



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFICIENCIA TEÓRICA DE INHIBIDOR DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DISPERSOS DE ZINC

PEDRO SERGIO VALDIVIA URRIOLA

Tesis para optar al grado de
Magíster en Ciencias de Ingeniería

Profesor Supervisor:
MAGDALENA WALCZAK

Santiago de Chile, Junio, 2013



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

EFICIENCIA TEÓRICA DE INHIBIDOR DE CORROSIÓN EN RECUBRIMIENTOS DISPERSOS DE ZINC

PEDRO SERGIO VALDIVIA URRIOLA

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

MAGDALENA WALCZAK

MANFREDO FIGUEROA JIMÉNEZ

GONZALO PIZARRO PUCCIO

JOSÉ MANUEL DEL VALLE LLADSER

Para completar las exigencias del grado de
Magíster en Ciencias de Ingeniería

Santiago de Chile, Junio, 2013

A mi amada esposa, Carolina, y mi querido hijo, Martín. Gracias por su cariño y constante apoyo.

A mis Padres, que han permitido este ejercicio de madurez intelectual.

Gracias a Dios Todopoderoso.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi profesora supervisora, Dra Ing. Magdalena Walczak, por su paciencia y profunda colaboración intelectual, del más alto nivel académico. Ojalá haya podido responder a la confianza que ella ha depositado en mí.

Agradezco también al profesor Dr. Michael Rohwerder. Durante una breve estadía en nuestro país, sus correcciones y aportes hicieron que se pudiera enfocar el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a don Francisco Sahli, MSc. de Ingeniería, por ayudarme a entender las profundidades matemáticas de este problema; y a todos los profesores del DIMM que he tenido en mis clases de postgrado. Su nivel académico y calidez humana han sido para mí ejemplo de excelencia. Entre ellos, cabe destacar a los profesores Dr. José Montecinos, Dr. Diego Celentano y Dr. Jorge Ramos. Menciono además a Don Patricio Pérez R., Jefe del Laboratorio de Metalurgia, DICTUC, quien siempre ha estado disponible para que sus alumnos podamos desarrollar de la mejor forma nuestros trabajos experimentales, aportando siempre con su amplio conocimiento y experiencia.

Agradezco también a los compañeros que he tenido en los cursos de postgrado, todos en distintas etapas de su formación académica, pero con el sello del espíritu UC. Y, por último, a todo el personal del DIMM y de la Facultad de Química UC, quienes siempre han mostrado un gran cariño hacia mi persona.

INDICE GENERAL

Pág.

AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE GENERAL.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	vi
ABSTRACT.....	viii
1. Capítulo Introductorio.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Motivación	2
1.3 Hipótesis.....	2
1.4 Objetivos	2
1.5 Revisión de literatura	3
1.5.1 Termodinámica del problema de corrosión galvánica	4
1.5.2 Cinética de transferencia de electrones.....	5
1.5.3 Problema de la corrosión galvánica en la industria	7
1.6 Metodología	11
1.7 Resultados de la modelación	15
1.7.1 Distribución espacial del pH en el dominio.....	15
1.7.2 Desplazamiento de bordes metálicos.....	16
1.7.3 Evolución temporal de las especies, Potencial calculado y efecto del Inhibidor.....	17
1.8 Parte experimental.....	21
1.8.1 Resultados Experimentales	23
1.9 Conclusiones y perspectivas futuras de investigación	26
REFERENCIAS	27
A N E X O S.....	33
Anexo A: METODOLOGIA USADA EN LA PARTE EXPERIMENTAL	34
Materiales y Métodos.....	34

Cálculos para la preparación de soluciones buffer.....	35
Anexo B: PUBLICACIÓN.....	40

INDICE DE FIGURAS

Pág.

