

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y  
DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

CARACTERIZACION DE LA PELICULA DE  
CORROSION EN ACERO GALVANIZADO  
EXPUESTO A LA ATMOSFERA.

T E S I S  
MAESTRIA EN CIENCIAS

*Carlos Rogelio Beltran Moha*

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, JUNIO DE 1991.



CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE  
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA.

DIVISION DE FISICA APLICADA  
DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

CARACTERIZACION DE LA PELICULA DE CORROSION  
EN ACERO GALVANIZADO EXPUESTO  
A LA ATMOSFERA.

T E S I S

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para  
obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS presenta:

CARLOS ROGELIO BELTRAN MOHA *f*

Ensenada, Baja California. Junio de 1991.

RESUMEN de la Tesis de Carlos Rogelio Beltrán Moha presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Junio de 1991.

CARACTERIZACION DE LA PELICULA DE CORROSION  
EN ACERO GALVANIZADO EXPUESTO  
A LA ATMOSFERA.



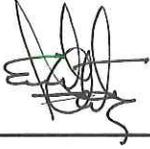
Resumen aprobado por:

---

Dr. Leonel S. Cota Araiza  
Director de Tesis

El acero galvanizado, esto es, el acero recubierto de zinc, es un material útil en la fabricación de láminas, varillas, alambres y otros, que sufre de corrosión cuando se expone a la atmósfera. Los productos de las reacciones que por corrosión ocurren entre el material y su medio ambiente atmosférico forman frecuentemente una barrera que aísla al material del ambiente corrosivo controlando su degradación. Con el fin de conocer la composición superficial de la película que se forma en las etapas iniciales de la corrosión del acero galvanizado, especímenes de este material fueron expuestos a la atmósfera de Ensenada, B.C. por períodos desde varios días hasta 6 meses. La película de corrosión formada fue caracterizada fisicoquímicamente por técnicas de análisis de superficies (espectroscopía de electrones Auger, microscopía electrónica de barrido) y volumétricas (difracción de polvos de rayos-X). Los espectros Auger y las micrografías electrónicas revelan la probable presencia de óxido de zinc en las etapas iniciales y la posterior formación de hidróxido de zinc. Los especímenes expuestos por más de 3 meses de exposición revelan la presencia de una sal de zinc con cloro producto de la reacción de los óxidos e hidróxidos con los cloruros que arrastra el vapor del agua del mar y que son depositados sobre la superficie metálica. Esta sal fue identificada por difracción de rayos-X como un hidroxiclورو de zinc de composición  $Zn_5(OH)_8Cl_2$ , que constituye el principal componente de la película de corrosión al final de la prueba, y de cuyas propiedades fisicoquímicas como composición, adherencia, estructura y otras, depende si el material seguirá degradándose o quedará protegido contra la corrosión.

TESIS DEFENDIDA POR: CARLOS ROGELIO BELTRAN MOHOA  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE:



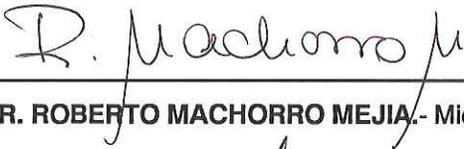
---

DR. LEONEL COTA ARAIZA.- Director del Comité



---

DR. MARIO FARIAS SANCHEZ.- Miembro del Comité



---

DR. ROBERTO MACHORRO MEJIA.- Miembro del Comité



---

M.C. FRANCISCO MEDINA MARTINEZ. - Miembro del Comité



---

M.C. JOSUE ALVAREZ BORREGO.- Jefe Depto. Optica



---

DR. HECTOR ECHAVARRIA HERAS.- Director Académico

24 DE JUNIO DE 1991

A MI QUERIDA ESPOSA, BETTY.

A MI HIJA, CONCHITA.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Leonel Cota Araiza, director de esta tesis por su continuo e invaluable apoyo y dirección.

Al Dr. Miguel Avalos Borja por su valiosa ayuda con el microscopio electrónico de barrido.

A los miembros de mi comité de tesis: Luis Delgado Argote, Mario Farías Sánchez, Roberto Machorro Mejía y Francisco Medina Martínez que con sus sugerencias ayudaron a mejorar la calidad de este trabajo.

Al Dr. Tito Ocaña Zurita, por su apoyo moral y colaboración en la preparación de este manuscrito.

A todas las personas que de alguna u otra manera colaboraron.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico.

A la Universidad "Juárez" Autónoma de Tabasco (UJAT) por el respaldo económico a través de su continuo programa de Becas a Profesores-Investigadores del que formé parte.

Agradecimiento especial al Sr. Esteban Torres Hernández que con su desinteresado apoyo económico hizo posible este trabajo.

## CONTENIDO

	<u>Página</u>	
I	INTRODUCCION.	
I.1	Antecedentes	1
I.2	La corrosión atmosférica.	5
I.3	La atmósfera en Ensenada, B.C.	9
II	METODOS Y MATERIALES.	
II.1	Metodologías establecidas en la investigación de la corrosión.	14
II.2	Espectroscopía de electrones Auger.	15
II.3	Microscopía electrónica de barrido.	29
II.4	Difracción de polvos de rayos-X.	30
II.5	Medición de la velocidad de corrosión media con pruebas de pérdida de peso.	31
II.6	Procedimiento experimental.	
	II.6.1 Especímenes de prueba.	33
	II.6.2 Desarrollo de las pruebas.	40
III	RESULTADOS.	
III.1	Resultados sobre las mini-muestras.	
	III.1.1 Muestra testigo.	46
	III.1.2 Exposiciones por períodos hasta de 1 mes.	48
	III.1.3 Exposiciones de 3 meses.	54
	III.1.4 Exposiciones de 6 meses.	61
III.2	Resultados sobre las hélices.	
	III.2.1 Inspección visual.	67

CONTENIDO (continuación)

	<u>Página</u>
III.2.2 Difracción de polvos de rayos-X de las hélices.	68
III.2.3 Estimación de la ganancia de peso por corrosión.	77
III.3 Resumen de resultados.	80
IV DISCUSION Y CONCLUSIONES.	84
LITERATURA CITADA.	90

## LISTA DE FIGURAS.

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1. Precipitación máxima (mm) para el período de 1987-1990 en Ensenada, B.C.	11
2. Días con lluvias por mes durante el período 1987-1990 en Ensenada, B.C.	11
3. Temperatura media mensual durante el período 1987-1990 en Ensenada, B.C.	12
4. Evaporación (mm) por mes en los años de 1987 a 1990 en Ensenada, B.C.	12
5. Humedad relativa mensual promedio durante los años de 1975 a 1980 en Ensenada, B.C.	13
6. (a) Proceso esquemático de la fotoionización de un átomo por la expulsión de un electrón K. (b) Desexcitación del átomo ionizado de la fig. 6.a por la emisión de un electrón Auger $KL_2, sL_2, s$ .	17
7. Carta de las energías principales de los electrones Auger (reproducida de Davis et al., 1976).	20
8. Distribución de energías $N(E)$ y $dN(E)/dE$ para la plata pura excitada con un haz de electrones primarios de 1000 eV (reproducido de Czanderna, 1975).	26
9. Operación del analizador de espejo cilíndrico (CMA) en un espectrómetro Auger (reproducido de Czanderna, 1975).	26
10. Dispositivo para la corrosión de minimuestras dedicadas para el análisis de superficies. Pueden apreciarse varios especímenes en exposición.	35
11. Forma de las muestras-hélices alrededor de un eje de PVC.	36
12. Dispositivo para la corrosión de muestras-hélices dedicadas a la medición de la velocidad de corrosión. Pueden apreciarse varios especímenes en exposición.	42
13. Secuencia de exposiciones de las muestras-hélices.	45

LISTA DE FIGURAS (continuación).

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
14. Espectro Auger de barrido (SAES) a 5 keV y 200X tomado en una muestra después de la limpieza química con una solución de persulfato de amonio al 10%, para eliminar los productos de corrosión.	45
15. Espectro Auger (PAES) de la muestra testigo. Superficie original. A 5 keV y 200 nA.	47
16. Espectro Auger (PAES) de la muestra testigo después de 5 hrs. de erosión iónica. A 5 keV y 200 nA.	47
17. Micrografía SEM de la superficie de la muestra testigo, al inicio de las pruebas de corrosión.	49
18. Micrografía SEM típica de la fase de aspecto granular o esponjoso tal como se observó a los 4 días de exposición.	49
19. Espectro Auger (PAES) a 5 keV y 200 nA tomado en la fase con aspecto granular o esponjoso. A los 4 días de exposición.	50
20. Micrografía SEM de la fase con aspecto filiforme o de espinas tal como se observó a los 8 días de exposición.	50
21. Micrografía SEM que muestra otro aspecto de la fase filiforme donde se aprecian estructuras planas y delgadas y sus bordes. 8 días de exposición.	51
22. Espectro Auger de barrido (SAES) a 3 keV y 100 nA tomado en la fase de aspecto filiforme o de espinas. A los 8 días de exposición.	51
23. Micrografía SEM de la fase granular en forma de costras planas y fracturadas encontrada a los 8 días de exposición.	53
24. Espectro Auger (PAES) a 5 keV y 200 nA tomado sobre la fase granular formando costras planas encontradas a los 8 días de exposición.	53

LISTA DE FIGURAS (continuación).

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
25. Espectro Auger (PAES) a 5 keV y 200 nA tomado sobre la fase granular en forma de costras planas después de 1 hr. de erosión iónica. A los 8 días de exposición.	55
26. Espectro Auger (PAES) tomado sobre la fase de aspecto granular encontrada a 1 mes de exposición. A 5 keV y 120 nA.	55
27. Espectro Auger (PAES) de la fase con aspecto filiforme o facetado encontrada a 1 mes de exposición. A 5 keV y 300 nA.	56
28. Espectro Auger (PAES) de la fase granular formando costras planas observadas a 1 mes de exposición. A 5 keV y 300 nA.	56
29. Micrografía SEM a los 3 meses de exposición en donde pueden apreciarse hasta 2 estructuras: una de aspecto granular (derecha), y una de aspecto filiforme o facetado (izquierda).	58
30. Espectro Auger (PAES) de la fase con aspecto granular a los 3 meses de exposición. A 3 keV y 100 nA.	58
31. Espectro Auger (PAES) de la fase granular formando costras planas observadas a los 3 meses de exposición. A 3 keV y 90 nA.	59
32. Micrografía SEM de la fase con aspecto filiforme o facetado tal como se observó a los 3 meses de exposición.	59
33. Micrografía SEM que muestra otro aspecto, a mayor amplificación, de la fase filiforme tal como se observó a los 3 meses de exposición.	60
34. Espectro Auger (PAES) de la fase con aspecto filiforme o facetado a los 3 meses de exposición. A 3 keV y 168 nA.	60

LISTA DE FIGURAS (continuación).

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
35. Perfil de composición de la muestra de 3 meses de exposición tomado en una región indeterminada. 70 min. de erosión iónica. A 3 keV.	62
36. Micrografía SEM a los 6 meses de exposición en donde se observa, principalmente, una fase de aspecto granular.	62
37. Espectro Auger de barrido (SAES) a 2000X en una región de aspecto granular después de 30 min. de erosión iónica. A 3 keV.	64
38. Micrografía SEM de la fase de aspecto filiforme o facetado tal como se observó a los 6 meses de exposición.	64
39. Espectro Auger de barrido (SAES) a 5000X tomado sobre la fase de aspecto filiforme o facetado. 6 meses de exposición. A 3 keV y 200 nA.	65
40. Micrografía SEM a los 6 meses de exposición en donde se aprecian estructuras semi-cúbicas en la superficie.	65
41. Espectro Auger (PAES) a 2 keV y 13.8 nA tomado en las estructuras cúbicas encontradas en la superficie a los 6 meses de exposición.	66
42. Difractograma de rayos-X de polvos de la película de corrosión gris. Las reflexiones marcadas (*) se refieren a las de la fase de NaCl y las no marcadas corresponden a las de la fase $\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub> .	69
43. Difractograma de rayos-X de la fase de cloruro de sodio NaCl según tarjeta JCPDS No. 5-0628.	70
44. Difractograma de rayos-X de la fase de hidróxido de zinc $\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub> según tarjeta JCPDS No. 38-385.	71
45. Micrografía SEM de los polvos de la película de corrosión gris, tal como se observaron antes de ser sometidos a los rayos-X.	73

LISTA DE FIGURAS (continuación).

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
46.	Difractograma de rayos-X de polvos de la película de corrosión blanquecina o "herrumbre blanco". Las reflexiones corresponden con los de la fase $Zn_5(OH)_2Cl_2$ .	74
47.	Difractograma de rayos-X de la fase del hidroxicloruro de zinc $Zn_5(OH)_2Cl_2$ ó $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ según tarjeta JCPDS No. 7-155.	75
48.	Micrografía SEM de los polvos de la película de corrosión blanquecina o "herrumbre blanco" tal como se observaron antes de ser sometidos a los rayos-X.	76
49.	Micrografía SEM que muestra otro aspecto de los polvos del "herrumbre blanco" antes de ser sometidos a los rayos-X.	76

## LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I.	Transformaciones que sufre el zinc en varios tipos de atmósferas (Kucera y Mattson, 1988).	9
II.	Unidades de expresión de la velocidad de corrosión en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo, sus dimensiones y el valor de la constante K.	33
III.	Ganancias de peso por corrosión en las muestras hélice.	78
IV.	Ganancias de peso por corrosión expresadas como porcentajes del peso inicial de las muestras hélice.	79
V.	Resumen de los resultados en las minimuestras al microscopio electrónico de barrido y al microscopio Auger.	82

CARACTERIZACION DE LA PELICULA DE CORROSION  
EN ACERO GALVANIZADO EXPUESTO  
A LA ATMOSFERA.

I INTRODUCCION.

I.1 Antecedentes.

La inmersión en caliente es uno de los procesos más antiguos y económicos para la protección de las superficie metálicas y aleaciones contra la corrosión. Consiste en introducir el material en un baño fundido de un metal protector durante un determinado tiempo. La protección del acero por el zinc mediante el proceso antes descrito se conoce con el nombre comercial de galvanizado, expresión que tiene su origen en la protección galvánica proporcionada por el zinc en contacto con el acero. El acero galvanizado se utiliza en la fabricación de: láminas, varillas corrugadas, alambre de púas, etc. y, expuesto al medio ambiente atmosférico, sufre de corrosión formándose, al principio en su superficie, una película de los productos de la reacción del zinc con los componentes atmosféricos.

El estudio de la corrosión comprende la identificación de los productos de la reacción de un material y su evolución. El comportamiento de los metales y sus aleaciones en el medio ambiente depende de la composición, estructura, solubilidad, espesor, adhesión, etc., de la película de productos de corrosión que se forman durante las reacciones que ocurren en la superficie metálica. La importancia de este producto de

reacción se debe a que frecuentemente, forma una barrera que aísla al metal de su medio ambiente y controla la velocidad de la reacción; el grado de protección que proporcionan esta barrera al metal depende de sus propiedades físicas y químicas antes mencionadas.

Flinn y colaboradores (1986) estudiaron la corrosión atmosférica de varios metales, entre ellos el zinc, en varias atmósferas de los E.U.A. empleando, entre otras, técnicas de análisis de superficies como espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), espectroscopía de dispersión de iones (ISS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En períodos de exposición de 1 y 3 meses encontraron películas de corrosión compuestas principalmente de carbonato de zinc ( $ZnCO_3$ ) e hidróxido de zinc ( $Zn(OH)_2$ ). Este estudio también reveló que, a pesar de las sustanciales variaciones en el clima, la calidad del aire y las condiciones meteorológicas entre los distintos sitios muestreados, los componentes de la película de corrosión del zinc fueron los mismos en todos los sitios y siempre se formaron primero el hidróxido y el óxido de zinc, independientemente del medio ambiente al que se expuso el metal. Las diferencias en atmósferas y climas entre los sitios muestreados sólo influyeron en la velocidad de corrosión.

Suzuki (1989) afirma que en la corrosión del acero galvanizado en atmósferas marinas, originalmente se forma una primera barrera compuesta por óxido de zinc seguida por la

formación de una segunda compuesta por hidróxido de zinc y las sales básicas de zinc:  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  y  $Zn_7(OH)_{12}Cl_2$ .

Kucera y Mattsson (1988) afirman que expuesto a la atmósfera, el zinc se oxida con la formación de hidróxido de zinc y que éste posteriormente reacciona con los constituyentes del aire ( $CO_2$ ,  $SO_x$  y  $Cl^-$ ) formando sales básicas de zinc en la interfase hidróxido/aire siempre y cuando el pH de la superficie metálica humedecida sea lo suficientemente alto. En una atmósfera con influencia marina, con alta cantidad de cloruros ( $Cl^-$ ) se forma la sal de zinc  $Zn_5(OH)_7Cl_3$ .

Una alta corrosión ocurre en el zinc cuando en condiciones de alta humedad o en temporada de lluvias se forman grandes cantidades de un producto de reacción blanquecino, poco adherente y no protector llamado comúnmente herrumbre blanco. Al analizar este herrumbre blanco, Bird y Strauss (1976 en Kucera y Mattsson, 1988) encontraron cantidades considerables de carbonatos. Morriset (1959 en Chivers, 1979) reportó haber encontrado herrumbre blanco en atmósferas marinas consistente en un cloruro básico de zinc de probable composición:  $Zn_2OCl_2$ , pero sin carbonatos.

El objetivo de este trabajo es el de conocer la composición de la superficie de dicha película desde sus inicios y su evolución hasta los 6 meses de exposición en una atmósfera con influencia marina, como la de Ensenada, B.C. El conocimiento de la composición de esa película y su composición

al final de la prueba después de los 6 meses, es útil para el mejor entendimiento en los mecanismos de protección de este material y sus expectativas de durabilidad a la atmósfera. La importancia de conocer la composición de la última película al final de las pruebas, radica en el hecho de que ésta es la que posteriormente continuará interactuando con el medio ambiente y de sus propiedades y composición dependerá si el material continuará degradándose o será protegido de una corrosión posterior.

Por décadas, la corrosión atmosférica de metales ha sido, ampliamente estudiada en casi todo el mundo y en muchos países, es el primer tema elegido cuando se inician investigaciones acerca de la corrosión. La razón radica en que los metales de edificios, postes, torres, puentes, carros, etc., se encuentran expuestos a la atmósfera más que a cualquier otro medio corrosivo.

A pesar de los muchos estudios realizados y de la amplia información que se ha obtenido de ellos, el problema no ha sido completamente entendido debido a la complejidad de las variables que determinan la cinética y el mecanismo de las reacciones de corrosión. Además, las velocidades de corrosión varían de sitio a sitio, de hora a hora, de estación a estación, y es esta complejidad la que impide obtener resultados significativos. A causa de lo anterior, en este trabajo no se intenta dar una correlación directa entre dichas

variables y los cambios observables en la composición de la película de corrosión.

## 1.2 La corrosión atmosférica.

De acuerdo con la definición estándar, la corrosión es el deterioro de un material y sus propiedades producido por la reacción entre el material, usualmente un metal, y su medio ambiente (ASTM Standard G 15, 1989).

La corrosión en la atmósfera ocurre en un sistema relativamente complicado que tiene varios componentes consistentes en: metal, productos de reacción, electrolito en la superficie y atmósfera.

En general, es un proceso electroquímico que se lleva a cabo en celdas de corrosión las cuales pueden operar solamente cuando el electrolito está presente en la superficie metálica. Este electrolito puede ser una película delgada e invisible o depósitos visibles de lluvia, rocío o aerosol marino.

Los productos de reacción incluyen a las películas, costras o productos de corrosión más voluminosos que pueden ser solubles o insolubles (la diferencia entre película y costras no es bien clara, pero es más usual utilizar el término película para designar a una delgada y continua capa de productos de reacción que puede ser visible o no, mientras que el término costra se reserva para designar a capas gruesas de productos de reacción generadas a altas temperaturas).

Los productos insolubles usualmente reducen la velocidad de corrosión al aislar al metal del ambiente corrosivo aunque, en raras ocasiones, pueden estimular la corrosión si retienen humedad en contacto con la superficie metálica por largos períodos. Si los productos de reacción son solubles la velocidad de corrosión se puede incrementar de dos maneras: una al aumentar la conductividad del electrolito o al actuar higroscópicamente.

Barton (1976 en Legault, 1982) ha dividido la duración de la acción protectora del zinc sobre el acero en 3 etapas:

- 1) una etapa inicial durante la cual se forma gradualmente una capa protectora de productos de corrosión del zinc,
- 2) una segunda etapa, mucha más larga, durante la cual esos productos de corrosión interactúan con su medio ambiente afectando la velocidad de corrosión del zinc, y
- 3) una etapa final durante la cual el sustrato de acero es expuesto a la atmósfera.

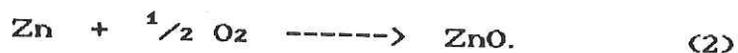
En este trabajo, los tiempos de exposición a la atmósfera son menores a un año y se sabe que, generalmente, en estos períodos de exposición en atmósferas marinas semejantes a la de Ensenada, B.C., la corrosión del acero galvanizado se limita a los dos primeros períodos antes descritos por lo que toda discusión acerca del comportamiento del acero galvanizado en la corrosión atmosférica, se restringirá únicamente al comportamiento del zinc.

Anderson (1955 en Legault, 1982) ha descrito la corrosión atmosférica del zinc como dependiente de la frecuencia de lluvias y rocío, la acidez del electrolito en la superficie del zinc y la rapidez de secado. Kucera y Mattsson (1988) afirman que la corrosión atmosférica del zinc está influenciada, principalmente, por el tiempo en el cual la superficie metálica se encuentra mojada y por la presencia en el aire de componentes como CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y cloruros.

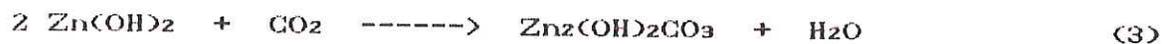
El proceso de corrosión del zinc en la atmósfera parece proceder de acuerdo al siguiente mecanismo: en atmósfera húmeda, el zinc es inicialmente oxidado con la formación de hidróxido de zinc:



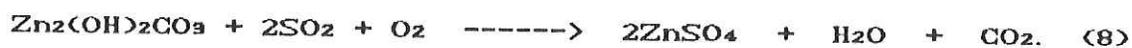
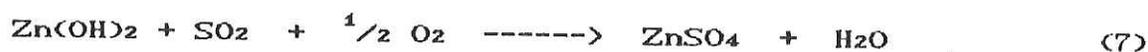
Esta reacción es, en parte, de naturaleza electroquímica e involucra la reducción del oxígeno y la oxidación del zinc. En aire seco, la reacción que procede es la formación del óxido de zinc:



El hidróxido de zinc formado reacciona posteriormente con los constituyentes del aire (CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y cloruros) con la correspondiente formación de sales básicas de zinc en la interfase hidróxido/aire, siempre y cuando, como ya se anotó anteriormente, el pH del electrolito en la superficie metálica sea lo suficientemente alto- 6 a 12.5 según Roethell (1932 en Chivers, 1979)- y de acuerdo con las siguientes reacciones:



El hidróxido y las sales básicas de zinc forman una película protectora que protege al zinc de un ataque posterior. Sin embargo, si el electrolito en la superficie alcanza valores de pH tan bajos como 3, ya sea permanente u ocasionalmente como cuando existe una alta contaminación con  $\text{SO}_x$ , entonces las sales básicas de zinc o el mismo hidróxido no se forman, o si ya se formaron, son convertidos a sulfatos que son solubles.:



El sulfato de zinc formado es soluble en agua y puede ser lavado por las lluvias por lo que no es un producto de reacción protector. En consecuencia la velocidad de corrosión es alta en estas condiciones. La abrasión y la erosión pueden contribuir también al deterioro de la película protectora de hidróxido y sales básicas de zinc.

