretendió estudiar la electrosíntesis de sulfuro de zinc a distintas condiciones de potencial anódico sobre la lámina de zinc o el alambre galvanizado. Para estudiar los productos de reacción, al finalizar cada uno de estos ensayos, se procedió a monitorear

el OCP durante 5 minutos, con el fin de evaluar si existió algún cambio en este parámetro al compararse con el OCP monitoreando previo a la técnica de voltamperometría lineal.

En la Tabla 3 se muestran las condiciones utilizadas para realizar la técnica de voltamperometría lineal partiendo del OCP anteriormente registrado. Donde se varía la concentración, pH y potencial.

Tabla 3 Parámetros de concentración, pH y potencial, utilizados en la técnica de Voltamperometría de Barrido Lineal.

Efecto		Parámetros					
Concentración (M)	pH	0.02			0.05		
		2	4	6	2	4	6
		0.25 0.75 1.5			0.25 0.75 1.5		
Potencial (V)							

- **Técnica de Cronoamperometría.**

La técnica de cronoamperometría es una herramienta analítica electroquímica que se utiliza para estudiar la cinética de reacciones electroquímicas en solución. En esta técnica, se aplica un potencial constante a través de una celda electroquímica y se registra la corriente que fluye como función del tiempo.

En la Tabla 4 se muestran las condiciones utilizadas para realizar la técnica de cronoamperometría. Donde se varía el tiempo, pH y potencial.

Tabla 4 Parámetros utilizados en la técnica Cronoamperometría, variando tiempo, pH y potencial.

Efecto		Parámetros								
Tiempo (min)	pH	3			6			10		
		2	4	6	2	4	6	2	4	6
		0.25 0.75 1.5			0.25 0.75 1.5			0.25 0.75 1.5		
Potencial (V)										

4.2.3 Etapa 3 – Caracterización microestructural.

Se caracterizaron algunos recubrimientos químicamente y microestructuralmente. Para ello, se realizó la caracterización superficial de algunas láminas de zinc puro y alambres de acero galvanizado, con y sin recubrimiento mediante las técnicas SEM y EDXS. Es importante

tener en cuenta que las muestras fueron caracterizadas antes y después de la electrosíntesis del recubrimiento para confirmar el crecimiento del recubrimiento.

4.2.4 Etapa 4 – Corrosión de los recubrimientos.

- **Técnica de polarización dinámica partiendo del OCP.**

La técnica de polarización dinámica se emplea en el estudio de la corrosión para evaluar la resistencia de materiales a la degradación electroquímica. En este contexto, se aplica un barrido potenciodinámico a través del electrodo de interés mientras se registra la respuesta en corriente. Esto permite determinar parámetros clave relacionados con la corrosión, como la velocidad de corrosión, la resistencia a la polarización, y el potencial de corrosión y de pasivación, así como evaluar la eficiencia de mitigación y prevención de la degradación de materiales en ambientes corrosivos.

La técnica de polarización dinámica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos convencional, la cual estaba constituida por los siguientes accesorios: como electrodo de trabajo se empleó cada una de las láminas de zinc y alambres galvanizados previamente sulfurizados, como se detalló en la sección anterior, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y barra de grafito como contraelectrodo. En la celda se vertió una solución salina al 3%wt en peso de NaCl, y finalmente se realizó el estudio de polarización dinámica empleando las condiciones mostradas en la siguiente Tabla 5. Por otro lado, se optó por método de extrapolación de Tafel para determinar la I_{corr} y E_{corr} .

Tabla 5 Parámetros utilizados en la técnica de Polarización Dinámica.

Efecto	Parámetros
Potencial Inicial (V)	-0.3
Potencial Final (V)	0.3
Velocidad de Barrido (V/s)	0.02

Capítulo V

Discusión y análisis de resultados

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos de la investigación. La discusión de resultados se presenta en varias secciones: estudio termodinámico, electrosíntesis de los recubrimientos de sulfuro de zinc, caracterización de los recubrimientos y finalmente estudio de la corrosión de los recubrimientos.

Es importante enfatizar que, la idea de realizar el proceso de sulfurizado surgió a partir de la tesis de De la O (2021); en este documento se propuso utilizar el compuesto de esfalerita (ZnS) como recubrimiento, del cual se sabe que tiene una alta resistencia a la oxidación debido a su baja conductividad eléctrica. Esto significa que sería extremadamente difícil corroer los recubrimientos elaborados con este mineral, por lo que se considera una solución viable y no ha sido evaluada previamente en materiales galvanizados. Por otro lado, De la O (2021) realizó las primeras simulaciones termodinámicas utilizando diferentes condiciones de concentración de sulfhidrato de sodio (NaSH) a temperatura ambiente para determinar la ventana de pH y potencial para favorecer la formación de la esfalerita (ZnS). Sin embargo, el efecto de la temperatura no fue considerado en dicho estudio preliminar.

5.1 Modelación termodinámica de los sistemas Zn-H₂O y Fe-Zn-S-H₂O.

En esta sección solamente se presentan algunos diagramas termodinámicos que fueron útiles para determinar las condiciones óptimas teóricas de concentración de sulfuro de sodio, pH, potencial anódico y temperatura para favorecer la formación de sulfuro de zinc.

5.1.1 Sistema Zn-H₂O a 25°C.

En primera instancia, se decidió modelar termodinámicamente el sistema Zn-H₂O, con el fin de utilizarlo como referencia y compararlo con el sistema Zn-S-H₂O que se muestra en la siguiente sección. Para llevar a cabo la modelación, es importante recordar que los cálculos que se realizaron en el software MEDUSA®, los cuales se basan en la ecuación de Nernst (Ecuación 7) para el caso de las reacciones electroquímicas.

$$E_{Rxn} = E^{\circ}_{Rxn} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (7)$$

Donde:

E_{Rxn} = Potencial de media celda.

T = Temperatura absoluta.

E°_{Rxn} = Potencial estándar de la media celda.

F = Constante de Faraday.

n = Número de electrones transferidos en la reacción.

C_O = Concentración de la especie oxidada.

R = Constante universal de los gases ideales.

C_R = Concentración de la especie reducida.

En esta primera etapa de la investigación se realizó la construcción de diagramas de Pourbaix y diagramas de distribución de especies para dilucidar tanto el potencial de corrosión como las condiciones de pH bajo las cuales se produce la disolución del zinc. Es importante mencionar que, De la O (2021) reportó la presencia de intermetálicos de Fe-Zn gamma, delta y zeta, los cuales se encuentran en las capas de galvanizado de los alambres. Por lo que sería interesante modelar la reactividad de estos intermetálicos y el zinc puro en agua y posteriormente en presencia de una fuente de azufre.

Primero, se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema Zn-H₂O, para que sirva como referencia y a partir de allí comparar los diferentes diagramas. En la Figura 10 se presenta el diagrama de Pourbaix para este sistema de referencia; de esta figura se pueden ver las 3 fases predominantes y características de zinc a distintas condiciones de pH y potencial. En el caso de esta investigación se está buscando determinar las condiciones de pH y potencial bajo las cuales se oxidaría el zinc en agua, para posteriormente compararlo con la naturaleza de su oxidación en presencia de una fuente de azufre. En este sentido, del diagrama de Pourbaix se observa que el potencial de corrosión del Zn va desde -0.903 a -1.1V vs SHE para el caso de un pH de 0 a 12, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, la corrosión de los metales en los sistemas Zn-Fe es poco común. De hecho, en el trabajo anterior (De la O, 2021) se presentaron las primeras modelaciones termodinámicas de intermetálicos gamma y delta. Posteriormente, Farias (2022) presentó la modelación termodinámica del intermetálico zeta. Los diagramas

termodinámicos de los intermetálicos en el sistema Fe-Zn-H₂O no cambiaron significativamente con respecto al mostrado en la Figura 11, por lo que en la presente investigación se omitirán.

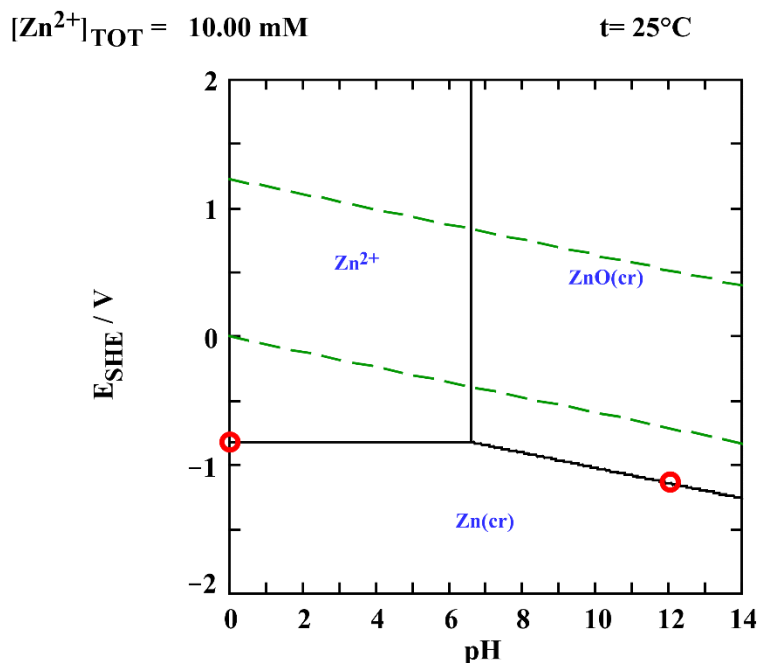


Figura 10 Diagrama de Pourbaix del sistema Zn-H₂O.

5.1.2 Sistema Fe-Zn-S-H₂O a 25°C.

Primero se construyó el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-Zn agregando el anión bisulfuro (HS⁻) sin considerar los intermetálicos dado a que no presentan una diferencia significativa con respecto a los diagramas termodinámicos relacionados con la fase de zinc puro. Cabe señalar que los diagramas se construyeron utilizando una concentración de 0.01M para los elementos de Zn y Fe, mientras que la concentración del HS⁻ se varió en 0.02 y 0.05M (Figura 11 y 12). Es importante mencionar que se realizaron múltiples diagramas termodinámicos variando las concentraciones de Zn, Fe y HS⁻ en donde se puede formar el sulfuro de zinc. En los diagramas de Pourbaix de las Figuras 11 y 12 se observa que el sulfuro de zinc se genera prácticamente en un intervalo de pH de 0 a 14, cuando el zinc metálico se oxida en presencia de 0.02 o 0.05M de una fuente de azufre (HS⁻).

En el caso de que el potencial anódico se incremente por arriba de 0V vs SHE, se presenta la predominancia de Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $ZnFe_2O_4(s)$ y $ZnO(s)$, dependiendo el pH del sistema.

$[Fe^{2+}]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$ $t = 25^\circ\text{C}$
 $[Zn^{2+}]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$ $[HS^-]_{TOT} = 20.00 \text{ mM}$

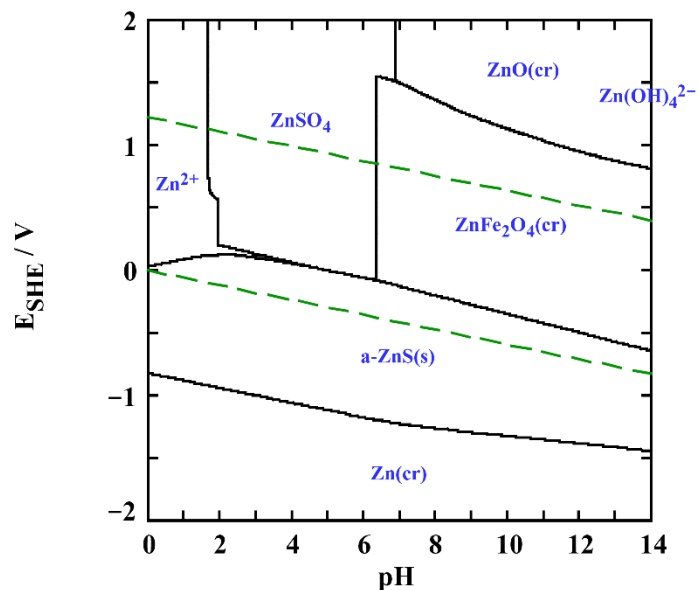


Figura 11 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS^- con una concentración de 0.02M.

$[Fe^{2+}]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$ $t = 25^\circ\text{C}$
 $[Zn^{2+}]_{TOT} = 10.00 \text{ mM}$ $[HS^-]_{TOT} = 50.00 \text{ mM}$

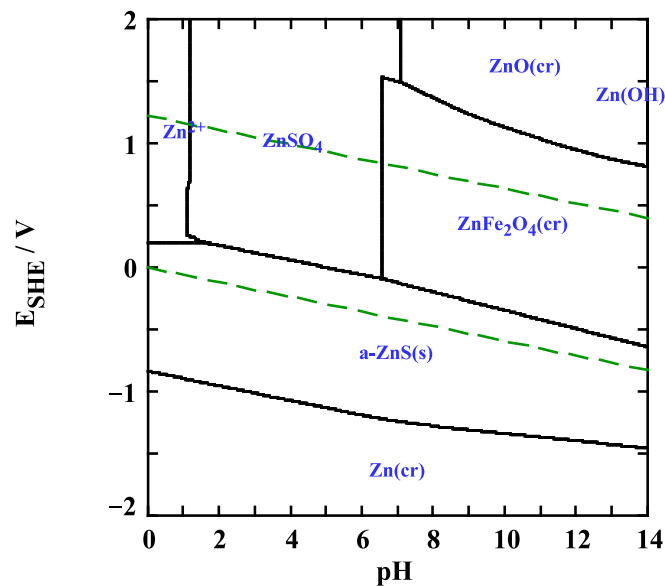


Figura 12 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS^- con una concentración de 0.05 M.

Como se sabe, los diagramas de Pourbaix solamente muestran las especies predominantes, por lo que se decidió construir un diagrama de distribución de especies, en la forma de logaritmo de concentración vs pH y en términos de fracción molar vs pH, para el mismo sistema con una concentración de 0.02M HS⁻ y potencial anódico de -1.1V vs SHE, para determinar la presencia del sulfuro de zinc.

De los diagramas de distribución de especies para el mismo sistema a diferentes valores de pH (Figura 13), se puede observar que efectivamente, a diferencia de lo mostrado en los diagramas de Pourbaix anteriores, el zinc puede formar complejos con el azufre, los cuales se encuentran en menor proporción comparados con el sulfuro de zinc sólido. Por ejemplo, en el caso del diagrama de distribución de especies de la Figura 13, se puede constatar que los complejos de zinc-azufre prácticamente son despreciables, porque se encuentran en muy baja concentración, de hecho, solamente se ve el sulfuro de zinc sólido y la fuente de azufre en la forma de H₂S o HS⁻. Para el caso de un potencial anódico de -1.1V vs SHE (diagrama mostrado en la Figura 14) muestra que el sulfuro de zinc sólido se forma partir de un pH de 4. Sin embargo, si se desea realizar la síntesis de sulfuro de zinc a un pH menor a 4, se tendría que incrementar el potencial anódico, tal y como se muestra en el diagrama de Pourbaix de las Figuras 11 y 12.

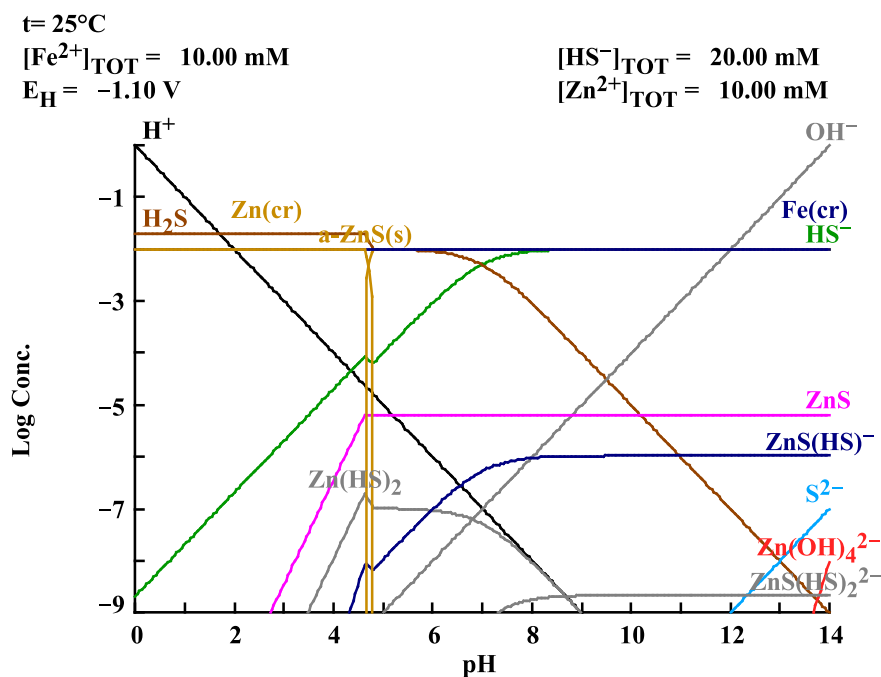


Figura 13 Diagrama de distribución de especies del sistema Zn-Fe con el anión HS⁻ con una concentración de 0.02 M.