Fig. 1. Distribución espacial de pH a los $t = 200$ s calculada a) despreciando y b) tomando en cuenta la hidrólisis de zinc.....	16
Fig. 2. Desplazamiento de los bordes metálicos en la dirección y a) para el zinc en $x=0,704$, b) para el acero en $x = 0,650$	17
Fig. 3. Concentración de Zn^{2+} en los puntos de prueba 1 y 2 tanto sin partículas ($N_{pl} = 0$) como con la máxima cantidad de inhibidor liberado ($N_{pl} = 30$) desde el recubrimiento metálico.....	18
Fig. 4. Distribución de la diferencia de potencial entre la solución y la superficie metálica.....	19
Fig. 5. Distribución del hierro, especies de zinc y iones de OH^- a lo largo del borde cortado.....	20
Fig. 6. a) La cantidad total de inhibidor de corrosión liberado desde el recubrimiento de zinc para diferentes cantidades de inhibidor inicial cargado por unidad de volumen de zinc; b) evolución de la eficiencia del inhibidor para diferentes cantidades iniciales de inhibidor cargado.....	21
Fig. 7 a). Curva potenciodinámica de acero A36 en medio cloruro 0,3 M; b) curva potenciodinámica de zinc en medio cloruro 0,3 M.....	23
Fig. 8 a). Curva potenciodinámica de acero A36 en medio cloruro 0,3 M y buffer pH = 7; b) curva potenciodinámica de zinc en medio cloruro 0,3 M y pH = 7...24	
Fig. 9 a). Curva potenciodinámica de acero A36 en medio cloruro 0,3 M y buffer pH = 10; b) curva potenciodinámica de zinc en medio cloruro 0,3 M y pH=10..25	

RESUMEN

El trabajo desarrollado consistió en investigar la eficiencia teórica de un inhibidor de corrosión (por ejemplo, molibdato de sodio), presente al interior de partículas inorgánicas (por ejemplo, partículas de óxido de silicio), las que a su vez están dispersas en un hipotético recubrimiento de zinc metálico. Esto se ha hecho mediante modelación numérica, haciendo uso del método de elementos finitos. El modelo aplica para un borde cortado de acero galvanizado por inmersión, lo que representa un serio problema de corrosión. Dado que el zinc descubierto generado al cortar experimenta desplazamiento a medida que se disuelve, se ha implementado en el modelo una malla adaptable, técnica que permite graficar el desplazamiento en los resultados del programa. Las reacciones electroquímicas se han considerado como totalmente desplazadas a la formación de las respectivas formas oxidadas o reducidas, utilizando aproximaciones de las expresiones de Butler-Volmer. El problema se resuelve en modo transiente, incluyendo los equilibrios de disociación de agua, formación de complejos de zinc como ZnOH^+ , $\text{Zn(OH)}_{2(\text{ac})}$ y Zn(OH)_3^- y óxido de zinc, $\text{ZnO}_{(\text{s})}$, equilibrios que han sido tratados haciendo uso de expresiones cinéticas simples. La modelación se desarrolla inicialmente para un sistema sin liberación del inhibidor para permitir su validación con datos experimentales. En este caso, los resultados obtenidos corroboran con el efecto de *self-healing* en cuanto a las concentraciones de especies y su disposición espacial. El modelo con liberación de inhibidor permitió demostrar que una pequeña cantidad del inhibidor es suficiente para mejorar la protección de la corrosión en el borde cortado, lo que corrobora con la hipótesis del trabajo.

Palabras Claves: corrosion galvánica, recubrimientos dispersos, corrosión del borde cortado, *self-healing*, modelación de la corrosión.

ABSTRACT

The present work aims at investigating, by means of numerical modeling, the theoretical efficiency of a hypothetical coating composed of metallic zinc with dispersed inorganic particles that release a corrosion inhibitor when the coating is damaged. The model describes a cut-edge of galvanized steel sheet, which is the worst case of corrosion of the system due to unfavorable anode-to-cathode ratio. Because the reactive boundaries at which electrochemical reactions take place are subject to displacement, an adaptive mesh has been implemented to include the effect of changing geometry. The electrochemical reactions are considered fully displaced with respect to ion formation and are approximated by the equations of Butler-Volmer. The model is solved in a transient mode, including homogeneous reactions of water dissociation and formation of zinc corrosion products (ZnOH^+ , Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3^- y ZnO). Initially, the model is solved for a system with no release of corrosion inhibitor in order to validate it with experimental data. In this case, the effect of self-healing (spontaneous passivation of the cut-edge due to formation of zinc corrosion products) could be demonstrated with respect to concentration of all the involved species, corroborating literature data on the phenomenon. The release of already small amount of corrosion inhibitor directly onto the cut-edge has been shown sufficient to improve the total corrosion protection of the coating, which proves the hypothesis of the work right.