Las diferentes transformaciones que puede sufrir el zinc expuesto a varios tipos de atmósferas se presenta en la siguiente tabla:

Tabla I. Transformaciones que sufre el zinc en varios tipos de atmósferas (Kucera y Mattsson, 1988).

---

Atmósfera rural	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3$
Atmósfera urbana	
o industrial	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3$
	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3 \rightarrow ZnSO_4$
	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn_4(OH)_6SO_4$
	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn_4(OH)_6SO_4 \rightarrow ZnSO_4$
	$Zn \rightarrow ZnSO_4$
Atmósfera marina	$Zn \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Zn_5(OH)_7Cl_3$

---

Un aspecto interesante reportado por Ellis (1949 en Kucera y Mattsson, 1988) se refiere a que la velocidad de corrosión del zinc depende mucho de las condiciones atmosféricas durante las etapas tempranas de exposición. Muchas lluvias o una alta humedad relativa, cercana al 100% durante los primeros días, conduce a una alta velocidad de corrosión, mientras que condiciones de sequedad conducen a bajas velocidades. Sin embargo, después de un período inicial, la velocidad de corrosión parece ser la misma para los dos casos.

### I.3 La atmósfera en Ensenada, B.C.

El puerto de Ensenada, Baja California, se encuentra al noroeste de la República Mexicana en la Bahía de Todos los

Santos. Posee un clima tipo seco BS y subtipo seco mediterráneo templado con lluvias en invierno inferiores al 36%. Tiene una precipitación media anual de 217 mm y una temperatura media anual de 16-18 °C (INEGI, 1981). Por su cercanía al mar, a la atmósfera de Ensenada se le puede clasificar como marina. En las figuras 1 a 5 se presentan los comportamientos de las principales variables atmosféricas importantes desde el punto de vista de la corrosión, para el período de 1987 a 1990 y tal como se midieron en la estación hidrométrica #16 de la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos localizada en Ensenada. Las figuras 1 y 2 muestran el comportamiento de las lluvias y revelan que en el lapso de octubre a abril ocurren las mayores precipitaciones, seguidas por un período de relativa seca entre mayo y septiembre. Las figuras 3 y 4 muestran en el lapso de marzo a agosto incrementos significativos en la temperatura media mensual, la cual decrece a partir de septiembre. Las evaporaciones muestran un comportamiento similar. De acuerdo con la figura 5, la humedad relativa mensual media nunca alcanza valores mayores o iguales al 90%, alcanza valores superiores al 75% de mayo a octubre y desciende notablemente en noviembre y diciembre por debajo del 65%.

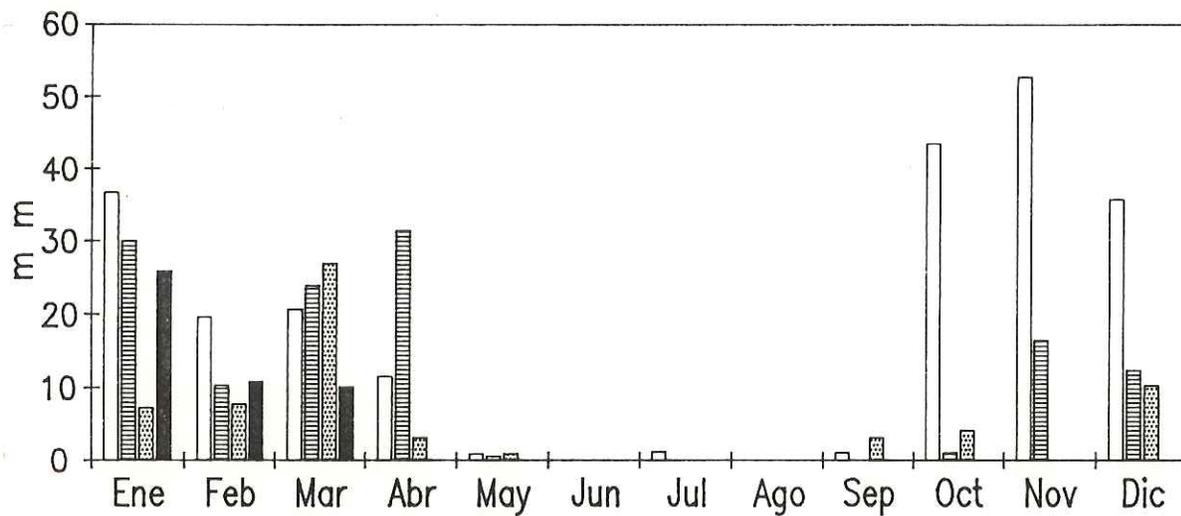


Figura 1. Precipitación máxima (mm) por mes para el período de 1987-1990 en Ensenada, B.C.

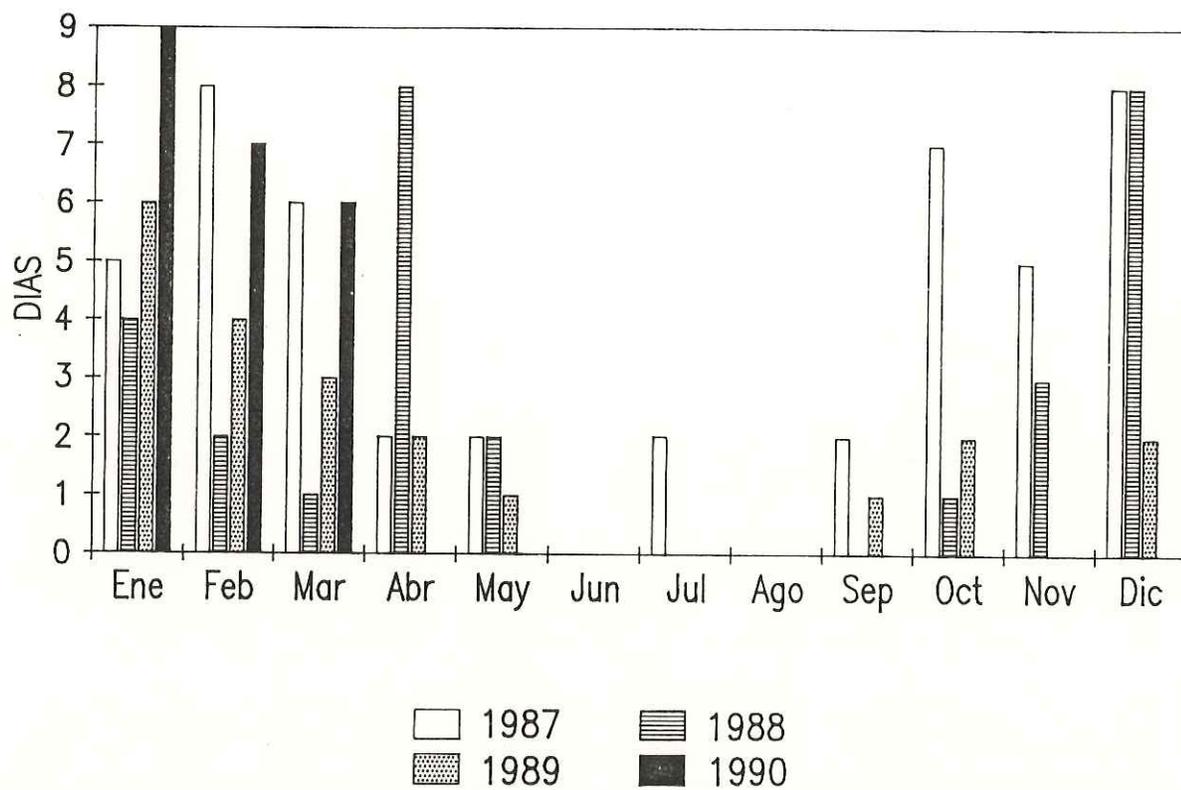


Figura 2. Días con lluvias por mes durante el período 1987-1990 en Ensenada, B.C.

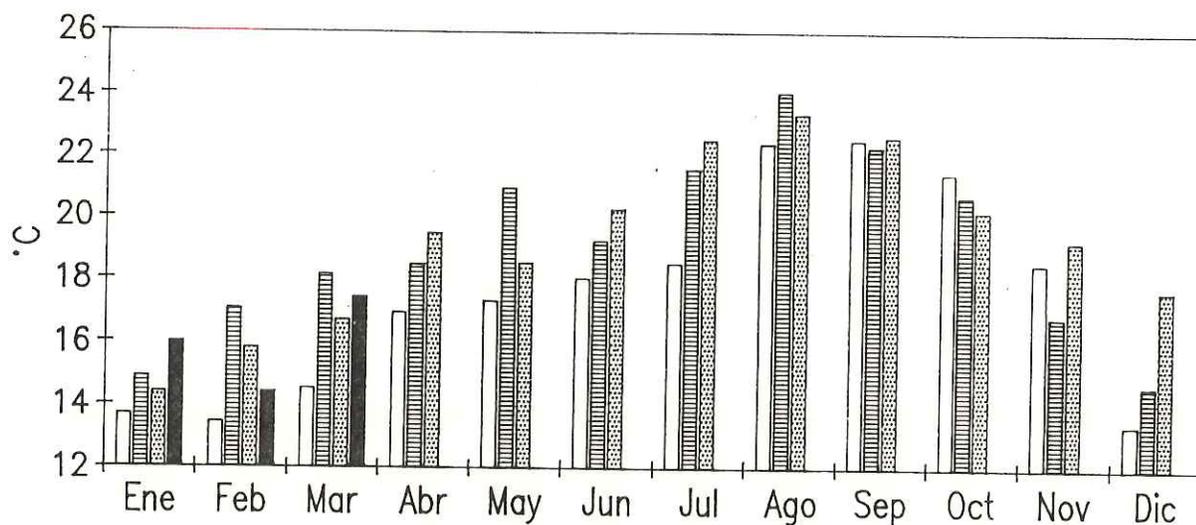


Figura 3. Temperatura media mensual durante el periodo 1987-1990 en Ensenada, B.C.

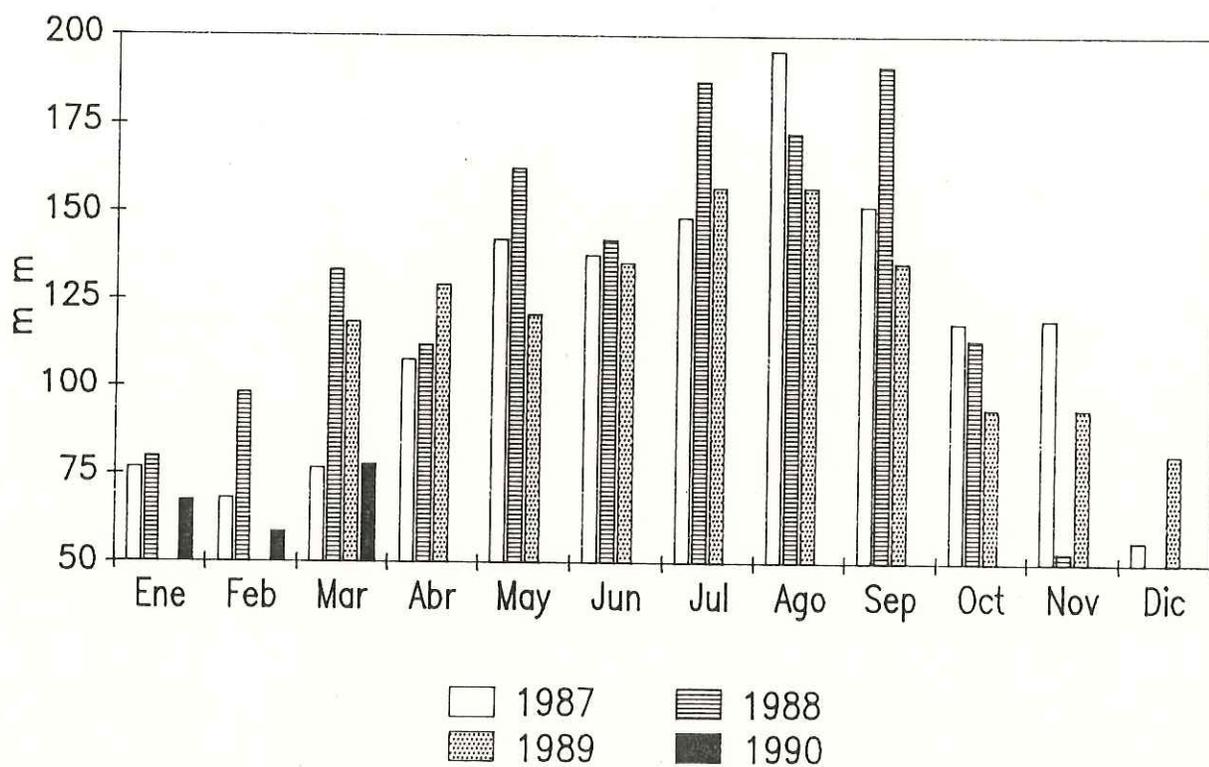


Figura 4. Evaporación (mm) por mes en los años de 1987 a 1990 en Ensenada, B.C.

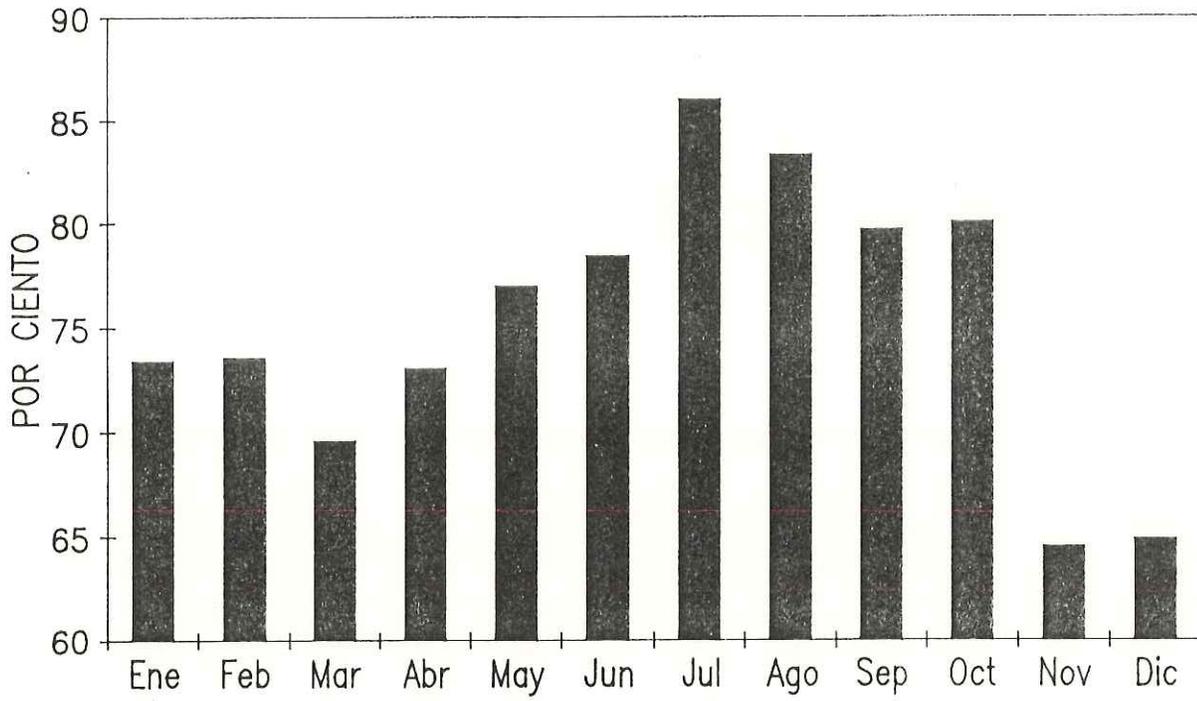


Figura 5. Humedad relativa mensual promedio durante los años de 1975 a 1980 en Ensenada, B.C.

## II METODOS Y MATERIALES.

### II.1 Metodologías establecidas en la investigación de la corrosión.

Tradicionalmente, la corrosión ha sido campo fértil de estudio con técnicas electroquímicas (polarización potencioestática y galvanostática, espectroscopia de impedancia, etc.) por varias generaciones de científicos. Pero si de lo que se trata es de entender el inicio y la prevención del deterioro de un material en su medio ambiente, entonces debemos ir más allá de las tradicionales pruebas electroquímicas. Debido a que la única manera que tiene un material de interactuar con su medio ambiente es a través de su superficie, es claro que la rama de las ciencias que examina las superficies y las reacciones que en ellas ocurren debe ser importante para entender la corrosión.

El acceso a espectrómetros comerciales con varias técnicas de análisis sensibles a superficies, como la Espectroscopia de Electrones Auger (AES) y la Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos-X (XPS), abrió una nueva y completa rama de investigación en corrosión y con mayor profundidad en el entendimiento de sus mecanismos. De hecho, en años recientes, los métodos de análisis de superficies en sus diferentes formas han sido ampliamente discutidos para examinar y resolver problemas de corrosión (McIntyre, 1983).

Las técnicas de análisis de superficie proporcionan

información acerca de la composición química y de la estructura de la superficie del metal corroído y esto ayuda a reducir las especulaciones acerca de la interpretación de los resultados electroquímicos. Por lo anterior, la combinación de estudios electroquímicos y de superficie ha conducido hacia mejores experimentos y a una mutua confirmación de los resultados obtenidos en ambos campos.

Existen muchos indicios para pensar que tal uso se incrementará con el tiempo y de que muy pronto los métodos de análisis de superficies formarán parte de la colección de técnicas que regularmente se aplican en los estudios de la corrosión.

## II.2 Espectroscopía de electrones Auger.

La espectroscopía de electrones Auger (AES) es una de las técnicas analíticas utilizadas para el análisis de superficies que más extensamente se utiliza. Es capaz de proporcionar la composición elemental de las capas atómicas más externas de un sólido. Esta técnica utiliza electrones, rayos-X o iones como fuentes de excitación y la información química de la superficie se deriva de un análisis de la energía de los electrones emitidos por la misma.

La espectroscopía de electrones Auger involucra medidas precisas de los electrones secundarios emitidos como función de su energía cinética. Los electrones Auger son característicos

del elemento específico que los emite y, por lo tanto, son útiles para el análisis cualitativo. Fueron descubiertos por Pierre Auger en 1925 (1925 en Joshi, 1986) y la utilidad de la técnica para análisis de superficies fué demostrada por Harris hasta 1968 (1968 en Joshi, 1986). Desde entonces, numerosos avances en los métodos experimentales, interpretaciones de espectros, técnicas de manipulación de datos y diversificación en los campos de aplicación han hecho de la espectroscopia de electrones Auger una efectiva técnica para el análisis de superficies.

Los electrones Auger son producidos siempre que una radiación incidente-fotones, electrones, iones o átomos neutros-interactúen con un átomo con una energía que exceda a la necesaria para remover un electrón de las capas internas (K, L, M,...) de un átomo. Esta interacción deja al átomo en un estado excitado con un hueco en sus niveles internos de energía, es decir, con un electrón menos en una capa interna. Estos átomos excitados son inestables y la desexcitación ocurre rápidamente resultando la emisión de un fotón de rayos-X o de un electrón, conocido como electrón Auger.

La figura 6 ilustra este proceso con rayos-X incidentes. Cuando el fotón es absorbido por un electrón de una capa interna (electrón K en la Fig. 6.a), este electrón es emitido por el átomo y se le llama fotoelectrón. El átomo con un electrón faltante en su capa K es inestable y rápidamente

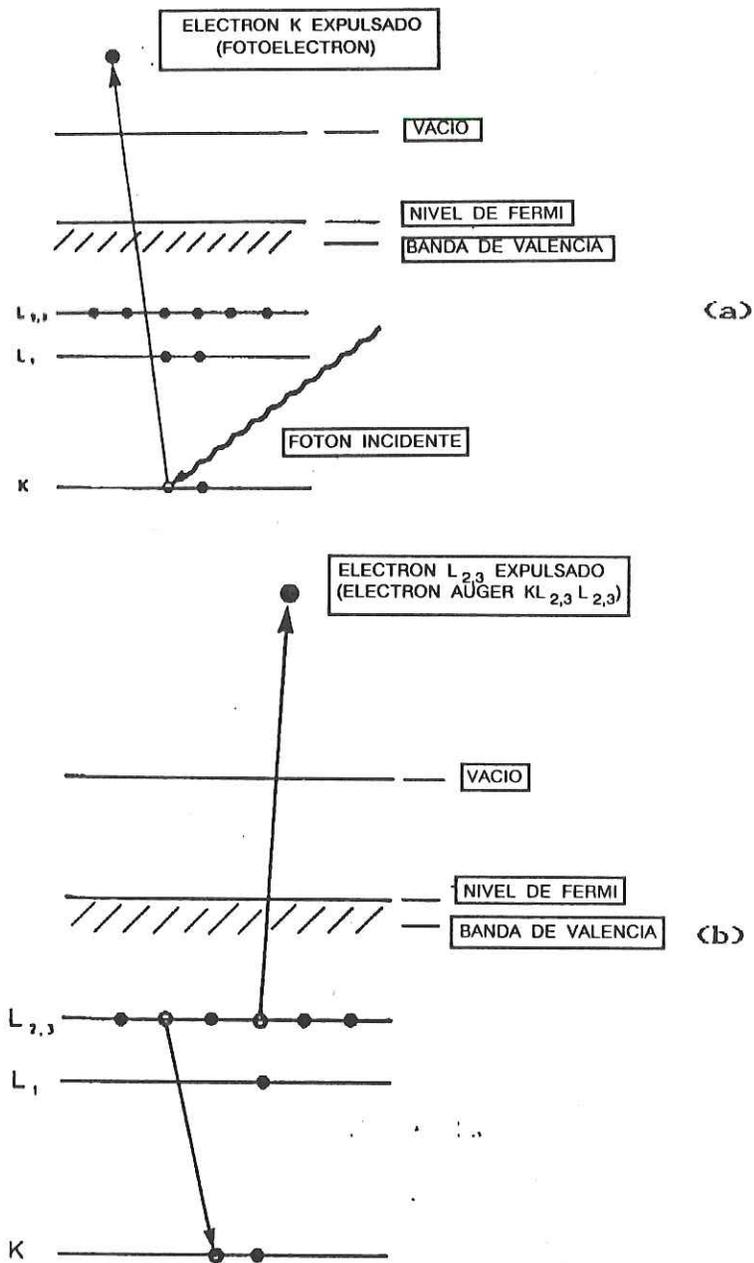


Figura 6. (a) Proceso esquemático de la fotolización de un átomo por la expulsión de un electrón K.  
 (b) Desexcitación del átomo ionizado de la fig. 6.a por la emisión de un electrón Auger KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>.

ocurre la desexcitación.

La energía cinética de este electrón Auger se expresa:

$$E_c = E_k - 2E_{L_{2,3}} - \Phi \quad (9)$$

donde  $\Phi$  es la función trabajo de la muestra y representa la energía cinética que pierde el electrón al escapar de la superficie al vacío. En la práctica, cuando las medidas son realizadas usando un espectrómetro de electrones, la función trabajo del analizador es más importante que la de la muestra. La función trabajo típica de un analizador es de 3 a 5 eV y es una constante. Entonces, la  $E_c$  del electrón Auger es característica de los tres niveles de amarre electrónico del átomo de donde se origina. La generación de un electrón Auger requiere la participación de, al menos, tres electrones. Debido a esto el hidrógeno y el helio no pueden ser detectados por AES.