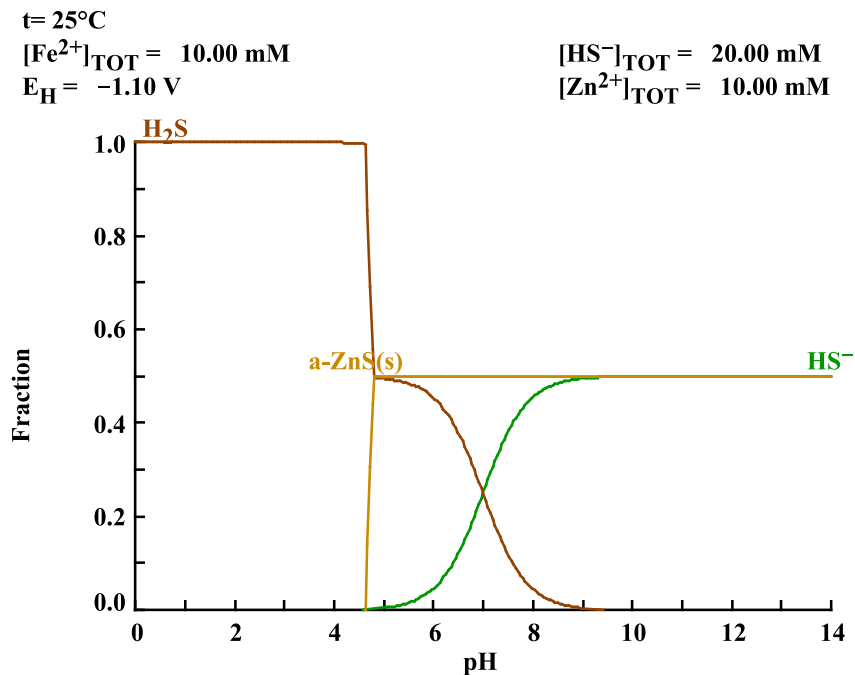


Figura 14 Diagrama de distribución de especies del sistema Zn-Fe con el anión HS^- Fracción vs pH.

Con respecto al sistema que contiene 0.05 M de HS^- se realizó un diagrama de distribución de especies (fracción molar vs pH) a un potencial de -1.1V vs SHE, el cual se muestra en la Figura 15. En este diagrama se puede observar que la formación de sulfuro de zinc sólido ocurre de manera similar a lo mostrado en el diagrama de distribución de especies para el sistema de 0.02 M HS^- (ver Figura 13). Sin embargo, se puede apreciar que a un pH mayor que 4, se presenta una mayor concentración de HS^- libre, i.e., se tiene un exceso de HS^- del requerido para formar el sulfuro de zinc sólido. Este resultado termodinámico sugiere que para formar el sulfuro de zinc sólido se podría realizar en ambos escenarios de concentración de HS^- , sin embargo, desde el punto de vista económico, se recomendaría utilizar el escenario de más baja concentración, i.e., 0.02 M HS^- .

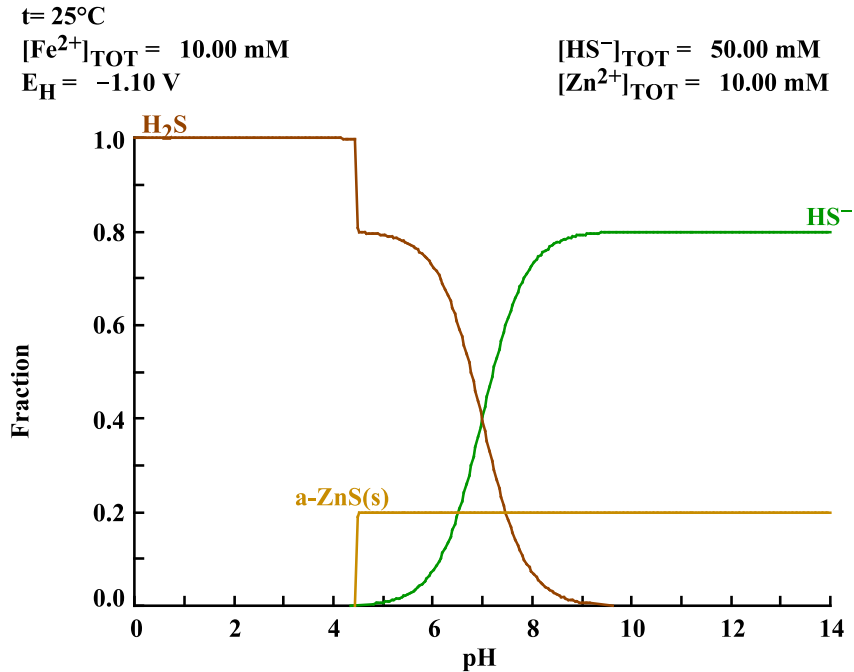


Figura 15 Diagrama de distribución de especies del sistema Zn-Fe con el anión HS⁻ a una concentración de 0.05 M Fracción vs pH.

5.1.3 Sistema Fe-Zn-S-H₂O a diferentes temperaturas.

La temperatura es una variable importante en cualquier sistema en donde se realicen reacciones químicas o electroquímicas; en el caso de la oxidación del zinc en presencia de HS⁻ se observó en los diagramas de Pourbaix de la sección anterior, que el sulfuro de zinc se genera prácticamente en todo el intervalo de pH a 25°C. Sin embargo, sería interesante evaluar la oxidación del zinc en presencia de HS⁻ a temperaturas mayores que 25°C, ya que se podría elucidar si la formación del sulfuro de zinc sigue ocurriendo en todo el dominio de pH cuando la temperatura se incrementa. Por tanto, se realizaron modelaciones termodinámicas con las concentraciones de 0.02M y 0.05M de HS⁻ variando la temperatura a 30, 40 y 70°C, evaluando así la zona de predominio del sulfuro de zinc bajo estos parámetros. Es importante mencionar que, para realizar estas modelaciones termodinámicas se tuvo la complicación de que el software MEDUSA® no contiene los valores de log K de cada uno de los equilibrios químicos y electroquímicos a temperaturas mayores que 25°C. Por tanto, se decidió calcular todos los valores de log K a distintas temperaturas utilizando la ecuación de Van't Hoff (Ec. 8). Con esta ecuación, se utilizó el log K reportado en la base de datos de MEDUSA® a T₁ de 25°C, y además se investigó el valor de ΔH° para cada reacción,

con estos datos se calculó el valor de K a diferentes temperaturas usando la Ec. 9. Los nuevos valores de $\log K$ se cargaron a la base de datos del MEDUSA® y se realizaron los diagramas de Pourbaix correspondientes.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

$$K_2 = K_1 e^{\frac{-\Delta H^\circ(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}} \quad (9)$$

Donde:

K_1 = Constante de equilibrio referencia a 25°C. K_2 = Constante de equilibrio deseada.

T_1 = Temperatura de referencia 298 K. T_2 = Temperatura de equilibrio deseada.

ΔH° = Entalpia de la reacción a la temperatura de referencia. R = Constante de los gases.

Por consiguiente, se realizaron los diagramas de Pourbaix a las concentraciones de 0.02 y 0.05 M de HS^- en el cual se varió la temperatura de 30, 40 y 70°C. En las siguientes figuras se muestran los diagramas de Pourbaix obtenidos a 70°C para una concentración de 0.02 y 0.05 M de HS^- . Los diagramas de Pourbaix para las temperaturas de 30 y 40°C (no mostradas en este escrito); revelaron un resultado muy similar al mostrado a 70°C. Al comparar los diagramas de Pourbaix correspondientes a 0.02 y 0.05 M de HS^- a 70°C (ver Figura 16 y 17), i.e., se puede ver que el sulfuro de zinc es estable prácticamente en todo el dominio de pH, y conforme se incrementa el potencial anódico por arriba de la zona de predominio del sulfuro de zinc sólido, se puede tener presentes las especies de Zn^{2+} , ZnSO_4 , ZnFeO_4 , etc. Asimismo, se puede observar en los diagramas a 70°C, que a mayor concentración disminuye el área de predominancia del Zn^{2+} y se amplía el del ZnSO_4 . Este resultado es importante, porque indica que la formación de sulfuro de zinc a partir de zinc metálico se podría llevar a cabo de 25 a 70°C.

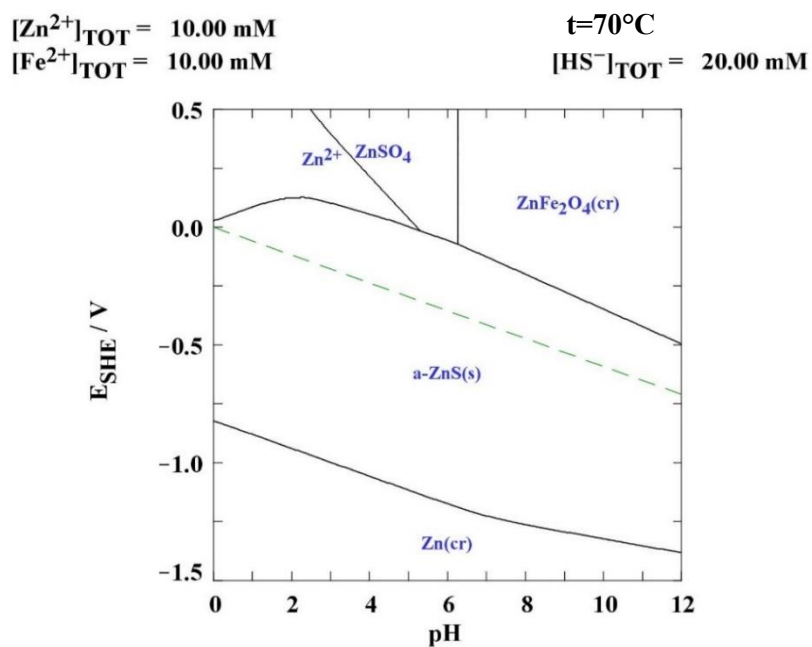


Figura 16 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS^- con una concentración de 0.02 M a una temperatura de 70°C .

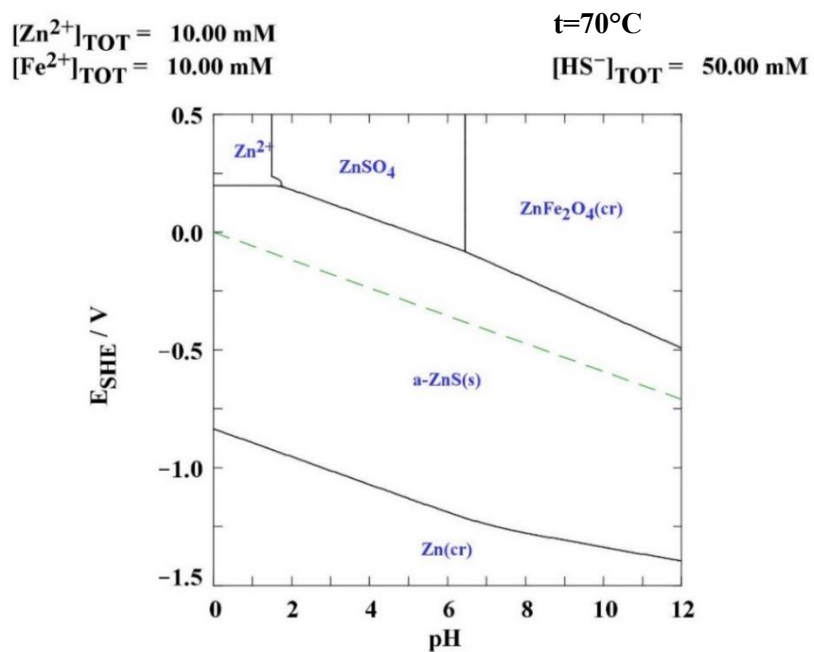


Figura 17 Diagrama de Pourbaix Zn-Fe con el anión HS^- con una concentración 0.05 M a una temperatura de 70°C .

Como se aprecia en los diagramas de predominancia Pourbaix de las Figuras 16 y 17, el área del sulfuro de zinc sólido es más amplia en el sistema que contiene una concentración de 0.05 M de HS^- que el sistema modelado con 0.02 M de HS^- . Desde una perspectiva económica, se optó el sistema a baja concentración del sulfuro para el estudio electroquímico, puesto que el sulfuro de zinc está presente en todo el rango de pH y un amplio rango de temperaturas; asimismo como no se ha encontrado antecedentes del proceso a emplear se decidió utilizar la temperatura de 25°C y una baja concentración de 0.02M de fuente de azufre para evaluar la cinética de la formación del recubrimiento con técnicas electroquímicas.

5.2 Caracterización del material.

Previo a discutir los resultados obtenidos del estudio electroquímico, es importante mostrar la caracterización química realizada a los materiales de zinc utilizados en los ensayos electroquímicos i.e., alambre galvanizado y lámina de zinc de alta pureza. En la Tabla 6 se presentan los resultados del análisis químico realizado por FRX al alambre galvanizado y lámina de zinc de alta pureza. De esta tabla se puede observar, como era de esperarse, el Zn predomina en gran medida en el recubrimiento del alambre galvanizado, asimismo, la lámina de zinc contiene 99.98% de este elemento. Es importante mencionar que estos resultados son útiles, ya que se utilizan para determinar el contenido de zinc en el alambre y con ello determinar la cantidad de Zn que estaría disponible para la formación del sulfuro de zinc.

Tabla 6 Composición química de la lámina de zinc y del recubrimiento rico en zinc del acero galvanizado.

Composición química (%)											
Material	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Si	Zn
Acero Galvanizado	0.0003	0.0006	0.005	1.45	0.0019	0.0066	<0.001	0.0026	<0.002	0.001	98.54
Lámina de Zn	0.0053	<0.0002	0.0012	0.0011	<0.002	<0.0005		<0.0004	<0.002	0.0043	99.98

5.3 Estudio electroquímico.

En esta sección se presentan los experimentos electroquímicos realizados para evaluar la posibilidad de electrosintetizar sulfuro de zinc sobre láminas de zinc puro en la celda convencional de 3 electrodos anteriormente mencionada, variando la concentración de sulfuro de sodio, el pH y el potencial anódico.

5.3.1 Efecto de la concentración de sulfuro de sodio y pH en el OCP previo a polarizar la lámina de zinc.

Como se observa en la Tabla 7, se procedió a medir en primera instancia el OCP antes (Figura 18) de someter las láminas de zinc a la prueba de Voltametría de Barrido Lineal (LSV) anódica desde el OCP hasta 0.45 V vs SHE. El OCP se midió durante 5 minutos en dos soluciones acuosas de 0.02 y 0.05M de sulfuro de sodio sin agitación, como se ilustra en la Figura 9. Sin embargo, es importante mencionar que el OCP no varía significativamente durante los 5 minutos de experimentación para ambos casos. De hecho, el OCP oscila entre -0.774 y -0.797 V vs SHE. Este valor es muy similar al potencial del equilibrio Zn/Zn^{2+} mostrado en el diagrama de Pourbaix realizado para el sistema Zn-H₂O (ver Figura 10), lo cual es de esperarse ya que aún no se ha formado el sulfuro de zinc sobre la lámina.

Tabla 7 OCP antes de aplicar LSV hasta 0.45 V vs SHE.

pH	OCP medido a los 5 min en 0.02M	OCP medido a los 5 min en 0.05M
	(V vs SHE)	(V vs SHE)
2	-0.785	-0.797
4	-0.774	-0.762
6	-0.783	-0.789

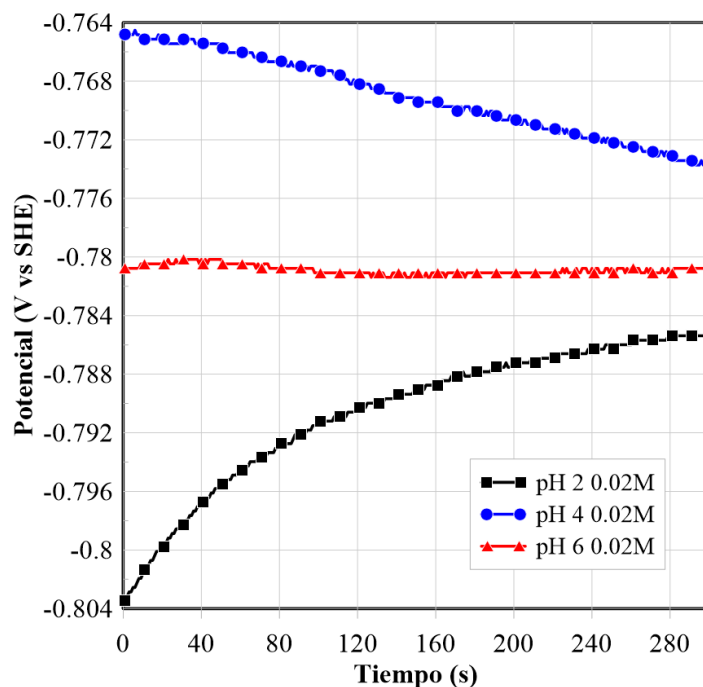


Figura 18 OCP registrado antes de ser polarizado variando pH's a una concentración de 0.02 M.

5.3.2 Efecto de la concentración de sulfuro de sodio y pH en la polarización anódica de la lámina de zinc.

Una vez que se monitoreó el OCP de la lámina de zinc sumergida en las soluciones que contenían 0.02 y 0.05M de sulfuro de sodio a pH 2, 4 y 6, se procedió a realizar la técnica de voltamperometría lineal desde el OCP en dirección anódica (0.45 y 0.95 V vs SHE) en una solución con 0.02 y 0.05 M de sulfuro de sodio a temperatura ambiente (25°C). En la Figura 19 se ilustran las curvas de polarización anódica hasta 0.45 V vs SHE para el caso de la solución de 0.02 y 0.05 M de sulfuro de sodio a diferentes valores de pH. Como se observa en esta Figura 19A al polarizar anódicamente la lámina de zinc en la solución que contiene 0.02 M de sulfuro de sodio, la corriente se incrementa, en los tres escenarios de pH, cuando el potencial anódico se incrementa desde el OCP de cada solución hasta 0.45 V vs SHE. Dicho incremento de corriente se debe a que una o varias reacciones de oxidación se están activando. Con base en el estudio termodinámico mostrado en las secciones anteriores, el zinc metálico contenido en la lámina se oxida en presencia del H_2S (especie que predomina en los valores de pH 2 y 4) y HS^- (especie que predomina en pH 6) formando sulfuro de zinc sólido (ver diagrama termodinámico del sistema con 0.02 M de HS^- de la Figura 11).