Keywords: galvanic corrosion, dispersion coatings, cut-edge corrosion, self-healing, corrosion modeling.

1. CAPÍTULO INTRODUCTORIO

1.1 Introducción

Este trabajo tiene por tema general el fenómeno de corrosión galvánica, es decir, la pila que se forma al juntar dos metales diferentes inmersos frente a un electrólito, disolviéndose uno (ánodo), protegiendo al otro (cátodo). (Landolt, D., 2002; Lorenz, W. J. & Heusler K. E., 1987).

De un modo particular, se ha puesto énfasis en el problema de corrosión de borde cortado (*cut-edge*). Este problema, en el ámbito industrial, es pertinente a los procesos de manejo de placas laminadas que se dimensionan y cortan primero, para ser posteriormente sometidos a procesos relacionados con su uso final como, por ejemplo, soldadura. Entonces, se hace importante conocer detalles del proceso de producción relacionados con la protección de las planchas de acero, los que hacen que el problema de corrosión galvánica adquiera cierta complejidad. Ante todo, en el caso de las planchas de acero galvanizado, esta implementación posee cierta limitada aplicabilidad, debido a la relación que existe entre las áreas de zinc y de acero, la que puede llegar a ser $\sim 1:100$, lo que hace pensar en aumentar la cantidad de zinc a depositar sobre la superficie de acero para asegurar una correcta protección del borde, afectando el o los procesos posteriores a los que se someterá a la plancha. Esto justifica la investigación de otras alternativas, como la implementación de recubrimientos de zinc con partículas inorgánicas dispersas (por ejemplo, de óxido de silicio) que contienen en su interior un inhibidor de corrosión. Para esto, se estima que una modelación numérica de este sistema de protección sería un paso previo a su implementación práctica, la que de por sí posee aspectos tecnológicos que superar, como, por ejemplo, lograr una buena solubilidad de estas partículas en el metal. (Rahman-Khan, T. *et al.*, 2011)

1.2 Motivación

La modelación numérica de recubrimientos dispersos de zinc para protección de acero, requiere, en una primera etapa, resolver el problema que plantea el obtener resultados semejantes entre un modelo sin protección y resultados experimentales. (Tada, E. *et al.*, 2004a, 2004b; Thébault, F. *et al.*, 2011a, 2011b). En una segunda etapa, se piensa que la implementación de recubrimientos protectores requiere de un modelo transiente que ayude a entender y estudiar detalles de la evolución del sistema completo, por ejemplo, la acción de las capas de inhibidor, así como poder llegar a considerar, en futuros trabajos, el efecto que tendrían los tiempos de difusión de los mismos. Para ello, se ha implementado la presencia de un inhibidor como, por ejemplo, molibdato de sodio, el que actúa mediante una hipotética reacción de adsorción sobre el borde de acero, la que tiene su base en trabajos experimentales (Mu, G. *et al.*, 2006). Se considera que la posible relación entre cantidad de inhibidor y corriente de corrosión, es el primer parámetro ingenieril útil para estimar la funcionalidad del modelo, es decir, observar una disminución de la corriente de corrosión, entregada por el programa, por efecto de la presencia del inhibidor.

1.3 Hipótesis

La hipótesis de esta investigación es que es posible aumentar la protección a la corrosión de un recubrimiento de zinc agregando a su volumen partículas portadoras del inhibidor sin disminuir integridad mecánica del recubrimiento.

1.4 Objetivos

El objetivo general de esta tesis consistió en desarrollar un modelo numérico utilizando elementos finitos que permita dar cuenta del fenómeno de corrosión galvánica acoplado con el efecto protector de corrosión de un sistema de partículas inorgánicas con inhibidor, depositadas en un recubrimiento protector de zinc.