Un átomo excitado con un hueco en los niveles internos de energía puede decaer a un estado de menor energía de varias maneras, de las cuales los procesos de emisión de electrones Auger y de fotones de rayos-X son las más probables. La desexcitación Auger es más común para orbitales de baja energía, mientras que la emisión de rayos-X es igualmente probable o dominante para orbitales fuertemente ligados. Asimismo, la emisión de rayos-X es igualmente probable, o más, para los orbitales internos de elementos pesados. Todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, tienen rendimientos

Auger, con los más altos para los elementos menos pesados que  $Z = 35$  por lo que la espectroscopía Auger es una técnica muy sensible en la detección de elementos ligeros.

El ejemplo mostrado en la figura 6 describe la emisión de un electrón Auger a través de una transición  $KL_{2,3}L_{2,3}$ . Debido a que los átomos poseen varias capas y subcapas, la emisión de otros electrones es probable. Las series de transición de los varios niveles que se representan como KLL, LMM, MNN, etc., se muestran en la carta de las energías principales de electrones Auger (Fig. 7). En esta carta se muestran las energías a las cuales son emitidos los principales electrones Auger para cada elemento y sus intensidades relativas. La excitación primaria puede ser lograda por medio de varias partículas energéticas dando como resultado un estado final que culmina con la emisión del electrón Auger. En muchos de los trabajos convencionales la excitación electrónica primaria se logra usando electrones de 1 a 10 keV. La facilidad de generar electrones utilizando corrientes de 0.5 a 5  $\mu A$  y la posibilidad de enfocarlos y deflektorlos son dos de las principales ventajas de usar haces de electrones como modo de excitación primaria. A este respecto, las imágenes logradas con los electrones secundarios se usan para localizar las posiciones de interés en la superficie de la muestra y para complementar las imágenes Auger elementales. La emisión de electrones Auger puede también ser estimulada por iones energéticos ( $Ar^+$ ), como

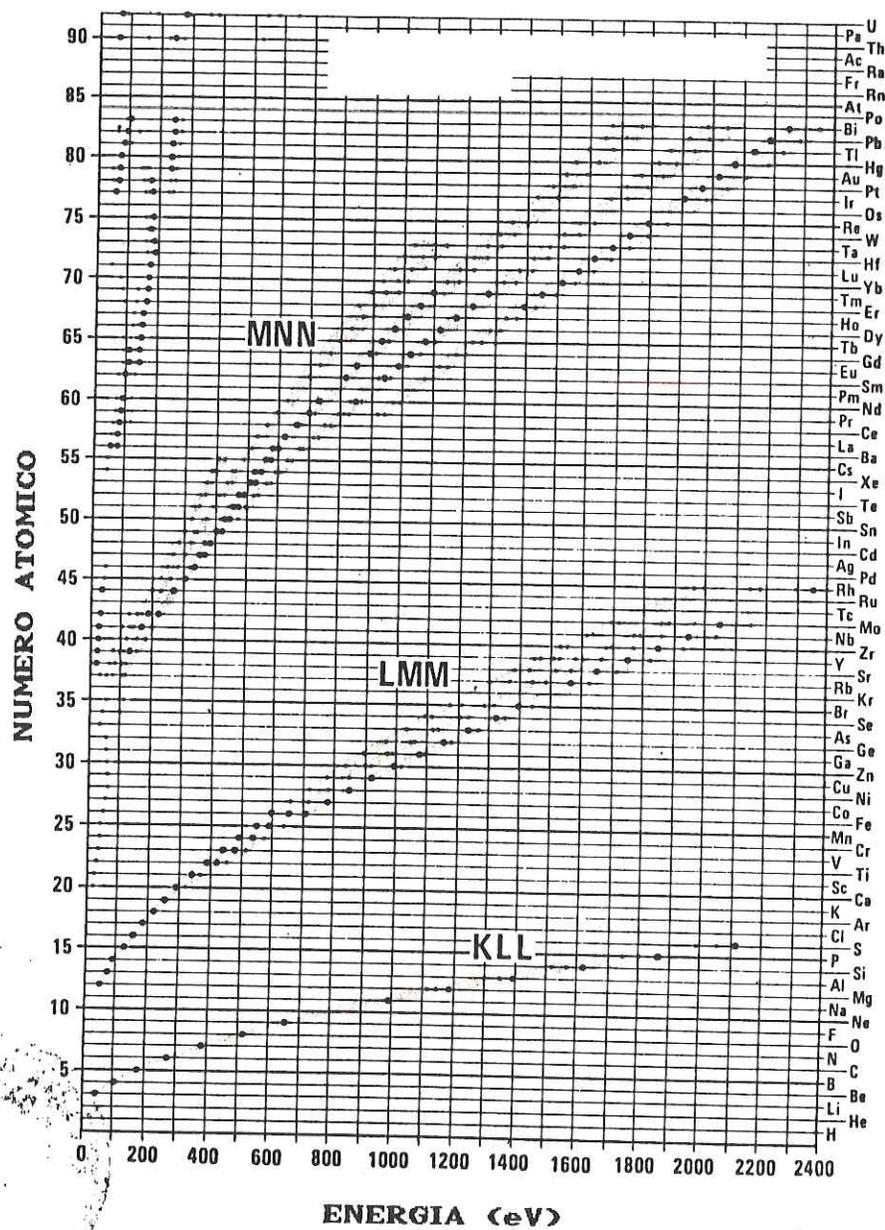


Figura 7. Carta de las energías principales de los electrones Auger (reproducido de Davis et al., 1976).

los que se utilizan para la erosión iónica de superficies sólidas en conjunto con ésta y otras técnicas de análisis de superficies. Sin embargo, la emisión Auger inducida por iones (IAES) es significativa solamente para algunos elementos, como el aluminio o el silicio, y con energías que van de 0 a 100 eV. Sin embargo, puede proporcionarnos información adicional a la que se obtiene con la espectroscopía Auger convencional; Hirata (1988), utilizando espectroscopía Auger inducida por iones de Argón, demostró que se puede relacionar el incremento en la concentración de hidrógeno en muestras de silicio amorfo hidrogenado con un incremento en la intensidad del pico "atómico" del silicio a 88 eV.

La figura 8 muestra la forma en que se presenta un espectro de electrones Auger. La distribución de la energía de los electrones N(E), se obtuvo por excitación de un espécimen de plata pura utilizando un haz de electrones de 1000 eV. El gran pico a 1000 eV representa los electrones retrodispersados elásticamente y, comúnmente, se le llama pico elástico. Las intensidades a más bajas energías corresponden a electrones que son retrodispersados con pérdidas de energía no discreta. El pico en la región de más baja energía (0 a 50 eV) corresponden a electrones secundarios verdaderos. Los picos correspondientes a los electrones Auger son visibles con una amplificación del espectro N(E) X 10. Aún así estos picos son relativamente pequeños debido a que solamente el 0.1% de la corriente total,

corresponde a los electrones Auger. El problema de una pequeña señal embebida en un fuerte ruido originado por los electrones secundarios se resuelve al realizar la derivación electrónica de la distribución de energía encontrada  $dN(E)/dE$ . Las alturas de los picos-tomadas de la parte más alta a la más baja-en el espectro de las derivadas y las áreas bajo las curvas del espectro sin derivar  $N(E)$ , son proporcionales al número de átomos que originan los electrones Auger. Estas medidas son usadas comúnmente para cuantificar los espectros Auger.

El rango de energía cinética más útil de los electrones Auger comprende de 20 a 2500 eV y corresponde a electrones con una alta sección transversal de dispersión en el sólido. Conforme estos electrones de baja energía van escapando del sólido, van sufriendo eventos de dispersión adicionales y pierden cantidades características de energía a través de pérdidas por plasmones, excitaciones de niveles internos de energía o transiciones entre bandas. Solamente aquellos electrones Auger que se originan en regiones muy cercanas a la superficie pueden escapar sin pérdidas importantes de su energía y pueden ser detectados. La profundidad promedio a la cual los electrones pueden escapar del sólido sin pérdidas de energía, se conoce como profundidad de escape ( $\lambda$ ) y es función de la energía cinética de los electrones. En el rango de energía de interés, la profundidad de escape varía entre 2 y 10 monocapas atómicas. Entonces, la información espectral

contenida en un espectro Auger es representativa, en gran medida, de una región de 0.5 a 3 nm de la superficie. La profundidad de escape es independiente de la energía del haz de electrones primario incidente.

Los cambios en el ambiente químico de los átomos de la superficie de un sólido pueden afectar al espectro Auger de varias maneras, por ejemplo, en la energía cinética a la cual ocurre la transición Auger, en la distribución de energías de los electrones Auger, o en la pérdida de la estructura asociada con las transiciones Auger. Mediciones precisas en los corrimientos de los picos y en los cambios de sus formas son de utilidad para identificar los estados químicos de los átomos en la superficie.

En general, los cambios en la composición metálica de una aleación no producen cambios observables en las posiciones de los picos Auger (para niveles internos de energía). Sin embargo, se han medido corrimientos de hasta 6 eV cuando óxidos, sulfuros o carburos se forman en la superficie, como es el caso de la formación de óxido de tantalio ( $Ta_2O_5$ ) en la superficie del tantalio.

Cambios en las formas de línea en los espectros Auger han probado ser útiles en la identificación de estados químicos de elementos en la superficie como carbono, azufre, nitrógeno y oxígeno (Joshi, 1986).

El análisis cuantitativo puede ser realizado a través de

rendimientos Auger calculados a partir de primeros principios (distribución de energía de los electrones, profundidad de escape, efectos químicos y otros), por comparación con estándares o usando factores de sensibilidad elemental derivados experimentalmente. El uso de factores de sensibilidad elemental se basa en las medidas de las intensidades relativas de los picos Auger y son valores relativos derivados contra un elemento puro de referencia. En este caso, el más común es la plata.

Si llamamos  $I_x$  (la altura de pico a pico en el espectro  $dN(E)/dE$ ) del elemento  $x$ , se pueden calcular las concentraciones atómicas,  $C_x$ , usando:

$$C_x = \frac{I_x}{I_{Ag} S_x D_x} \quad (10)$$

donde  $S_x$  es el factor de sensibilidad relativa del elemento  $x$ ,  $I_{Ag}$  es la altura de pico a pico de la plata (el estándar) en el espectro de las derivadas y  $D_x$  es el factor de escalamiento relativo entre el espectro del elemento  $x$  y el de la plata.

Las exactitudes en los valores de concentración atómica así obtenidos dependen de la naturaleza del material y de la exactitud con que se realicen las medidas de las intensidades Auger y del factor  $S_x$  utilizado en el cálculo. Las cuantificaciones en materiales con pocos o no muy fuertes efectos químicos son exactas, con desviaciones típicas de  $\pm 10\%$

de las concentraciones verdaderas. En compuestos iónicos los errores pueden ser muchos más grandes (hasta de  $\pm 200\%$ ), que resultan ser inaceptables. En tales casos conviene usar estándares de composición paecida al material de estudio.

La instrumentación típica utilizada en la espectroscopía Auger incluye un cañón de electrones para la excitación electrónica primaria, un espectrómetro de electrones para el análisis de las energías de los electrones secundarios, un detector de electrones secundarios para la formación de imágenes, un dispositivo para la manipulación de las muestras y un cañón de iones para remover átomos de la superficie por erosión iónica. El dispositivo para muestras y los componentes optoelectrónicos y iónicos se mantienen al ultra-alto vacío por un sistema que es capaz de alcanzar y mantener presiones de hasta  $10^{-10}$  torr.

El espectrómetro de electrones es un componente central en el sistema AES. De entre los varios tipos, el que ofrece la mejor relación señal a ruido y que se usó en este trabajo es el de espejo cilíndrico (CMA).

La operación de un analizador de espejo cilíndrico para obtener espectro Auger se ilustra en la figura 9. Un cañón de electrones localizado coaxialmente al analizador nos proporciona los electrones primarios de excitación. Una porción de los electrones dispersados por la superficie entran por la apertura del CMA y atraviesan el espacio entre los cilindros

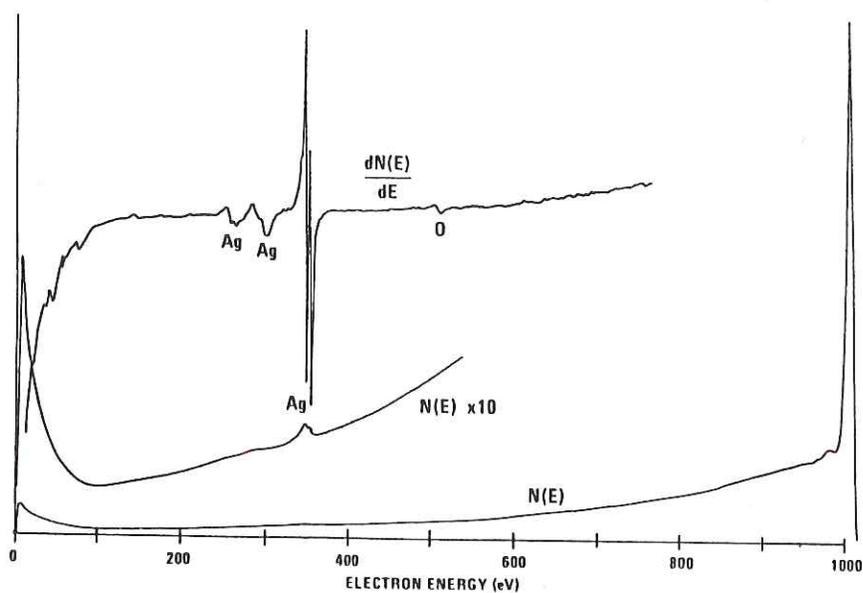


Figura 8. Distribución de energías  $N(E)$  y  $dN(E)/dE$  para la plata pura excitada con un haz de electrones primarios de 1000 eV (reproducido de Czanderna, 1975).

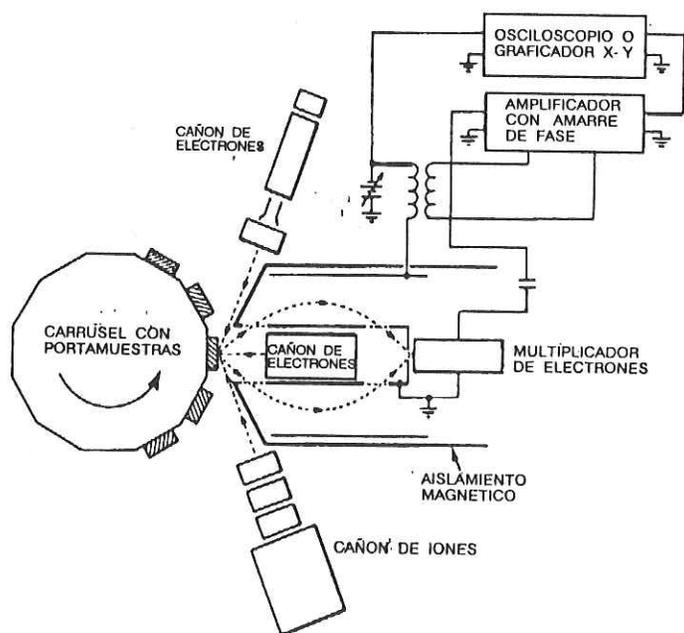


Figura 9. Operación del analizador de espejo cilíndrico (CMA) en un espectrómetro Auger (de Czanderna, 1975).

interno y externo del mismo. Un voltaje negativo aplicado al cilindro externo dirige a los electrones de una energía específica dada hacia el eje del analizador lo que permite colectarlos en un electromultiplicador. La energía de paso del CMA y la energía cinética de los electrones detectados son proporcionales al voltaje aplicado al cilindro externo. El intervalo,  $\Delta E$ , en la energía de los electrones transmitidos está determinado por la resolución  $R = \Delta E/E$  del analizador. Muchos espectrómetros comerciales tienen valores de  $R$  de, aproximadamente, 0.5% el cual es adecuado para los análisis rutinarios. Los electromultiplicadores proporcionan factores de ganancias de 10 a  $10^6$ , lo que permite medir directamente la corriente de los electrones.

Los haces de electrones utilizados en AES ofrecen varias posibilidades de examinar una superficie dada, una de ellas consiste en enfocar y fijar el haz, con la combinación adecuada de corriente y voltaje, en un punto de interés y tomar el espectro Auger de ese sitio. A esta modalidad se le conoce por sus siglas en inglés como PAES y, dependiendo de los componentes del microscopio Auger, se pueden lograr haces con diámetros tan pequeños como 50 nm. Otra modalidad es la de enfocar y barrer el haz de electrones sobre una área prefijada de interés para obtener información elemental de regiones que van desde  $10 \times 10$  hasta  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ . A esta segunda se le conoce por sus siglas en inglés como SAES. Muy usada también,

es la modalidad de obtener espectros Auger en conjunto con una erosión iónica para obtener un perfil de la composición a una profundidad que está en función del tiempo de erosión y de los elementos de la superficie. Generalmente se utilizan haces de iones de argón con voltajes que van de 1 a 5 keV y corrientes de 20-30 mA que van devastando la superficie original y exponiendo continuamente una nueva superficie que simultáneamente va siendo excitada con el haz de electrones para obtener espectros Auger; utilizando el procedimiento anterior, se seleccionan los picos Auger de interés y la intensidad de ellos se presenta como un perfil de composición que muestra la concentración atómica porcentual de los elementos preseleccionados contra el tiempo de erosión.

La cantidad de átomos examinados con la espectroscopía Auger es pequeño comparado con los que se examinan en otras técnicas de superficies como XPS o con técnicas volumétricas como difracción de rayos-X y microsonda atómica, lo que limita la sensibilidad de la técnica. Esta varía de 0.01 a 0.1 % para la mayoría de los elementos y es relativamente baja. Además, la técnica es insensible al hidrógeno y al helio debido a que el proceso Auger involucra a 3 electrones por lo que al intentar distinguir entre un óxido y un hidróxido de un elemento M dado, como posibles componentes de una superficie, será necesario buscar posibles alternativas tales como espectros en regiones con diferencias en las concentraciones elementales relativas

M:O.

Para el caso de  $M = \text{zinc}$ , la relación estequiométrica  $\text{Zn:O}$  en una región de óxido  $[\text{ZnO}]$  sería de 1:1, mientras que en una región de hidróxido  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  ésta sería de 1:2. Para conocer más acerca de esta técnica pueden consultarse las obras de Czanderna (1975), la de Briggs y Seah (1983) y la de Thompson y colaboradores (1985).

### II.3 Microscopía electrónica de barrido.

Los microscopios electrónicos de barrido (SEM) son usados principalmente para producir imágenes de alta resolución y gran profundidad de campo y, dotado de un detector de rayos-X, pueden realizar análisis químico elemental (EDAX).

El principio de operación del microscopio es simple: un fino haz de electrones la superficie del espécimen en sincronía con un haz en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (CRT). Un detector monitorea la intensidad de una señal secundaria del espécimen (e.g. electrones secundarios) y la brillantez del punto del CRT se controla por una amplificación en la señal detectada. Es una fortuna que un SEM produzca imágenes que, en mucho, se parecen a las imágenes que vemos en nuestra vida diaria y que le son familiares a nuestros ojos. Una consideración importante es que la imagen formada en el SEM no es necesariamente la de la superficie. Es posible, escogiendo la energía de los electrones, controlar la profundidad a la

cual penetran los electrones y el tipo de señal emitida usada para formar la imagen; esto dá al microscopista un gran control sobre la naturaleza de la imagen final, pero también significa que necesita entender el proceso de formación de la imagen para poder interpretarla adecuadamente. Para mayores referencias acerca de esta técnica, pueden consultarse la obra de Goodhew y Humphreys (1988).

#### II.4 Difracción de polvos de rayos-X.

La técnica de difracción de polvos de rayos-X (XRPD) se utiliza para caracterizar polvos o agregados de material finamente dividido a través del análisis cualitativo y cuantitativo de identificación de fases, determinación de la cristalinidad, microidentificación, determinación de parámetros de red, estudios a altas temperaturas y caracterización de películas delgadas.

En general, la caracterización de una sustancia por XRPD consiste en exponer a una muestra de polvos a la radiación de haces de rayos-X monocromáticos y colimados para producir un patrón de difracción que se graba en una película o en un difractograma.

La identificación de las fases cristalinas se basa en que cada una de ellas produce un patrón único que las identifica y que actúa como su huella digital. El método de reconocimiento de patrones para la identificación cualitativa, incluye

técnicas manuales establecidas o métodos computacionales más novedosos que hacen uso de la base de datos mantenida por el Centro Internacional de Datos de Difracción del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). Para mayores referencias acerca de esta técnica, puede consultarse la obra de Cullity (1978).

II.5 Medición de la velocidad de corrosión media con pruebas de pérdidas de peso.

Dentro de los diversos métodos y formas de medir la velocidad media de corrosión, las pruebas de pérdidas de peso son las más comunes y sencillas de todas ellas ya que consisten en que una muestra limpia de material se mide, se pesa y se expone al medio corrosivo por un tiempo determinado; después se saca del medio, se limpia para quitar los productos de la corrosión y se vuelve a pesar. Con los datos de pérdida de peso sufridos por la muestra se puede calcular la velocidad de corrosión expresada como el cociente de los gramos de pérdida y el tiempo de duración de la prueba, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C = \frac{W}{t} \quad (11)$$

donde: C = velocidad de corrosión media

W = pérdida de peso en gramos sufrida por la muestra

$t$  = duración de la prueba en horas completas.

De acuerdo con lo anterior, con esta simple ecuación sería factible conocer la velocidad de corrosión media, pero para fines prácticos es más conveniente expresarlas en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo o bien, como pérdida de peso por unidad de tiempo y unidad de área expuesta. Estas formas de expresión de la velocidad se obtienen a partir de la ecuación (11) tomando en cuenta la densidad del material,  $D$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), y que su volumen puede ser expresado como: Área ( $\text{cm}^2$ ) x espesor (cm) y éste a su vez puede ser expresado como:

$$e = \frac{W}{A D} \quad (12)$$

Así, para que la velocidad de corrosión media pueda ser expresada como la disminución del espesor por unidad de tiempo, combinamos las ecuaciones (11) y (12) y obtenemos:

$$C = K \frac{W}{A D t} \quad (13)$$

donde la  $K$  representa una constante que involucra todos los factores de conversión de las unidades utilizadas en las mediciones de pérdidas de peso, área de las muestra, densidad del material y tiempo de duración de la prueba. A continuación se presenta una tabla con las unidades más comunes, las dimensiones y el valor de la constante:

Tabla II. Unidades de expresión de la velocidad de corrosión en términos de disminución de espesor por unidad de tiempo, sus dimensiones y el valor de la constante K.

Unidades deseadas	dimensiones	constante K
mpy	milésimas pulgada/año	$3.45 \times 10^6$
ipy	pulgadas/año	$3.45 \times 10^3$
ipm	pulgadas/mes	$2.87 \times 10^2$
mm/yr	milímetros/año	$8.76 \times 10^4$
$\mu\text{m}/\text{yr}$	micrómetros/año	$8.76 \times 10^7$
pm/seg	picómetros/segundo	$2.78 \times 10^6$

Cuando se necesita expresar la velocidad de corrosión como pérdida de peso por unidad de área y por unidad de tiempo, sólo será necesario multiplicar los valores de las constantes de la Tabla II por la densidad del material, expresada en  $\text{g}/\text{cm}^3$ , para obtener las nuevas constantes de transformación.