Adicionalmente en las curvas voltamperométricas del sistema con 0.02 M de sulfuro de sodio, se puede apreciar que la corriente anódica se incrementa progresivamente conforme se va polarizando la lámina de zinc, este comportamiento sugiere que además de la formación de sulfuro de zinc se puede tener la co-oxidación del zinc metálico a otras especies. De hecho, el diagrama termodinámico del sistema Zn-H₂O mostrado en la Figura 10 de la sección anterior, revela que al incrementar el potencial anódico, el Zn en presencia de agua podría generar Zn²⁺, ZnO dependiendo del pH que se utilice, en este sentido en las curvas voltamperométricas de la Figura 19A para 0.02 M, se podría tener la formación de estas especies en el caso de que la formación del sulfuro de zinc no se da al 100% sobre la superficie de las láminas, para ello fue necesario ampliar el estudio hacia la caracterización superficial de las láminas polarizadas en 0.02 M de sulfuro de sodio, como se muestra en las secciones siguientes.

Por otro lado, se decidió evaluar el efecto de incrementar la concentración de sulfuro de sodio a 0.05 M en la polarización anódica de la lámina de zinc. En la Figura 19B, se presentan las curvas voltamperométricas del sistema que contiene 0.05 M de sulfuro de sodio desde el OCP hasta 0.45 V vs SHE a diferente pH. Como se puede observar la corriente anódica se incrementa conforme el potencial anódico se aumenta, lo cual es muy similar a lo encontrado en el caso de 0.02 M de sulfuro de sodio (Figura 19A). Sin embargo, en el caso de 0.05 M de sulfuro de sodio, se puede observar que el sistema a pH 2 presenta el mayor incremento en corriente anódica; e.g., si se compara el sistema con 0.05 M a pH 2 y 6, se puede observar que la corriente anódica es mayor en el caso del pH 2 que en el del sistema a pH 6. Como se mencionó anteriormente, el incremento en corriente anódica cuando se polariza la lámina de zinc se debe a que el zinc metálico se oxida a sulfuro de zinc y a otras especies en el caso de que la oxidación de zinc a sulfuro de zinc no sea al 100%. De hecho, la modelación termodinámica de la Figura 12 para el sistema Zn-S-H₂O con 0.05 M HS⁻, reveló que el zinc se puede oxidar a sulfuro de zinc en presencia de 0.05 M de HS⁻, pero el diagrama del sistema Zn-H₂O (Figura 10) reveló que el zinc metálico también se puede oxidar a otras especies (Zn²⁺, ZnO, etc.) conforme el potencial anódico se incrementa, esto último ocurriría en el caso de que la cinética de formación del sulfuro de zinc fuera lenta al grado de tener zonas desnudas que contienen zinc metálico. Más aún, en el diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H₂O con 0.05 M de HS⁻ (ver Figura 12) también revela la posibilidad de formar diferentes

especies de zinc oxidadas conforme se va incrementando el potencial anódico, resaltando la posibilidad de formar en primera instancia el sulfuro de zinc y a potenciales mayores de la zona de estabilidad del sulfuro de zinc, se podría generar las otras especies de zinc oxidadas.

Si se compara el caso del sistema a pH 2 con 0.02 y 0.05 M de sulfuro de sodio (ver Figuras 19 A y B), se puede observar que la corriente anódica es mayor en el caso del sistema con 0.05 M que con 0.02 M de sulfuro de sodio. Esto indica que la oxidación del zinc metálico a sulfuro de zinc y otras especies (Zn^{2+} , ZnO) se favorece en el caso del sistema con 0.05 M de sulfuro de sodio.

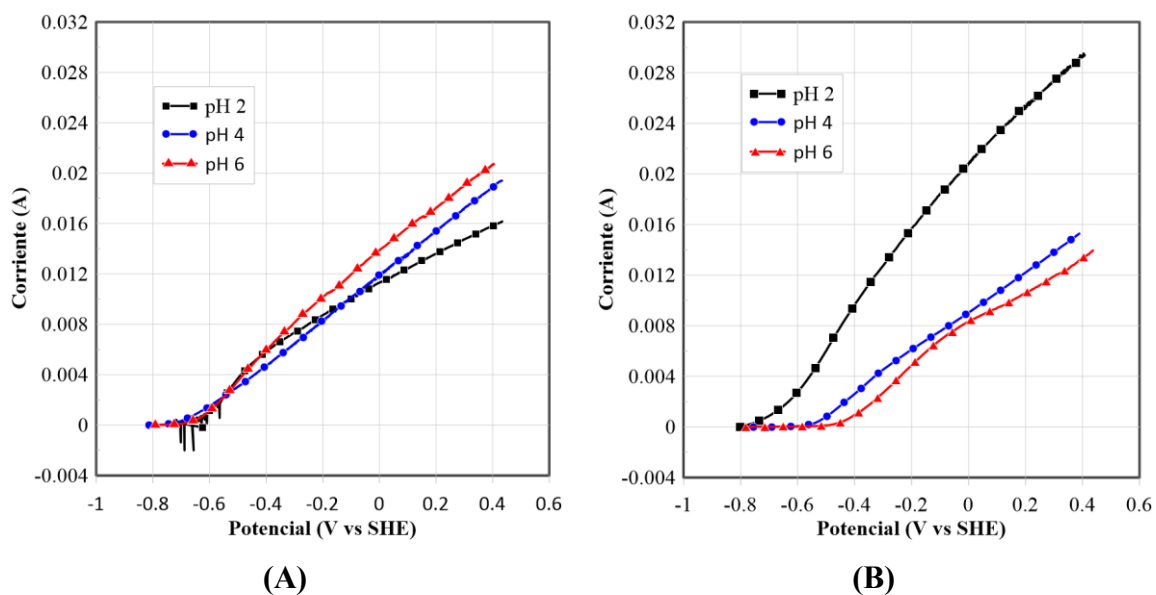


Figura 19 Curvas de polarización anódica de las láminas de zinc hasta 0.45 V vs SHE variando el pH y empleando (A) 0.02M sulfuro de sodio y (B) 0.05M de sulfuro de sodio a 25°C y 0.02 V/s.

Finalmente, en la Figura 20 A y B se presenta la polarización anódica de la lámina de zinc a los mismos valores de pH con 0.02 y 0.05M de sulfuro de sodio desde el OCP hasta 0.95 V vs SHE. En el caso del sistema con 0.02 M de sulfuro de sodio, se puede observar que la velocidad de oxidación de la lámina de zinc a pH 2, 4 y 6 es similar desde el OCP hasta el potencial de -0.1 V vs SHE. Posteriormente el sistema a pH 4 se acelera cuando el potencial anódico se incrementa desde -0.1 hasta 0.95 V vs SHE. Esto indica que en el sistema de pH 4 se favorecen las reacciones de oxidación en esta ventana de potencial. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix del sistema Zn-S-H₂O con 0.02 M de HS⁻ y Zn-H₂O mostrados en las Figuras 11 y 10, respectivamente, se reveló la posibilidad de formar sulfuro de zinc y

posiblemente otras reacciones parásitas como la formación de Zn^{2+} y ZnO . En el caso de los sistemas operados a pH 2 y 6, la corriente anódica fue menor, posiblemente esta diferencia se debe a que la cinética de oxidación de zinc a sulfuro de zinc, Zn^{2+} y ZnO es diferente en cada uno de los pHs evaluados, esto se podría confirmar en la composición química de los recubrimientos obtenidos, i.e., tal vez el caso del sistema a pH 6 se presente un recubrimiento más enriquecido en ZnO mientras que en pH 2 se presente un recubrimiento más enriquecido en ZnS , mientras que el sistema a pH 4 podría tener cantidades importantes de ambas especies. Para confirmarlo es necesario caracterizar microestructuralmente los recubrimientos obtenidos, como se muestra en las secciones siguientes.

Con respecto al sistema que contiene 0.05 M de sulfuro de sodio (ver Figura 20B), se puede observar un comportamiento similar al discutido en la Figura 19B para el sistema que contenía 0.05 M de sulfuro de sodio desde el OCP hasta 0.45 V vs SHE.

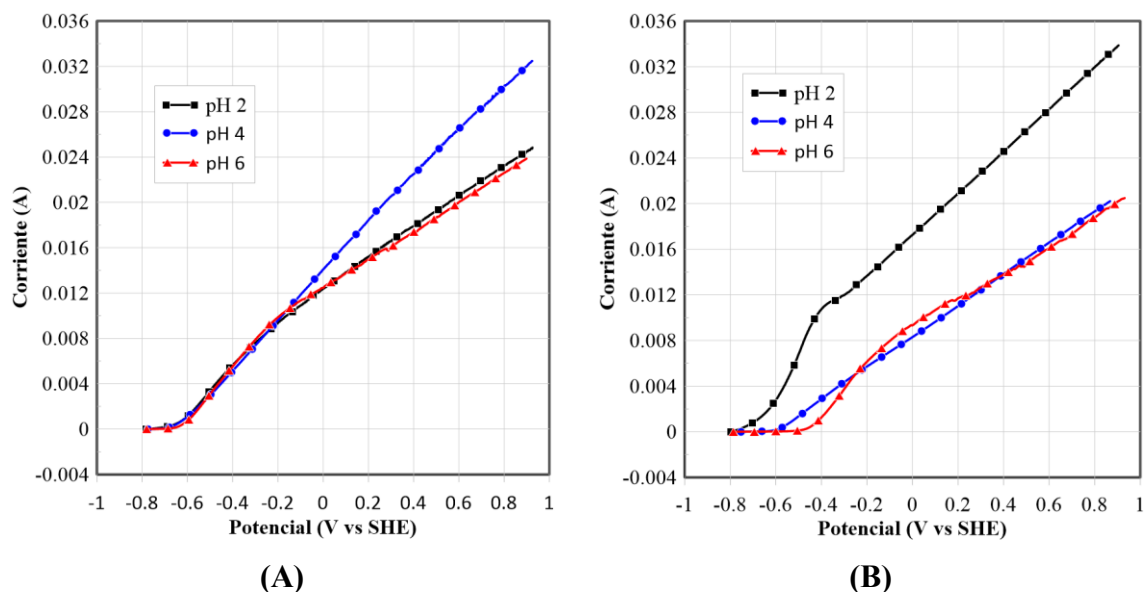


Figura 20 Curvas de polarización anódica de las láminas de zinc hasta 0.95 V vs SHE variando el pH y empleando (A) 0.02M sulfuro de sodio y (B) 0.05M de sulfuro de sodio a 25°C y 0.02 V/s.

Como se mencionó en la sección anterior, previo a realizar las curvas de polarización anódica fue necesario medir el OCP de las láminas de zinc sumergidas en los distintos medios acuosos estudiados, como se muestra en la Figura 18. Posteriormente se realizaron las curvas de polarización anódica de las láminas de zinc con el fin de evaluar la electroquímicamente la posibilidad de formar sulfuro de zinc. Una vez realizado estos estudios se decidió medir el

OCP de las muestras polarizadas, como se muestra en la Figura 21 para el caso del sistema con 0.02M sulfuro de sodio. En la Tabla 8 se presenta un resumen de los valores de OCP registrados a los 5 min en las láminas previamente polarizadas. Como se puede observar en la Tabla 8, el OCP es similar y se comporta de manera estable.

Tabla 8 OCP registrado de aplicar LSV hasta 0.45 V vs SHE.

pH	OCP medido a los 5 min en 0.02M (V vs SHE)	OCP medido a los 5 min en 0.05M (V vs SHE)
2	-0.786	-0.810
4	-0.829	-0.795
6	-0.835	-0.792

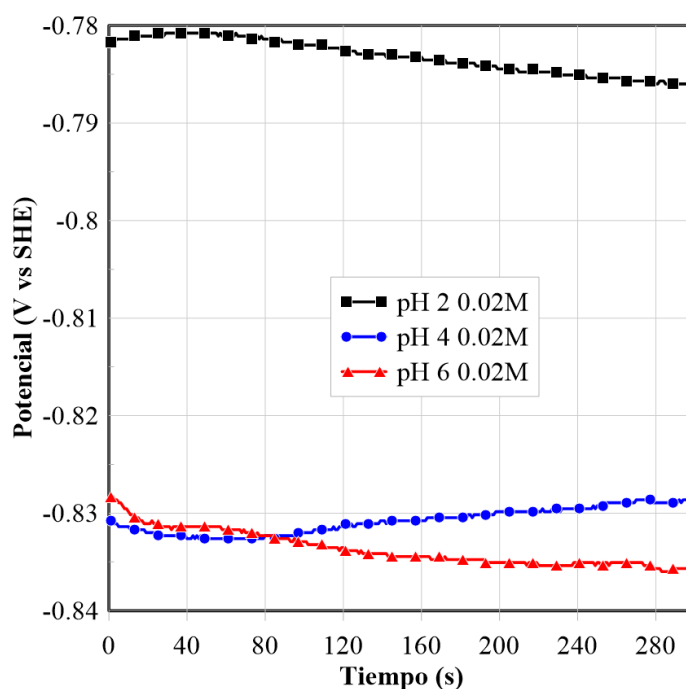


Figura 21 OCP registrado después de polarizar la lámina de zinc variando pH a una concentración de 0.02M de sulfuro de sodio

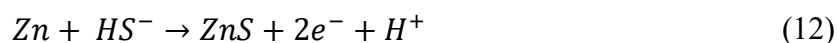
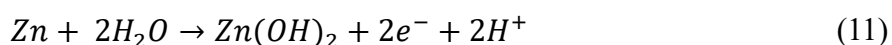
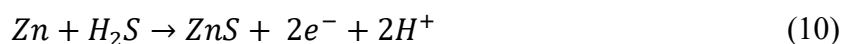
5.3.3 Efecto del potencial y tiempo en la formación del recubrimiento de sulfuro de zinc sobre la lámina de zinc.

Hasta el momento los resultados voltamperométricos de la sección anterior sugieren que el zinc se puede electro-oxidar a sulfuro de zinc conforme el potencial anódico se barre desde el OCP hasta 1.7 V. Sin embargo, sería de interés determinar la velocidad de formación del recubrimiento a diferentes potenciales aplicados pH, tiempo, mediante la técnica de cronoamperometría. Los recubrimientos que se obtengan de estas pruebas se podrían

caracterizar por la técnica de microscopía electrónica de barrido, como se mostrará más adelante. En este sentido en la Figura 22 se ilustran las cronoamperometrías obtenidas a los potenciales anódicos de 0.45, 0.95 y 1.7 V a diferentes valores de pH (2, 4 y 6), sometidas por un tiempo de 10 minutos (600 s).

En el caso del sistema a pH 2 (ver Figura 22A), las curvas cronoamperométricas revelan que la corriente se incrementa conforme se aumenta el potencial anódico aplicado, e.g., a un tiempo de 600s la corriente anódica corresponde a 0.018, 0.02 y 0.026 A para un potencial aplicado de 0.45, 0.95 y 1.7 V vs SHE, respectivamente. Este incremento en la corriente sugiere que una o varias reacciones electroquímicas se favorecen con el incremento del potencial, lo cual concuerda con el resultado mostrado en las curvas de polarización anódica de la sección anterior.

En el caso del escenario a un pH de 4, las curvas cronoamperométricas registradas se muestran en la Figura 22B. De manera análoga al caso anterior, la corriente alcanza un valor pseudoconstante. Sin embargo, los valores de corriente anódica para los tres casos de potencial anódico son mayores en el caso del sistema a pH 4 que los del sistema operado a pH 2 (ver Figura 22A). Lo cual sugiere que en el caso del sistema operado a pH 4 se incrementa la cinética de las reacciones electroquímicas. Como se comentó anteriormente posiblemente en este caso de pH 4 se llevan a cabo dos reacciones electroquímicas: a) oxidación del Zn a ZnS y b) oxidación del Zn a Zn(OH)₂. A continuación se muestran las posibles reacciones que ocurren en el sistema para el caso de oxidación del Zn a ZnS con H₂S (Ec 10) y HS⁻ (Ec 12), para el caso de la oxidación del Zn a Zn(OH)₂ con H₂O (Ec 11).



Finalmente, en la Figura 22C se ilustran las curvas cronoamperométricas del sistema operado a pH 6 y distintos potenciales anódicos aplicados durante 600s. Como se puede observar la corriente alcanza un valor pseudoconstante para cada potencial anódico aplicado. Sin embargo, la magnitud de la corriente anódica en general es la menor de todas, lo que sugiere que la cinética de formación del recubrimiento es menor en este valor de pH 6.

Con base a los resultados cronoamperométricos se puede observar que la mejor condición para la formación del recubrimiento es a pH más ácido puesto que en la solución se encuentra más enriquecida en H_2S , mientras que en el caso del escenario a pH 6, la solución está más enriquecida en HS^- que se puede encontrar en un escenario de pH cercano al neutro (pH 6), de hecho como lo revelaron los experimentos cronoamperométricos, en esta condición de pH 6, la velocidad se disminuye considerablemente, debido a que la corriente anódica alcanzada es menor que en el caso de pH de 2.