Dentro de los objetivos específicos se encuentran los siguientes:

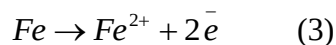
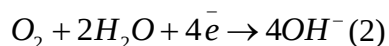
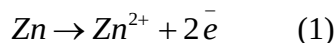
- 1) Implementar modelo de corrosión galvánica en modo transiente que tenga concordancia entre los resultados teóricos y resultados experimentales según literatura (Tada, E. *et al.*, 2004; Thébault, F. *et al.*, 2011a, 2011b).
- 2) Acoplar el modelo anterior con un flujo de inhibidor desde borde de zinc, asumiendo que este se libera desde un sistema de partículas contenedoras sin considerar tanto la posible difusión de estas en el dominio que representa el seno solución, como el tiempo de difusión del inhibidor. Para esto, se define el parámetro N_{pl} , número de partículas por frente lineal; es decir, la cantidad de partículas por unidad lineal del borde reactivo de zinc.
- 3) Estudiar el efecto que tuvo esta inclusión en el post proceso del programa, incluyendo resultados de las variables más importantes: diferencia de potencial entre electrólito y metal, corrimiento del borde que disuelve, concentraciones de las especies más importantes para el problema de corrosión, y efecto del inhibidor sobre la corriente de corrosión.

1.5 Revisión de literatura

Con el fin de modelar numéricamente el fenómeno de corrosión-protección investigado, se considera que el uso de un enfoque más amplio, relacionado con la corrosión galvánica, es útil para establecer cuáles son los puntos más importantes a considerar; es decir, el hecho de que al disponer de dos metales inmersos ocurre que uno se corroe, protegiendo al otro, supone que se está en presencia de dos reacciones electródicas, haciéndose necesario identificar qué reacciones ocurren, y cuáles son las características más importantes de estas, tanto desde el punto de vista de su termodinámica, como de su cinética. A continuación se profundiza en ambos aspectos. Se hace mención a las líneas de solución actualmente existentes para el problema de corrosión galvánica en la industria de planchas de acero galvanizado.

1.5.1 Termodinámica del problema de corrosión galvánica

En el fenómeno de corrosión galvánica, aplicado al problema de borde cortado, se reconocen tres componentes principales a estudiar: electrólito, borde de zinc y borde de acero. Cuando ocurre que ambos metales en contacto están inmersos en una disolución, el metal con potencial más negativo se oxidará, es decir, perderá electrones, reacción n° 1, los que se transportarán desde el zinc hacia el hierro, lugar donde reaccionarán con el oxígeno presente en medio solución, reacción n° 2, dando origen a una reducción cuyo producto principal son iones hidroxilo. El resultado neto es que el borde de acero, cuyo contenido principal es el hierro, queda protegido, es decir, no corroe entregando iones de Fe^{2+} a la solución, reacción n° 3. Esto se puede predecir a partir de datos termodinámicos y del rango de pH en que se llevan a cabo estas reacciones. Por otro lado, se podría suponer que, dado el efecto deseado de la protección catódica, el zinc experimentará un alto nivel de desplazamiento hacia la formación de su especie iónica Zn^{2+} , lo que tiene consecuencias a nivel del análisis cinético y, posteriormente, en las condiciones del borde implementadas en el programa. En cuanto al término borde cortado, desde ahora se le denominará *cut-edge*, para diferenciar de las condiciones de borde, las que son parte de la formulación matemática y físico-química del problema



1.5.2 Cinética de transferencia de electrones

Se presentan los principales desarrollos teóricos del estudio de la corriente asociada a la tasa de transferencia de electrones en una reacción electroquímica, considerando que los fenómenos de transferencia de masa no son limitantes. Esto tiene ciertas implicancias, puesto que, si ya se ha mencionado previamente el hecho de estar para este problema de investigación en presencia de semireacciones altamente desplazadas a productos, también se está suponiendo que no habrá limitaciones importantes en las cantidades presentes de alguna especie, ya sea en el borde más cercano a los electrodos metálicos, o bien, en el seno solución (Rieger, P. H., 1994). Se presentan, entonces, las ecuaciones y supuestos más importantes para las expresiones de Butler-Volmer utilizadas.

Considérese un proceso de transferencia para un electrón y de un único paso:



Donde O es la forma oxidada, y R es la forma reducida.

