

## Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores\*

J. G. Castaño\*\*, C. A. Botero\*\* y S. Peñaranda\*\*

### Resumen

El buen comportamiento del zinc frente a la corrosión atmosférica ha conducido a que este material sea utilizado ampliamente, sobre todo, como recubrimiento del acero. Por este motivo, desde hace unos 50 años, se han venido realizando estudios sistemáticos para tratar de comprender los mecanismos de su interacción con la atmósfera y, hoy en día, el tema sigue siendo objeto de intensa investigación. En este artículo se presenta una revisión de los aspectos fundamentales relacionados con el conocimiento acumulado, en este tiempo, sobre el fenómeno de la corrosión atmosférica del zinc, expuesto tanto en ambientes exteriores como en interiores.

### Palabras clave

Corrosión atmosférica. Zinc. Productos de corrosión. SO<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub>.

## A review of the atmospheric corrosion of zinc in outdoor and indoor atmospheres

### Abstract

Good behaviour of zinc against atmospheric corrosion has led this material to be widely used, mainly for protection of steel. For this reason since approximately 50 years it has been making systematic studies in order to understand the mechanisms of its interaction with the atmosphere and nowadays it continues being object of intensive research. In this paper a review of the state-of-the-art in the knowledge of atmospheric corrosion of zinc is presented, when it is exposed in both outdoor and indoor atmospheres.

### Keywords

Atmospheric corrosion. Zinc. Corrosion products. SO<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUCCIÓN

La corrosión atmosférica es un fenómeno tan cotidiano como potencialmente destructivo, consumidor de recursos (humanos y materiales) y tiempo. Durante el siglo que acaba de extinguirse, se dieron muchos e importantes pasos hacia la comprensión de este tipo de corrosión. Existe mucha información sobre la corrosión atmosférica de los metales, obtenida de forma independiente por distintos investigadores, en diferentes partes del mundo y, en el último decenio, se han llevado a cabo diversos estudios de colaboración, en los que ha intervenido un elevado número de países<sup>[1-6]</sup>.

Los progresos recientes en el desarrollo de nuevas técnicas analíticas han ayudado a ampliar el conocimiento de los procesos superficiales e interfaciales ligados al fenómeno y a una mejor caracterización de los productos de corrosión que se forman<sup>[7-10]</sup>. Pero, más que un camino, la corrosión es un laberinto de gran complejidad, esquiva a las generalizaciones y modelos. Esto, se debe, entre otras cosas, a la inestabilidad de las diferentes atmósferas, que cambian continuamente en el tiempo y el espacio, sujetas a una gran cantidad de variables. Otro factor que pesa bastante es que la corrosión atmosférica involucra procesos químicos, electroquímicos y físicos en tres estados de la materia (sólidos

\* Trabajo recibido el día 25 de enero de 2006 y aceptado en su forma final el día 17 de noviembre de 2006.

\*\* Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia.

do, líquido y gaseoso) y dos interfases (sólido/agua y agua/atmósfera).

El zinc es uno de los metales más utilizados en estructuras y partes expuestas a la atmósfera (en interiores o exteriores), generalmente como recubrimiento. En la mayoría de los casos, se emplea en aplicaciones en las que su buena resistencia a la corrosión atmosférica y su relativo bajo costo son factores determinantes. La industria automotriz es el mayor mercado para los aceros recubiertos con zinc, con la dura competencia del aluminio y el plástico<sup>[11]</sup>. También, se emplea ampliamente en componentes electrónicos. Su utilización en la protección del acero es amplia (cerca de la mitad del consumo anual de zinc), tanto en recubrimientos como en ánodos de sacrificio<sup>[12-14]</sup>. Por todo esto, es de gran relevancia el conocimiento de los mecanismos que intervienen en el proceso corrosivo de este metal al interactuar con la atmósfera.

El tipo de corrosión más común en el zinc es la corrosión atmosférica, debido a su extensa aplicación en aceros galvanizados expuestos a la atmósfera, ya que presenta un mejor comportamiento frente a este tipo de corrosión que el acero al carbono. La protección del zinc se produce por tres razones:

- El efecto “barrera”: al recubrirse el acero con zinc, se evita el contacto directo de este con las especies agresivas del medio.
- Su acción galvánica: cuando hay discontinuidades, poros o roturas en el recubrimiento, el zinc ejerce una protección galvánica o catódica en estos sitios, formando una película de productos de corrosión densa y adherente que “rellena” las discontinuidades. El grado de protección depende de las dimensiones de las discontinuidades y del espesor del recubrimiento.
- El pH de sus productos de corrosión: Los productos de corrosión del zinc son alcalinos y tienden a proporcionar una protección adicional porque neutralizan la acidez de la humedad condensada en la superficie<sup>[14 y 15]</sup>.

El inicio de los estudios sistemáticos sobre la corrosión atmosférica del zinc se remonta a mediados del siglo pasado. Tanto Anderson<sup>[16]</sup> como Haynie y Upham<sup>[17]</sup>, encontraron que la corrosión atmosférica del zinc aumentaba linealmente con respecto al tiempo de exposición. Schikorr<sup>[18]</sup>, uno de los pioneros en el tema, ya había hallado una relación directamente proporcional entre corrosión y concentración de SO<sub>2</sub>. Guttman<sup>[19]</sup> fue uno de los primeros en demostrar que, además del SO<sub>2</sub>, el tiempo de humectación era otra variable determinante. En la mayoría de los estudios posteriores se ha corroborado el marcado efecto del SO<sub>2</sub> y de los cloruros<sup>[14 y 20-23]</sup>. Graedel<sup>[13]</sup> publicó, a finales de los 80, una revisión muy completa de la información existente hasta esa fecha sobre los mecanismos de formación de los compuestos de zinc más comunes y so-

bre la influencia de la contaminación y los parámetros meteorológicos en el fenómeno.

En el último decenio del siglo XX se dieron pasos importantes en tres aspectos influyentes en el fenómeno de la corrosión atmosférica del zinc:

- la caracterización de los productos de corrosión del zinc,
- el establecimiento de la estructura de las capas de productos de corrosión y
- la caracterización de los parámetros medioambientales.

Con esta información se ha intentado establecer mecanismos y modelos predictivos de comportamiento.

## 2. CORROSIÓN EN AMBIENTES EXTERIORES

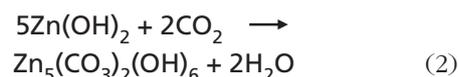
Cuando el zinc es expuesto a cualquier ambiente se forma, inmediatamente, una película invisible de óxido (ZnO) por reacción directa con el oxígeno del aire<sup>[24]</sup>. Sobre ésta película se produce la adsorción de radicales OH<sup>-</sup>, que conllevan a la consolidación de una capa de humedad de suficiente espesor para que ocurran las reacciones electroquímicas posteriores. En ambientes limpios, las primeras reacciones de naturaleza electroquímica dan lugar a la formación de una película de hidróxido de zinc<sup>[25]</sup>.



Esta reacción, implica una reducción catódica del oxígeno y una oxidación anódica del zinc.