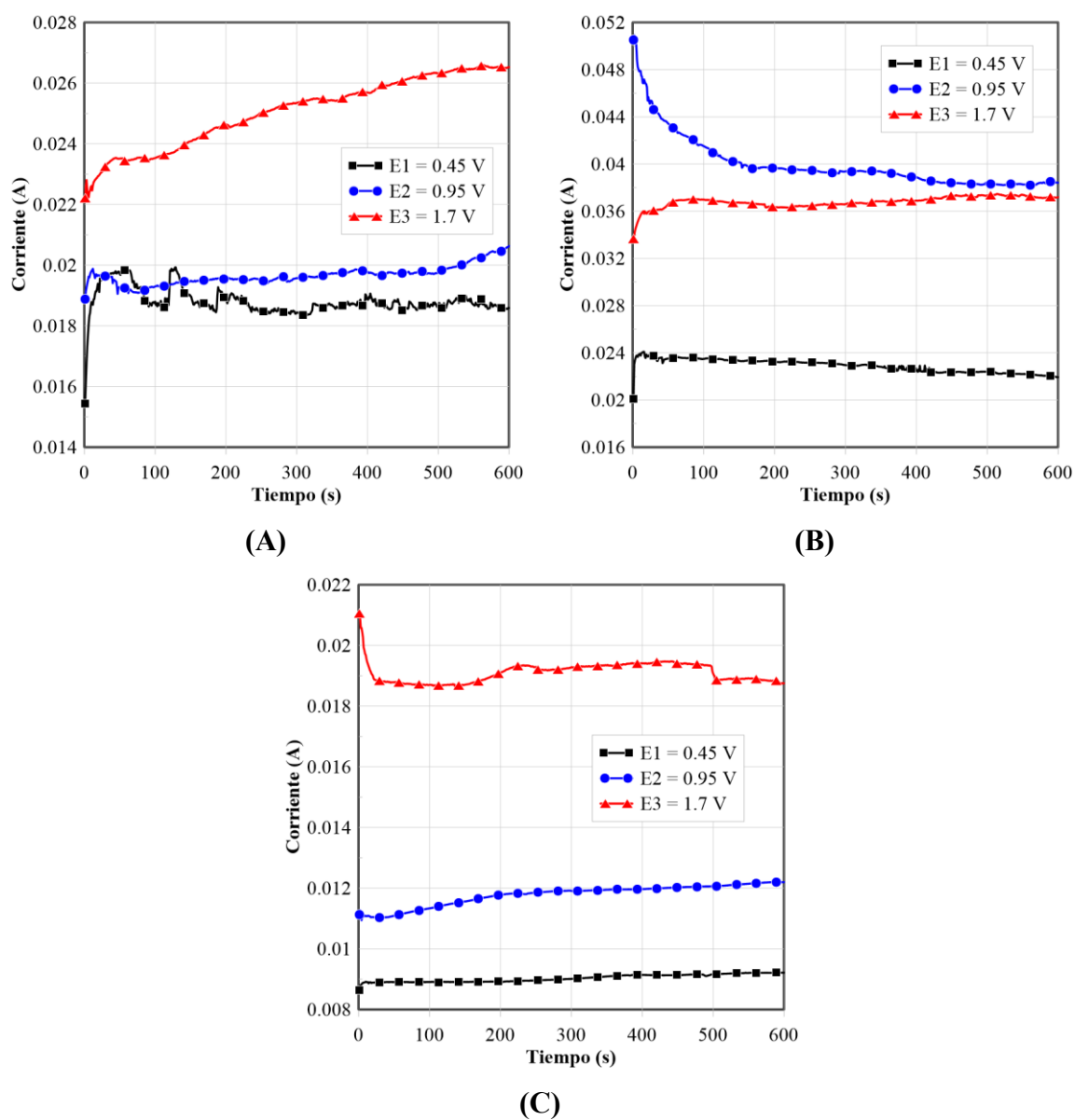


Figura 22 Cronoamperometrías realizadas en la lámina de zinc durante 10 minutos empleando una solución 0.02M de sulfuro de sodio, variando los potenciales de polarización vs SHE (A) 2 (B) 4 y (C) 6.

En la Tabla 9 se presenta un resumen de las corrientes anódicas pseudoconstantes registradas en los experimentos cronoamperométricos de la figura anterior. En esta se puede observar claramente que cuando el pH se incrementa de 2 a 6, la corriente anódica registrada disminuye, lo cual enfatiza que en el escenario de pH 2 la cinética anódica registrada disminuye, lo cual revela que en el escenario de pH 2 la cinética de oxidación del zinc metálico a sulfuro de zinc se favorece, debido a la presencia de H_2S , mientras que en el caso de pH 6 la oxidación de Zn a ZnS es más lenta, de acuerdo al análisis termodinámico de la sección anterior, en este escenario de pH se tiene una solución con menor concentración de H_2S , y más rica en HS^- . Otra observación interesante se asocia al caso del sistema a pH 4, e.g., la corriente anódica registrada es mayor en este caso que en el escenario de pH 2 a un potencial anódico de 0.45 V. Este fenómeno es el mismo a un potencial anódico de 0.95 V. Este resultado indicaría que en pH 4 se favorece la oxidación del Zn a ZnS. Sin embargo, en los diagramas de Pourbaix mostrados anteriormente, se observó que el zinc metálico se oxida a sulfuro de zinc cuando el potencial anódico se incrementa, y cuando este potencial anódico se incrementa a potenciales por arriba del equilibrio Zn/ZnS, y pH's por arriba de 4 se puede tener la presencia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. De hecho, esto es más evidente en el escenario a un potencial de 0.75 V, en donde la corriente anódica alcanzada corresponde a 0.020 y 0.038 A para un pH de 2 y 4, respectivamente. Esto sugiere que en el incremento en corriente para el escenario de pH 4 se pueda atribuir a la co-oxidación del zinc metálico a sulfuro de zinc y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, lo cual se había sugerido en los estudios voltamperométricos mostrados en la sección anterior. Sin embargo, para poder tener una evidencia más concluyente al respecto, es necesario caracterizar estos recubrimientos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, la cual se realiza en la siguiente sección.

Finalmente, en la Tabla 9 se puede observar que al incrementar el potencial anódico desde 0.45 hasta 1.7 V, en los distintos valores de pH (2, 4 y 6), la corriente anódica pseudoconstante se incrementa. Desde el punto de vista de la teoría cinética de las reacciones electroquímicas, esto es de esperarse ya que se sabe que cualquier reacción electroquímica se va a acelerar si el potencial aplicado se incrementa. Sin embargo, al incrementar el potencial anódico hasta 1.7 V, de acuerdo con el análisis termodinámico de la sección se estaría favoreciendo la formación de un recubrimiento rico en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y empobreciendo en ZnS. Para validar esta posibilidad es necesario caracterizar los recubrimientos obtenidos de estos experimentos

cronoamperométricos mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, como se mostrará en la siguiente sección.

Tabla 9 Corriente pseudoconstante registrada durante la cronoamperometría a diferentes valores de pH y potenciales.

pH	Potencial		
	0.25 V	0.75 V	1.5 V
2	0.018 A	0.020 A	0.026 A
4	0.021 A	0.038 A	0.037 A
6	0.009 A	0.012 A	0.018 A

5.4 Caracterización química y microestructural de los recubrimientos obtenidos.

En esta sección se presenta la caracterización superficial con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés; Jeol 7800-F Prime) y su caracterización química superficial por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), de varias láminas de zinc con y sin recubrimiento obtenidos en los experimentos cronoamperométricos de la sección anterior. En primera instancia se realizó la caracterización sobre la lámina prístina de zinc, y posteriormente se realizó la caracterización sobre algunos de los recubrimientos, de manera particular se comparó el efecto del tiempo a un pH de 2 a los diferentes potenciales de 0.45, 0.95 y 1.7 V vs SHE y el efecto del pH a 0.45 V vs SHE en un tiempo de 10 minutos.

5.4.1 Lámina de zinc sin recubrimiento.

En la Figura 23 se muestra la micrografía de la lámina de zinc sin recubrimiento, para poder compararla con las micrografías de las láminas de zinc que presenten algún recubrimiento. En la Figura 24 se ilustra el EDS obteniendo, en donde se observó una composición de Zn con un 90.71%wt y 6%wt de oxígeno. La sonda del EDS registra un pequeño pico de S de alrededor del 4% el cual no es significativo, de hecho, en su mayoría la lámina de zinc está compuesta principalmente de Zn. Estos resultados servirán como base de comparación con las láminas con recubrimientos de sulfuro de zinc.

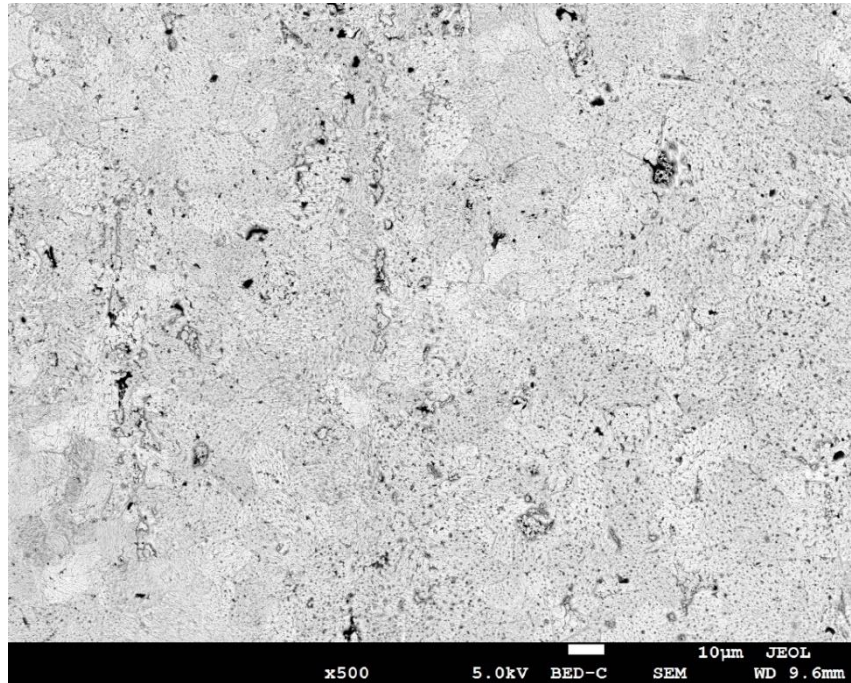


Figura 23 Micrografía 500X de lámina de zinc sin recubrimiento

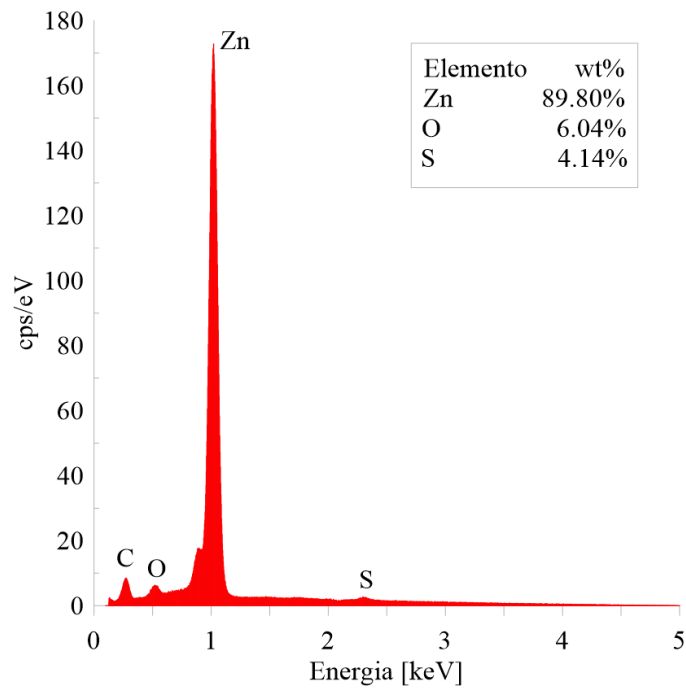


Figura 24 EDS global de lámina de zinc sin recubrimiento de la Figura 23.

5.4.2 Efecto del tiempo de inmersión en la formación del recubrimiento a un pH de 2 a 0.45 V vs SHE.

Hasta el momento los resultados electroquímicos han revelado que es posible generar un recubrimiento en la lámina de zinc; se ha sugerido con base en la modelación termodinámica que el recubrimiento pudiera estar compuesto de ZnS y Zn(OH)₂. Sin embargo, es importante profundizar en la caracterización de los recubrimientos obtenidos en las pruebas cronoamperométricas anteriores, empleando las técnicas de SEM y EDS. En la Figura 25 se ilustra la morfología de los recubrimientos obtenidos a 3, 6 y 10 min para el caso del sistema operado a pH 2. Por otro lado, se muestran los EDS en la Figura 26, se muestran los EDS, que corresponden a las micrografías anteriormente mostradas en la Figura 25.

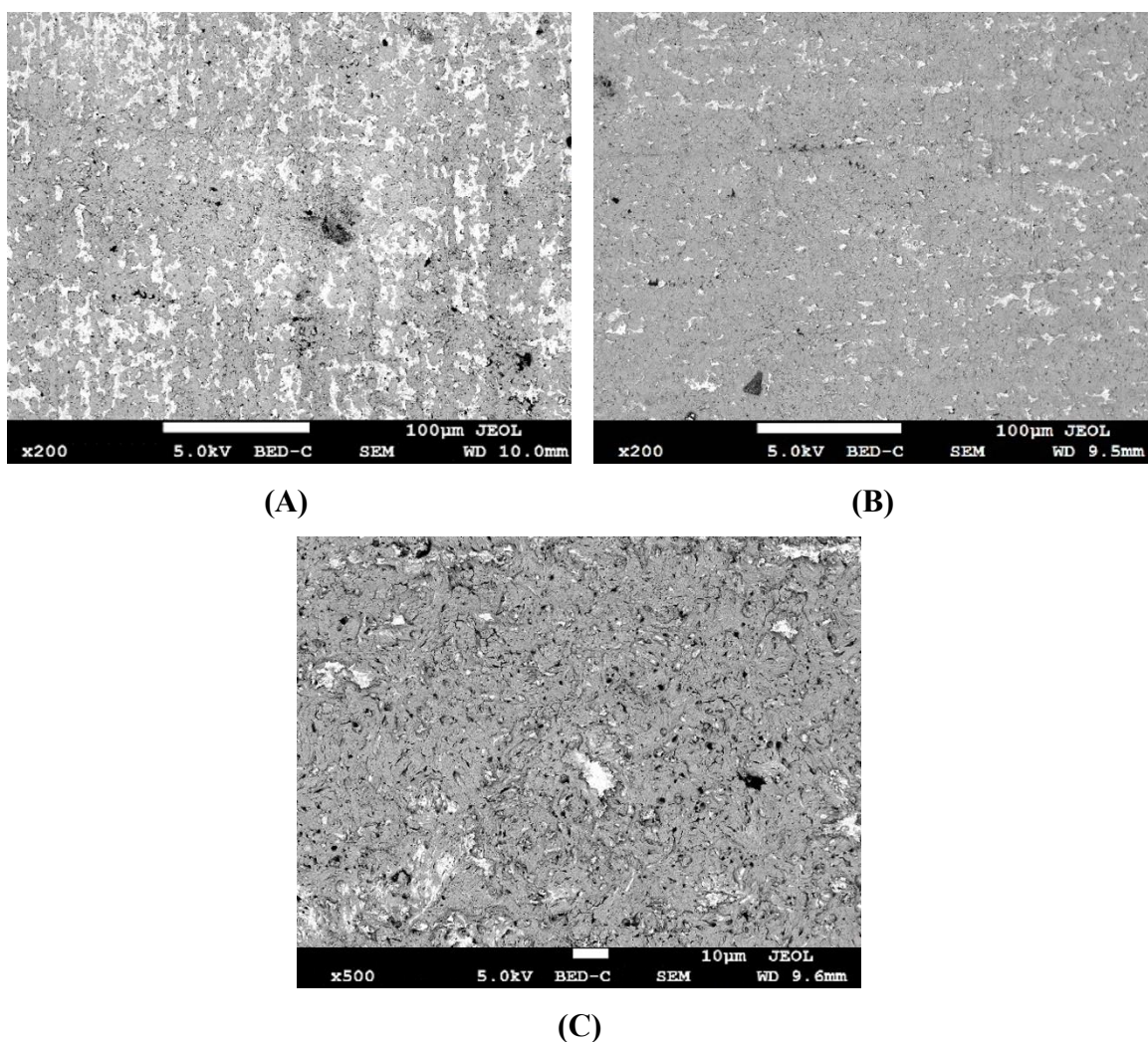


Figura 25 Micrografías del recubrimiento obtenidas a distintos tiempos de inmersión durante la prueba cronoamperométrica a 0.45 V en un pH 2 (A)200X a 3 minutos (B)200X a 6 minutos (C) 500X a 10 minutos.

En la Figura 25, se puede observar cómo se forma progresivamente el recubrimiento conforme se somete a mayor tiempo la prueba de cronoamperometría en las condiciones de pH 2 y un potencial constante de 0.45 V vs SHE. Adicionalmente, se puede observar cómo incrementa el área del recubrimiento conforme se aumenta el tiempo de inmersión de la lámina de zinc.