## II.6 Procedimiento experimental.

### II.6.1 Especímenes de prueba.

El material utilizado en este trabajo fue acero galvanizado en su presentación comercial como alambre de púas, fabricado por SICARTSA bajo las siguientes especificaciones:

sustrato de acero de composición química: % C: 0.1 máx., % Mn: 0.3-0.5, % Si: 0.5 máx., % P: 0.04 máx., % S: 0.05 máx., según datos proporcionados por el fabricante y recubierto con zinc puro por el método de inmersión en caliente (galvanizado). El material utilizado está formado por dos alambres enrollados entre sí, cada uno de 2.18 mm de diámetro (calibre 13 <sup>1</sup>/<sub>2</sub>) y con una densidad de 7.8 g/cm<sup>3</sup>, presentando 4 púas por cada 111-120 mm de longitud. Las púas están formadas con alambre de 2.03 mm de diámetro (calibre 14) y en donde, por la forma en que son preparadas, a simple vista se puede apreciar que la recubierta de zinc no es completa y el sustrato de acero queda expuesto por las puntas.

El espesor del zinc del galvanizado es de 14  $\mu$ m medido en el laboratorio por el método estándar de la ASTM (ASTM Standard A 90, 1989).

A partir del rollo comercial, se prepararon especímenes de 2 tipos: uno consistente en secciones de alambre de 8 cm de longitud dispuestos en forma recta y que llamaremos mini-muestras (Fig. 10). Estas fueron utilizadas exclusivamente para la caracterización de las películas de corrosión por Espectroscopia de Electrones Auger (AES) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El segundo tipo se formó por segmentos de 70-75 cm de longitud enrollados en forma de hélices de 15 cm de altura por 6 cm de diámetro alrededor de ejes de PVC y a los que llamaremos hélices (Fig. 11). Estas

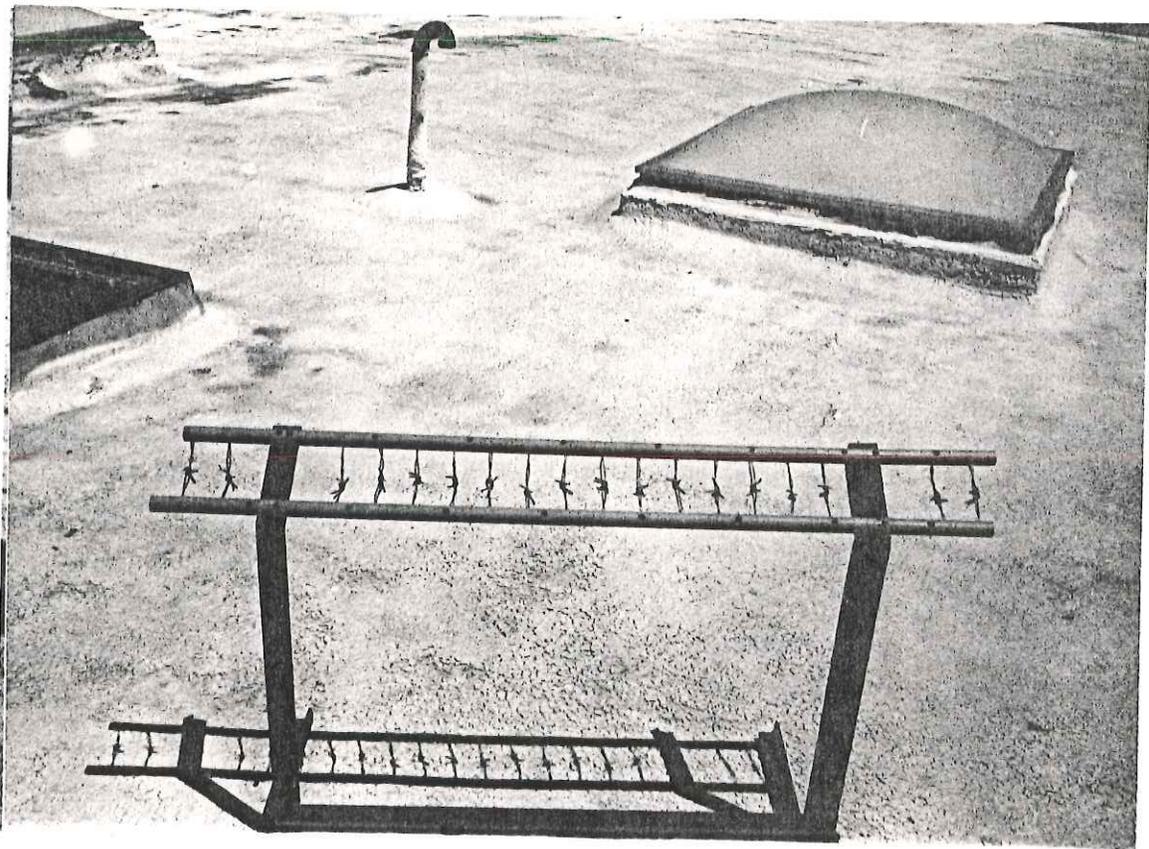


Figura 10. Dispositivo para la corrosión de minimuestras dedicadas para el análisis de superficies. Pueden apreciarse varios especímenes en exposición.

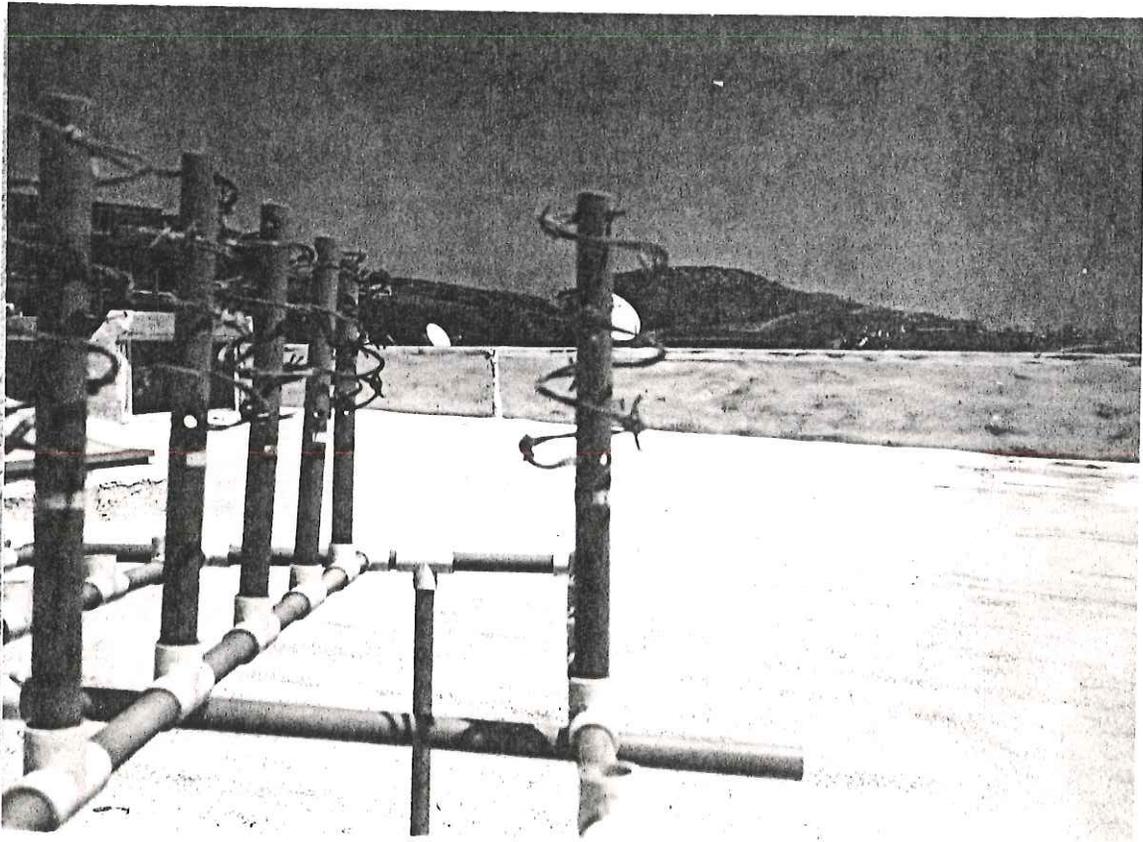


Figura 11. Forma de las muestras-hélices alrededor de un eje de PVC.

hélices fueron, originalmente, utilizadas para medir la ganancia de peso por corrosión y para determinar la velocidad media de corrosión por pérdida de peso, pero debido a las dificultades experimentales derivadas del método de limpieza química empleado para eliminar la película de corrosión, fueron posteriormente utilizadas para recuperar película de corrosión en cantidad suficiente para determinar su composición por Difracción de Polvos de Rayos-X (XRPD).

Antes de exponerlas al medio ambiente, cada uno de los especímenes fueron limpiados y desengrasados en un baño ultrasónico con acetona y luego secados con un chorro de aire. Las hélices fueron pesadas utilizando una balanza analítica Sartorius Mod. 2842 con una precisión de  $\pm 0.5$  mg.

Después de una inspección visual, una mini-muestra testigo limpia se analizó con un Microscopio Auger de barrido (SAM) Perkin-Elmer PHI-595 y con un Microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5300.

La presión base en el SAM fué generalmente de  $2 \times 10^{-9}$  Torr, y las energías de los electrones incidentes más empleadas fueron de 3 y 5 keV. La resolución del CMA se fijó en 0.5%.

De forma general, el procedimiento para analizar la superficie de ésta y las demás muestras mediante las microscopías mencionadas fué la siguiente: con los especímenes ya colocados en el portamuestras se procedió a introducirlos a la cámara de ultra-alto vacío del SAM con ayuda de la barra

mecánica provista para tal fin y misma que lo fija al carrusel de muestras. Esta maniobra produce un aumento de presión en el sistema de tal manera que fué preciso esperar varias horas para que se recuperaran los  $10^{-10}$  Torr. Cuando esta presión se alcanzó, se colocó la muestra de frente al haz de electrones primarios el cual se calibró fijando la energía de los electrones retrodispersados elásticamente (del pico elástico) igual a la del haz incidente a 3 keV. Después se procedió a una inspección visual para detectar las estructuras más representativas de la superficie con ayuda de las imágenes de los electrones secundarios con amplificaciones desde 1000X hasta 10000X; las estructuras más importantes se encontraron en el rango de 3000X a 5000X. Una vez revisada la superficie se tomaron espectros Auger en las estructuras preseleccionadas originales (se acostumbra llamar así a aquellas estructuras que no han sido sometidas a erosión iónica para limpiarlas de contaminantes) tomando tanto espectros PAES como SAES. Cuando la contaminación de los especímenes por carbón, azufre o calcio fué significativa, se limpiaron con erosión iónica usando haces de iones de argón de 2 keV, una corriente de emisión en el filamento de 30 mA, una densidad de corriente en la muestra de aproximadamente  $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y una presión parcial de argón de  $2 \times 10^{-8}$  Torr. También se utilizó la erosión iónica para devastar la superficie en ciertas áreas y tomar espectros Auger en las inmediaciones y dentro de los cráteres producidos por la

erosión. Los resultados obtenidos con esta modalidad no fueron distintos de los obtenidos con la excitación de la superficie original, salvo la ausencia de contaminantes. Se intentó tomar perfiles de composición en las formaciones más significativas de la superficie; sin embargo, se presentaron problemas de carga eléctrica acumulada en la superficie de la muestra por lo que, con excepción de una zona indeterminada en la minimuestra de 3 meses, la obtención de estos perfiles fué imposible.

La identificación de los diversos elementos presentes en la superficie de las muestras de acero galvanizado se realizó identificando las energías de los principales picos Auger en los espectros y comparándolos con los de los elementos compilados por Davis y colaboradores (1976).

El análisis cuantitativo, para conocer la concentración atómica porcentual relativa de los elementos presentes en una región de interés, se realizó computacionalmente con el programa que provee el fabricante del SAM y que utiliza factores de sensibilidad elemental donde se utiliza a la plata como referencia (Davis et al., 1976). Es importante mencionar que durante el análisis cuantitativo de ciertas regiones de interés, notamos que los porcentajes atómicos relativos para el zinc y el oxígeno presentaban valores muy diferentes a los posibles o probables. En este sentido, Weisz y colaboradores (1987) reportan cambios en el factor de sensibilidad para el oxígeno en el óxido de zinc  $ZnO$ . Por lo anterior, fué necesario

determinar experimentalmente nuevos factores de sensibilidad para el oxígeno utilizando como estándar óxido de zinc ZnO en polvos; manteniendo constante el valor para el factor de sensibilidad del zinc en 0.20 se encontró un nuevo valor para el del oxígeno: 0.20 con un haz de electrones incidentes de 3 keV y 0.25 con uno con de 5 keV (Davis y colaboradores, 1976, reportan para el mismo oxígeno valores de 0.5 a 3 keV y 0.4 a 5 keV).

Después del análisis con el SAM, las muestras fueron colocadas en el Microscopio electrónico de barrido (SEM) para obtener las micrografías de las estructuras superficiales de interés ya identificadas y analizadas con el microscopio Auger.

#### II.6.2 Desarrollo de las pruebas.

En Noviembre de 1989, 7 mini-muestras fueron expuestas por triplicado a la atmósfera colocadas en un soporte de exposición atmosférica situado en el techo del Laboratorio de Ensenada del IFUNAM. El soporte las mantuvo con una inclinación de  $30^{\circ}$  con respecto a la horizontal y de "cara" al mar (Fig. 10). En la figura 10 puede apreciarse que el dispositivo se construyó utilizando perfiles de fierro pintados con recubrimiento anticorrosivo como bases y con dos segmentos de PVC con perforaciones en donde se colocaron las muestras. Estas quedaron aisladas eléctricamente y entre ellas había un claro lateral de 4 cm aproximadamente. Luego fueron removidas

sucesivamente siguiendo periodos pre-establecidos de 4, 8, 15, 30, 90 y 180 días de exposición atmosférica. Después de su remoción y sin tratamiento alguno, se cortaron secciones de las mini-muestras, de un tamaño adecuado para el portamuestras del microscopio Auger (aprox. 1 cm) correspondientes a cada periodo de exposición para ser analizadas en el microscopio Auger y en el microscopio electrónico de barrido para caracterizar la película de corrosión generada durante su exposición a la atmósfera.

Simultáneamente, en Noviembre de 1989 dió inicio el programa de exposición atmosférica de las hélices colocándolas en un dispositivo construido para tal fin y situado en el mismo techo del IFUNAM-Ensenada (Fig. 12). El dispositivo que se muestra en la figura 12 fué construido totalmente con PVC y tenía una capacidad de 35 muestras. Todas las muestras estuvieron colocadas a una altura de 40 cm de la base. Este programa fué distinto al que se utilizó para la exposición de la mini-muestras ya que mientras éstas últimas fueron todas expuestas por una sola ocasión, las hélices tenían un sistema dinámico de exposición que nos permitía exponer muestras de 1 mes de noviembre a diciembre, de diciembre a enero y de enero a febrero. En la figura 13 se presenta el sistema de exposición que siguieron las hélices. En ella se puede apreciar que se expusieron un total de 17 muestras por triplicado: 6 de 1 mes, 7 de 3 meses y 4 de 6 meses, tratando de tener muestras de cada

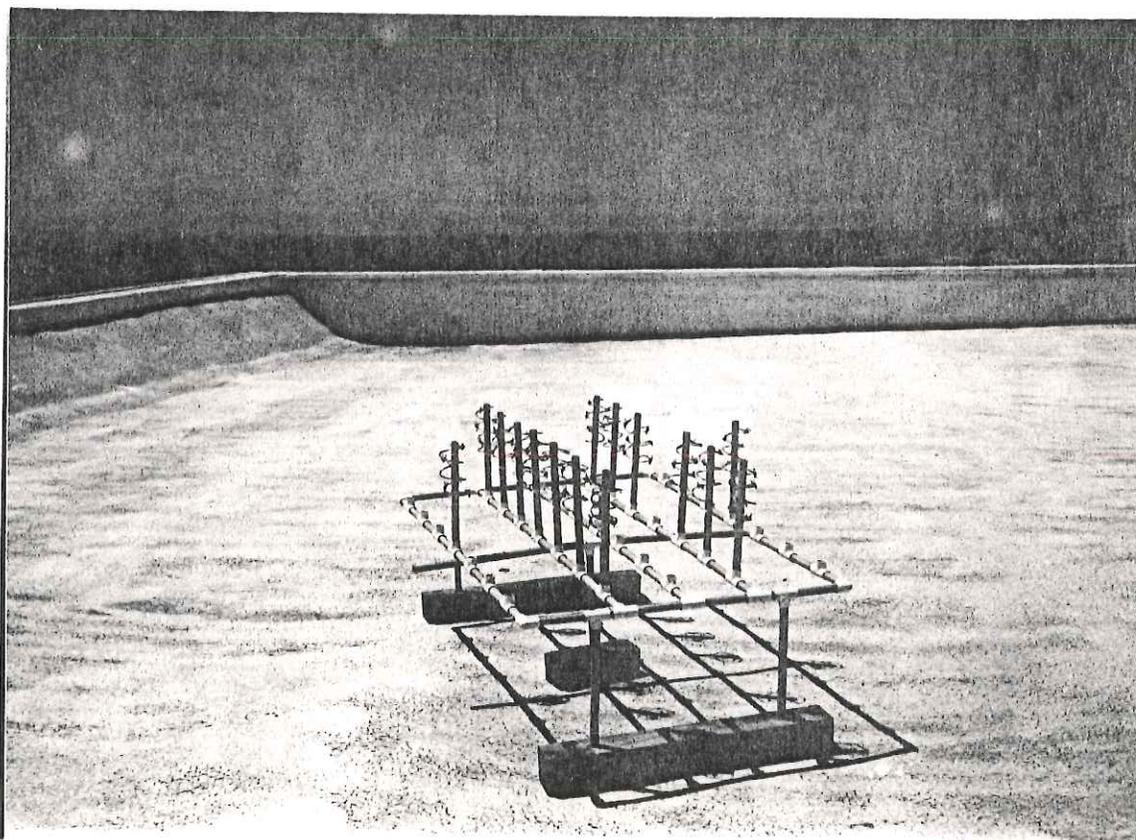


Figura 12. Dispositivo para la corrosión de muestras-hélices dedicadas a la medición de la velocidad de corrosión. Pueden apreciarse varios especímenes en exposición.

período de exposición (1,3 y 6), a lo largo de los 10 meses de duración total del experimento.

Después del período de exposición pre-establecido, las primeras hélices fueron removidas y, luego de una inspección visual, fueron pesadas para conocer la ganancia en peso por corrosión. Para remover los productos de reacción y determinar la velocidad de corrosión media, las hélices fueron tratadas con una solución al 10% en peso de persulfato de amonio de acuerdo con la práctica estándar sugerida por la ASTM para preparar, limpiar y evaluar especímenes en pruebas de corrosión (ASTM Standard G 1, 1989).

Una vez limpiada la muestra, fué nuevamente pesada para conocer la cantidad de metal perdida por corrosión, dato necesario para poder calcular la velocidad de corrosión por el método de pérdida de peso. El cálculo en una muestra de 1 mes de exposición (la muestra A) dió como resultado una velocidad de corrosión media de  $83 \mu\text{m/año}$  la cual, para un espesor de zinc de  $14 \mu\text{m}$  y una exposición a la atmósfera de 1 mes, resultaba incongruente. Para probar la bondad del método de limpieza utilizado, una vez removidos los productos de corrosión con la solución de persulfato de amonio de las hélices, éstas fueron analizadas con el microscopio Auger de barrido para conocer la composición de la superficie limpia. Un requisito de este método es que la solución que se utilice para remover químicamente los productos de las reacciones de

corrosión debe ser selectiva, esto es, remover únicamente esos productos de la corrosión con el menor daño posible al metal subyacente aún no corroído. Los espectros Auger revelaron una superficie compuesta únicamente por fierro (acero), con muy poco o nada de zinc (Fig. 14). Si se supone que aún debía quedar zinc sin corroer de acuerdo con el espesor del galvanizado ( $14 \mu\text{m}$ ) y a las velocidades de corrosión reportadas para el zinc en este tipo de pruebas que son de aproximadamente  $0.5$  a  $8.0 \mu\text{m/año}$  (Kucera y Mattsson, 1988) los espectros Auger indicaron que el método de limpieza utilizado no cumplía con el requisito antes descrito ya que desnudaba completamente al acero, removiendo los productos de reacción y al zinc subyacente no corroído. Se intentaron correcciones al método variando la concentración de la solución y los tiempos de inmersión, pero fueron inútiles. Por lo anterior, los datos de pérdida de peso por corrosión no pudieron obtenerse y la velocidad de corrosión promedio no pudo ser estimada. En la sucesivo, únicamente se obtuvieron los datos de ganancia de peso por corrosión.

Raspando cuidadosamente las superficies de las hélices corroídas, se obtuvieron suficientes polvos de las películas de corrosión que fueron sometidas a difracción de rayos-X utilizando un difractómetro General Electric GEXRD-6 el cual posee una fuente de  $\text{Cu K}\alpha$ .

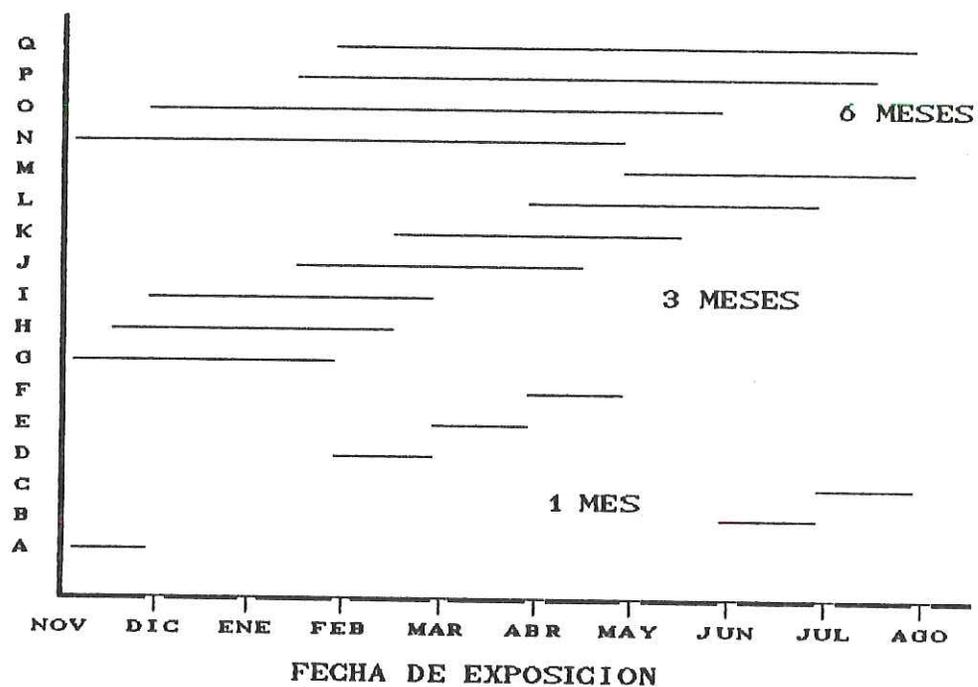


Figura 13. Secuencia de exposiciones de las muestras hélicas.