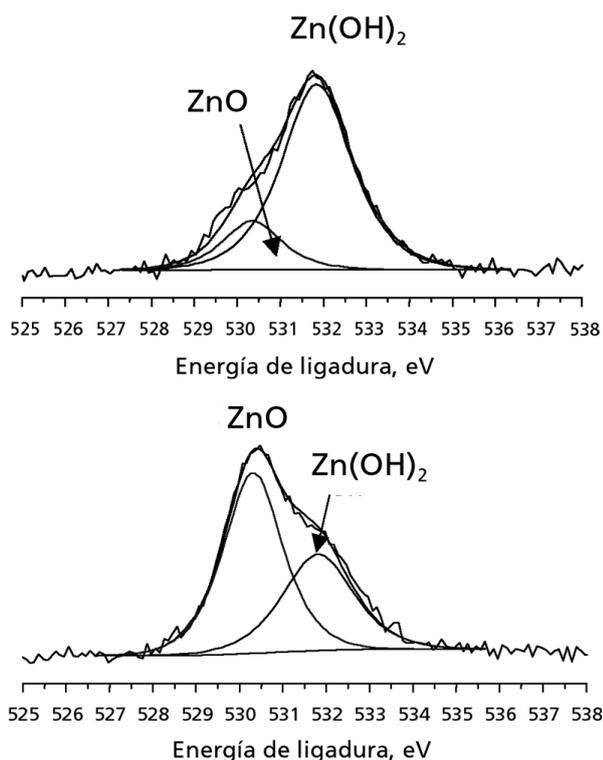
Mediante análisis de Espectroscopia Foelectrónica de rayos X (XPS) es posible observar que en las etapas iniciales del proceso de corrosión, la zona más exterior de la película de productos de corrosión está compuesta, principalmente, por el hidróxido, mientras que en el interior predomina el óxido formado al principio (Fig. 1)<sup>[26]</sup>.

Una vez el sistema alcanza el equilibrio con el CO<sub>2</sub> atmosférico, éste se incorpora a la capa de humedad y reacciona con el hidróxido formado previamente, produciendo una delgada película de carbonato de zinc básico:



Esta película, compacta y protectora, tiende a inhibir la ulterior corrosión si no es eliminada o alterada químicamente<sup>[5 y 14]</sup>.

Bajo tales condiciones, la tasa de corrosión subsecuente se controlaría por difusión a través de la película, siendo inversamente proporcional al espesor de esta, con un comportamiento parabólico. La primera capa formada influye en la corrosión posterior, aunque es un proceso menos importante que la naturaleza de



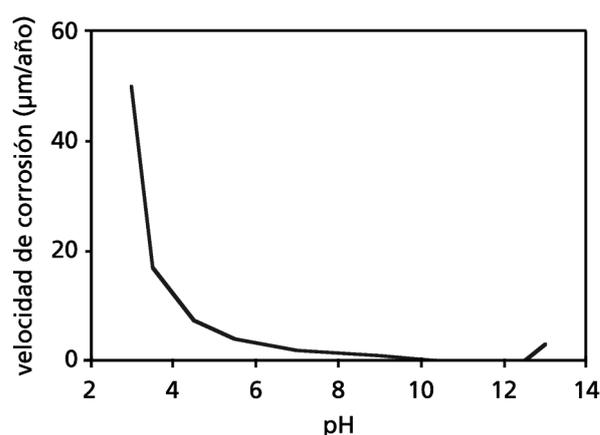
**Figura 1.** Espectros XPS de alta resolución del oxígeno de una superficie de zinc recién expuesta a la atmósfera: (a) antes; y (b) después de bombardear la superficie con argón durante 1 min. Se observa que en la capa más exterior el constituyente principal es el hidróxido de zinc, mientras que en el interior es el óxido<sup>[26]</sup>.

Figure 1. Oxygen high resolution XPS spectra of zinc surface recently exposed to atmosphere: (a) before; and (b) after 1 min argon sputtering. In the outer layer the main constituent is zinc hydroxide, while in the inner layer is the oxide<sup>[26]</sup>.

la atmósfera a la cual se expone. Los productos de corrosión son más voluminosos que el zinc original y, consecuentemente, una pequeña pérdida de zinc puede generar una gran cantidad de productos<sup>[25]</sup>.

El pH del electrolito es un factor determinante en el proceso, porque si este baja hasta valores muy ácidos se puede producir la disolución de las capas protectoras que eventualmente se forman<sup>[13]</sup>. En la figura 2 se muestra la variación promedio de la velocidad de corrosión del zinc en función del pH, con base en datos de diversos autores<sup>[25, 27 y 28]</sup>. A valores de pH entre 6 y 12 la velocidad de corrosión es baja, debido, principalmente, a la formación de productos de corrosión pasivos, mientras que a valores de pH menores que 6 la velocidad de corrosión se incrementa sustancialmente.

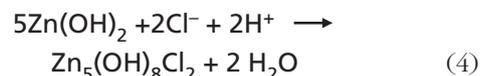
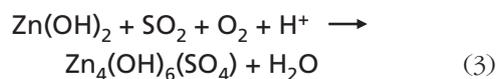
En atmósferas contaminadas ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{Cl}^-$ ), el hidróxido de zinc formado inicialmente reacciona con los contaminantes presentes para formar la correspondiente sal (de carácter básico) en el límite hidróxido/ai-



**Figura 2.** Variación de la velocidad de corrosión del zinc en función del pH del electrolito. A valores de pH entre 6 y 12 la velocidad de corrosión es baja, mientras que a valores menores que 6 se incrementa sustancialmente.

Figure 2. Zinc corrosion rate as a function of electrolyte pH. At pH values between 6 and 12 the corrosion rate is low, while at pH values lower than 6 there is a great increase of corrosion rate.

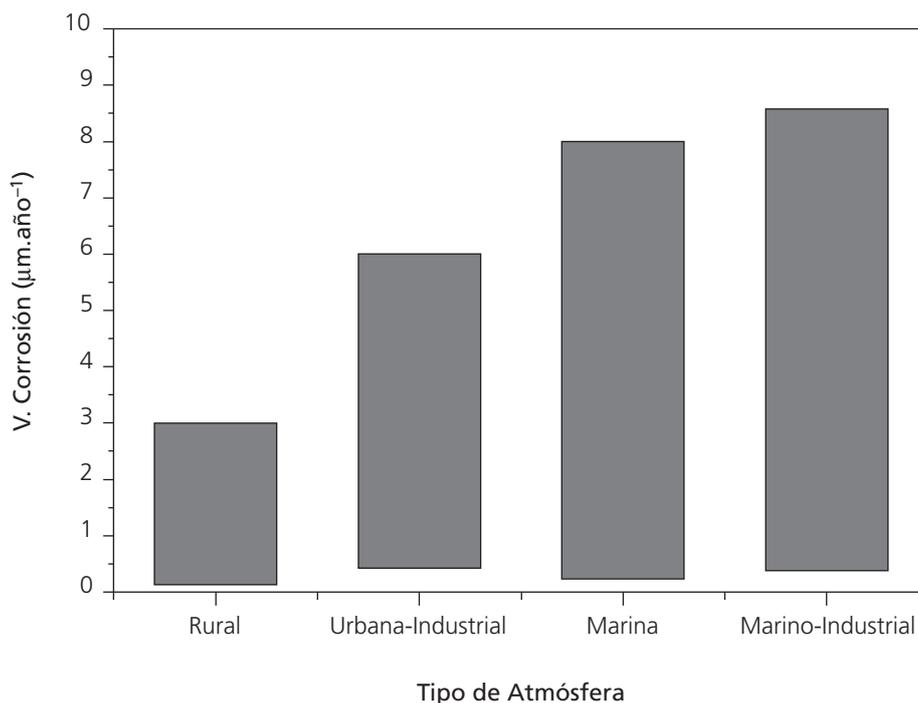
re, siempre y cuando el pH en la capa de humedad superficial sea suficientemente elevado<sup>[12]</sup>.



Las sales básicas de zinc se forman discontinuamente en la superficie, con apariencia de "islas". Estas islas crecen progresivamente hasta unirse y formar una capa que cubre completamente el metal y lo protege de ataques posteriores<sup>[22 y 26]</sup>. Sin embargo, si la humedad superficial alcanza un bajo pH, ya sea en forma permanente u ocasional (por ejemplo, por una gran contaminación con  $\text{SO}_x$ , lluvias ácidas o atmósferas contaminadas por HCl), no se formarían hidróxido de zinc ni sales básicas de zinc<sup>[5 y 12]</sup>. Se facilita, entonces, la formación de sulfatos y cloruros solubles en agua, que pueden ser lavados por la lluvia y no ejercerán protección alguna. En consecuencia, se elevará la tasa de corrosión. En la figura 3 se ilustran las primeras etapas de la corrosión atmosférica del zinc en un ambiente con  $\text{SO}_2$ .