Si se comparan estas micrografías con la mostrada en la Figura 23 correspondiente a la lámina desnuda, se aprecia que, en efecto si hay un cambio con respecto a la morfología, constatando que efectivamente se realizó la electrodeposición de un recubrimiento. Con el fin de elucidar el compuesto generado en el recubrimiento, se decidió caracterizar las muestras de la Figura 25 mediante EDS. En la Figura 26A, 26 B y 26C se presenta en la Figura 26A de los recubrimientos obtenidos a 3, 6 y 10 min de inmersión durante la prueba cronoamperométrica, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 26A la composición química para el recubrimiento obtenido a los 3 min fue de 77.96% Zn, 11.41% S y 10.2% O, cuando se incrementa el tiempo a 6 min (Figura 26B), el recubrimiento está compuesto de 77.59% Zn, 11.32% S y 11.09% O, finalmente al incrementar el tiempo a 10 min (Figura 26C), el recubrimiento está compuesto de 77.23% Zn, 11.92% S y 10.84% O. Como se puede observar prácticamente la composición química del recubrimiento es similar en los tres tiempos estudiados, adicionalmente la presencia de Zn, S y O, sugiere que el recubrimiento está compuesto de una mezcla de ZnS y Zn(OH)₂, tal y como se había sugerido en el estudio termodinámico y electroquímico de las secciones anteriores. Más aún si se compara el porcentaje de S y O del recubrimiento con el mostrado en la lámina desnuda (Figura 24), se puede observar claramente que el contenido de S es significativamente mayor que el contenido en la lámina desnuda.

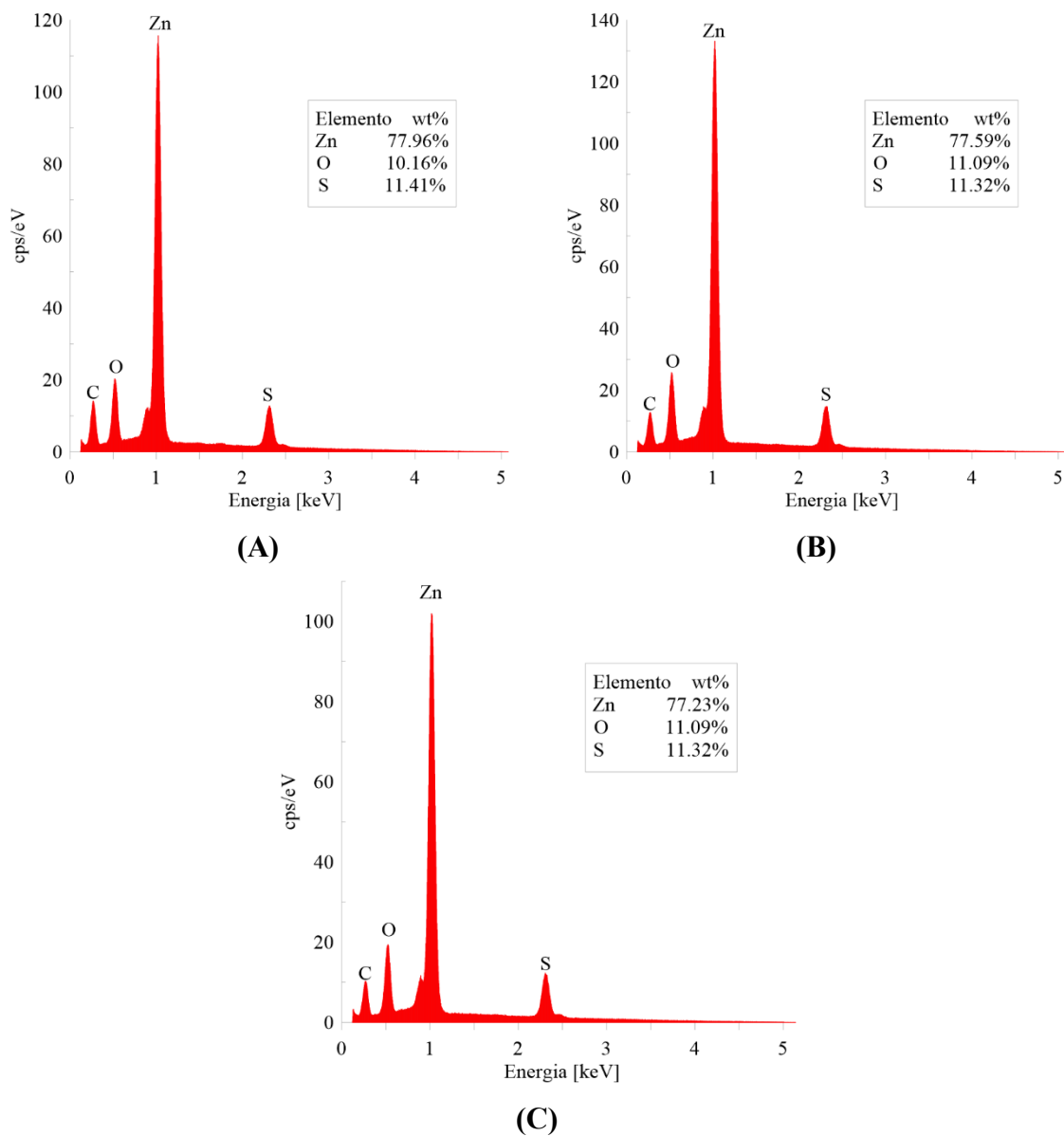


Figura 26 EDS global de los recubrimientos mostrados en las micrografías de la Figura 25.

5.4.3 Efecto del tiempo de inmersión en la formación del recubrimiento a un pH de 2 y 0.75 V vs SHE.

En esta sección se muestra la caracterización microestructural y química de los recubrimientos obtenidos a los tiempos de 3, 6 y 10 min a un pH 2 y un potencial de 0.95 V vs SHE. En la Figura 27, se muestran las micrografías obtenidas a cada tiempo en la Figura 28 se presentan los EDS correspondientes a las micrografías mostradas en la Figura 27.

Como se puede observar en las micrografías de la Figura 27, el recubrimiento se forma progresivamente conforme se incrementa el tiempo de inmersión, este resultado es similar al comportamiento observado en el caso de un potencial de 0.25 V (Figura 25). Sin embargo, si se comparan las micrografías de la Figura 25 a 0.45 V con los de la Figura 27 a 0.95 V, se observa que el recubrimiento se genera más rápido en el caso del sistema operado a 0.95 V, es decir hay menos zonas libres o huecos.

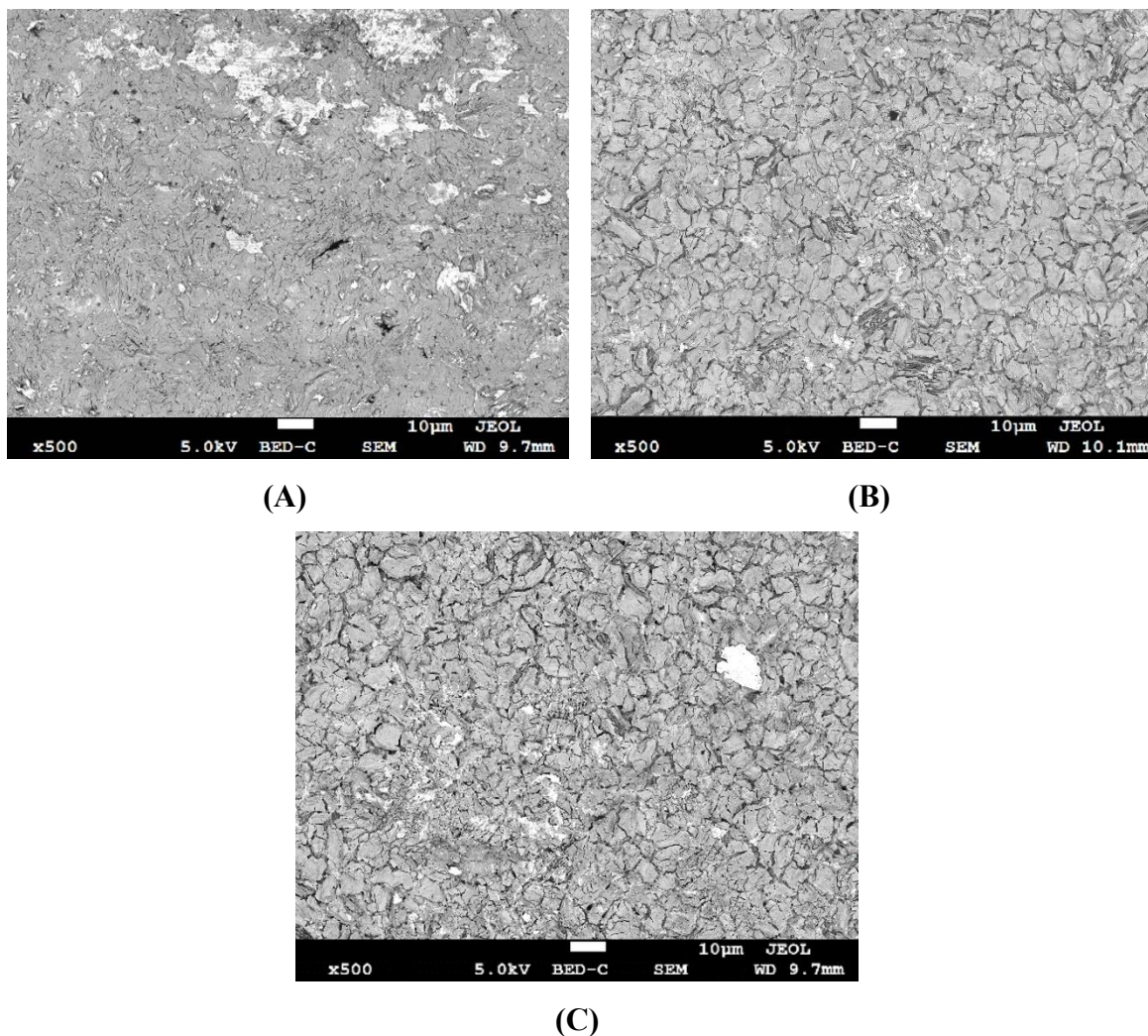


Figura 27 Micrografías del recubrimiento obtenido a distintos tiempos de inmersión durante la prueba cronoamperometría a 0.75 V a un pH 2 (A) 3 minutos (B) 6 minutos (C) 10 minutos.

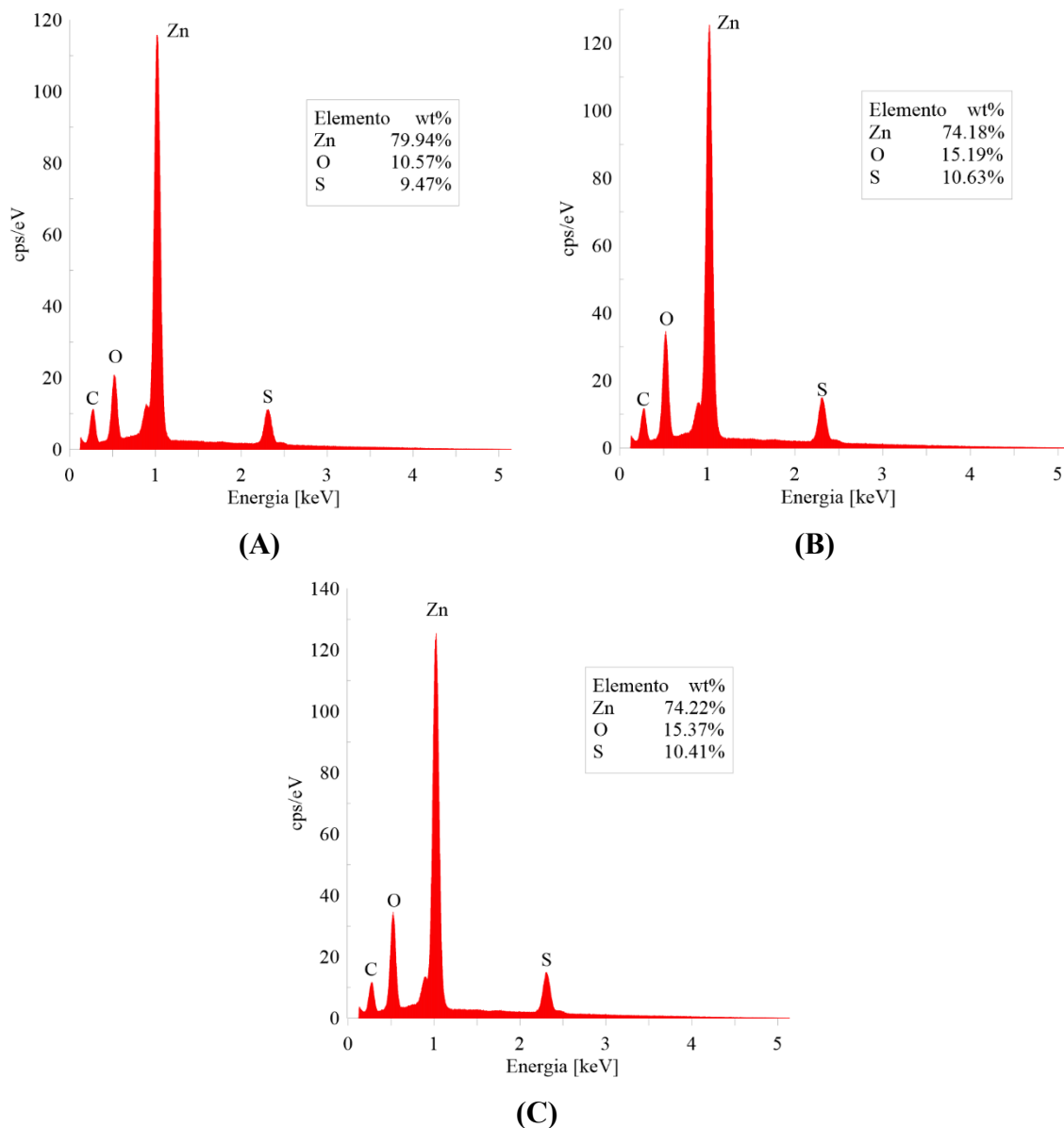


Figura 28 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 27.

Con respecto a la composición química de los recubrimientos de la Figura 27, en los EDS de la Figura 28 se puede observar lo siguiente: para un tiempo de 3 min (ver Figura 28A), la composición química del recubrimiento fue de 79.95% Zn, 9.47% S y 10.58% O; al incrementar el tiempo a 6 min (Figura 28B) se tiene una composición química porcentual de 74.18% Zn, 10.63% S y 15.19% O; finalmente, la Figura 28C tiene un tiempo de 10 min muestra una composición porcentual de 74.22% Zn, 10.41% S y 15.37% O. De estos resultados se puede ver que el recubrimiento nuevamente está constituido de ZnS y Zn(OH)₂,

sin embargo, se puede observar que conforme se incrementa el tiempo de inmersión el recubrimiento se va enriqueciendo en oxígeno, lo que sugiere que el recubrimiento se enriquece en $Zn(OH)_2$. Otra observación importante surge si se compara el porcentaje de oxígeno de estas muestras con el mostrado en los recubrimientos obtenidos a 0.45 V (ver Figura 26). El contenido de oxígeno de los recubrimientos obtenidos a 0.75 V es mayor que el obtenido a 0.45 V. Lo que revela que si se quiere obtener un recubrimiento más enriquecido en ZnS es necesario bajar el potencial anódico.

5.4.4 Efecto del tiempo de inmersión en la formación del recubrimiento a un pH 2 y 1.7 V vs SHE.

Finalmente, se decidió caracterizar el recubrimiento obtenido a 1.7 V a los 3, 6 y 10 min de inmersión empleando las mismas técnicas de caracterización mencionadas anteriormente. En la Figura 29 se ilustran las micrografías de los recubrimientos a distintos tiempos. La caracterización química por EDS de los recubrimientos obtenidos se muestran en la Figura 30. De las micrografías de la Figura 29 se puede observar la formación progresiva del recubrimiento conforme se incrementa el tiempo desde 3 hasta los 10 minutos. Asimismo, se puede observar que el recubrimiento presenta más huecos que el mostrado en la Figura 27, los cuales se asocian al zinc que no ha reaccionado.

En la misma Figura 29 se puede apreciar como el tamaño de grano de la formación del recubrimiento es mucho más grande a comparación de las condiciones anteriormente mostradas.