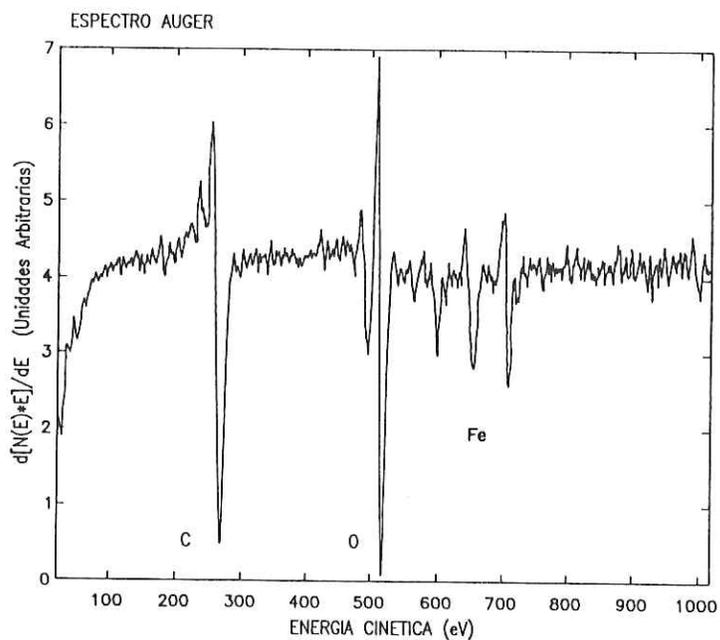


Figura 14. Espectro Auger de barrido (SAES) a 5 keV y 200X tomado en una muestra después de la limpieza química con una solución de persulfato de amonio al 10%, para eliminar los productos de corrosión.

### III RESULTADOS.

#### III.1 Resultados sobre las minimuestras.

##### III.1.1 Muestra testigo.

A la inspección visual, la muestra testigo presentó una superficie color gris claro con brillo metálico y una textura lustrosa y lisa. No mostró irregularidades visibles como picaduras, fisuras, nódulos ni protuberancias.

La superficie original se compone principalmente de zinc y oxígeno en porcentajes atómicos del 56% de Zn y el 44% de O de acuerdo con un espectro Auger (Fig. 15). Estos porcentajes corresponden a una relación estequiométrica aproximada Zn:O de 1:1 por lo que, probablemente, la superficie de la muestra testigo está compuesta de óxido de zinc del tipo ZnO. También se detectaron carbono, calcio, cloro, azufre y silicio considerados como contaminantes. Con el fin de obtener una superficie limpia, se atacó la muestra con un haz de iones Argón de 2 Kev y 30 mA durante 5 hrs., al cabo de las cuales, desaparecieron los contaminantes y se obtuvo una superficie pura en zinc (Fig. 16). Al microscopio de electrones de barrido se observó una superficie homogénea y relativamente lisa, monofásica con irregularidades tales como fisuras y líneas de rayado debidas, posiblemente, al proceso de fabricación (Fig. 17).

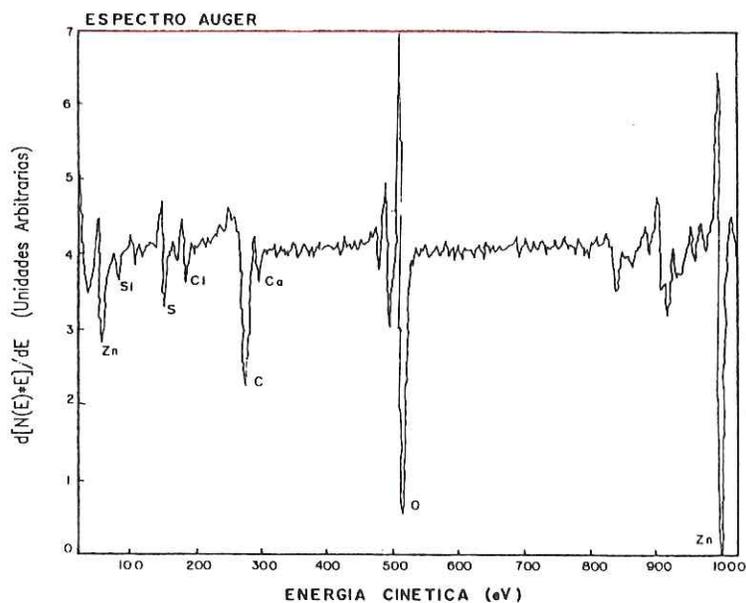


Figura 15. Espectro Auger (PAES) de la muestra testigo. Superficie original. A 5 keV y 200 nA.

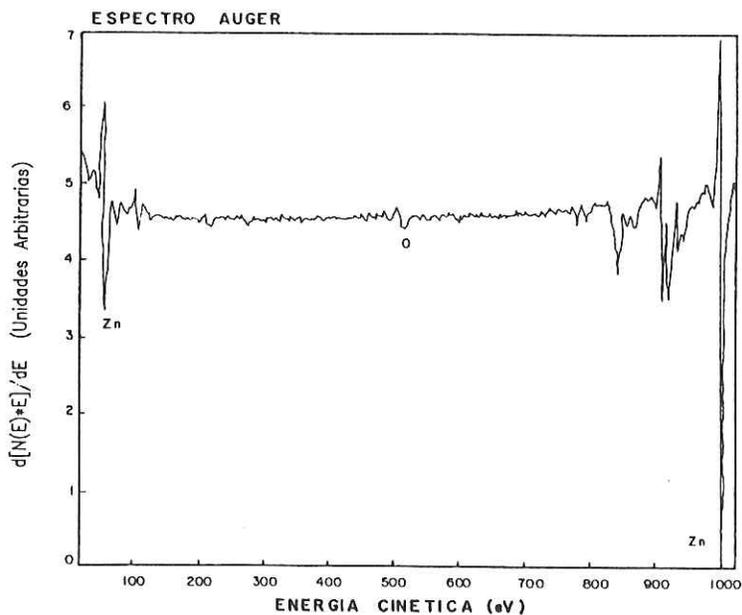


Figura 16. Espectro Auger (PAES) de la muestra testigo después de 5 hrs. de erosión iónica. A 5 keV y 200 nA.

### III.1.2 Exposiciones por periodos de hasta 1 mes

Al cabo de 4 días de exposición a la atmósfera ya fué posible observar, bajo el microscopio electrónico de barrido, la aparición en la superficie de una fase en forma de esponjas o gránulos brillantes (Fig. 18). Un espectro Auger tomado sobre estas esponjas muestra que su superficie está compuesta de 49% de zinc y 51% de oxígeno (Fig. 19) con una relación estequiométrica Zn:O de aproximadamente 1:1. Esta relación permite pensar que la superficie de dichos gránulos está compuesta, principalmente, de óxido de zinc (ZnO).

Después de 8 días se observó en la superficie una fase con aspecto de espinas o filiforme. En otra imagen se puede apreciar que estas espinas realmente son estructuras planas, facetadas y delgadas, aparentemente cristales, cuyos bordes dan la falsa apariencia de espinas (Fig. 20 y 21); un espectro Auger indica que la superficie de esta fase filiforme está compuesta principalmente de 33% de zinc y 67% de oxígeno (Fig. 22), porcentajes que corresponden a una relación estequiométrica Zn:O de 1:2, y que hace suponer que la superficie de esta fase, que se llamará desde ahora facetada, se compone principalmente de hidróxido de zinc del tipo  $Zn(OH)_2$ , suposición basada en la alta probabilidad de que la reacción (1), que dá como producto al  $Zn(OH)_2$ , se lleve a cabo en la superficie del material y, también, en la estequiometría zinc:oxígeno ya que, como se anotó anteriormente, la

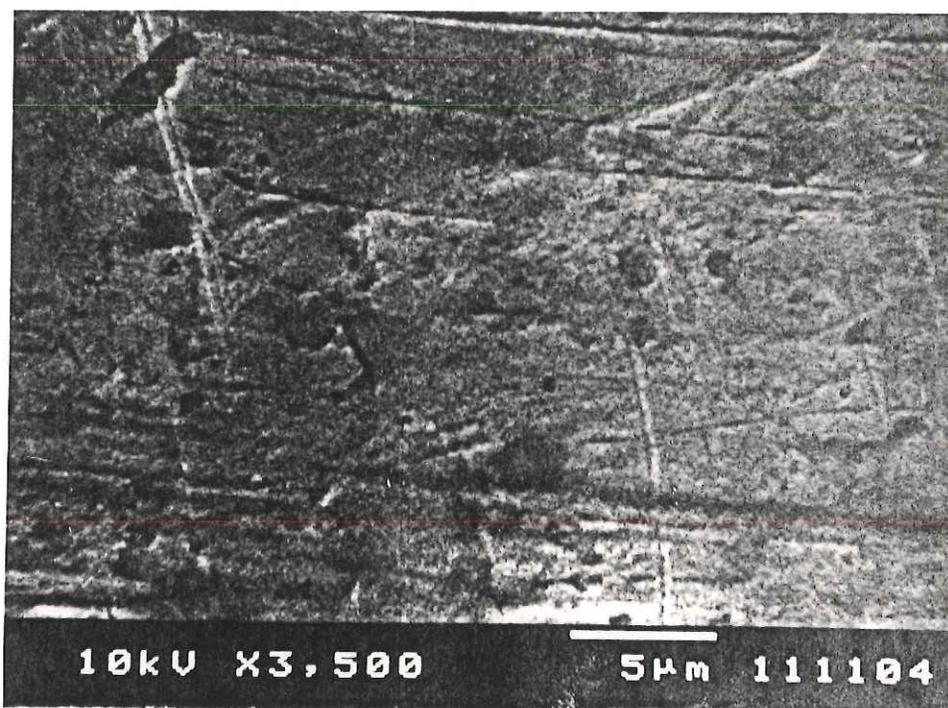


Figura 17. Micrografía SEM de la superficie de la muestra testigo, al inicio de las pruebas de corrosión.

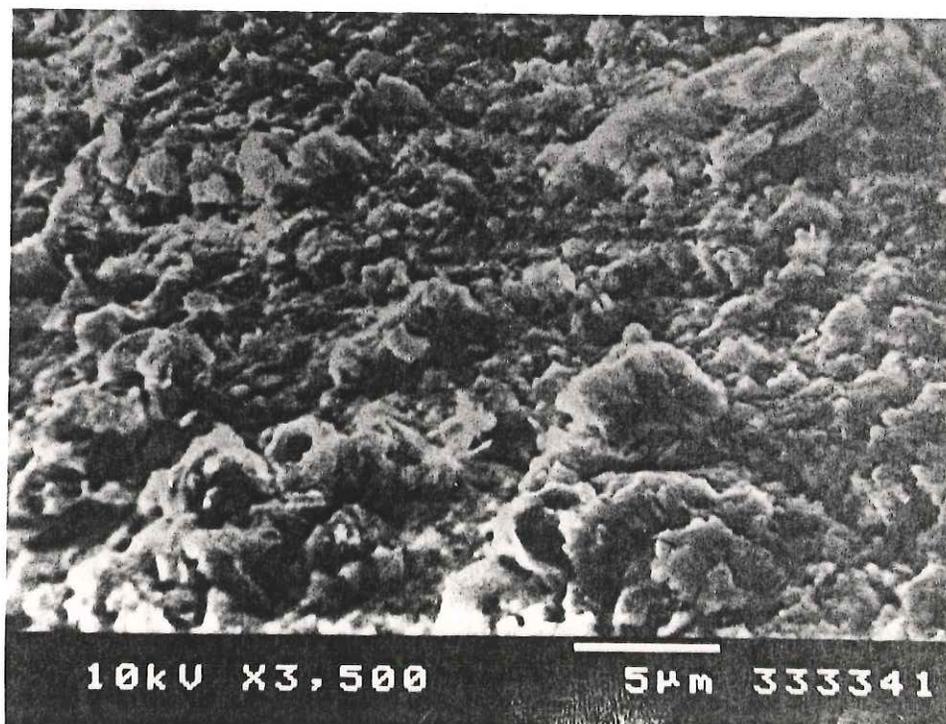


Figura 18. Micrografía SEM típica de la fase de aspecto granular o esponjoso tal como se observó a los 4 días de exposición.

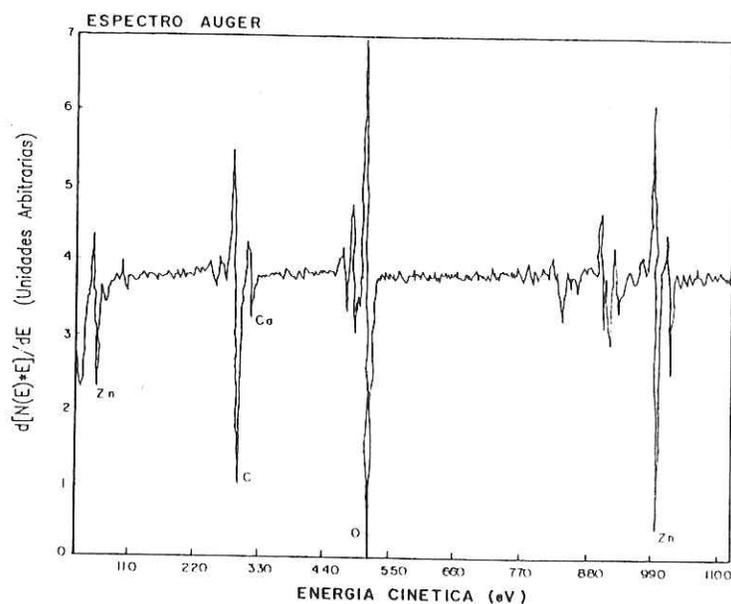


Figura 19. Espectro Auger (PAES) a 5 keV y 200 nA tomado en la fase con aspecto granular o esponjoso. A los 4 días de exposición.

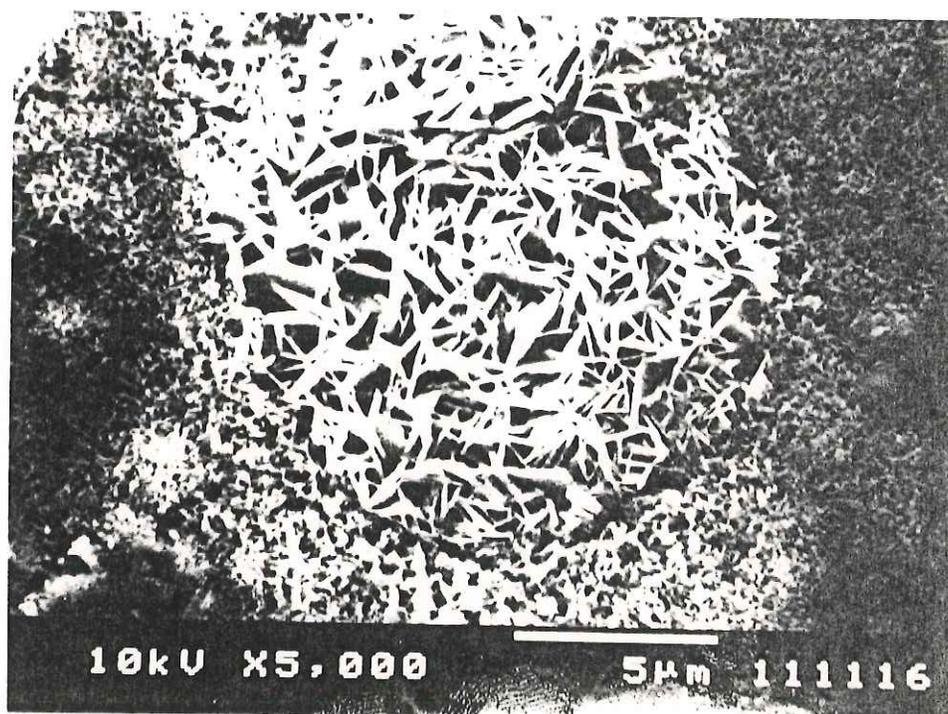


Figura 20. Micrografía SEM de la fase con aspecto filiforme o de espinas tal como se observó a los 8 días de exposición.



Figura 21. Micrografía SEM que muestra otro aspecto de la fase filiforme donde se aprecian estructuras planas y delgadas y sus bordes. 8 días de exposición.

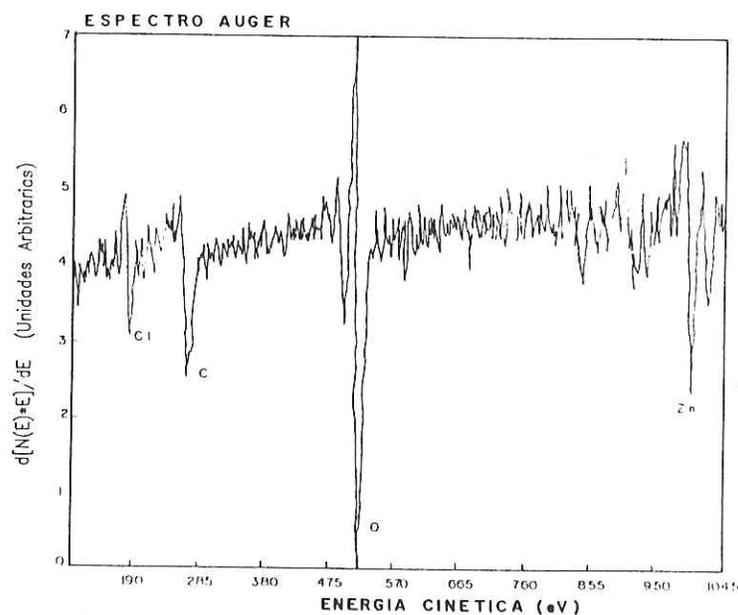


Figura 22. Espectro Auger de barrido (SAES) a 3 keV y 100 nA tomado en la fase de aspecto filiforme o de espinas. A los 8 días de exposición.

espectroscopía Auger es insensible al hidrógeno. Otro aspecto importante que se puede apreciar en las imágenes de esta fase filiforme es el crecimiento preferencial que tienen los cristales, orientados con la normal a sus caras casi paralela a la superficie.

Asimismo, se observó que la mayor parte de la superficie mostraba a la fase granular formando grandes costras planas y fracturadas (Fig. 23) compuesta de 66% de zinc y 34% de oxígeno de acuerdo con un espectro Auger tomado en esta región (Fig. 24). Esta fase granular formando costras ricas en zinc, podría corresponder a regiones donde la oxidación aún no es total y el zinc metálico original es el componente principal.

Después de una erosión con iones argón a 2 keV y 30 mA durante 1 hr. sobre esta fase, fué posible obtener una superficie limpia de contaminantes y compuesta de 62% de zinc y 38% de oxígeno (Fig. 25).

Después de un 1 mes de exposición a la atmósfera, una inspección visual de las muestras reveló una superficie color grisácea oscura sin el brillo metálico original y con una textura finamente granular. No se observaron irregularidades típicas de procesos de corrosión tales como protuberancias, decapados, picaduras, fisuras ni ampollas. Las puntas desnudas de las púas estaban parcialmente herrumbradas, esto es, que el acero expuesto por las púas ya presentó signos visibles de corrosión.

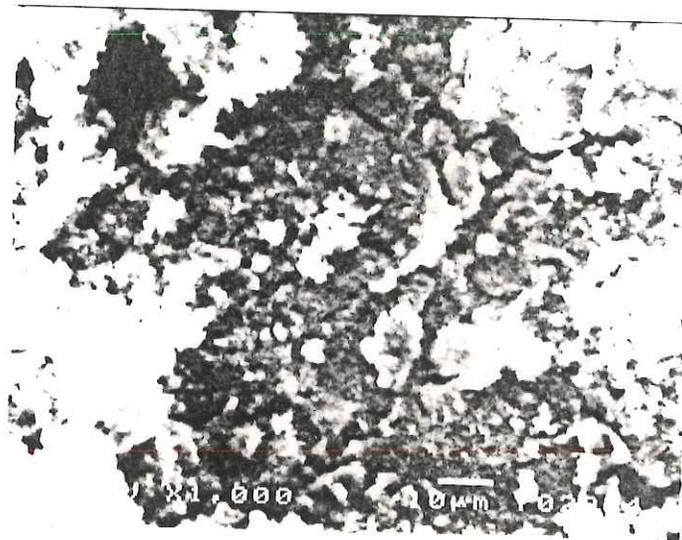


Figura 23. Micrografía SEM de la fase granular formando costras planas y fracturadas encontrada a los 8 días de exposición.

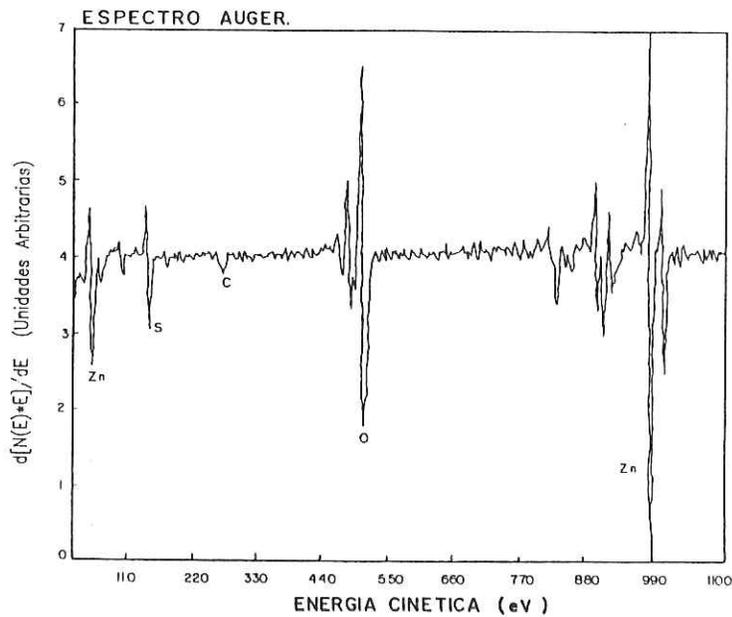


Figura 24. Espectro Auger (PAES) a 5 keV y 200 nA tomado sobre la fase granular formando costras planas encontradas a los 8 días de exposición.

En las imágenes del microscopio electrónico de barrido, fué posible seguir observando la fase de aspecto granular con una composición del 41% de zinc y del 59% de oxígeno, propios de una relación Zn:O de 1:1 de acuerdo con su espectro Auger (Fig. 26).

También continuó observándose la fase facetada compuesta ahora del 20% de zinc y del 80% de oxígeno (Zn:O de 1:4), de acuerdo con su espectro Auger correspondiente (Fig. 27). Este mismo espectro muestra la presencia de calcio, magnesio y fierro que posiblemente están formando compuestos con el oxígeno y que permitirían justificar el porqué de un exceso de oxígeno en donde la relación Zn:O debería de ser de 1:2, si se supone que esta fase facetada tiene una composición superficial similar a la antes encontrada en las muestras de 8 días. Además, aunque en menor proporción, todavía fué posible observar la fase granular formando costras planas ricas en zinc y con una composición del 61% de zinc y del 39% de oxígeno obtenidas de su espectro Auger (Fig. 28).