Investigaciones recientes tratan de clarificar la interacción entre el zinc y la atmósfera a través de las interfases zinc/líquido y líquido/atmósfera, sugiriendo que es más importante el papel de la interfase zinc/líquido. Además de los diversos aspectos fundamentales y aplicados relacionados con el impacto del ambiente sobre el zinc, se está investigando la situación opuesta, es decir, el impacto del zinc que se corroe so-





**Figura 4.** Rangos de velocidad de corrosión típicos para el zinc en función del tipo de atmósfera.

Figure 4. Zinc typical corrosion rates for different atmospheres.

µm/año, en atmósferas urbana e industrial, 0,23 a 8 µm/año, en atmósfera marina y 0,38 a 8,58 µm/año, en atmósfera marino-industrial (Fig. 4) [5 y 31].

### 3. EFECTO DE LAS CONDICIONES CLIMÁTICAS

Los periodos sucesivos de humectación y secado constituyen uno de los principales efectos del clima sobre la superficie del zinc expuesto. Dependiendo de la forma en que ocurre la humectación y el secado, algunas características de los productos de corrosión, como la cantidad y la compacidad, pueden ser muy diferentes entre una atmósfera y otra [25]. La presencia de nieblas o algunos tipos de lluvia disminuye el pH de la capa de humedad que constituye el electrólito, hasta acidificarla, mientras que en presencia de rocío el pH es más o menos neutro [13].

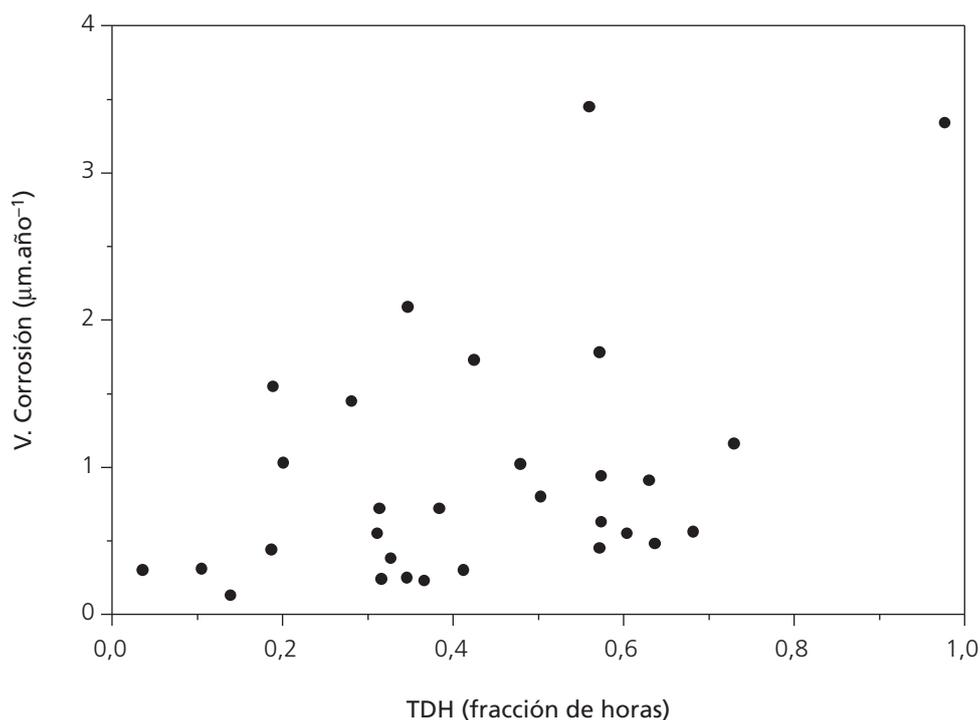
Factores climáticos como el viento, las precipitaciones, la temperatura y la radiación, también pueden afectar la condensación y el secado, así como la cantidad de contaminantes y productos de corrosión retenidos en la superficie [5, 32 y 33]. Algunos investigadores sugieren que la luz afecta la corrosión del zinc, ya que algunos componentes cristalinos de los productos de corrosión absorben la luz (entre ellos el ZnO) y esta energía puede desencadenar reacciones químicas que de otra forma no ocurrirían [13].

La corrosión del zinc es despreciable cuando la humedad relativa es muy baja, pero es significativa cuando la superficie es humedecida a una elevada humedad relativa. Debido a la presencia de impurezas higroscópicas en el aire o en el propio metal, la humedad relativa crítica (HRC) para que ocurra condensación en el zinc es casi siempre mucho menor que el 100 % [25]. Guttman y Sereda [16 y 34] determinaron experimentalmente que el tiempo de humectación para el zinc corresponde al tiempo durante el cual la humedad excede el 86 % y derivaron una ecuación empírica para calcular las pérdidas de corrosión del zinc en función del tiempo de humectación.

En la figura 5 se muestra la variación de la velocidad de corrosión del zinc en función del tiempo de humectación, con base en datos del proyecto MICAT [5], para probetas de zinc expuestas durante 4 años en diferentes atmósferas. El tiempo de humectación se expresa como fracción de tiempo, desde 0 (superficie metálica seca todo el tiempo) hasta 1 (superficie humedecida todo el tiempo). Se observa que a mayor tiempo de humectación, la velocidad de corrosión muestra una tendencia a aumentar.

### 4. EFECTO DE LA CONTAMINACIÓN

El SO<sub>2</sub>, uno de los principales contaminantes atmosféricos, induce una tasa de corrosión muy alta en el zinc. En numerosos estudios se señala que la corro-



**Figura 5.** Variación de la velocidad de corrosión del zinc en función del tiempo de humectación (TDH), con base en datos del proyecto MICAT <sup>[5]</sup>, para probetas de zinc expuestas durante 4 años en diferentes atmósferas.

Figure 5. Zinc corrosion rate as a function of time of wetness (TOW), in accordance with MICAT project data <sup>[5]</sup>, for zinc samples exposed during 4 years in different atmospheres.

sión atmosférica del zinc es directamente proporcional a la concentración de  $\text{SO}_2$  <sup>[14, 19-21 y 35]</sup>. Haynie y Upham<sup>[17]</sup> propusieron una función lineal sencilla para relacionar la concentración de  $\text{SO}_2$  con la velocidad de corrosión del zinc. En investigaciones sucesivas se han ajustado estas ecuaciones y se ha analizado el aporte de otras variables <sup>[1, 5 y 36-40]</sup>.

La concentración de  $\text{SO}_2$  usualmente encontrada en la atmósfera varía desde unas 50 ppt en regímenes atmosféricos oceánicos hasta abarcar el intervalo de 10 ppb a 1,2 ppm correspondiente a las atmósferas urbanas. El valor por encima del cual, usualmente, se corroen los metales se ha determinado en 19 ppb <sup>[41]</sup>. La aplicación de regulaciones ambientales más rigurosas ha logrado una reducción paulatina en cuanto a las emisiones de dióxido de azufre <sup>[42 y 43]</sup>. Algunos estudios han encontrado tendencias similares en la corrosión atmosférica del zinc. En Suiza, por ejemplo, la tasa de corrosión del zinc se ha reducido en forma directamente proporcional a la reducción en el contenido de azufre <sup>[44]</sup>.