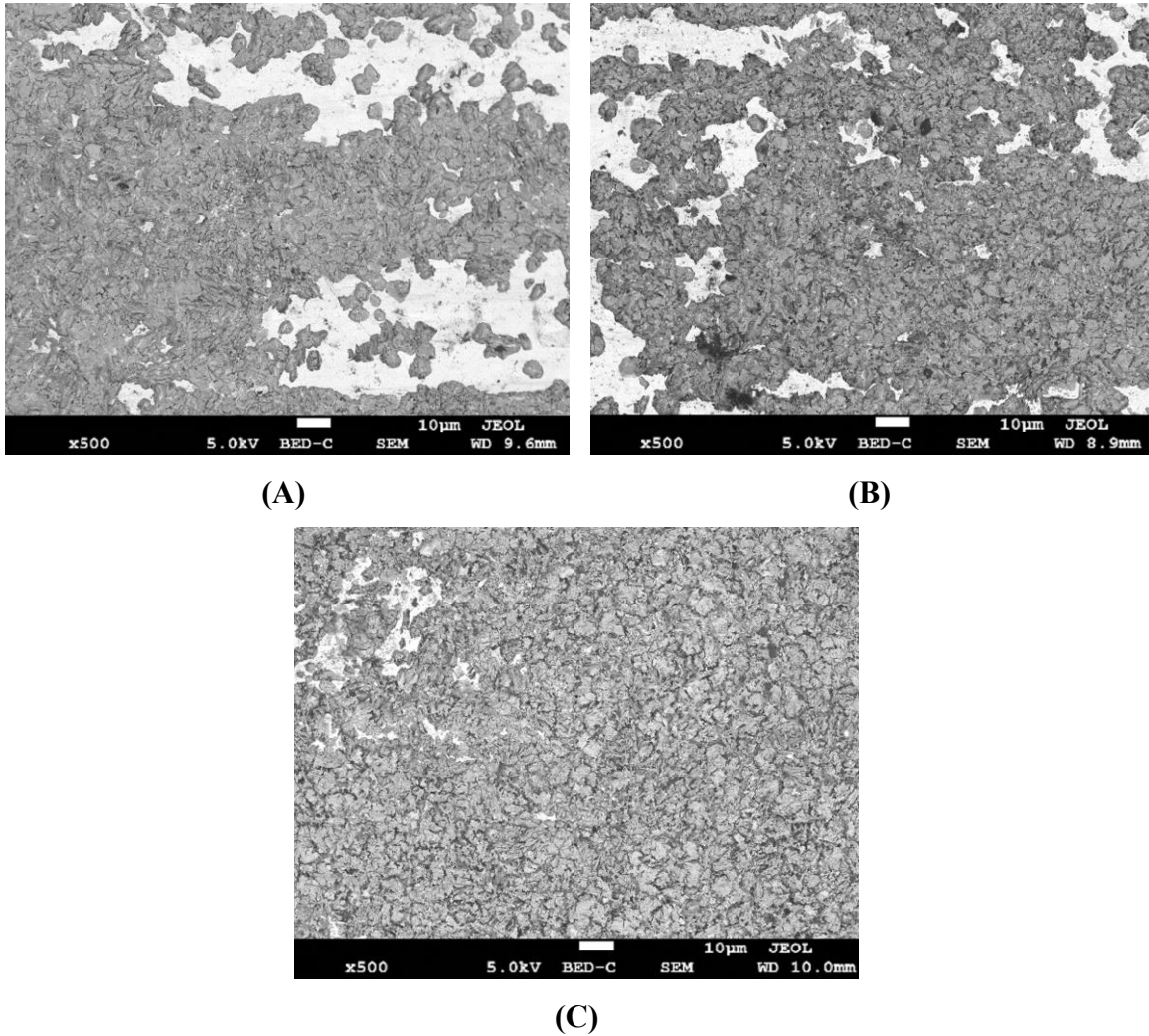


Figura 29 Micrografías del recubrimiento obtenido a distintos tiempos de inmersión durante la prueba cronoamperométrica a 1.7 V vs SHE y pH 2 (A) 3 minutos (B) 6 minutos (C) 10 minutos.

En la Figura 30 se muestran los EDS correspondientes a las micrografías mostradas en la Figura 29, los análisis EDS revelaron las siguientes composiciones químicas: para el recubrimiento obtenido a los 3 min en la Figura 30A se muestra que su composición corresponde a 82.23% Zn, 6.47% S y 11.3% O; para el recubrimiento obtenido a los 6 min la Figura 30B reveló una composición del 79.74% Zn, 7.95% S y 12.31% O; finalmente, la Figura 30C muestra una composición del 70.76% Zn, 10.03% S y 19.20% O para el recubrimiento obtenido a los 10 min. De estos resultados se observa el mismo comportamiento al observado en el caso del sistema a 0.75 V, i.e., el recubrimiento se enriquece en oxígeno cuando se incrementa el tiempo de inmersión, adicionalmente, cuando

se incrementa el potencial anódico a 1.5 V, el contenido de oxígeno es mayor que en el caso del sistema operando a 0.75 V, lo que indica que la formación de un recubrimiento enriquecido en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se favorece cuando el potencial anódico se incrementa a 1.5 V.

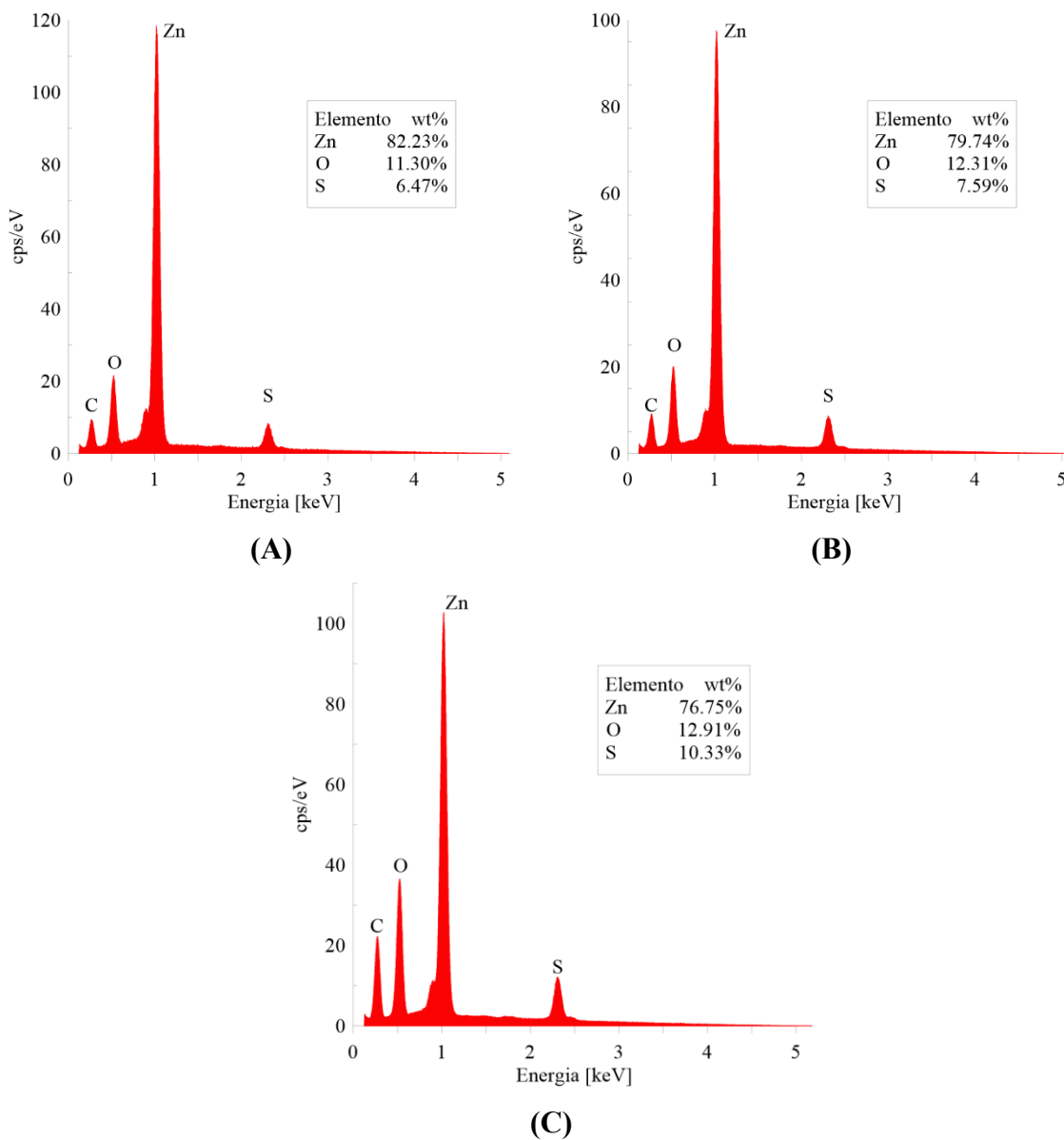


Figura 30 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 29.

5.4.5 Efecto del pH en la formación del recubrimiento a 0.45 V vs SHE y 10 min.

Hasta el momento se analizaron los resultados del efecto del tiempo de inmersión y potencial anódico aplicado sobre la formación del recubrimiento de sulfuro de zinc en la lámina de zinc. Los resultados revelaron que la mejor condición energética corresponde a 0.45 V. Por lo que se decidió estudiar la formación del recubrimiento y su composición química a este potencial anódico variando el pH (2, 4 y 6) en tiempo de 10 min.

5.4.5.1 Escenario a un pH de 2.

En la Figura 31 se ilustra la morfología del recubrimiento obtenido después de realizar la prueba de cronoamperometría de la lámina de zinc en una solución de sulfuro de sodio a 0.02M manteniendo el voltaje de 0.45 V vs SHE por un tiempo de 10 minutos. En esta se puede apreciar un recubrimiento completo sobre la lámina de zinc.

La Figura 32 muestra el EDS de la Figura 31, en el cual se puede observar una composición química del 77.23% Zn, 11.32% S y 11.09% O. Esta composición corresponde al presencia de ZnS y Zn(OH)₂.

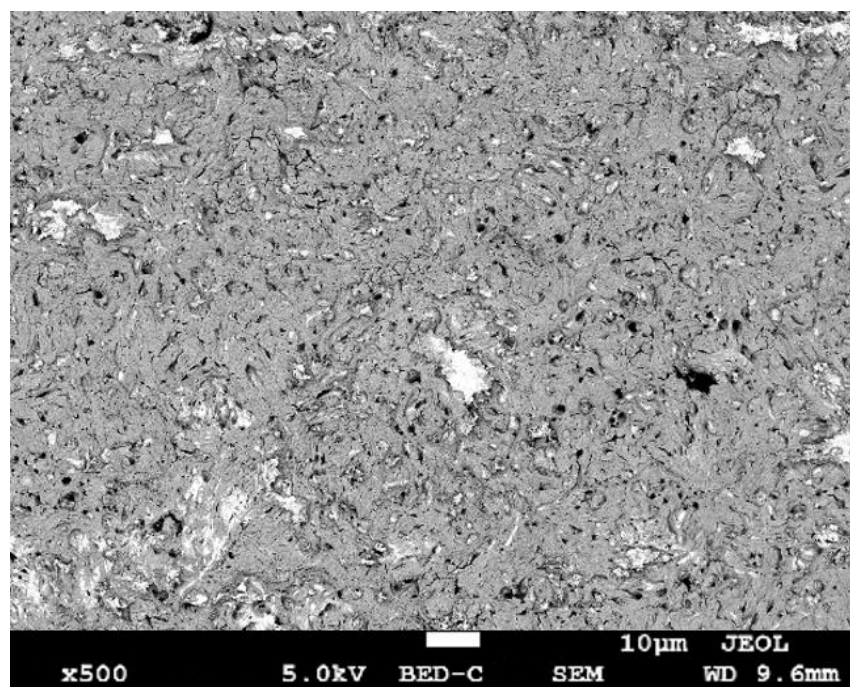


Figura 31 Micrografía a 500X de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un tiempo de 10 minutos.

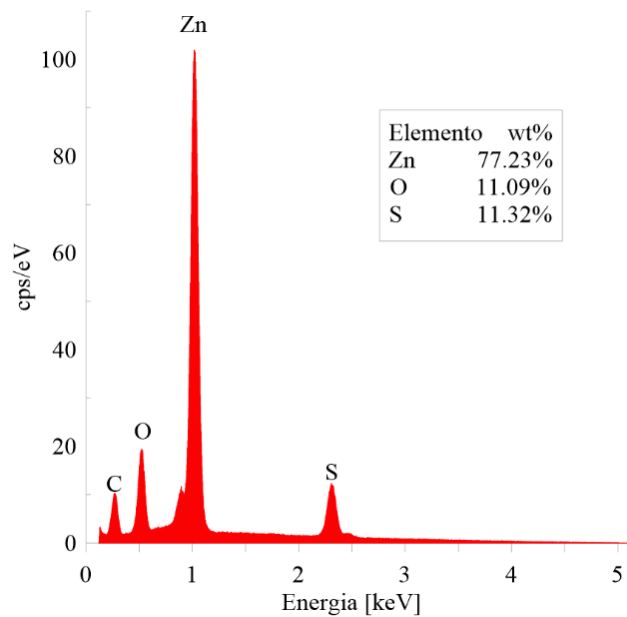


Figura 32 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 31.

Con el fin de validar el resultado anterior, en la Figura 33 se muestra el mapeo elemental de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a un potencial de 0.45 V vs SHE en un pH 2 durante 10 minutos, en el cual se puede constatar que el Zn y S se encuentran en todo el recubrimiento.

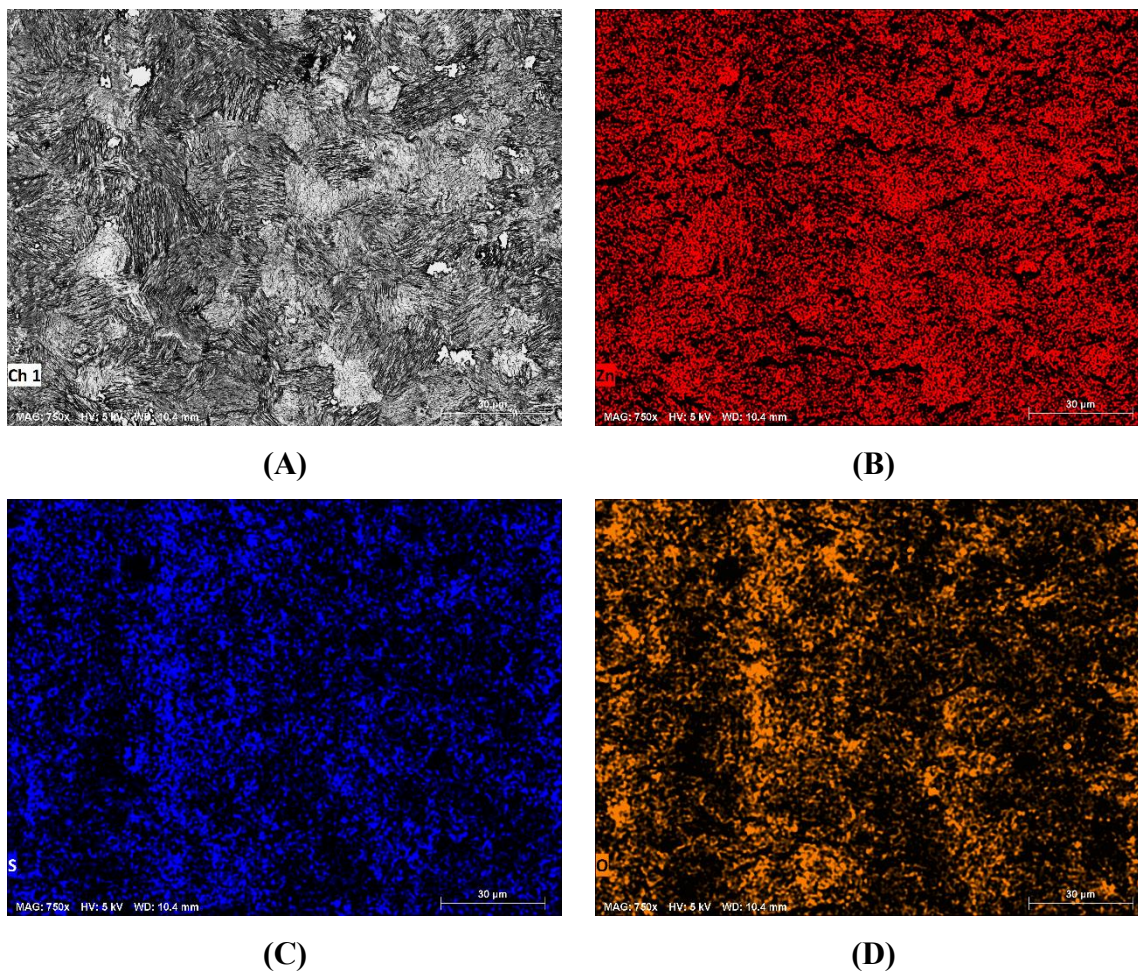


Figura 33 Mapeo elemental a 750X de una (A) lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 2 en un tiempo de 10 minutos. (B) zinc, (C) azufre y (D) oxígeno.

5.4.5.2 Escenario a un pH de 4.

En esta sección, se presenta la caracterización microestructural y química del recubrimiento obtenido al someter la lámina de zinc a cronoamperometría en una solución de sulfuro de sodio a 0.02M a un pH 4 a un potencial de 0.45 V vs SHE durante 10 minutos. En la Figura 34 se ilustra la morfología del recubrimiento, el cual se puede observar presente en toda la lámina de zinc.

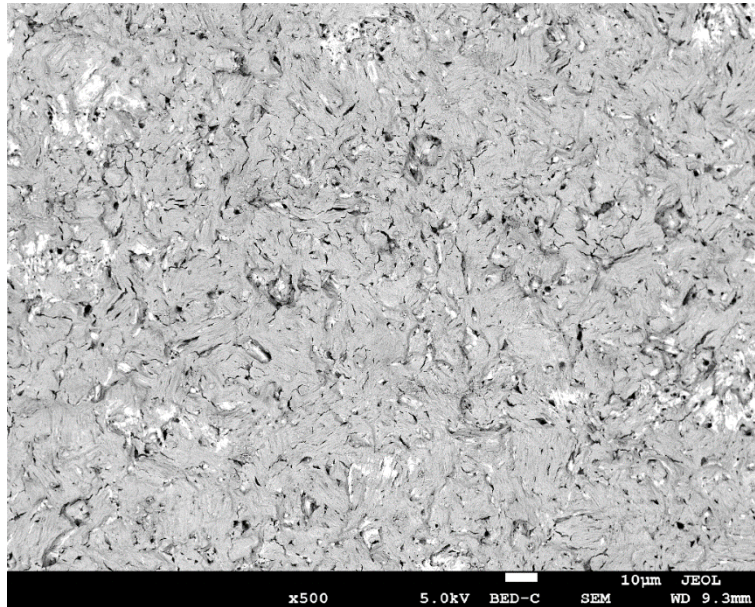


Figura 34 Micrografía a 500X de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 4 en un tiempo de 10 minutos.

En la Figura 35 se muestra el EDS de la micrografía anteriormente mostrada (Figura 34), en el cual se pudo determinar una composición química de 76.75% Zn, 10.33% S y 12.91% O. Si se compara este resultado con el observado en el escenario del pH 2, se puede constatar que el contenido de oxígeno se incrementa cuando el pH del sistema se aumenta de 2 a 4. De acuerdo con el estudio termodinámico mostrado en las secciones anteriores, es de esperarse que al subir el pH se favorece la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, por tanto este incremento en el contenido de oxígeno se podría deber a que se favorece la formación de esta especie, sin dejar de lado que el ZnS se sigue formando.