### III.1.3 Exposiciones de 3 meses.

Después de una inspección visual, estas muestras son similares a las de 1 mes de exposición: una superficie sin brillo metálico y de color grisáceo oscuro, con una textura ligeramente más polvosa que las de 1 mes. Tampoco se presentaron irregularidades tales como ampollas, nódulos,

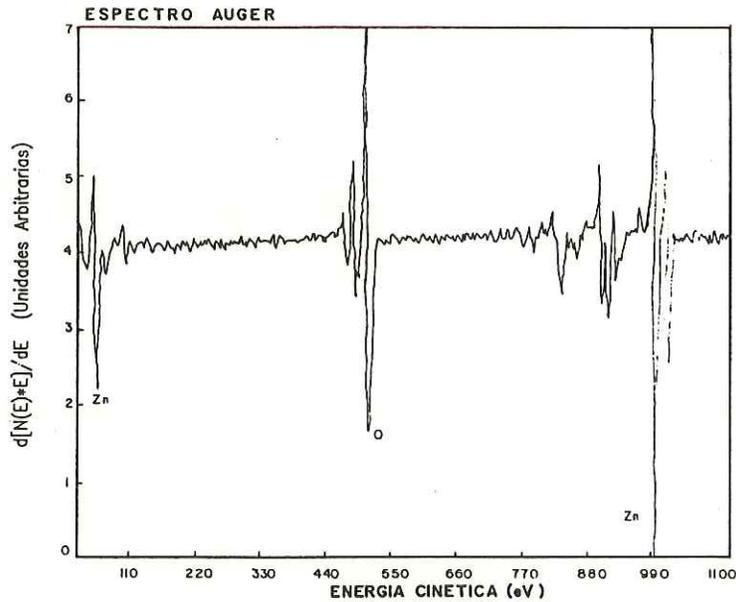


Figura 25. Espectro Auger (PAES) a 5 keV y 200 nA tomado sobre la fase granular en forma de costras planas después de 1 hr. de erosión iónica. A los 8 días de exposición.

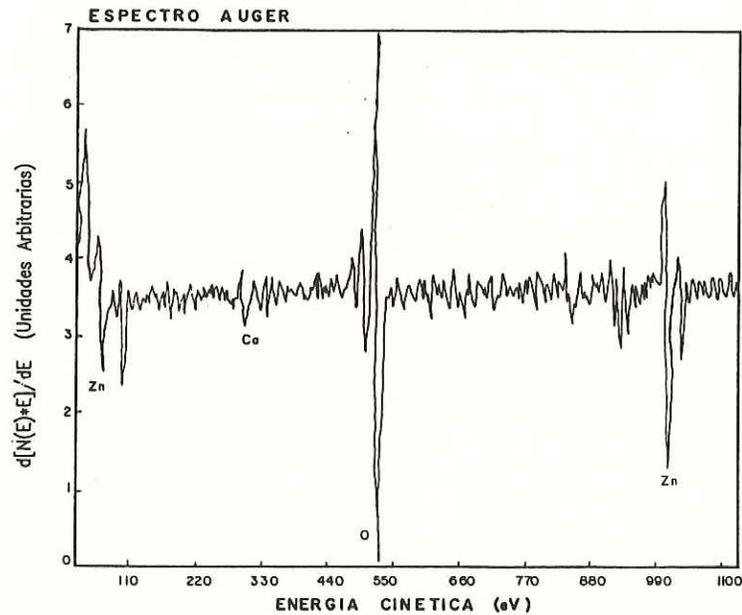


Figura 26. Espectro Auger (PAES) tomado sobre la fase de aspecto granular encontrada a 1 mes de exposición. A 5 keV y 120 nA.

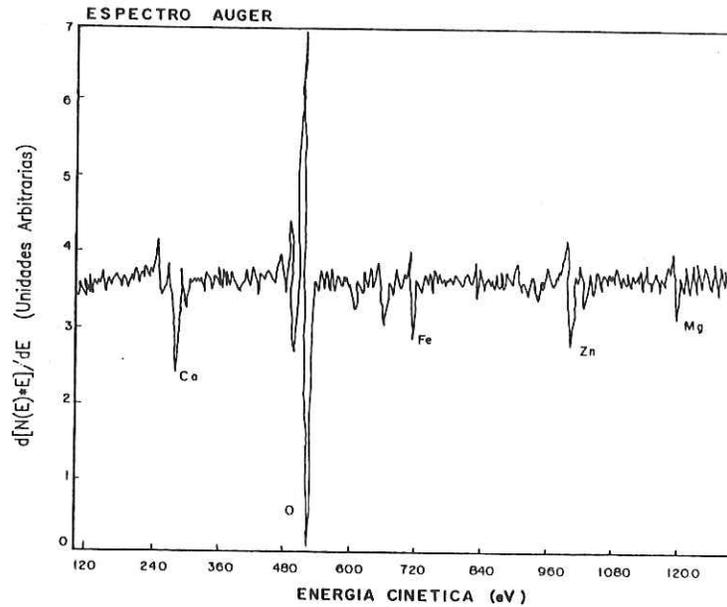


Figura 27. Espectro Auger (PAES) de la fase con aspecto filiforme o facetado encontrada a 1 mes de exposición. A 5 keV y 300 nA.

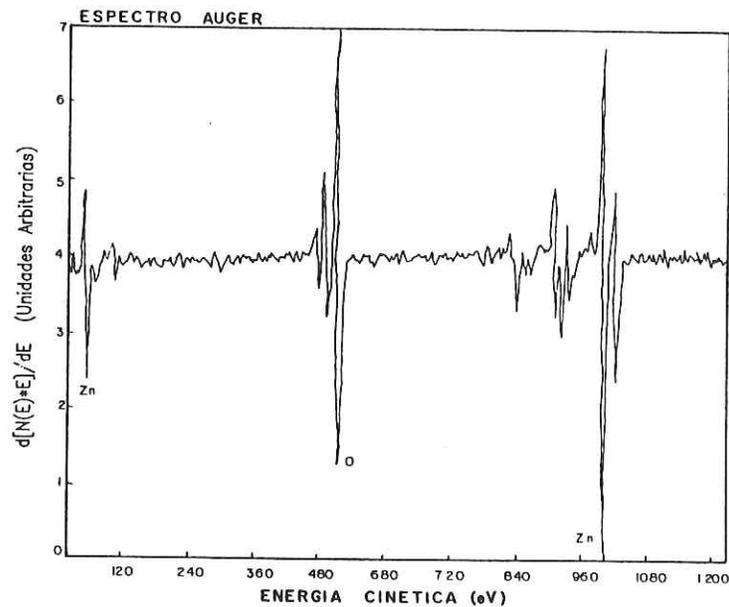


Figura 28. Espectro Auger (PAES) de la fase granular formando costras planas observadas a 1 mes de exposición. A 5 keV y 300 nA.

fisuras, decapados ni picaduras. Las puntas desnudas de las púas también se observaron parcialmente herrumbradas.

En el microscopio electrónico de barrido se observaron las 2 fases previamente descritas: 1) la de aspecto granular o esponjoso (Fig. 29) con una composición porcentual relativa de 47% de zinc y el 53% de oxígeno según un espectro Auger tomado sobre estas formaciones granulares (Fig. 30) y que pueden seguir siendo consideradas como compuestas principalmente de óxido de zinc; también se observó a esta misma fase formando costras planas compuestas de zinc y oxígeno pero que, comparadas con las encontradas en las muestras con un mes de exposición, son ahora menos ricas en zinc de acuerdo con su espectro Auger (Fig. 31) y 2) la facetada (Fig. 32 y 33) cuyo espectro Auger revela una composición de 47% de zinc y 53% de oxígeno junto con contaminantes de Fe, N, S, Cl y Si (Fig. 34). Comparadas con las encontradas a los 8 días y a 1 mes de exposición, esta fase facetada muestra una relación estequiométrica  $Zn:O$  significativamente distinta (aproximadamente 1:1), relación que había sido asociada con el óxido de zinc  $ZnO$ . Sin embargo, por tener la misma morfología, el mismo crecimiento preferencial y la limitante en esta técnica de no poder detectar el hidrógeno, se supone que esta fase sigue siendo de composición similar a las fases facetadas antes encontradas, es decir, de hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$ .

En esta muestra fué posible realizar, en una región

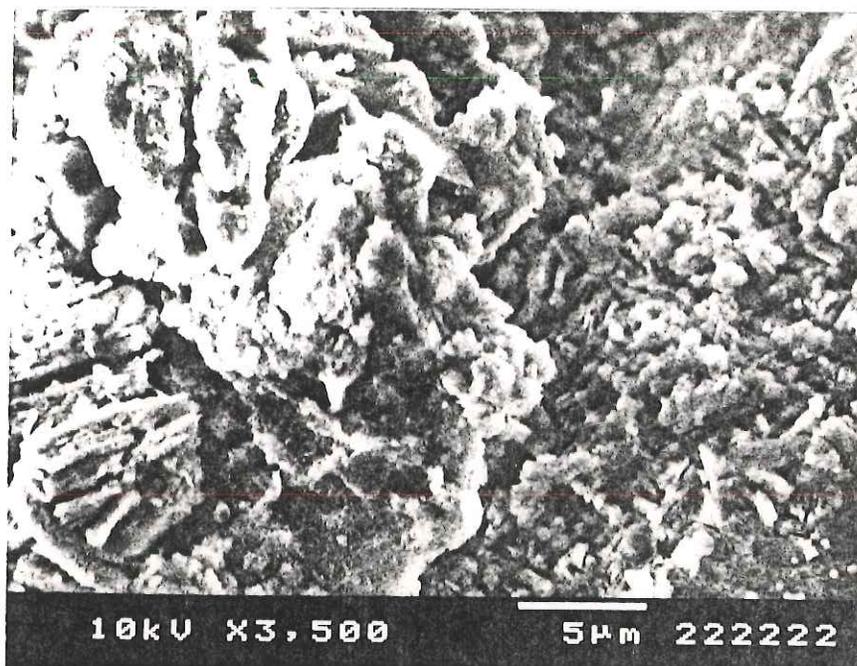


Figura 29. Micrografía SEM a los 3 meses de exposición en donde pueden apreciarse hasta 2 estructuras: una de aspecto granular (derecha) y una de aspecto filiforme o facetado (izquierdo).

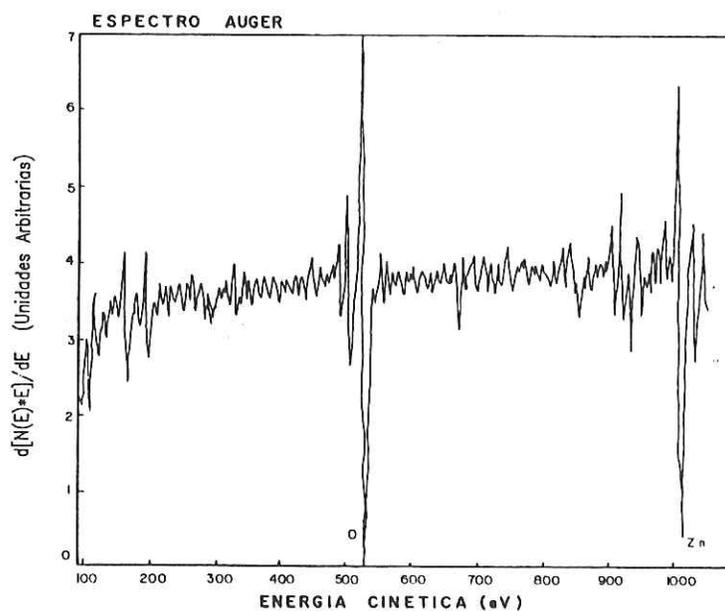


Figura 30. Espectro Auger (PAES) de la fase con aspecto granular a los 3 meses de exposición. A 3 keV y 100 nA.

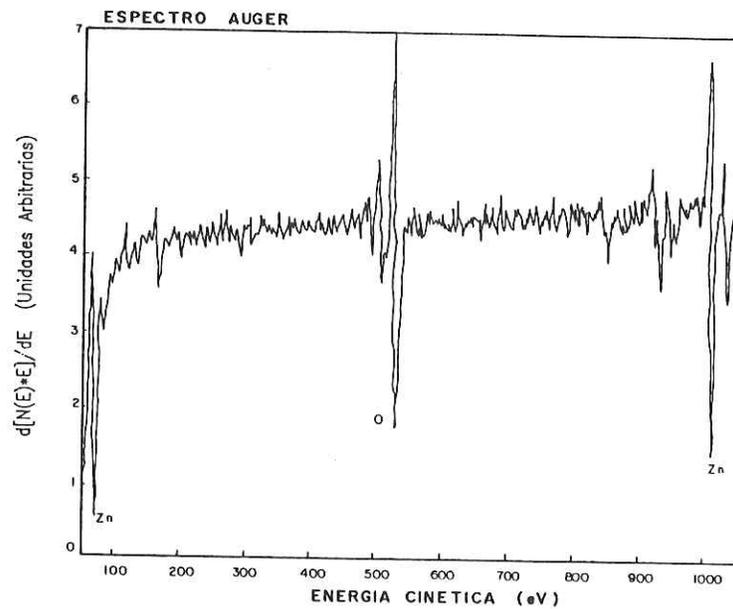


Figura 31. Espectro Auger (PAES) de la fase granular formando costras planas observadas a los 3 meses de exposición. A 3 keV y 90 nA.



Figura 32. Micrografía SEM de la fase con aspecto filiforme o facetado tal como se observó a los 3 meses de exposición.



Figura 33. Micrografía SEM que muestra otro aspecto, a mayor amplificación, de la fase filiforme tal como se observó a los 3 meses de exposición.

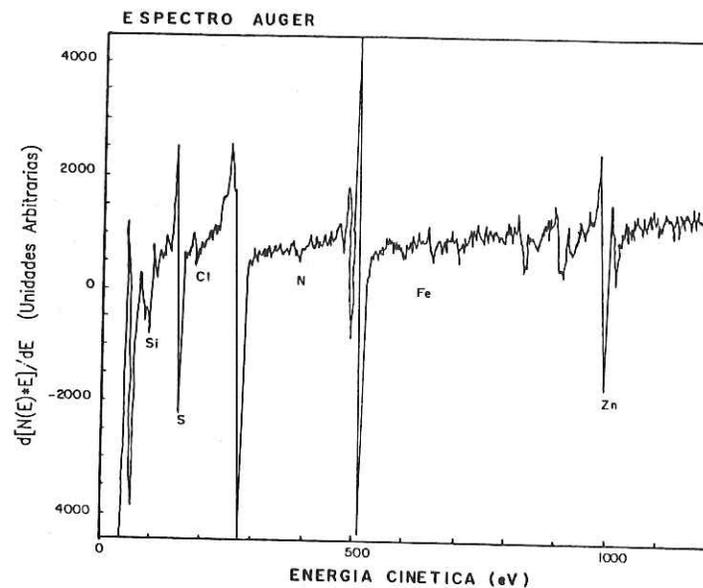


Figura 34. Espectro Auger (PAES) de la fase con aspecto filiforme o facetado a los 3 meses de exposición. A 3 keV y 168 nA.

indeterminada, un análisis de la composición elemental de la película de corrosión en función de la profundidad (en unidades de tiempo de erosión iónica), cuyo resultado se muestra en la figura 35 y que revela que la composición de la película es constante hasta en más de 60 minutos de erosión iónica. Cabe hacer notar que en las siguientes y en las anteriores muestras no fué posible tomar un perfil de composición de la película de corrosión porque se presentaron problemas de carga eléctrica.

#### III.1.4 Exposiciones de 6 meses.

La inspección visual de estas muestras reveló casi las mismas características que se observaron en las muestras expuestas por 3 meses. Esto es, superficie sin brillo metálico y color grisáceo oscuro, con textura polvosa y sin irregularidades típicas de los procesos de corrosión (ampollados, decapados, picaduras), con excepción de unos pequeños puntos blanquecinos de una distribución irregular en la superficie.

Al microscopio electrónico de barrido se observó nuevamente en la superficie la fase de aspecto granular (Fig. 36) y cuyo espectro Auger revela una composición relativa de 51% de zinc y 49% de oxígeno, pero también una señal importante de cloro (Fig. 37). Por la relación Zn:O, puede considerarse que esta fase está ahora compuesta de ZnO y/o alguna sal de zinc y cloro de composición indeterminada por la espectroscopia

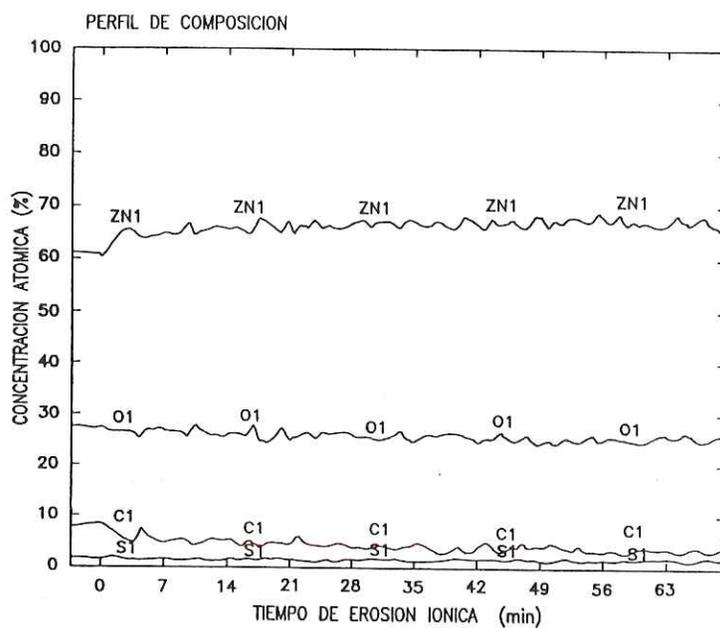


Figura 35. Perfil de composición de la muestra de 3 meses de exposición tomado en una región indeterminada. 70 min. de erosión iónica. A 3 keV.



Figura 36. Micrografía SEM a los 6 meses de exposición en donde se observa, principalmente, una fase de aspecto granular.

Auger. También, aunque en menor proporción, se observó la fase facetada (Fig. 38) constituida por oxígeno, zinc y también cloro, según el espectro Auger tomado en estas estructuras (Fig. 39). Es importante hacer notar que en los dos últimos espectros, el cloro no fué cuantificado debido a que durante la toma de datos por el microscopio Auger, la intensidad del pico principal del cloro disminuía con cada barrido del haz de electrones; a este fenómeno se le conoce como disociación inducida por el haz electrónico y corresponde a un fenómeno conocido en el ámbito de los daños por radiación.

Los porcentajes atómicos relativos para el zinc y el oxígeno en estas formaciones filiformes son del 40% para el zinc y 60% para el oxígeno lo que significa una relación estequiométrica Zn:O de 1:1.5; por esta estequiometría y por su morfología se seguirá considerando que esta fase está compuesta principalmente de hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$  y/o alguna sal de zinc con cloro de composición indeterminada por medio de la espectroscopía Auger.

Las regiones con aspecto de costra que habían sido observadas en todas las muestras correspondientes a cada uno de los periodos anteriores ya no fueron encontradas.

Es importante hacer notar que también se observaron unas estructuras de forma sub-cúbica (Fig. 40) y cuyo espectro Auger revela que están compuestas principalmente de cloro, sodio y algo de oxígeno (Fig. 41). En este espectro las señales de cada

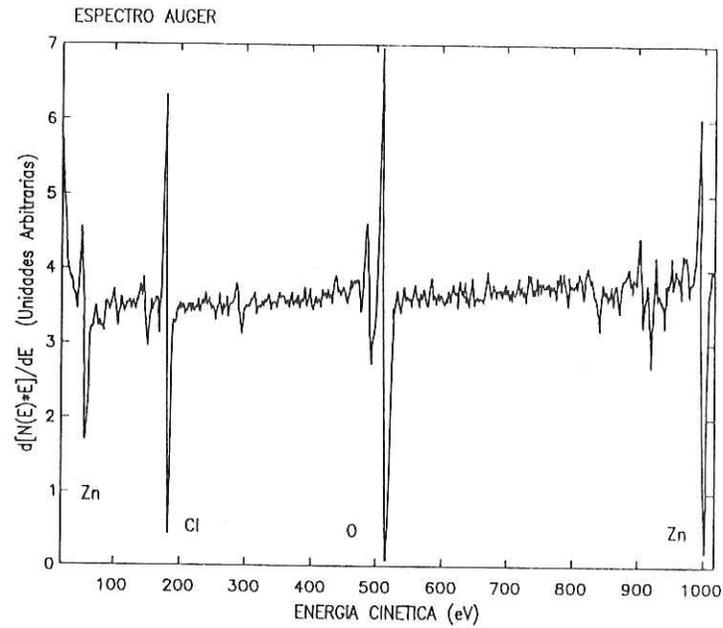


Figura 37. Espectro Auger de barrido (SAES) a 2000X en una región de aspecto granular después de 30 min. de erosión iónica. A 3 keV.



Figura 38. Micrografía SEM de la fase de aspecto filiforme o facetado tal como se observó a los 6 meses de exposición.

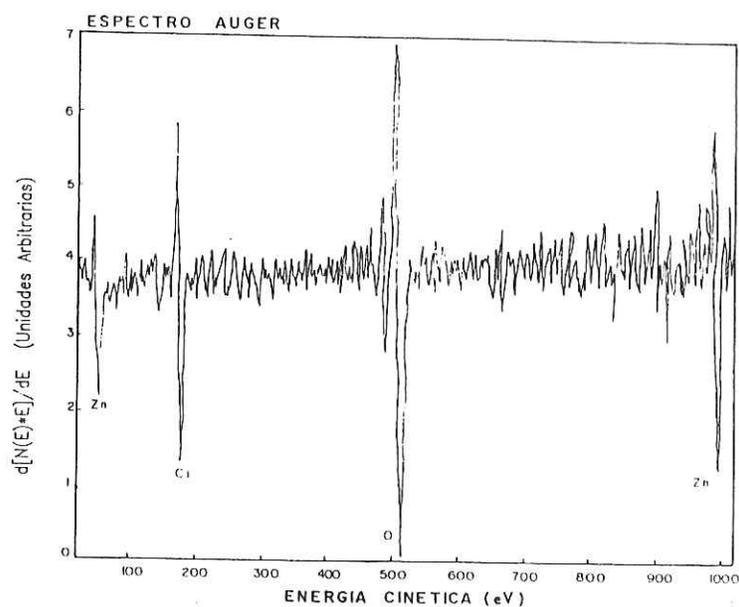


Figura 39. Espectro Auger de barrido (SAES) a 5000X tomado sobre la fase de aspecto filiforme o facetado. 6 meses de exposición. A 3 keV y 200 nA.

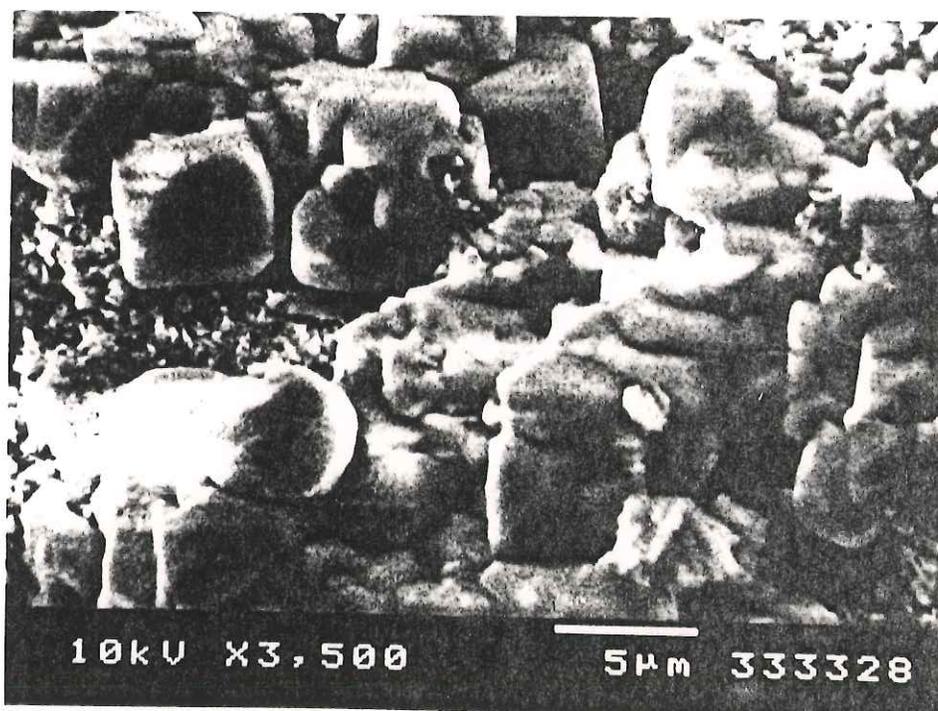


Figura 40. Micrografía SEM a los 6 meses de exposición en donde se aprecian estructuras semi-cúbicas en la superficie.