El cloruro de sodio, además de permitir aumentar el tiempo de humectación superficial, debido a su carácter higroscópico, también libera el ion cloruro que participa activamente en las reacciones de corrosión. Para que se produzca el ataque, es necesario que se supere

la HRC, lo cual sólo requiere que se forme alrededor de la partícula de sal una cantidad microscópica de líquido. Esta es la razón de valores de HRC tan bajos como 40-50 % hallados en atmósferas marinas <sup>[45]</sup>.

Cerca de las costas, los principales contaminantes son las sales de cloro. En términos relativos, las sales marinas son menos corrosivas que el  $\text{SO}_2$ , aunque pueden, por su elevada higroscopicidad, potenciar el efecto de este último, elevando ostensiblemente las tasas de corrosión <sup>[37]</sup>. La tasa de corrosión promedio para el zinc, en atmósferas marinas, es aproximadamente  $2,5 \mu\text{m}/\text{año}$ , la cual es cerca de 25 veces menor que la del hierro <sup>[34 y 46]</sup>. Esta tasa es mayor cuanto más cerca se esté de la costa y disminuye con la distancia a la orilla porque la salinidad del aire decrece significativamente al alejarse de esta <sup>[46 y 47]</sup>.

Según datos del proyecto MICAT <sup>[5]</sup>, en el caso de concentraciones elevadas de cloruros y  $\text{SO}_2$  actuando simultáneamente, se produce una atenuación significativa de la tasa de corrosión, al parecer, porque sobre la superficie metálica se originan unas condiciones de pH tales que permiten la formación de productos de corrosión con carácter relativamente protector. En contraste, investigaciones realizadas con bajas concentraciones, empleando nanobalanza de cristal de cuarzo, indican que en las primeras etapas de la corro-

sión atmosférica del zinc existe un efecto acelerante cuando el NaCl y el SO<sub>2</sub> se combinan<sup>[48]</sup>, mientras que en otro estudio se concluye que la oxidación de SO<sub>2</sub> a sulfato es mucho más rápida en presencia que en ausencia de partículas de NaCl<sup>[29]</sup>.

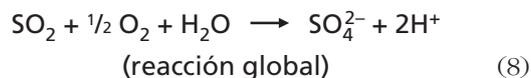
En vista de la reducción apreciable en los niveles de dióxido de azufre, se ha venido incrementado la importancia relativa de otros contaminantes atmosféricos, que mantienen niveles aproximadamente constantes<sup>[4 y 49]</sup>. Tal es el caso de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Por este motivo, su efecto ha sido objeto de estudio y controversia en los últimos años. Entre los constituyentes del grupo denominado genéricamente como NO<sub>x</sub>, el NO<sub>2</sub> es el único potencialmente agresivo desde el punto de vista de la corrosión, por ser precursor del ácido nítrico y de otros compuestos que participan en los procesos de degradación de los materiales<sup>[50]</sup>. La concentración mínima para que se inicie la corrosión metálica es del orden de 30 µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub><sup>[41]</sup>. Dependiendo del ambiente, se han medido concentraciones entre 0,4 y 121 µg m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub>, con máximos que alcanzan hasta 376 µg m<sup>-3</sup><sup>[51-54]</sup>. En ambientes interiores, se han encontrado valores semejantes, con mayor fluctuación y elevación de los máximos<sup>[55]</sup>.

La mayoría de estudios sobre el efecto del NO<sub>2</sub> en la corrosión atmosférica del zinc hacen uso de ensayos acelerados y presentan resultados variables y a veces aparentemente contradictorios. En los primeros estudios realizados, a principios de la década de los 80, no se halló ninguna correlación entre la concentración de NO<sub>2</sub> y la tasa de corrosión<sup>[56 y 57]</sup>. En 1986, aparecieron simultáneamente los trabajos de Henriksen y Rode<sup>[49]</sup> y de Ericsson y Johansson<sup>[52]</sup>. En el primero, se concluía que, al parecer, el NO<sub>2</sub> no tenía ningún efecto en la corrosión del zinc a 22 °C y 95 % HR; mientras que, en el segundo, trabajando a 22 °C y 90 % HR, se afirmaba la existencia de una sinergia SO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>, aunque en forma leve. En ambos estudios se estaba de acuerdo en que, actuando solo, el NO<sub>2</sub> es relativamente poco agresivo. La sinergia fue corroborada por otros investigadores<sup>[58 y 59]</sup>.

En los trabajos de Svensson y Johansson<sup>[60]</sup> se halló reactividad entre NO<sub>2</sub> y el zinc, en contraste con el fuerte efecto cuando se combina con el SO<sub>2</sub>. Este efecto fue observado a 95 % HR pero no a 70 % HR, por lo que el agua podría tener un papel predominante en la sinergia. Se sugiere que el NO<sub>2</sub> induce un mayor depósito de SO<sub>2</sub> porque tiene un efecto catalizador en la oxidación de S(IV) a sulfato<sup>[61]</sup>. Los mismos autores hallaron que el efecto sinérgico era mayor a medida que la concentración de contaminantes disminuía. Por otro lado, en presencia de cloruros, no apreciaron sinergia alguna, al parecer, porque el NO<sub>2</sub> era reducido por el zinc en presencia de NaCl<sup>[62]</sup>. Otros estudios no encuentran evidencia suficiente para concluir que exis-

ta un efecto sinérgico entre el NO<sub>2</sub> y el SO<sub>2</sub>. En una investigación con ensayos de corta duración (20 h) a 22 °C y 90 % HR<sup>[63]</sup>, al igual que en otro trabajo realizado a 25 °C y 90 % HR, se concluye que la presencia del NO<sub>2</sub> no incrementa apreciablemente el depósito de SO<sub>2</sub><sup>[64]</sup>.

En otra investigación realizada en cámara climática a temperaturas de 25 y 35 °C y humedades relativas de 70 y 90 %, empleando concentraciones de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> cercanas a las medidas en atmósferas industriales altamente contaminadas, se halló un efecto acelerante del NO<sub>2</sub> a 25 °C y 90 % HR, sin detectar la presencia de compuestos de nitrógeno en los productos de corrosión, lo que indica un efecto indirecto del NO<sub>2</sub>, el cual actuaría como catalizador en la oxidación del SO<sub>2</sub><sup>[26 y 65]</sup>. En este trabajo se propone el siguiente mecanismo para dicho efecto catalítico:



Se piensa que es posible que el único papel del nitrógeno atmosférico sea el de acidulante, tanto para precipitaciones como para aerosoles depositados<sup>[13]</sup>. El ácido nítrico es la forma gaseosa principal que se disuelve en la película de humedad superficial. También, los nitratos se incorporan desde las precipitaciones y el material particulado. La ausencia de nitratos de zinc, en la mayoría de los casos, puede deberse a su inestabilidad bajo condiciones de acidez como las que se dan comúnmente en exposiciones atmosféricas, a pesar de detectarse iones de nitrógeno (a muy bajas concentraciones) procedentes de los productos de corrosión del zinc<sup>[66]</sup>.

En los últimos años ha comenzado a estudiarse el efecto de sustancias como el CO<sub>2</sub>, el ozono y otras especies. El CO<sub>2</sub> tiene un ligero efecto corrosivo en el zinc, en ensayos a 95 % HR y 22 °C, sugiriéndose que puede deberse a su contribución en la acidificación del electrolito<sup>[67]</sup>. En presencia de SO<sub>2</sub>, su efecto es nulo, pues el carbonato de zinc que se forma inicialmente no tiene ninguna influencia en la velocidad de corrosión. En cuanto al ozono, se ha encontrado un efecto acelerante cuando actúa en combinación con el SO<sub>2</sub>, mientras que cuando actúa por separado tiene un efecto despreciable<sup>[62 y 64]</sup>. Finalmente, se ha encontrado un ligero efecto inhibitor del NaNO<sub>3</sub>, en presencia de cloruros y sulfatos, a 22 °C y 95 % HR<sup>[68]</sup>.