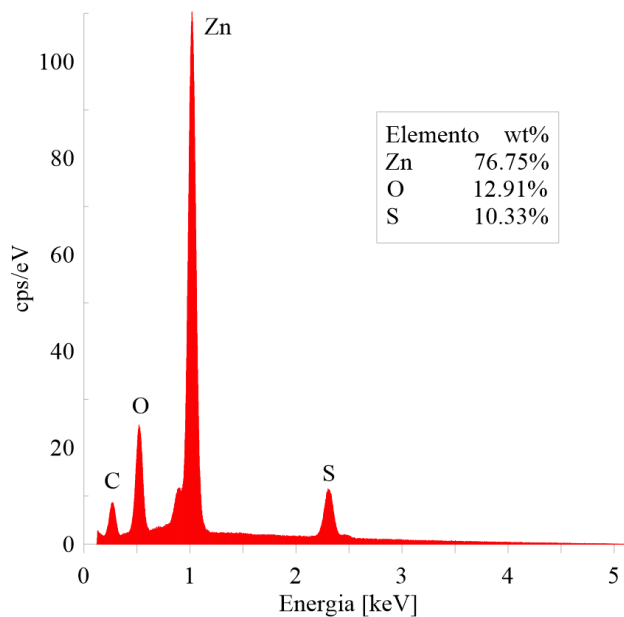


Figura 35 EDS global de los recubrimientos mostrados en la Figura 34.

En la Figura 36 se muestra el mapeo elemental de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría en 0.02 M sulfuro de sodio a 0.45 V durante 10 min. En esta se puede observar la presencia de Zn, S y O prácticamente en todo el recubrimiento, lo que demuestra que se tiene una mezcla de ZnS y Zn(OH)₂, tal y como se había sugerido en las pruebas de polarización anódica de las secciones anteriores.

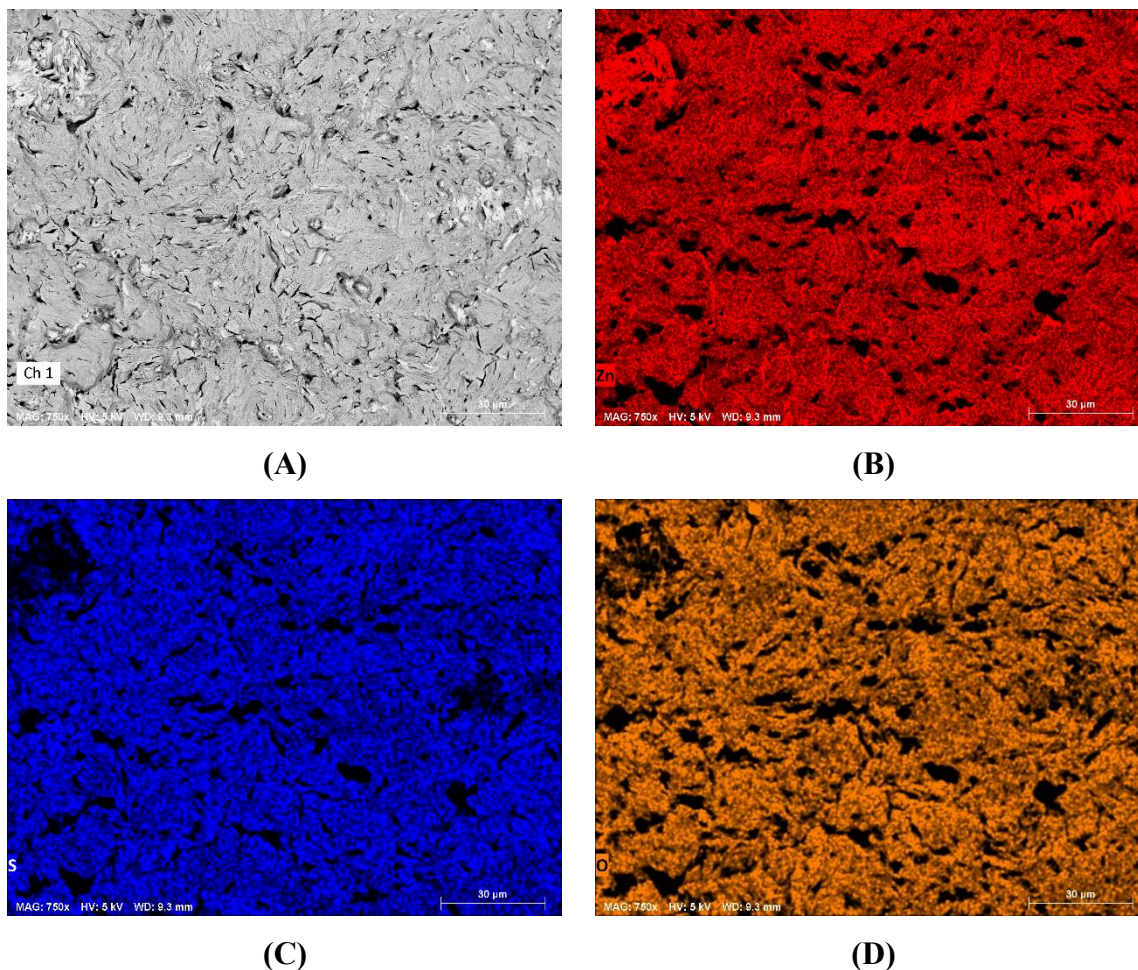


Figura 36 Mapeo elemental a 750X de una (A) lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 4 en un tiempo de 10 minutos. (B) zinc, (C) azufre y (D) oxígeno.

5.4.5.3 Escenario a un pH de 6.

Finalmente, en esta sección se presenta la caracterización del recubrimiento obtenido al someter una lámina de zinc a una cronoamperometría en una solución de sulfuro de sodio a 0.02 M a un pH 6 y 0.45 V vs SHE. En la Figura 37 se presenta la morfología del recubrimiento obtenido, es evidente que el recubrimiento no es homogéneo, inclusive se observan huecos en donde no se forma el recubrimiento.

En la Figura 38 se presenta el análisis por EDS del recubrimiento mostrado en la Figura 37, en la que se observa que el recubrimiento contiene un 89.80% Zn, 6.04% S y 4.14% O. Lo cual revela la presencia de ZnS y Zn(OH)₂. Una observación importante se asocia al contenido de O, el cual disminuyó si se comparan con el análisis EDS de los casos a pH 2 y

4 de las secciones anteriores, Este resultado muestra que en esta condición de pH 6 la velocidad de formación de ZnS se ve disminuida considerablemente.

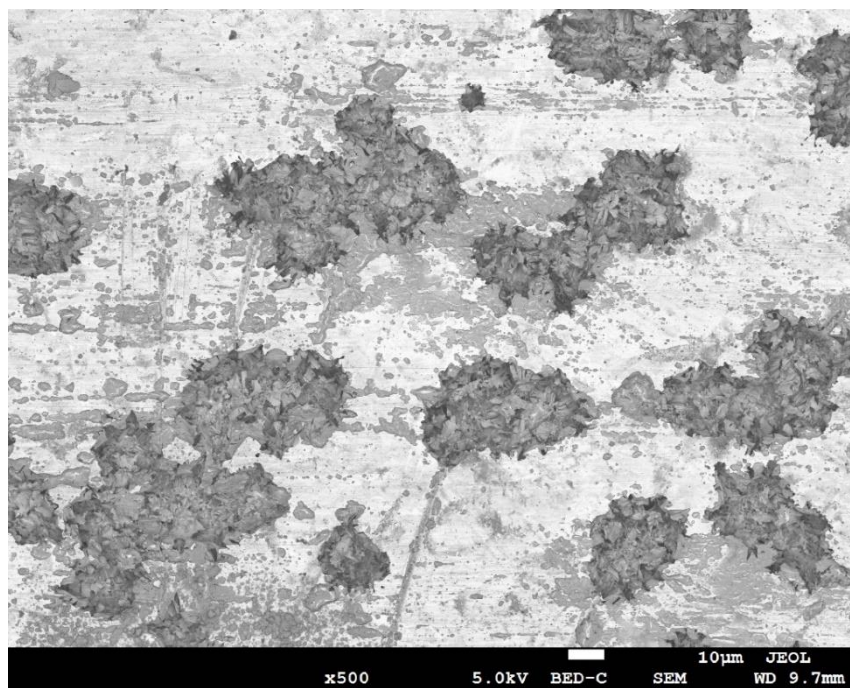


Figura 37 Micrografía a 500X 5kV de una lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 6 en un tiempo de 10 minutos.

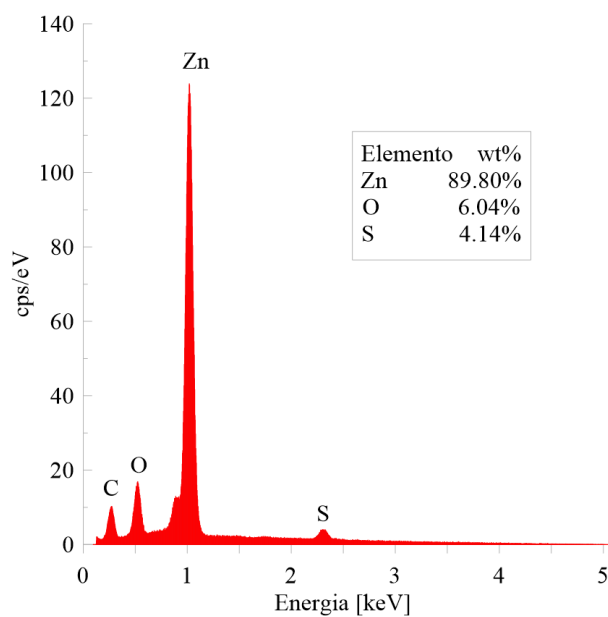


Figura 38 EDS global del recubrimiento obtenido en la Figura 37.

En la Figura 39 se muestra el mapeo elemental del recubrimiento de la Figura 37. De este mapeo elemental se puede observar la presencia de Zn, S y O. Sin embargo, es evidente que el recubrimiento está más enriquecido en O que en S. de la lámina, en la cual se aprecia que predomina el Zn acompañado del O, disminuyendo en sí, la cantidad de S.

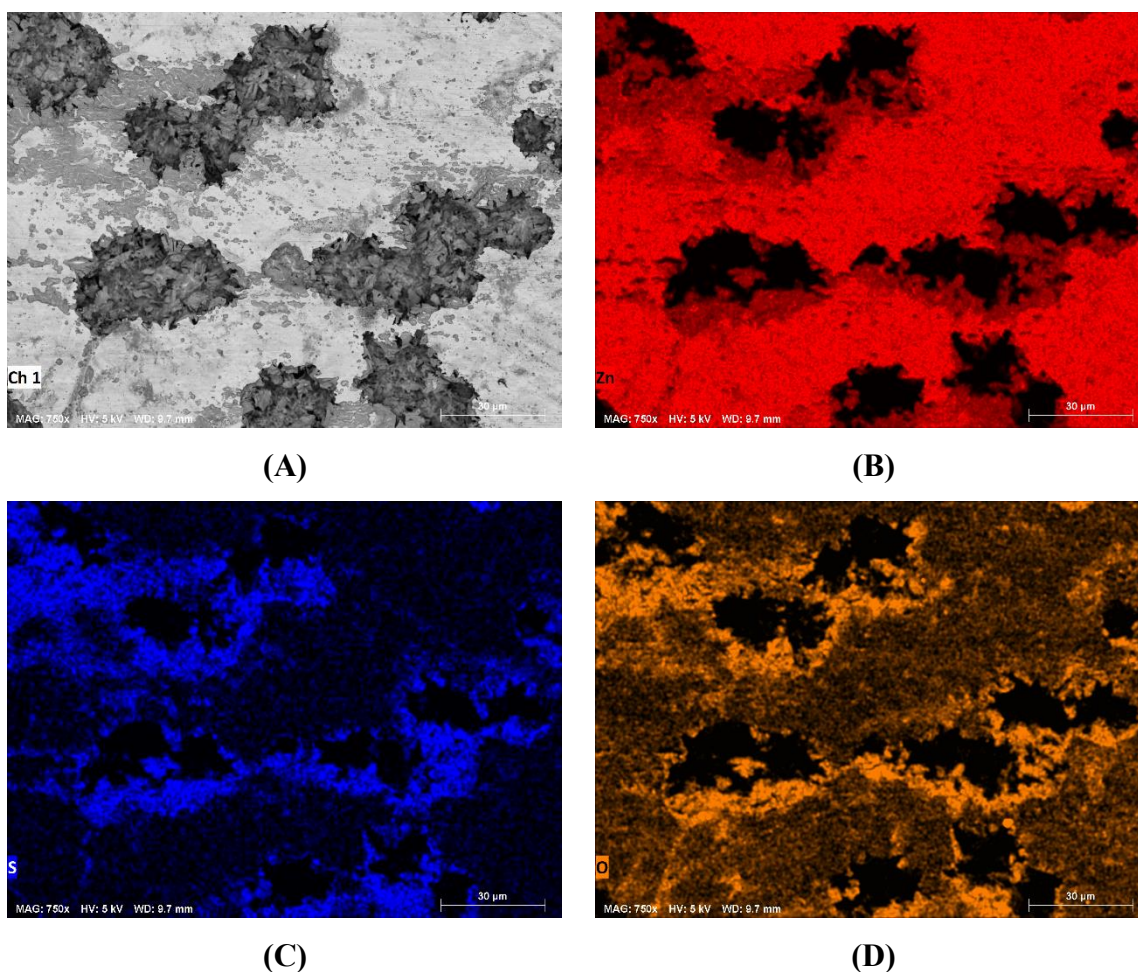


Figura 39 Mapeo elemental a 750X de una (A) lámina de zinc sometida a una cronoamperometría a 0.45 V vs SHE a un pH 6 en un tiempo de 10 minutos. (B) zinc, (C) azufre y (D) oxígeno.

5.5 Ensayos de corrosión de las láminas de zinc con y sin recubrimiento.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos con la técnica de polarización dinámica, en la cual algunas muestras seleccionadas fueron sometidas a 3 ciclos de polarización de -0.3 hasta 0.3 V vs OCP en una solución salina al 3%wt NaCl a una velocidad de barrido de 0.02 V/s y 25°C. Estos experimentos se realizaron con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión de las láminas de zinc con y sin recubrimiento de sulfuro de zinc.

5.5.1 Análisis cinético de la corrosión de las láminas de zinc sin recubrimiento.

En primera instancia se optó por someter una lámina de zinc a los 3 ciclos de polarización, en las condiciones anteriormente mencionadas, en las que se buscó revisar el comportamiento de corrosión y después utilizarlas como base de comparación. Es importante mencionar que, con estos experimentos de polarización se realizaron para calcular la velocidad de corrosión (I_{corr}). Asimismo, se decidió evaluar lo que ocurre si el material se somete a 3 ciclos de polarización.

En la Figura 40 se presentan las pruebas de polarización dinámica o “curvas Tafel” para la lámina de zinc prístina. Como se comentó anteriormente, la lámina de zinc se sometió a 3 ciclos consecutivos de polarización, con el fin de observar si se presenta algún cambio en la velocidad de corrosión. Sin embargo, para una cuestión de aplicación de lámina de zinc a condiciones ambientales, basta con analizar el primer ciclo de polarización. En las curvas Tafel se puede observar que se modifican del primer al segundo ciclo de polarización, esto es de esperarse ya que la lámina de Zn se corroe desde el primer ciclo de polarización, lo que modifica su superficie y por ende el ciclo 2 y 3 se ven modificados. Sin embargo, sería importante calcular de estas curvas la I_{corr} como se mostrará en la siguiente sección.

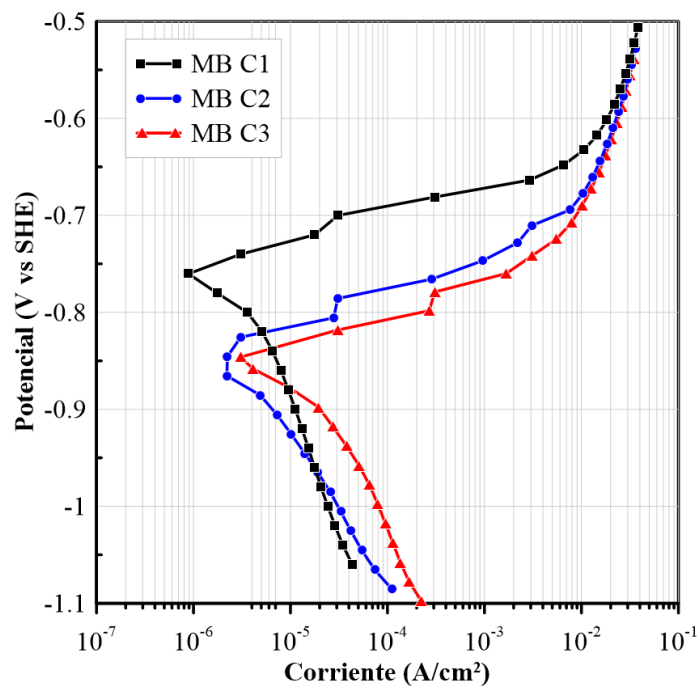


Figura 40 Gráficas de la polarización dinámica de una lámina de zinc sin recubrimiento, se realizaron 3 ciclos de polarización en 3%wt NaCl.