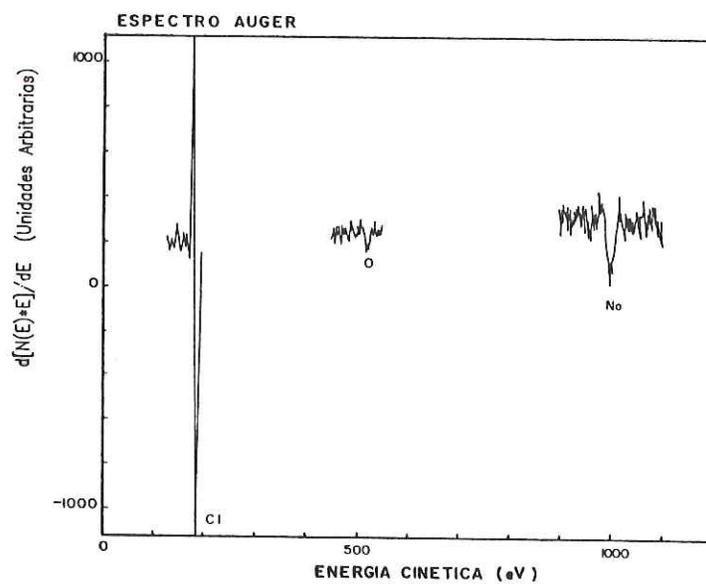


Figura 41. Espectro Auger (PAES) a 2 keV y 13.8 nA tomado en las estructuras cúbicas encontradas en la superficie a los 6 meses de exposición.

uno de los elementos presentes fueron tomadas por separado debido a la disociación del cloro. Es muy probable que estas estructuras correspondan a cloruro de sodio proveniente del mar.

### III.2 Resultados sobre las hélices.

#### III.2.1 Inspección visual.

Como era de esperarse, las muestras-hélices presentaron, al inicio de las pruebas, una superficie semejante a la de las minimuestras antes de ser expuestas. Desde los primeros días de exposición el aspecto empezó a cambiar lentamente y al cabo de 1 mes de exposición eran las siguientes: color gris oscuro, ausencia de brillo metálico y una textura finamente granular. Después del primer mes de exposición y hasta el final de las pruebas (a los 6 meses), las superficies no sufrieron cambios observables a simple vista. En las puntas de las púas se presentó el herrumbre como signo visible de corrosión pero, como se anotó anteriormente, este aspecto no fué considerado en este trabajo.

Un hecho que sí fué relevante se presentó en las muestras hélices E, F, L y M. Estas iniciaron su exposición a la atmósferas durante los meses de marzo a mayo, terminando en abril, mayo, julio y agosto respectivamente y, en todas ellas, se desarrolló un producto de corrosión blanquecino finamente granular y poco adherente que cubrió la mayor parte de su

superficie, al que se denominó "herrumbre blanco". A pesar de que en el lapso en que estas muestras estuvieron expuestas a la atmósfera otras también lo estaban (J, K, N, O, P y Q) en ninguna de ellas se desarrolló este herrumbre blanco.

Se puede decir que, por sus características físicas observables, las películas de corrosión generadas en las muestras hélices fueron de dos tipos: una gris oscura de textura muy fina y una blanquecina (el "herrumbre blanco"), de textura más gruesa.

### III.2.2 Difracción de polvos de rayos-X de las hélices.

Un difractograma típico de los polvos de la película gris se muestra en la figura 42. Los picos que allí se observan sólo pudieron ser apareados satisfactoriamente con los de la fase conocida cloruro de sodio NaCl (tarjeta JCPDS No. 5-0628) y cuyo difractograma se muestra en la figura 43, pero no fué posible hacerlo con los de alguna fase conocida de zinc. No obstante, es posible establecer correspondencia entre algunos picos importantes de este difractograma (los marcados con los índices 110, 101, 111, 201, 211, 020, 301, 421 y 203) con ciertos picos de la fase conocida  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (tarjeta JCPDS No. 38-385) y cuyo difractograma se muestra en la figura 44, sin que este apareamiento permita establecer consistentemente la presencia de esta fase en los polvos analizados. Además, de acuerdo con Suzuki (1989) y con Kucera y Mattsson (1988), era

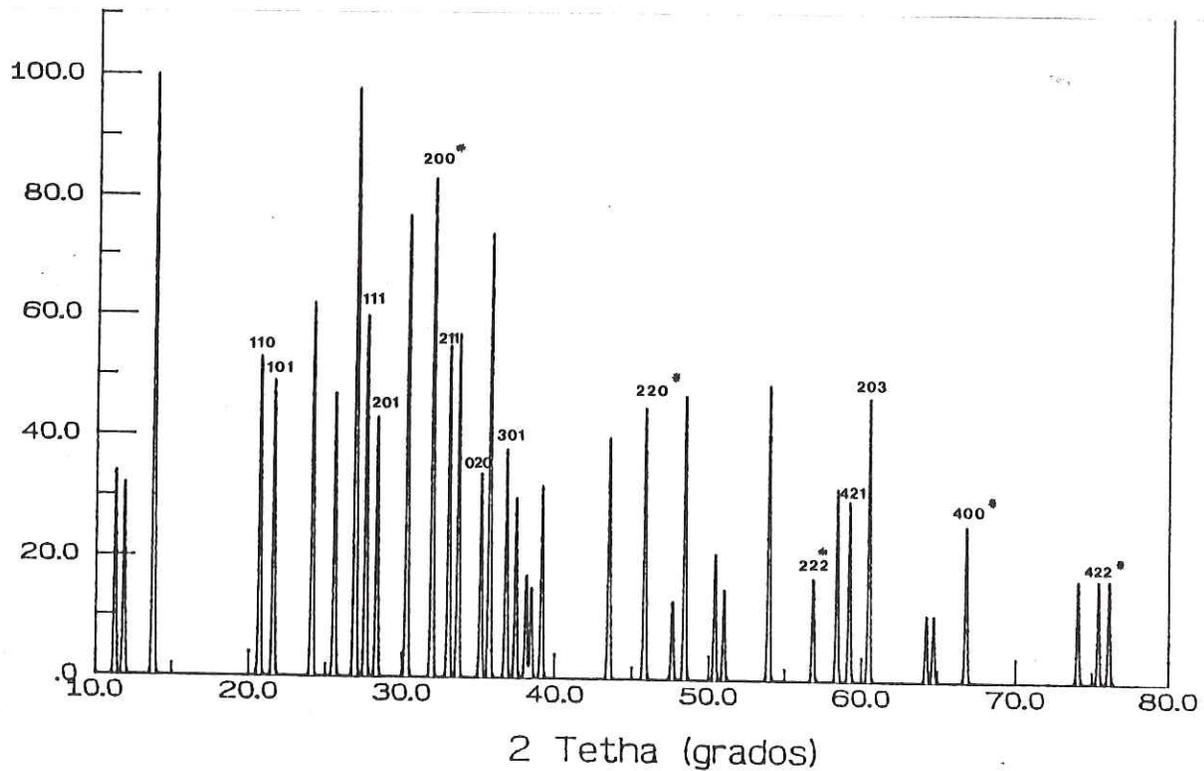


Figura 42. Difractograma de rayos-X de polvos de la película de corrosión gris. Las reflexiones marcadas (\*) se refieren a las de la fase de NaCl y las no marcadas corresponden a las de la fase  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>.

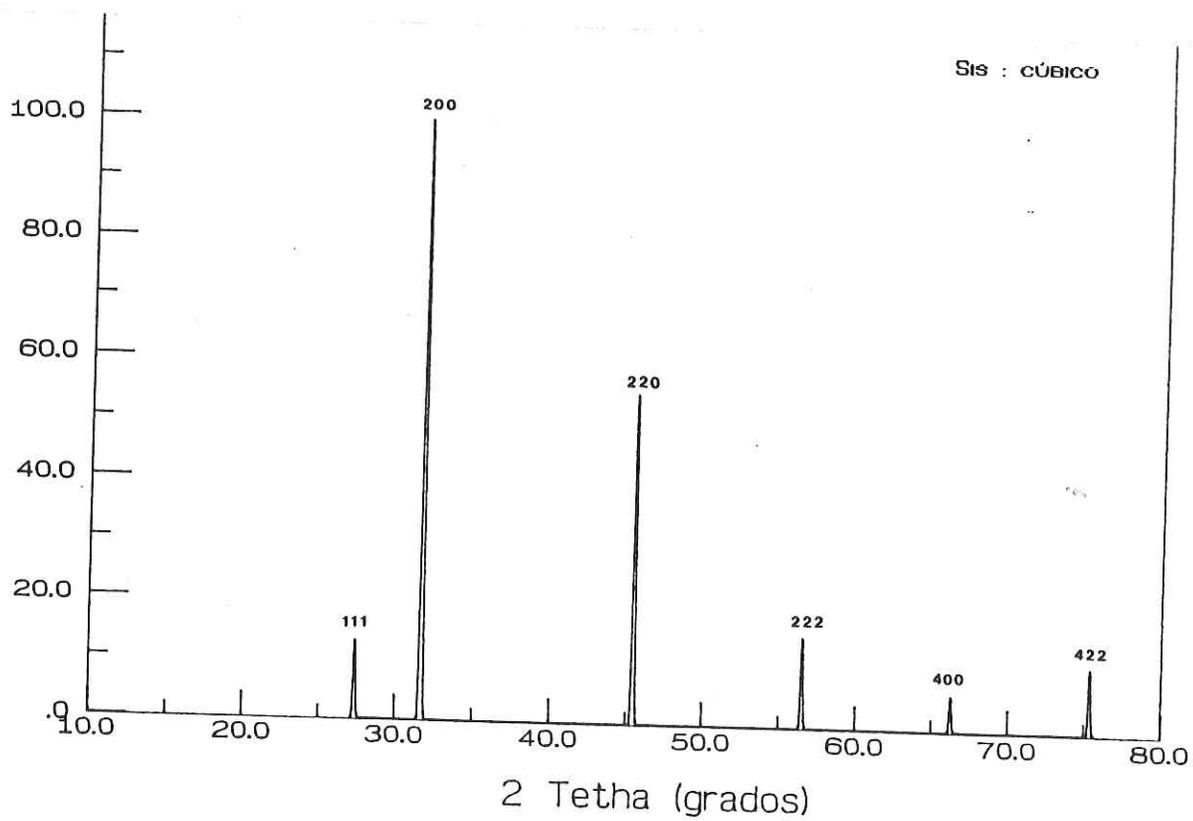


Figura 43. Difractograma de rayos-X de la fase de cloruro de sodio NaCl según tarjeta JCPDS No. 5-0628.

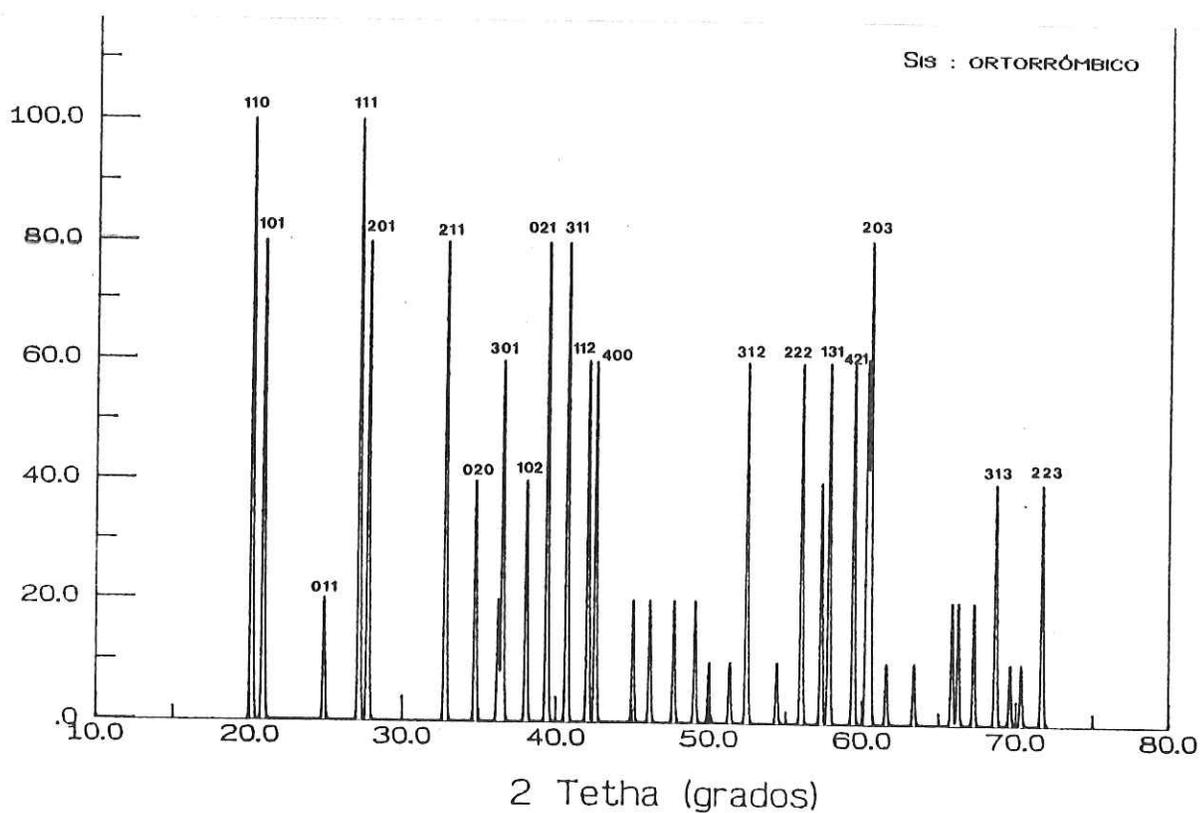


Figura 44. Difractograma de rayos-X de la fase de hidróxido de zinc  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> según tarjeta JCPDS No. 38-385.

de esperarse que este compuesto, el hidróxido de zinc, se formara en estas muestras como producto de la reacción (3). En la figura 45 se muestra una micrografía SEM típica de los polvos grises después de separarlos de la superficie de las hélices y antes de ser sometidos a difracción de rayos-X; en ella se observan estructuras que, por su morfología, pueden corresponder a la fase de aspecto granular encontrada en las minimuestras.

En la figura 46 se muestra un difractograma típico de los polvos de la película blanquecina. Aquí si fué posible establecer una clara correspondencia entre los picos de este difractograma y los que se obtienen en el difractograma de una sal de zinc de composición conocida:  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  que puede escribirse también como  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  (tarjeta JCPDS No. 7-155) y que se muestra en la figura 47. Se puede afirmar que el componente principal de la película de corrosión formada en las muestras que desarrollaron herrumbre blanco es el hidroxicloruro de zinc de fórmula  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  o bien,  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ . En las figuras 48 y 49 se presentan imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de los polvos blanquecinos del herrumbre blanco, previas a la difracción de rayos-X. En ella se presentan estructuras planas y facetadas con bordes delgados, muy semejantes a las observadas en las minimuestras y mencionadas, entonces, como componentes de la fase filiforme.

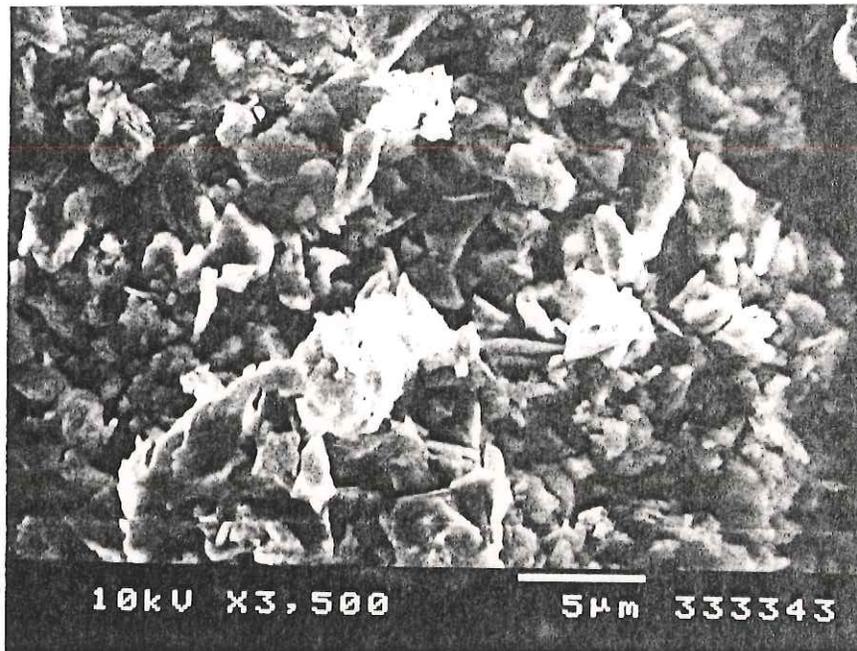


Figura 45. Micrografía SEM de los polvos de la película de corrosión gris, tal como se observaron antes de ser sometidos a los rayos-X.

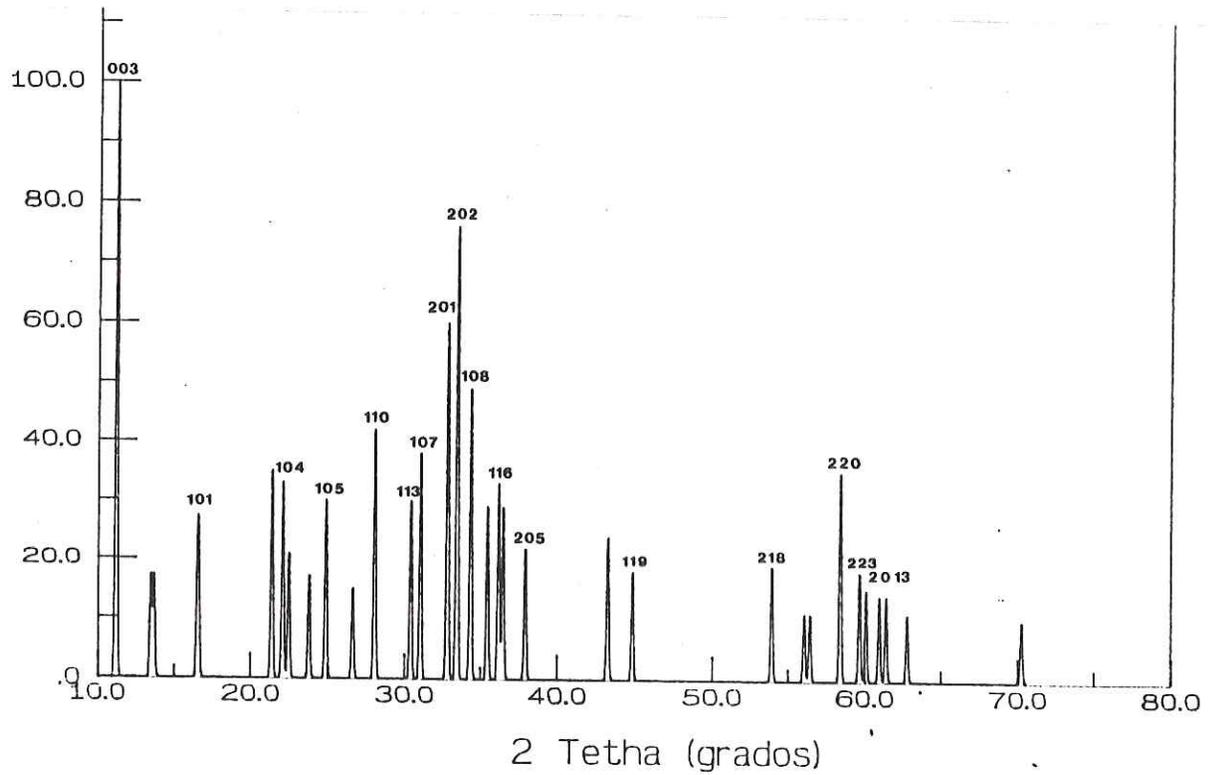


Figura 46. Difractograma de rayos-X de polvos de la película de corrosión blanquecina o "herrumbre blanco". Las reflexiones corresponden con los de la fase  $Zn_5(OH)_8Cl_2$ .

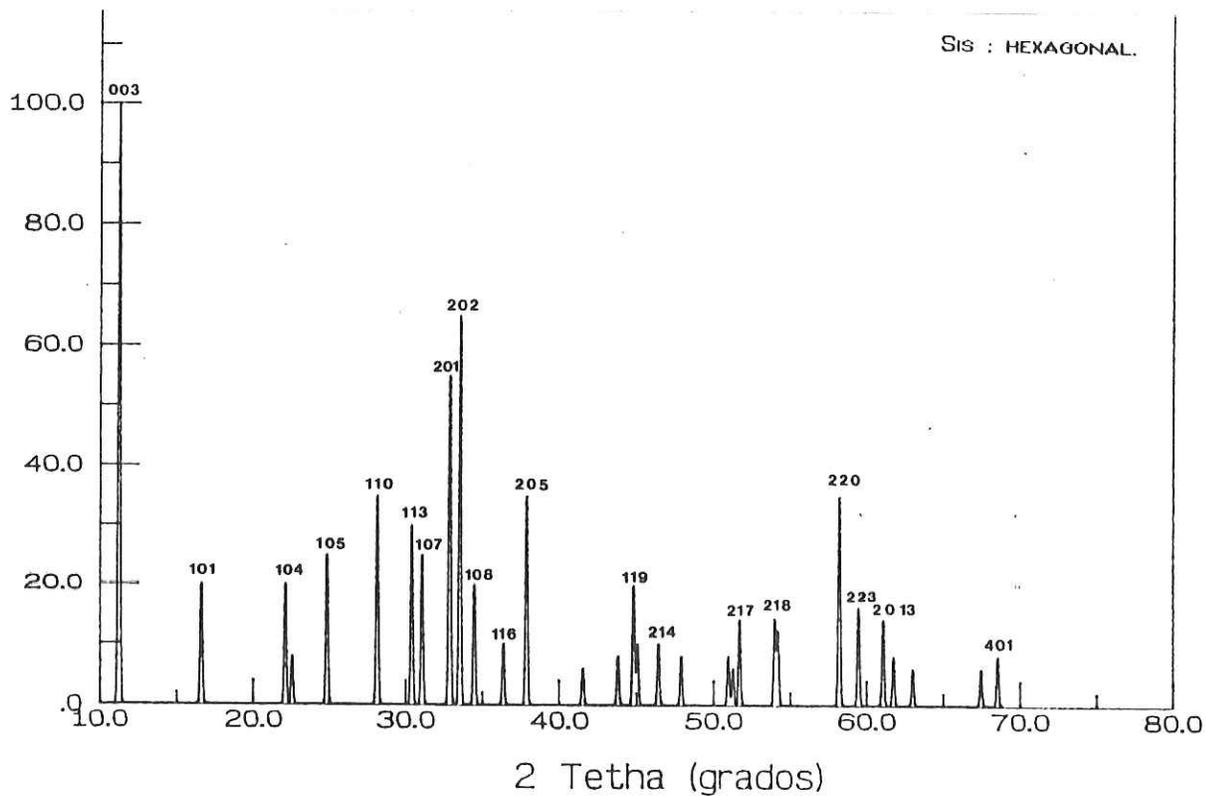


Figura 47. Difractograma de rayos-X de la fase del zinc hidroxilcloruro  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  ó  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  según tarjeta JCPDS No. 7-155.