## 5. CORROSIÓN EN AMBIENTES INTERIORES

A diferencia de la situación en ambientes exteriores, en los que tanto el depósito seco como el húmedo contribuyen a la acumulación de contaminantes en la superficie metálica, en los ambientes interiores, tal acumulación se debe casi exclusivamente al depósito seco y es, continuamente, aditiva para muchas especies. Probablemente, la diferencia más importante entre los ambientes exteriores e interiores es que en estos últimos el tiempo de humectación o los ciclos de mojado y secado se reducen a cero en muchos casos<sup>[69 y 70]</sup>.

Aunque los efectos de la corrosión no son muy visibles, pueden acarrear serios problemas en el caso de materiales muy sensibles y costosos como los que se emplean en los dispositivos electrónicos.

En ambientes interiores normales, como casas o residencias, el zinc se corroe muy poco. Generalmente, se forma lentamente una película visible (*tarnishing*), comenzando en sitios en donde han caído partículas de polvo sobre la superficie<sup>[71]</sup>. Estas películas van creciendo gradualmente hasta que la superficie pierde mucho de su lustre original. La apariencia superficial y el grado del ataque dependen de la humedad relativa. Si la HR es del orden del 70 % o menos, tiene poca influencia en la corrosión. Por encima de este punto, puede haber una actividad corrosiva que posibilita la precipitación de humedad sobre la superficie, especialmente cuando esta última está cubierta con productos de corrosión y contaminantes.

La tasa de corrosión del zinc en una atmósfera limpia esta generalmente por debajo de  $0,1 \mu\text{m/año}$ <sup>[25 y 72]</sup>. La corrosión del zinc, aunque baja, generalmente es mayor que la de la plata, cobre, níquel y acero, tras un año de exposición en ambientes similares<sup>[73]</sup>.

La corrosión en ambientes interiores puede verse afectada por muchos factores, entre los que se incluyen el tipo de clima, el aislamiento térmico, calentamiento, aire acondicionado y cantidad de contaminantes<sup>[25]</sup>. El pH del electrolito que eventualmente se forma sobre la superficie del zinc depende, sobre todo, de la composición de las partículas depositadas<sup>[13]</sup>. Es posible encontrar tasas de corrosión mayores de lo normal en situaciones en las que la humedad se condensa regularmente o el aire está contaminado. Anderson y Reinhard<sup>[74]</sup> encontraron que las tasas de corrosión en ambientes interiores industriales eran del orden de  $1 \mu\text{m/año}$ , mucho mayores que las tasas de ambientes interiores limpios. En otro estudio, se encontró que en un ambiente interior la tasa promedio de formación de los productos de corrosión en la superficie exterior de un tubo de acero galvanizado para conducción de agua fría, fue de cerca de  $0,4 \mu\text{m/año}$

en un periodo de 32 años, mientras que para un tubo de agua caliente fue de sólo  $0,1 \mu\text{m/año}$ <sup>[25]</sup>.

## 6. PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL ZINC

El grado de protección que proporcionan los productos de corrosión, una vez formados, depende de propiedades como composición química, conductividad, adherencia, compacidad, solubilidad, higroscopicidad y morfología. Estas propiedades dependen, ante todo, de la composición y la historia metalúrgica del metal, además de las variables medioambientales, como se ha expuesto anteriormente<sup>[75-77]</sup>.

En cada tipo de atmósfera (rural, urbana, industrial y marina) se pueden formar muchos compuestos de zinc. Sin embargo, para una atmósfera específica, solamente algunos compuestos son mayoritarios. En la tabla I se incluyen los productos de corrosión del zinc hallados según el tipo de atmósfera<sup>[25 y 26]</sup>. Una característica común, en casi todos ellos, es su color blanco, aunque algunos carbonatos son transparentes.

Los compuestos de zinc habituales en los productos de corrosión son óxidos, hidróxidos y carbonatos<sup>[13 y 66]</sup>. También, son muy comunes los sulfatos de zinc,  $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e hidroxisulfatos,  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>[22 y 78-80]</sup>. En ambientes marinos, se encuentran, comunmente, el hidroxiclorigenato de zinc,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y el hidroxiclorigenato de zinc y sodio,  $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[50 y 81]</sup>. En algunos sitios, se ha detectado, aunque es poco común, el oxisulfato de zinc,  $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$  y se afirma que es un intermediario en el proceso corrosivo<sup>[82]</sup>. La insolubilidad es la característica común de aquellos compuestos que se detectan y que, por tanto, se consideran mayoritarios en los productos de corrosión. La relativa solubilidad que presentan los cloruros y sulfatos hace que durante los períodos de lluvia, rocío, etc., se vayan lixiviando de la capa de productos de corrosión, reteniendo esta, tan solo una pequeña fracción, que puede corresponder a los estratos más internos. La proporción que queda es a veces tan reducida que puede pasar desapercibida ante las técnicas convencionales de análisis<sup>[6]</sup>.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n y se considera que su conductividad eléctrica favorece la reacción catódica. Además, se ha sugerido que las propiedades electrónicas de los productos de corrosión del zinc varían de aislantes a semiconductores, dependiendo del ambiente y los elementos de aleación<sup>[83]</sup>. Los productos de corrosión semiconductores, tipo p, que se forman en recubrimientos Zn-55Al dificultan la reacción catódica, lo cual se relaciona con su mejor comportamiento frente a la corrosión si se compara con otros recubrimientos de zinc<sup>[84]</sup>.

La distribución de los compuestos en las capas de productos de corrosión no es, al parecer, uniforme

**Tabla I.** Productos de corrosión del zinc hallados en diferentes atmósferas

*Table I. Zinc corrosion products founded in different atmospheres*

Atmósfera	Compuesto	Nombre	Estructura cristalina
Rural	ZnO	Zincita	Hexagonal
	Zn(OH) <sub>2</sub>	Sweetita	Tetragonal
	ZnCO <sub>3</sub>	Smithsonita	Triclínico
	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Hidrozincolita	Monoclinico
	ZnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Boyleita	Monoclinico
	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Hidroxisulfato de zinc	Triclínico
	(Zn,Cu) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Naumwita	
Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Hidroxiclorosulfato de zinc	Monoclinico	
Urbana	ZnO	Zincita	Hexagonal
	Zn(OH) <sub>2</sub>	Sweetita	Tetragonal
	ZnCO <sub>3</sub>	Smithsonita	Triclínico
	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Hidrozincolita	Monoclinico
	ZnSO <sub>3</sub>	Sulfito de zinc	
	ZnSO <sub>4</sub>	Sulfato de zinc	Cubico
	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Hidroxisulfato de zinc	Triclínico
	(Zn,Cu) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Naumwita	
	Zn <sub>7</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O		
	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Simonkoleita	Hexagonal
Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Hidroxiclorosulfato de zinc	Monoclinico	
NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O		Hexagonal	
Marina	ZnO	Zincita	Hexagonal
	Zn(OH) <sub>2</sub>	Sweetita	Tetragonal
	ZnCO <sub>3</sub>	Smithsonita	Triclínico
	Zn <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O		
	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Hidrozincolita	Monoclinico
	ZnSO <sub>4</sub>	Sulfato de zinc	Cubico
	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Hidroxisulfato de zinc	Triclínico
	Zn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O		
	Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Simonkoleita	Hexagonal
NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O		Hexagonal	
Industrial	ZnO	Zincita	Hexagonal
	Zn(OH) <sub>2</sub>	Sweetita	Tetragonal
	ZnCO <sub>3</sub>	Smithsonita	Triclínico
	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Hidrozincolita	Monoclinico
	ZnSO <sub>4</sub>	Sulfato de zinc	Cubico
	Zn <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Hidroxisulfato de zinc	Triclínico
	Zn <sub>7</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O		
	Zn <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Hidroxiclorosulfato de zinc	Monoclinico
	NaZn <sub>4</sub> Cl(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O		Hexagonal

con la profundidad<sup>[25]</sup>. Algunos investigadores encontraron una relación O/Zn consistente con el ZnO en la parte externa de la capa (de unos 15 nm) y con ZnCO<sub>3</sub> o Zn(OH)<sub>2</sub> en el interior<sup>[85]</sup>. El extremo más externo (1 nm de profundidad) es rico en cloruros y sulfatos. Estas sales solubles también pueden penetrar hacia el interior a través de grietas y defectos<sup>[13]</sup>.