5.5.2 Análisis cinético de la corrosión de las láminas de zinc con recubrimiento.

En esta sección se muestran los resultados de polarización dinámica en una solución salina de las láminas en las que se apreció con mejor recubrimiento. En la Tabla 10 se muestra las condiciones a las cuales las láminas de zinc fueron previamente polarizadas por la técnica de Cronoamperometría.

Tabla 10 Condiciones de formación del recubrimiento de las láminas de Zn mediante cronoamperometría.

Muestra	pH	E (V vs SHE)	Tiempo (min)
M1	2	0.45	10
M2	2	0.95	10
M3	4	0.45	10

En la Figura 41 se presentan las curvas de polarización dinámica de las muestras M1, M2 y M3 de la Tabla 10, empleando una solución 3% wt NaCl. De manera análoga al caso de la lámina prístina se decidió evaluar que ocurre con la velocidad de corrosión cuando las láminas recubiertas se polarizan continuamente por 3 ciclos de polarización, los cuales se etiquetaron como C1, C2 y C3, respectivamente. De manera similar al caso de la lámina prístina, se puede apreciar que existe un cambio en las curvas Tafel cuando se polariza el material 2 y 3 veces, esto se puede deber a cambios en la superficie del material. Sin embargo, para una aplicación de corrosión ambiental basta con revisar el primer ciclo de polarización (C1). Con el fin de analizar a detalle la cinética de corrosión de estos materiales, fue necesario determinar los valores de I_{corr} de la lámina prístina y de los materiales recubiertos empleando los resultados de las Figuras 40 y 41. En la Tabla 11 se presentan los valores de I_{corr} y E_{corr} de estos materiales para el primer ciclo de polarización C1.

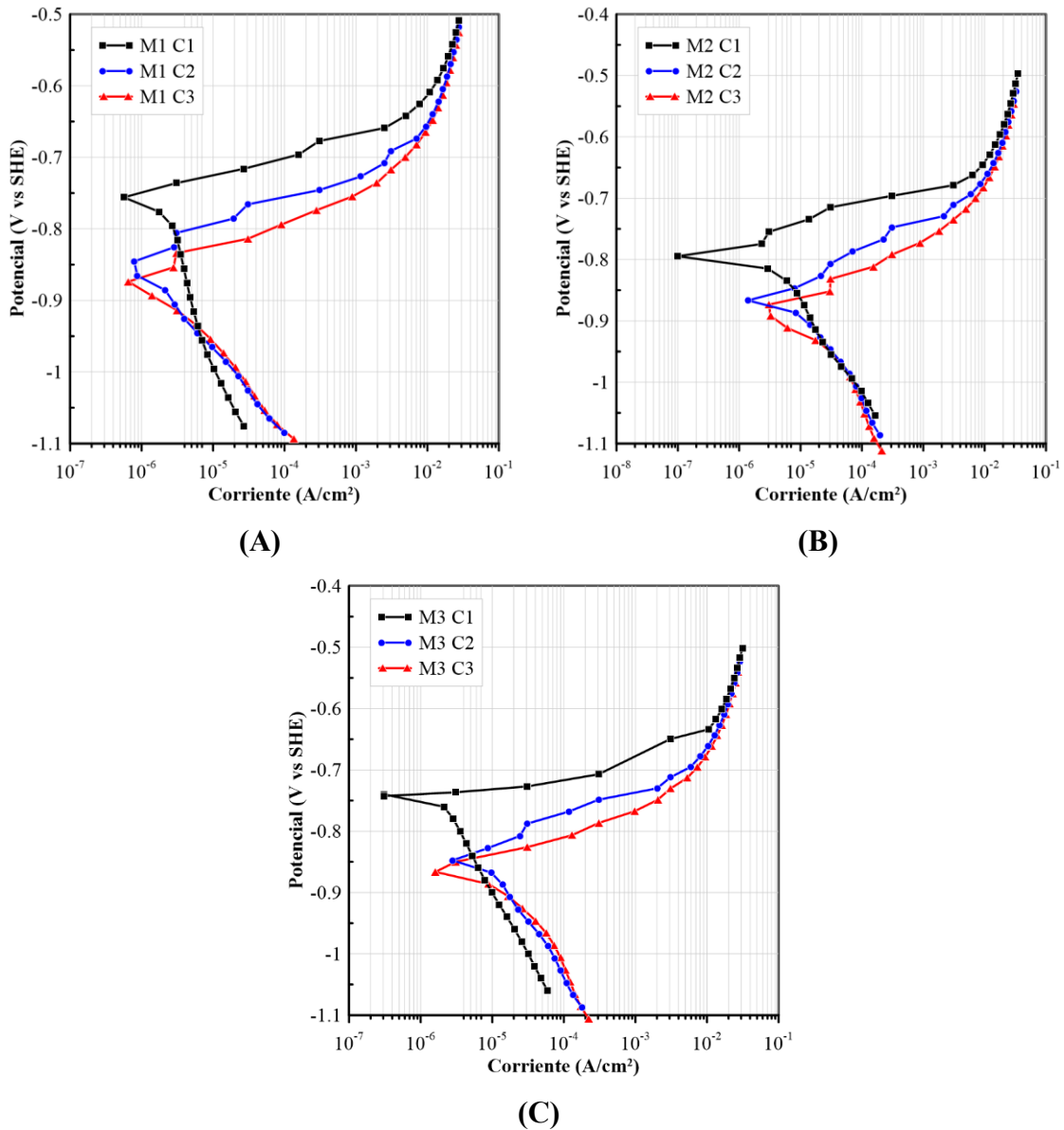


Figura 41 Graficas de la polarización dinámica de muestras de lámina de zinc con recubrimiento de la Tabla 10, se realizaron 3 ciclos de polarización en 3%wt NaCl (A) M1 (B) M2 (C) M3

Como se puede observar en la Tabla 11 los valores de corriente de corrosión (I_{corr}) son diferentes en los materiales. De hecho, se observa que el valor de I_{corr} más grande corresponde al caso de la lámina prístina (MB) mientras que el valor de I_{corr} disminuyó cuando la lámina fue sulfurizada (M1, M2 y M3). Esta disminución en la I_{corr} revela que la velocidad de corrosión de los materiales con recubrimiento es menor que la de la lámina de zinc desnuda.

Tabla 11 Valores de I_{corr} y E_{corr} de las muestras seleccionadas en la técnica Tafel.

Muestra	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
MB C1	1×10^{-4}	-0.7602
M1 C1	9.753×10^{-6}	-0.7599
M2 C1	2.045×10^{-5}	-0.794
M3 C1	2.8×10^{-5}	-0.7400

5.6 Evaluación de la cinética de corrosión de alambre galvanizados previamente sulfurizados.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las muestras de alambre galvanizado, las cuales fueron sulfurizadas mediante la técnica de cronoamperometría y posteriormente se sometieron a la polarización dinámica en solución salina 3%wt NaCl. En la Tabla 12 se muestran las condiciones de sulfurizado a las cuales fueron sometidas las muestras de alambre galvanizado, es importante mencionar que la muestra MAB corresponde al blanco, es decir, el alambre galvanizado sin sulfurizado.

Tabla 12 Condiciones a las cuales se sulfurizaron las muestras de alambre galvanizado mediante la técnica de Cronoamperometría.

Muestra	pH	E (V vs SHE)	Tiempo (min)
MAB	N/A	N/A	N/A
MA1	2	0.45	10
MA2	4	0.45	10
MA3	6	0.45	10

En la Figura 42 se muestran las curvas de polarización dinámica (curvas Tafel), para el alambre galvanizado (MAB) y alambres con recubrimiento o sulfurizados (MA1, MA2 y MA3). Las curvas Tafel muestran diferencias, de hecho, cuando el material está sulfurizado las curvas Tafel se desplazan hacia potenciales más negativos que el MAB, lo cual se debe a que la superficie del alambre presenta sulfuro de zinc y como se observó en el estudio con las láminas de zinc también podría tener Zn(OH)₂. De manera análoga al caso de las láminas de zinc, es necesario determinar el valor de I_{corr} de estos alambres con y sin recubrimiento

para poder determinar si la velocidad de corrosión se disminuye cuando el alambre galvanizado es sulfurizado. En la tabla 13 se presentan los valores de I_{corr} de estos materiales.

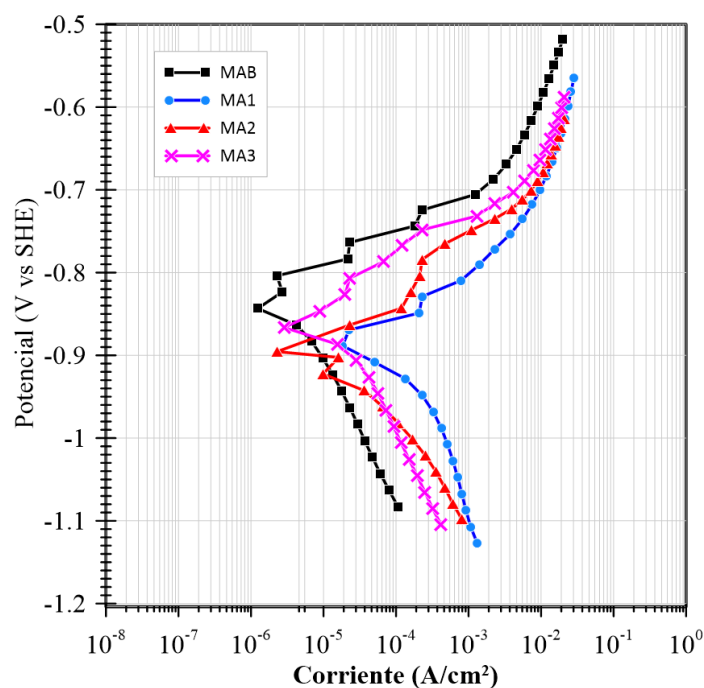


Figura 42 Gráficas de polarización dinámica de los alambres galvanizados con y sin recubrimiento a 0.02 V/s y 25°C.

Como se puede observar en la Tabla 13, la I_{corr} es diferente en los materiales estudiados, sin embargo, el cambio más importante se aprecia al comparar la I_{corr} entre el alambre galvanizado original (MAB) y los alambres que fueron sulfurizados (MA1, MA2 y MA3). Por ejemplo, la I_{corr} del orden de 10^{-4} A/cm² mientras que los alambres sulfurizados presentan una I_{corr} del orden de 10^{-5} A/cm². Como se mencionó anteriormente, la magnitud de la I_{corr} es directamente proporcional a la velocidad de corrosión. Por tanto, estos resultados revelan que el sulfurizado de los materiales de Zn y galvanizados disminuye su velocidad de corrosión en ambientes acuosos.

Tabla 13 Valores de I_{corr} y E_{corr} de las muestras de alambre galvanizado con y sin recubrimiento en la técnica Tafel.

Muestra	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V vs SHE)
MAB	2×10^{-4}	-0.795
MA1	7×10^{-5}	-0.851
MA2	4.8×10^{-5}	-0.851
MA3	1.1×10^{-5}	-0.828

Capítulo VI

Conclusión

Con base a los resultados del presente estudio relacionado con la electrosíntesis de sulfuro de zinc sobre lámina de zinc y alambre galvanizado se puede concluir lo siguiente:

La modelación termodinámica permitió determinar las condiciones óptimas teóricas de la concentración de reactivos y pH para la formación del recubrimiento de ZnS, dichas condiciones corresponden a 0.02M de sulfuro de sodio, aplicando potenciales de polarización bajos. Por otro lado, el análisis del efecto de la temperatura sobre la estabilidad del sulfuro de zinc reveló que la ventana de potencial y pH para la formación de sulfuro de zinc es prácticamente la misma en un intervalo de temperatura de 20 a 70°C, es decir el sulfuro de zinc se puede formar en amplio intervalo de pH 0 a 14.

Respecto a la electrosíntesis de los recubrimientos, se llegó a la conclusión que se requiere una concentración de sulfuro de sodio 0.02 M y pH 2, lo que promueve la cinética de formación del sulfuro de zinc. De acuerdo con los estudios termodinámicos dicho incremento se debe a la presencia de H₂S en este escenario de pH.

Con respecto a los resultados obtenidos por la técnica de cronoamperometría, se encontró que a valores de pH 2, la formación del recubrimiento de ZnS es más rápida de los 3 escenarios de pH evaluados. Por otro lado, la formación del recubrimiento a valores de pH 6 es más lenta. Esto se debe que a valores de pH's ácidos se encuentra H₂S, siendo este el que permite la formación de ZnS como recubrimiento teniendo una cinética más rápida y a valores de pH's alcalinos hay más HS⁻, teniendo como consecuencia una cinética muy lenta para la formación del recubrimiento de ZnS.

Por otra parte, en la caracterización por SEM y EDS se logró observar que en los rangos de pH's evaluados se presenta la formación de ZnS y Zn(OH)₂, sin embargo la relación de estos en el recubrimiento cambia conforme se modifique el pH, e.g., a un pH 2 se tiene un recubrimiento más enriquecido en ZnS. A valores de pH 6, en cual el recubrimiento se enriquece en Zn(OH)₂, en este caso se fomenta la corrosión y el desprendimiento del Zn de la lámina. En el caso de valores de pH 4 se conforma por una mezcla de ZnS y Zn(OH)₂.

Con respecto al estudio de corrosión de los recubrimientos mediante la técnica Tafel se observó que fue posible disminuir considerablemente la corrosión de las láminas de zinc, debido a la disminución de corriente de intercambio (I_{corr}) cuando la lámina de zinc esta recubierta.

Finalmente, los resultados relacionados con la formación del recubrimiento en alambre galvanizado revelaron que también es posible formar el recubrimiento de ZnS como se mostró en el caso de la lámina de Zn. Al someter los alambres galvanizados a la misma prueba de cronoamperometría con 0.02 M sulfuro de sodio, 0.25 V y 10 min, los alambres en efecto presentaron un recubrimiento en el alambre galvanizado disminuye la velocidad de corrosión.

Recomendaciones y trabajo a futuro.

Se recomienda evaluar el aumento de la temperatura del sulfurizado y concentraciones mayores con la presencia del H_2S , puesto que este es el que genera la formación del ZnS en este proceso. Adicionalmente, hacer pruebas de adherencia del recubrimiento para corroborar que tan adherido se encuentra el recubrimiento sobre el metal. Con el fin de disminuir el contenido de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en los recubrimientos sería interesante estudiar la formación del ZnS en valores de pH más ácidos. Finalmente, con el fin de profundizar en el estudio de corrosión sería interesante evaluar su desempeño mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Referencias

- American Society for Metals. (1994). ASM Handbook Vol. 5 Surface Engineering.
- Chareev, D. A., Osadchii, V. O., Shiryaev, A. A., Nekrasov, A. N., Koshelev, A. V., & Osadchii, E. G. (2017). Single-crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44(4), 287–296. <https://doi.org/10.1007/s00269-016-0856-z>
- Chen, Y., Liu, Y., Tu, H., Wu, C., Su, X., & Wang, J. (2015). Effect of Ti on the growth of the Fe-Al layer in a hot dipped Zn-6Al-3Mg coating. *Surface and Coatings Technology*, 275, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.034>
- De la O, D. H. (2021). Estudio Mecánico de la Corrosión Acelerada de Muestras de Acero Galvanizadas por Inmersión en Caliente [Tesis de M.C. en Ingeniería Metalúrgica]. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo.
- El-Mahdy, G. A., Nishikata, A., & Tsuru, T. (2000). Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions. *Corrosion Science*, 42(1), 183–194.
- Farias, M. Á. (2022). Estudio termodinámico-electroquímico de la formación de recubrimientos compuestos de fosfato y oxalato como inhibidores de la corrosión de aceros galvanizados [Tesis de M.C. en Ingeniería Metalúrgica]. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo.
- Han, S. C., Sanchez, D. F., Grolimund, D., Uhm, S. H., Choi, D. Y., Jeong, H. C., & Jun, T. S. (2023). Role of silicon on formation and growth of intermetallic phases during rapid Fe–Zn alloying reaction. *Elsevier*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2023.100368>

- Huyuan, S., Shuan Liu, & Lijuan, S. (2013). A Comparative study on the corrosion of galvanized steel under simulated rust layer solution with and without 3.5wt%NaCl. *Article in International Journal of Electrochemical Science*, 8, 3494–3509. www.electrochemsci.org
- Jones, D. (1991). Principles and prevention of corrosion (2nd ed.). Prentice Hall.
- Mackowiak, J., & Short, N. R. (1979). Metallurgy of galvanized coatings. *International Metals Reviews*, 24(1), 1–19. <https://doi.org/10.1179/imtr.1979.24.1.1>
- Marder, A. R. (2000). The Metallurgy of Zinc-Coated Steel. *Progress in Materials Science*, 45(3), 191–271. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
- Parasnis, D. S. (1956). The electrical resistivity of some sulphide and oxide minerals and their ores. 249–278. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2478.1956.tb01409.x>
- Rico, Y., & Carrasquero, E. (2017). Efecto de la composición química en el comportamiento mecánico de recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente: una revisión. *Ingenius*, 18, 30. <https://doi.org/10.17163/ings.n18.2017.04>
- Sankara Narayanan, T. S. N. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings a review. *Rev.Adv.Mater.Sci*, 9, 130–177.
- Weng, D., Jokiel, P., Uebleis, A., & Boehni ', H. (1996). Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 88, 147–156. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02860-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02860-5)
- Yuan, Y., Ji, Y., & Jiang, J. (2009). Effect of corrosion layer of steel bar in concrete on time-variant corrosion rate. *Materials and*

Structures/Materiaux et Constructions, 42(10), 1443–1450.
<https://doi.org/10.1617/s11527-008-9464-9>

Zou, Y., Wang, J., & Zheng, Y. Y. (2011). Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater. *Corrosion Science*, 53(1), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.011>