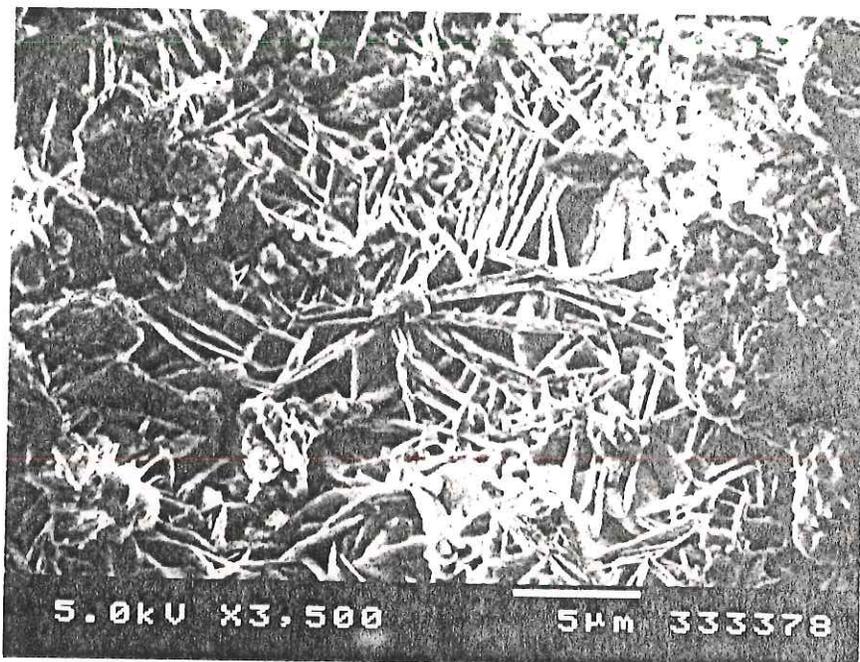


Figura 48. Micrografía SEM de los polvos de la película de corrosión blanquecina o "herrumbre blanco" tal como se observaron antes de ser sometidos a los rayos-X.

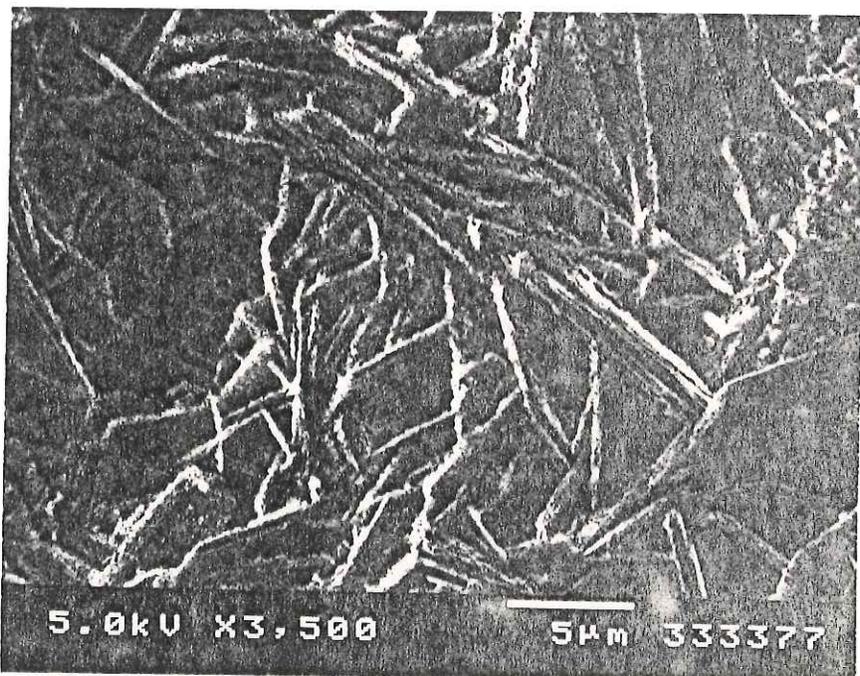


Figura 49. Micrografía SEM que muestra otro aspecto de los polvos del "herrumbre blanco" antes de ser sometidos a los rayos-X.

### III.2.3 Estimación de la ganancia de peso por corrosión.

En las tablas III y IV se muestran los datos de ganancias de peso por corrosión y los porcentajes que, con relación al peso original de la muestra, representa la ganancia de peso. El peso de la muestra está directamente relacionado con el área de material expuesto.

De las tablas pueden notarse varios aspectos interesantes:

1) que los porcentajes de ganancia de peso para las muestras-hélices expuestas 1 y 3 meses caen dentro un intervalo de valores del 10%-19%, a excepción de las muestras-hélices E, F y L, M cuyos porcentajes van del 28% hasta el 78% en peso; 2) que las hélices E, F y L, M comenzaron sus pruebas durante el período de marzo a mayo y en todas ellas se desarrolló el "herrumbre blanco"; la hélice E terminó su exposición en abril, la hélice F lo concluyó en mayo, la muestra L lo terminó en julio y la M en agosto y 3) que los porcentajes de ganancia de peso correspondientes a las muestras expuestas 6 meses están dentro del rango del 23% al 27% y son ligeramente mayores a los de las muestras de 1 y 3 meses de exposición, exceptuando, de nuevo a las muestras E, F y L, M. En ninguna de las muestras de 6 meses se desarrolló el herrumbre blanco.

Tabla III. Ganancias de peso por corrosión en las muestras hélices.

Ganancias de peso absolutas (mg)			
Tiempo de exposición: 1 mes			
Muestra	1ra. réplica	2da. réplica	3ra. réplica
A	83.5	68.6	67.3
B	57.4	60.4	61.8
C	94.1	88.1	89.0
D	125.4	108.6	98.1
E	452.3	425.6	443.2
F	415.0	377.9	402.3
Tiempo de exposición: 3 meses			
G	109.1	109.1	96.9
H	98.3	85.7	86.2
I	92.0	96.5	95.2
J	111.8	98.5	93.9
K	117.4	115.3	116.4
L	182.1	165.4	170.6
M	480.9	453.5	420.5
Tiempo de exposición: 6 meses			
N	178.1	150.3	165.7
O	157.7	147.8	147.8
P	164.2	174.3	156.0
Q	137.4	134.6	146.7

Tabla IV. Ganancias de peso por corrosión en porcentajes con respecto al peso inicial de las muestras hélices.

Porcentajes de ganancias de peso (%)				
Tiempo de exposición: 1 mes				
Muestra	1ra. rép.	2da. rép.	3ra. rép.	media
A	0.14	0.12	0.11	0.12
B	0.10	0.10	0.10	0.10
C	0.16	0.14	0.15	0.15
D	0.21	0.19	0.17	0.19
E	0.76	0.73	0.76	0.75
F	0.69	0.65	0.67	0.67
Tiempo de exposición: 3 meses				
G	0.18	0.18	0.15	0.17
H	0.16	0.15	0.15	0.15
I	0.16	0.16	0.16	0.16
J	0.19	0.16	0.16	0.17
K	0.19	0.19	0.19	0.19
L	0.30	0.27	0.28	0.28
M	0.82	0.78	0.73	0.78
Tiempo de exposición: 6 meses				
N	0.29	0.25	0.27	0.27
O	0.27	0.25	0.26	0.26
P	0.27	0.29	0.26	0.27
Q	0.23	0.22	0.25	0.23

### III.3 Resumen de resultados.

Por las características físicas observables en las minimuestras y en las hélices, se puede clasificar a las películas de corrosión en dos grandes tipos: una, color gris oscuro muy fina, y otra, blanquecina, llamada también "herrumbre blanco", que únicamente se desarrolló en las muestras-hélice. Esto es, en las hélices se formaron los dos tipos de películas mientras que en las minimuestras sólo la de color gris.

En las minimuestras se observaron y caracterizaron, por espectroscopia de electrones Auger (AES) y microscopia electrónica de barrido (SEM), 2 distintas fases componentes en la película de corrosión gris y que por su morfología y composición superficial, se pueden clasificar de la siguiente manera: a) una fase de aspecto granular al SEM que se observó desde el primer análisis a los 4 días de exposición y que, puede considerarse, fué casi constante en estructura y composición desde los 4 días hasta los 3 meses de exposición. Sus espectros Auger, hasta este período, revelaron la presencia de zinc y oxígeno, en relaciones estequiométricas Zn:O aproximadamente 1:1. Por esta estequiometría la consideramos compuesta, principalmente, por óxido de zinc ZnO. A los 6 meses de exposición aparece en sus espectros Auger una fuerte señal de cloro, no cuantificado, que permite pensar que su composición cambió, de ser principalmente óxido de zinc (ZnO),

a ser óxido de zinc coexistiendo con una sal de zinc con cloro de composición indeterminada o, puede pensarse también, que todo el óxido se halla transformado a esa sal de zinc con cloro; a esta fase granular también se le pudo observar formando costras planas desde los 8 días de exposición y hasta los 3 meses, compuestas de zinc y oxígeno en relaciones estequiométricas Zn:O que cambiaron durante el transcurso de la prueba, desde 2:1 al inicio, hasta aproximadamente 1:1 a los 3 meses; b) otra fase cuyas imágenes SEM revelan un aspecto filiforme o facetado y que se observó por primera vez en las muestras con ocho días de exposición y que se continuó observando hasta el final de la prueba, a los 6 meses. Desde los 8 días y hasta los 3 meses, su composición era únicamente zinc y oxígeno en relaciones estequiométricas Zn:O variables, 1:2, 1:4, 1:1 y 2:3 . A esta fase se le llamó de hidróxido de zinc del tipo  $Zn(OH)_2$ . A los 6 meses de exposición se detectó en esta fase una fuerte señal Auger de cloro, no cuantificada, además de las señales de zinc y oxígeno. Se puede considerar que esta fase está compuesta, al final de la prueba, por el hidróxido de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) junto con el hidroxcloruro de zinc de fórmula  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  y cuya composición se determinó por difracción de rayos-X de los polvos del "herrumbre blanco". También puede pensarse, como en el caso del óxido de zinc, que todo el hidróxido se haya transformado en la sal. En la tabla V se presenta esquemáticamente un resumen de estos resultados.

Tabla V. Resumen de los resultados en las minimuestras al microscopio electrónico de barrido y al microscopio Auger.

Tiempo de exposición	Aspecto de las fases(SEM 3500X)	Principales picos Auger	Relación Zn:O	Composición probable
0 días	liso	Zn,O	1:1	ZnO
4 días	granular	Zn,O	1:1	ZnO
8 días	granular	Zn,O	2:1	ZnO, Zn
	filiforme	Zn,O	1:2	Zn(OH) <sub>2</sub>
1 mes	granular	Zn,O	1:1, 2:1	ZnO, Zn
	filiforme	Zn,O	1:4	Zn(OH) <sub>2</sub>
3 meses	granular	Zn,O	1:1	ZnO
	filiforme	Zn,O	1:1	Zn(OH) <sub>2</sub>
6 meses	granular	Zn,O,Cl	1:1	ZnO y/o sal desconocida
	filiforme	Zn,O,Cl	2:3	Zn(OH) <sub>2</sub> y/o Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> *

\*composición determinada por difracción de polvos de rayos-X (XRPD).

En las hélices, las ganancias de peso por corrosión fueron, en su mayoría, del 10% al 19% del peso original en las muestras de 1 y 3 meses de exposición, y del 23% al 27% en las muestras con 6 meses de exposición; en todas estas muestras se desarrolló la película de corrosión color gris. Los difractogramas de rayos-x de esta película gris mostraron fases desconocidas, a excepción de cloruro de sodio NaCl. Sin embargo, por algunos picos del difractograma, se sospecha la presencia del  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> como componente de esta película y, por su morfología de aspecto granular al SEM, podemos pensar que esta película es la misma que se formó en las mini-muestras y que está compuesta principalmente de hidróxido y óxido de zinc.

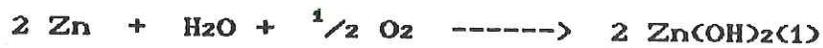
Las muestras-hélice que iniciaron su exposición a la atmósfera en los meses de marzo a mayo desarrollaron una película de color blanquecino, a la que se le llamó herrumbre blanco, y donde se obtuvieron ganancias de peso por corrosión del 28% hasta el 78%. Por difracción de rayos-X de polvos se determinó que el hidroxidocloruro de zinc de fórmula  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  o bien  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ , es el componente principal de este herrumbre blanco, y que por sus imágenes SEM, es probable que esta sal de zinc sea la que está presente también en la fase filiforme de las minimuestras con 6 meses de exposición, además de ser la causante de la señal Auger de cloro en dicha fase.

#### IV DISCUSION Y CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos con los análisis de superficie de la muestra testigo sugieren que los especímenes utilizados iniciaron las pruebas teniendo ya formada en su superficie una relativamente muy delgada película de corrosión (fué posible quitarla con erosión iónica) que inevitablemente se genera durante el tiempo transcurrido desde su fabricación, traslado, almacenaje y utilización. Esta película, compuesta principalmente por óxido de zinc continúa formándose y transformándose en hidróxido de zinc al inicio de las exposiciones atmosféricas de las minimuestras y hélices. Se confirmó que inicialmente se forma el óxido e hidróxido de zinc y este hecho concuerda con Suzuki (1989) y con Kucera y Mattsson (1988) en el sentido de que la primera película de corrosión en formarse en zinc expuesto a la atmósfera está compuesta de óxido e hidróxido de zinc. La formación de esta primera película corresponde entonces al período inicial de los 3 en que Barton (1976 en Legault, 1982) ha dividido la acción protectora del zinc sobre el acero.

Ya que en toda atmósfera natural siempre está presente el oxígeno y el agua, se puede afirmar que la primera película de corrosión que forma el zinc en la atmósfera está compuesta principalmente de su hidróxido y de su óxido, los cuales se forman de acuerdo a las ecuaciones (1) y (2) y que estos productos de reacción son independientes del tipo de atmósfera

en donde ocurra la corrosión:



Esto concuerda con los resultados obtenidos por Flinn y colaboradores (1986) en el sentido de que los componentes de la película de corrosión formada sobre el zinc en exposiciones atmosféricas menores a 1 año ( $\text{ZnO}$  y  $\text{Zn(OH)}_2$ ), son independientes del tipo de atmósfera en donde ocurra la corrosión.

De acuerdo con los resultados, esta película reacciona posteriormente con los componentes atmosféricos considerados como contaminantes: cloruros en atmósferas marinas,  $\text{SO}_2$  en industriales, etc., para formar sales básicas de zinc. En nuestro caso, la atmósfera es marina y una fuerte señal de cloro se detectó en la espectroscopía Auger realizada en las minimuestras de 6 meses, lo que sugiere que en dichas muestras se formó una sal de zinc y cloro por la reacción de los componentes de la primera película con los cloruros atmosféricos. La difracción de rayos-X de los polvos del herrumbre blanco que se formó en ciertas muestras-hélice confirmó como principal componente a la sal  $\text{Zn}_5(\text{OH})_7\text{Cl}_3$ , la cual se forma de acuerdo con la reacción (5):



Estos resultados también concuerdan con lo afirmado por Suzuki (1989) y Kucera y Mattsson (1988) en el sentido de que,

posteriormente, los componentes de la primera película formada reaccionan con los cloruros de una atmósfera marina para producir la sal de zinc con cloro reportada en este trabajo ( $Zn_5(OH)_8Cl_2$ ). La formación de este hidroxidocloruro de zinc corresponde al 2do. período de la protección que el zinc proporciona al acero según Barton (1976 en Legault, 1982) La formación de una película de corrosión con una sal básica de zinc ya no es independiente del tipo de atmósfera en donde ocurra la exposición y, si en esta atmósfera marina se encontró cloruros de zinc, seguramente se encontrarían sulfatos en una industrial o carbonatos en una rural y en una sub-urbana, tal como los encontraron Bird y Strauss (1976 en Kucera y Mattsson, 1988) y también Flinn y colaboradores (1986).

La composición de la sal de cloro y zinc ( $Zn_2OCl_2$ ) encontrada en un "herrumbre blanco" por Morriset (1959 en Chivers, 1979) en una atmósfera marina, nos sugiere que la composición de dicha sal puede variar de sitio a sitio y, si se encontró en Ensenada una sal  $Zn_5(OH)_8Cl_2$ , también se ha reportado la sal de composición  $Zn_2(OH)_7Cl_3$  (Kucera y Mattsson, 1988) y también la de composición  $Zn_7(OH)_{12}Cl_2$  (Suzuki, 1989).

En cuanto a los colores de las películas, los resultados obtenidos en la difracción de rayos-X del "herrumbre blanco" permiten pensar que el color blanquecino es proporcional al contenido de cloro ya que las películas iniciales fueron de color gris y carecieron de este elemento; en las minimuestras

únicamente se observaron películas de color gris y la señal de cloro solamente se detectó hasta en las muestras de 6 meses de exposición. Probablemente, el porcentaje relativo de cloro fué muy inferior al del oxígeno y al del zinc, por lo que no hubo cambio de color de gris a blanco. No obstante, se pudo observar que pequeños puntos blaquescinos aparecieron en las minimuestras con 6 meses de exposición los cuales quizá se debieron a la sal de cloro que se formó en ellas.

El difractograma de rayos-X en los polvos de película gris donde se esperaba identificar hidróxido y óxido de zinc, no mostró fases conocidas y, coincidentemente, lo mismo notaron Haynie y colaboradores (1978) al intentar identificar por difracción de rayos-X los productos de corrosión del acero galvanizado expuesto a una atmósfera simulada en el laboratorio, en donde esperaban hidróxidos y óxidos de zinc y sulfatos. Una micrografía de sus polvos sometidos a los rayos-X muestran una morfología similar a la de los polvos del herrumbre blanco reportados en este trabajo.

Las ganancias de peso por corrosión de las hélices sugieren que a mayor tiempo de exposición mayor velocidad de corrosión y que las películas de corrosión generadas durante todo el período de prueba son relativamente resistentes a ser lavadas por las lluvias que ocurrieron en dicho lapso y, por lo tanto, con probables propiedades adherentes.

Se intentó una posible correlación entre la formación del

herrumbre blanco y las condiciones atmosféricas predominantes en ese tiempo. Sin embargo, los resultados no son convincentes: por una parte, existió en ese período un aumento relativo en la temperatura media lo que permite argumentar efectos debidos a altas temperaturas (aumento en la velocidad de corrosión). En el mismo lapso, las lluvias fueron relativamente escasas (sobre todo en mayo) lo que condujo, probablemente, a escasos períodos en los cuales existió alguna película acuosa en la superficie metálica que haya promovido la corrosión, además de que las evaporaciones aumentaron lo cual debió traer como resultado una rápida evaporación de esa película acuosa, condiciones todas en las cuales la corrosión decrece notablemente (Berukshtis y Clark, 1965 en Kucera y Mattsson, 1988). Y también, la humedad relativa, uno de los factores más importantes en la corrosión atmosférica, es probable que haya estado por debajo del 80%, valor por debajo del cual la corrosión ocurre a velocidades muy bajas (Schikorr, 1983 en Kucera y Mattsson, 1988).

En conclusión, el estudio de las etapas iniciales de la corrosión del acero galvanizado expuesto a la atmósfera marina de Ensenada, B.C., revela la formación inicial de una película de corrosión gris compuesta de óxido de zinc  $ZnO$ , amorfo, granular, e hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$  con una muy peculiar morfología filiforme o facetada. Esta película es independiente del tipo de atmósfera en donde ocurra la corrosión. Posteriormente, esta película reacciona con los cloruros

atmosféricos transformándose en otra en donde uno de sus componentes es la sal de cloro y zinc  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  que le proporciona a la película un color blanquecino. La morfología filiforme de ésta es similar a la del hidróxido de zinc encontrado y su formación es consecuencia de las peculiaridades de un ambiente marino donde sales de cloro son depositados sobre la superficie metálica como cristales formados por la evaporación del aerosol marino acarreado por los vientos. Ambas películas poseen un probable carácter adherente y la importancia de la última radica en el hecho de que ésta es la que posteriormente continúa reaccionando con los componentes atmosféricos, y de cuyas propiedades dependerá si el material será protegido de corrosión posterior o no.

## LITERATURA CITADA.

- ASM Committee on Hot Dip Galvanized Coatings, 1982, *Hot Dip Galvanized Coatings*, en *Metals Handbook Ninth Edition*, American Society for Metals, Metals Park, Vol. 5, p. 323-332.
- ASTM Standard A 90, 1989, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 01.06, p. 1-4.
- ASTM Standard G 1, 1989, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 03.02, p. 61-67.
- ASTM Standard G 15, 1989, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 03.02, p. 104-107.
- Briggs, D. y M.P. Seah, Eds., 1983, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.
- Chivers, A.R.L., 1979, *Zinc and Zinc Alloys en Corrosion*, L.L. Shreir, Ed., Newnes-Butterworths, Vol. 1, p. 4:150-4:162.
- Cullity, B.D., 1978, *X-Ray Diffraction*, 2nd. ed., Addison Wesley.
- Czanderna A.W., Ed., 1975, *Methods of Surface Analysis*, Vol. 1 de *Methods and Phenomena. Their Application in Science and Technology*, Elsevier, The Netherlands.
- Davis, L.E., N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber, 1976, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN.

- Flinn D.R., S.D. Cramer, J.P. Carter, D.M. Hurwitz y P.J. Linstrom, 1986, *Environmental Effects on Metallic Corrosion Products Formed in Short-Term Atmospheric Exposures*, en *Materials Degradation Caused by Acid Rain*, American Chemical Society, p. 119-151.
- Goodhew, P.J. y F.J. Humphreys, 1988, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London.
- Haynie, F.H., J.W. Spence y J.B. Upham, 1978, *Effects of Air Pollutants on Weathering Steel and Galvanized Steel: A Chamber Study*, en *Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals*, ASTM Special Technical Publication 646, S.K. Coburn, Ed., American Society for Testing and Materials, p. 30-47.
- Hirata, G., 1988, *Cuantificación de hidrógeno en  $\alpha$ -Si:H mediante la espectroscopia Auger excitada con  $Ar^+$* , Tesis de Maestría, CICESE, México.
- INEGI, 1981, *Atlas Nacional del Medio Físico*, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México.
- Joshi, A., 1986, *Auger Electron Spectroscopy en Metals Handbook*, Ninth Edition, ASM International Handbook Committee, American Society for Metals, Vol. 9, p. 549-567.
- Kucera, V. y E. Mattsson, 1988, *Atmospheric Corrosion*, en *Corrosion Mechanisms*, Florian Mansfeld, Ed., Marcel Decker, Inc., p. 211-284.
- Legault, R.A., 1982, *Atmospheric Corrosion of Galvanized Steel*, en *Atmospheric Corrosion*, W.H. Allor, Ed., John Wiley & Sons, p. 607-632.
- McIntyre, N.S., 1983, *Uses of Auger and Photoelectron Spectroscopies in Corrosion Science*, en *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, D. Briggs and M.P. Seah, Eds., John Wiley & Sons, p. 397-427.

Thompson, M., M.D. Baker, A. Christie y J.F. Tyson, 1985, *Auger Electron Spectroscopy*, Chemical Analysis Vol. 74, John Wiley & Sons, New York.

Weisz, S.Z., O. Resto, Y. Goldstein, G. Yaron y A. Many, 1987, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A 5(3), May/Jun p. 302-304.