En exposiciones de larga duración en atmósferas contaminadas con SO<sub>2</sub>, se ha encontrado que los productos de corrosión se disponen en una estructura de dos capas: una, interior, estable, sensible a la concen-

tración de SO<sub>2</sub>, que controla la cinética de corrosión y, otra, exterior, relativamente no protectora, que crece de forma continua<sup>[86]</sup>. Esta estructura de dos capas fue corroborada en el proyecto MICAT<sup>[5]</sup>, donde, además, se encontró que los contenidos de azufre y cloro eran mayores en las zonas en las cuales la corrosión fue de tipo generalizado y la película de productos de corrosión más delgada. Al aumentar el volumen de los productos de corrosión se encontró menos cloro y azufre sobre muestras en planta, como si los contaminantes se acumularan hacia el interior del metal (en

defectos superficiales preexistentes o en cavernas que se producen al avanzar la corrosión y removerse el zinc metálico), porque dichos productos, libres de cloro y azufre en la fase externa, apantallan la detección de sus sales solubles.

Muchos de los productos de corrosión que se forman bajo condiciones atmosféricas tienen una estructura cristalina bien definida<sup>[22 y 66]</sup>. Se ha determinado que existe una semejanza estructural entre el hidroxicarbonato, el hidroxisulfato y el sodio hidroxilorosulfato de zinc. Estos compuestos poseen estructura de capas, con láminas de  $Zn^{2+}$  coordinadas en posiciones octaédrica y tetraédrica y la principal diferencia es la composición química y los enlaces entre las láminas. Esta semejanza estructural puede facilitar la transformación de una fase en otra, si las condiciones ambientales son favorables<sup>[87]</sup>.

Los ciclos de mojado y secado son determinantes en la composición de los productos de corrosión. El secado periódico, en especial, tiene un efecto importante en la formación de sales de zinc tales como el hidroxisulfato y el hidroxilorosulfato<sup>[25]</sup>.

Parece ser, que la morfología de los productos de corrosión formados en distintos ambientes no es muy diferente<sup>[22, 26 y 81]</sup>. Inicialmente, se forman pequeñas islas o núcleos compuestas por plaquetas muy finas. Posteriormente, se forman islas (o manchas) más grandes, con plaquetas redondeadas de mayor grosor y tamaño. Las islas y manchas crecen y se extienden gradualmente, hasta cubrir toda la superficie. La densidad de nucleación y el área total afectada crecen proporcionalmente con el contenido de contaminantes.

En la década pasada, Odnevall y Leygraf<sup>[81 y 87-92]</sup> iniciaron un estudio sistemático de la corrosión atmosférica del zinc expuesto en diferentes atmósferas, durante 90 d, proponiendo una secuencia de formación de los productos de corrosión para cada situación, de amplia aceptación. En un ambiente rural, se forma inicialmente el hidroxicarbonato de zinc,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Este compuesto se puede encontrar, aún después de mucho tiempo de exposición al aire libre, aunque se transforma gradualmente a  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$  bajo abrigo ventilado. Debido a la semejanza estructural entre las dos fases, mencionada previamente, los grupos sulfato pueden entrar en medio de las capas de hidroxicarbonato de zinc para formar gradualmente el hidroxisulfato. Este último, será el producto de corrosión final si las condiciones medioambientales no cambian radicalmente<sup>[88]</sup>.

En ambientes urbano e industrial, el carbonato de zinc que se forma inicialmente se convierte en hidroxisulfato,  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$ , aunque, eventualmente, se forma hidroxilorosulfato,  $Zn_4Cl_2(OH)_4 \cdot 5H_2O$ . En estas atmósferas, la formación de hidroxisulfatos es más rápida que en las atmósferas rurales, debido al mayor depósito de compuestos de azufre. El último paso, en

algunos casos, puede ser la formación del hidroxilorosulfato<sup>[89]</sup>. En ambiente marino, el carbonato inicial se transforma en hidroxilorosulfato,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ . Gradualmente, este se va convirtiendo en hidroxilorosulfato de zinc y sodio,  $NaZn_4Cl(OH)_6 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ , que sería el producto final<sup>[81]</sup>.

En la mayoría de los casos, todos los productos de corrosión principales pueden ser detectados apenas transcurrido un mes de exposición. En los ambientes de mayor severidad (marino e industrial) la formación de compuestos de cloro y zinc es muy rápida, en un solo día. A medida que avanza el proceso, estos compuestos, generalmente se incrementan en cantidad, aunque algunos pueden desaparecer como consecuencia de su transformación en otros compuestos, dependiendo del ambiente.

Estudios recientes buscan la comprensión de la naturaleza protectora de las películas pasivas que se forman sobre el zinc y su influencia en la corrosión atmosférica del mismo. Para esto, se sintetizaron diferentes especies (óxido, hidroxilorosulfato, hidroxisulfato e hidroxicarbonato de zinc) y se depositaron sobre sustratos de zinc, para analizar mediante diferentes técnicas las propiedades de carga superficial, mojabilidad y energía superficial. Se halló que estos productos poseen una carga superficial negativa, que decrece en el siguiente orden: carbonato, hidroxisulfato, hidróxido, hidroxilorosulfato, óxido. Además, se sugiere que las superficies más cargadas negativamente (con presencia de carbonatos e hidroxisulfatos) pueden favorecer la repulsión de los iones cloruro, por lo que la película pasiva sería más estable<sup>[93 y 94]</sup>.

## 7. CONCLUSIONES

Se han dado pasos importantes en el entendimiento de los procesos electroquímicos fundamentales de la corrosión atmosférica del zinc, así como en la caracterización de los productos de corrosión, el establecimiento de la estructura de las capas de productos de corrosión y la caracterización de los parámetros medioambientales. Con esta información se ha intentado establecer mecanismos y modelos predictivos de comportamiento. Sin embargo, la interrelación entre tales aspectos aun no ha sido comprendida completamente debido a la complejidad del proceso corrosivo y, aún, existen vacíos en el conocimiento en cuanto al papel sinérgico o antagónico de varios de los contaminantes que pueden tener incidencia en el fenómeno.

## REFERENCIAS

- [1] D. KNOTKOVA, P. BOSCHEK Y K. KREISLOVA, *Atmospheric Corrosion*, STP 1239, W.W. Kirk y

- H. Lawson (Eds.), ASTM, Filadelfia, EEUU, 1995, pp. 38-55.
- [2] S. DEAN Y D. REISER., *Outdoor Atmospheric Corrosion*, STP 1421, H. Townsend (Ed.), ASTM, West Conshohocken, EEUU, 2002, pp. 3-18.
- [3] J. SIMANCAS, J.G. CASTAÑO Y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2003) 23-27.
- [4] J. TIDBLAD, V. KUCERA, A. MIKHAILOV, J. HENRIKSEN, K. KREISLOVA, T. YATES, B. STÖCKLE Y M. SCHREINER, *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 1999, Corrosion Institute of South Africa, Kelvin, Sudáfrica, 1999, paper 337.1, pp 1-12.
- [5] M. MORCILLO, E. ALMEIDA, B. ROSALES, J. URRUCHURTU Y M. MARROCOS (Eds.), *Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica, Parte I: Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica* (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED), CYTED, Madrid, España, 1998, pp. 55-243.
- [6] M. MORCILLO, E. ALMEIDA, F. FRAGATA Y Z. PANOSSIAN (Eds.), *Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica, Parte II: Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica* (Red Temática PATINA, XV.D/CYTED), CYTED, Madrid, España, 2002, pp. 1-59.
- [7] M. OHANIAN, R. CARABALLO, E. A. DALCHIELE, G. GUNIEO COBS, V. MARTÍNEZ LUACES Y E. QUAGLIATA, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 175-185.
- [8] A. SÁNCHEZ, M. SANJURGO, F. BOUZADA Y S. URRÉJOLA, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 330-339.
- [9] C. LEYGRAF Y T. GRAEDEL. *Atmospheric Corrosion*, Wiley, Nueva York, EEUU, 2000, pp. 9-36.
- [10] D. DE LA FUENTE, B. CHICO Y M. MORCILLO, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 438-442.
- [11] J. F. COLE, *Proc. Zinc & Lead '95*, Sendai, Japón, The Mining and Materials Processing Institute of Japan, Sendai, Japón, 1995, pp.15-26.
- [12] V. KUCERA Y E. MATTSSON, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld (Ed.), Dekker, Nueva York, EEUU, 1987, pp. 255-264.
- [13] T.E. GRAEDEL, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 193C-203C.
- [14] C. J. SLUNDER Y W.K. BOYD, *Zinc: Its Corrosion Resistance*, ILZRO, 2<sup>a</sup> ed., Nueva York, EEUU, 1983, pp. 1-112.
- [15] F. PORTER, *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*, Marcel Dekker, Nueva York, EEUU, 1994, pp. 1-262.
- [16] E.A. ANDERSON, *ASTM Symp. Atmospheric Corrosion on Non-Ferrous Materials*, STP 175, American Society for Testing and Materials, Filadelfia, EEUU, 1955, pp. 126-134.
- [17] F.H. HAYNIE Y J.B. UPHAM, *Mater. Prot. and Perform.* 9 (1970) 35-40.
- [18] G. SCHIKORR E I. SCHIKORR, *Z. Metallkd.* 35 (1943) 175-181.
- [19] H. GUTTMAN, *Metal Corrosion in the Atmosphere*, STP 435, American Society for Testing and Materials, Filadelfia, EEUU, 1968, pp. 223-239.
- [20] L. ATTERAAS Y S. HAAGENRUD, *Atmospheric Corrosion*, W.H. Ailor (Ed.), John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU, 1982, pp. 873-891.
- [21] F.H. HAYNIE, J. W. SPENCE, F. LIPFERT, S. CRAMER Y L. G. McDONALD, *Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume*, STP 1000, R. Baboian y S. W. Dean (Eds.), ASTM, Filadelfia, EEUU, 1990, pp. 225-240.
- [22] I. ODNEVALL, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, 1994.
- [23] K. BARTON, *Protection Against Atmospheric Corrosion*, John Wiley, Nueva York, Estados Unidos, 1976. pp. 64-68.
- [24] W. R. OSORIO, C.M.A. FREIRE Y A. GARCÍA, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2005) 160-164.
- [25] X.G. ZHANG, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, Nueva York, 1996. pp. 241-281.
- [26] J. G. CASTAÑO, Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [27] X. G. ZHANG Y H. TRAN, *Cyclic Cabinet Corrosion Testing*, STP 1238, G. Haynes (Ed.), ASTM, Filadelfia, EEUU, 1995, pp. 125-135.
- [28] B. ROETHELI, G. COX Y W. LITTREAL, *Met. Alloys* 3 (1932) 73-76.
- [29] C. LEYGRAF E I. ODNEVALL WALLINDER, *Proc. 16<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Beijing, China, 2005, Chinese Society for Corrosion and Protection, Beijing, China, 2005, pp. 5-6
- [30] W. SHOWAK Y S.R. DUNBAR, *Atmospheric Corrosion of Metals*, STP 767, American Society for Testing and Materials, Filadelfia, EEUU, 1982, pp. 135-162.
- [31] E. MATTSON, *Mater. Perform.* 21 (1982) 9-19.
- [32] J. W. SPENCE, E. EDNEY, F. HAYNE, D. STILES, E. CORSE, M. WHEELER Y S. CHEEK, *Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume*, STP 1000, R. Baboian y S. W. Dean (Eds.), ASTM, Filadelfia, EEUU, 1990, pp. 191-207.
- [33] V. KUCERA, *Rev. Metal. Madrid* Vol. Extr. (2003) 55-61.
- [34] H. GUTTMAN Y P.J. SEREDA, *Metal Corrosion in the Atmosphere*, STP 435, American Society for Testing and Materials, Filadelfia, EEUU, 1968, pp. 326 -359.
- [35] M. MORCILLO Y S. FELIU, *Rev. Metal. Madrid* 19 (1983) 61-68.

- [36] J. W. SPENCE, F.H. HAYNIE, F.W. LIPFERT, S.D. CRAMER Y L.G. MCDONALD, *Corrosion* 48 (1992) 1009-1019.
- [37] J. M. COSTA Y M. VILARASA, *Br. Corros. J.* 28 (1993) 117-120.
- [38] J. J. SANTANA, F. J. SANTANA Y J. E. GONZÁLEZ, *Corros. Sci.* 45 (2003) 799-815.
- [39] I. S. COLE, W. D. GANTHER, S. A. FURMAN, A. K. NEUFELD, D. LAU, L. CHOTIMONGKOL, C. BHAMORNSUT, S. PURWARDIA, N. V. HUE Y S. BERNARDO, *Corros. Sci. Technol.* 31 (2002) 454-460.
- [40] J. MORALES, F. DIAZ, J. BORGES, S. GONZALEZ Y V. CANO, *Proc. Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century*, Barcelona, España, 2004, Publicacions de la Universitat de Barcelona, Barcelona, España, 2004, pp. 659-673.
- [41] T.E. GRAEDEL, *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Congr. on Metallic Corrosion*, vol. 1, Toronto, Canadá, 1984, NRC, Ottawa, 1984, pp. 396-400.
- [42] T.E. GRAEDEL Y R.P. FRANKENTAL, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2385-2395.
- [43] V. KUCERA, *Proc. 7<sup>th</sup> Ibero-American Congr. of Corrosion and Protection and 4<sup>th</sup> NACE Latin-American Region Corrosion Congr.*, Cartagena de Indias, Colombia, 2000, Ed. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia, 2000, paper PL8, pp. 1-4.
- [44] M. FALLER, M. ZÖBELI, Y P. RICHNER, *Proc. 14<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 1999, Corrosion Institute of Southern Africa, Kelvin, Sudáfrica, 1999, pp 1-5.
- [45] U.R. EVANS Y C.A. TAYLOR, *Br. Corros. J.* 9 (1974) 26.
- [46] P.W. BROWN Y L.W. MASTERS, *Atmospheric Corrosion*, Ed. W.H. Ailor, John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU, 1982, pp. 31-50.
- [47] M. MORCILLO, B. CHICÓ, L. MARIACA Y E. OTERO, *Corros. Sci.* 42 (2000) 91-104.
- [48] Q. QU, C. YANA, Y. WANA Y C. CAO, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2.851-2.866.
- [49] J.F. HENRIKSEN Y A. RODE, *Proc. 10<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Congr.*, Estocolmo, Suecia, 1986, Swedish Corrosion Institute, Estocolmo, Suecia, 1986, pp. 39-42.
- [50] T.E. GRAEDEL Y N. SCHWARTZ, *Mater. Perform.* 16 (1977) 17-18.
- [51] B. STÖCKLE, A. KRÄTSCHMER, M. MACH Y S. SNETHLAGE, *ICP/UN/ECE International Cooperative Program on Effects on Materials, Including Historic and Cultural Monuments*, Report No. 23, ICP/UN/ECE, Munich, Alemania, 1998.
- [52] P. ERIKSSON Y L-G. JOHANSSON, *Proc. 10<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Congr.*, Estocolmo, Suecia, 1986, Swedish Corrosion Institute, Estocolmo, Suecia, 1986, pp. 43-48.
- [53] National Acid Precipitation Assessment Programme, *Effect of Acidic Deposition on Materials*, Report 19, US Government Printing Office, Washington, EEUU, 1990.
- [54] J.F. HENRIKSEN, A. BARTONOVA, K. ARNESEN Y RODE A., *ICP/UN/ECE International Cooperative Program on Effects on Materials, Including Historic and Cultural Monuments*, Report No. 9, Norwegian Institute for Air Research, Lillestrøm, Finlandia, 1992.
- [55] D.W. RICE, R. J. CAPELL, W. KINSOLVING Y J. J. LASKOWSKI, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 891-897.
- [56] S. CRAMER, J. P. CARTER, P.J. LINSTROM Y D. R. FLINN., *The Degradation of Metal in the Atmosphere*, STP 965, Ed. S.W. Dean y T.S. Lee (Eds.), ASTM, Filadelfia, Estados Unidos, 1988, pp. 229-238.
- [57] F.H. HAYNIE, J. W. SPENCE Y J. B. UPHAM, *Mater. Perform.* 15 (1976) 48.
- [58] F. MANSFELD, S.L. JEANJAAQUET, M.W. KENDIG Y D.K. ROE, *Atmos. Environ.* 20 (1986) 1.179-1.192.
- [59] E.O. EDNEY, D. C. STILES, J. W. SPENCE, F. H. HAYNIE Y W. E. WILSON, *Materials Degradation Caused by Acid Rain*, R. Baboian (Ed.), ACS, Washington, EEUU, 1986, pp. 172.
- [60] J.-E. SVENSSON Y L.-G. JOHANSSON, *Corros. Sci.* 34 (1993) 721-740.
- [61] J.-E. SVENSSON Y L.-G. JOHANSSON, *Proc. 12<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Houston, EEUU, 1993, Ed. NACE, Houston, EEUU, 1993, pp. 662-675.
- [62] J.-E. SVENSSON Y L.-G. JOHANSSON, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2.210-2.216.
- [63] H. STRANDBERG L.-G. JOHANSSON Y O. LINDQVIST, *Werkst. Korros.* 48 (1997) 721-730.
- [64] S. OESCH, S. Y M. FALLER, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1.505-1.530.
- [65] J. G. CASTAÑO, C. ARROYAVE Y M. MORCILLO, *Proc. 15<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Granada, España, 2002, CENIM, Madrid, España, 2002. Paper 018, pp 89-97.
- [66] J. J. FRIEL, *Corrosion* 42 (1986) 422-426.
- [67] T. FALK, J. E. SVENSSON Y L.-G. JOHANSSON, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 39-44.
- [68] R. LINDSTROM, L.-G. JOHANSSON Y J. E. SVENSSON, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B583-B588.
- [69] C. LEYGRAF, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus y J. Oudar (Eds.), Marcel Dekker, Nueva York, EE UU, 1995, pp. 421-455.
- [70] J. D. SINCLAIR, L. PSOTA-KELTY, R. COMIZZOLI, R. P. FRANKENTHAL, R. OPILA Y G. CRANE, *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, vol. 2, Florencia,

- Italia, 1990, Associazione Italiana di Metalurgia, Milán, Italia, 1990, pp. 2.95-2.103.
- [71] E. O. ANDERSON, *Corrosion Resistance of Metals and Alloys*, F. L. LaQue y H. R. Copson (Eds), Reinhold, Nueva York, EE UU, 1963, pp. 223-247.
- [72] G.B. MUNIER, L. A. PSOTA, B. T. REAGOR, B. RUSSIELLO Y J. D. SINCLAIR, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 265-272.
- [73] E. JOHANSSON, B. RENDAHL, V. KUCERA, C. LEYGRAF, D. KNOTKOVA, J. VLCKOVA Y J. HENRIKSEN, *Proc. 13<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Melbourne, Australia, 1996, Australasian Corrosion Association, Victoria, Australia 1996. Paper 019, pp 147-153.
- [74] E.A. ANDERSON Y C.E. REINHARD, *The Corrosion Handbook*, H.H. Uhlig (Ed.), John Wiley & Sons, Nueva York, EE UU, 1948, pp. 331.
- [75] M. STRATMANN, *Corros. Sci.* 23 (1983) 969-985.
- [76] J. R. VILCHE, F. E. VARELA, G. ACUÑA, E. N. CODARO, B. M. ROSALES, A. FERNÁNDEZ Y G. MORIENA, *Corros. Sci.* 37 (1995) 941-961.
- [77] W. R. OSORIO, C. A. SIQUEIRA, C. M. A. FREIRE Y A. GARCÍA, *Rev. Metal. Madrid*, Vol. Extr. (2005) 176-180.
- [78] T. H. LIEN Y L. HUNG, *Proc. 16<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Beijing, China, 2005, Chinese Society for Corrosion and Protection, Beijing, China, 2005, pp. 157.
- [79] E. JOHANSSON Y J. GULLMAN, *Atmospheric Corrosion*, STP 1239, W.W.Kirk y H.H. Lawson (Eds.), ASTM, Filadelfia, EE UU, 1995, pp. 240-256.
- [80] P. MONTOYA, H. TORRES Y J. G. CASTAÑO, *Proc. Int. Workshop on Atmospheric Corrosion and Weathering Steels*. Cartagena de Indias, Colombia, 2004, Universidad de Antioquia, Medellín, 2004. pp. 1-8.
- [81] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1.213-1.229.
- [82] J. MORALES, F. DÍAZ, J. HERNÁNDEZ-BORGES Y S. GONZÁLEZ, *Corros. Sci.* 48 (2006) 361-371.
- [83] J. R. VILCHE, K. JÜTTNER, W. J. LORENZ, W. KAUTEK, W. PAATSCH, M. H. DEAN Y U. STIMMING, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989), 3.773-3.778.
- [84] T. TSURU, *Proc. 16<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Beijing, China, 2005, Chinese Society for Corrosion and Protection, Beijing, China, 2005, pp. 3.
- [85] D.R. FLINN, S. D. CRAMER, J. P. CARTER, D. M. HURWITZ Y P. J. LINSTROM, *Materials Degradation Caused by Acid Rain*, R. Baboian (Ed.), ACS, Washington, EE UU, 1986, pp. 119-151.
- [86] D. DE LA FUENTE, J. G. CASTAÑO Y M. MORCILLO, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1420-1436.
- [87] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Atmospheric Corrosion*, STP 1239, W.W. Kirk y H. Lawson (Eds.), ASTM, Filadelfia, EE UU, 1995, pp. 215-229.
- [88] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1.077-1.087.
- [89] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1.551-1.559.
- [90] I. ODNEVALL, *Proc. 13<sup>th</sup> Int. Corrosion Congr.*, Melbourne, Australia, 1996, Australasian Corrosion Association, Victoria, Australia, 1996, Paper 018, pp 139-146.
- [91] I. ODNEVALL Y C. LEYGRAF, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1.923-1.928.
- [92] I. ODNEVALL Y M. WESTDAHL, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1.231-1.242.
- [93] T. H. MUSTER E I. S. COLE, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2319-2335.
- [94] T. H. MUSTER, A. K. NEUFELD E I. S. COLE, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2.337-2.354.