Se supondrá que tanto la reacción hacia adelante, catódica, como la reacción hacia atrás, anódica, son reacciones de primer orden, siendo las siguientes expresiones las respectivas tasas de cambio temporal, tanto de la especie oxidada como de la reducida:

$$\frac{dC_O}{dt} = k_c C_O(0, t) \quad (5)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_a C_R(0, t) \quad (6)$$

C_O y C_R son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente, y que presentan dependencia espacial y temporal; k_a y k_c representan las constantes cinéticas asociada a las respectivas reacciones anódicas y catódicas, y que tienen dependencia exponencial con la diferencia entre el potencial aplicado, E, y el potencial estándar de la semirreacción en estudio, E^0 ; esta definición libera el análisis del cálculo del potencial de equilibrio, el que en un problema transiente como el de esta tesis, debiera cambiar con el tiempo.

$$k_c = k_0 \exp\left(\frac{-\alpha F(E - E^0)}{RT}\right) \quad (7)$$

$$k_a = k_0 \exp\left(\frac{\beta F (E - E^0)}{RT}\right) \quad (8)$$

R es la constante de los gases, y T es la temperatura de trabajo; los factores α y β señalan el grado de simetría de la reacción (4), y su relación es $\beta = 1 - \alpha$; además, k_0 se define como:

$$k_0 = Z \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right), \text{ es decir, está ligado directamente a la energía libre del estado de}$$

transición asociado a la reacción electroquímica escrita más arriba. Z es un factor que está presente en la formulación de Arrhenius.

Como esta reacción implica transferencia de electrones, queda ahora asociarla a una determinada corriente, i :

$$i = FA[k_c C_O(0,t) - k_a C_R(0,t)] \quad (9)$$

Donde F es la constante de Faraday, y A es el área de intercambio de electrones. Se debe aclarar que, en general, para una reacción que presenta más de un electrón en su intercambio, se acepta que la expresión anterior vaya multiplicada por el número de electrones involucrados, al que se denomina “ n ”.

Luego, la expresión anterior puede quedar así:

$$i = nFA[k_c C_O(0,t) - k_a C_R(0,t)] \quad (10)$$

Si se reemplazan los término de las respectivas constantes, según se ha descrito más arriba, y se tiene el cuidado de considerar que en el caso de las disoluciones anódicas de metales como el zinc y el hierro, la reacción catódica no interesa, haciendo la reacción fuertemente desplazada a la forma oxidada, y que la forma reducida no posee concentración (actividad = 1) por ser un sólido, finalmente se llega a la siguiente expresión genérica, que es la que se ha ocupado en esta tesis:

$$i = -nFAk_0 \exp\left(\frac{\beta F (E - E^0)}{RT}\right) \quad (11)$$

Para la *ORR*, reacción de reducción de oxígeno, la expresión considera ahora la presencia de oxígeno disuelto en solución, haciendo uso siempre de una cinética de primer orden:

$$i = nFAk_0 C_O(0,t) \exp\left(\frac{-\alpha F (E - E^0)}{RT}\right) \quad (12)$$

Con lo hasta aquí expuesto, se ha implementado la expresión de Butler-Volmer, condición de borde del problema, de manera tal que incluya tanto la oxidación como la reducción de las especies reactivas. Para este problema de corrosión galvánica, el programa tuvo ciertos problemas de convergencia cuando se trabajó con la expresión más general.

Otro interesante tema es estudiar cómo se pueden corregir estas expresiones si se quiere agregar un control mixto entre transferencia electrónica y transferencia de masa. Sin embargo, las expresiones desarrolladas en la literatura para este tema sólo consideran un control mixto asociado a la difusión y a la transferencia electrónica, sin tomar en cuenta la transferencia asociada a la electromigración. Además, estas expresiones consiguen su forma analítica haciendo uso del supuesto de que algún reactivo está depletado, y con la condición de que la concentración de las especies que están más cercanas al electrodo sea la del estado estacionario. Por otra parte, el programa debiera poder mostrar esta influencia del fenómeno difusivo a través de su implementación directa de las ecuaciones del dominio, o ecuaciones de Nernst-Planck. Traducido al sistema físico, el dominio representa en el programa todo lo que ocurre en el electrolito. Considerando que nunca se puede dejar de lado cierto grado de control mixto de las reacciones electrónicas, se debe considerar este problema en cuanto a su formulación transiente, dado que hasta ahora las formulaciones analíticas de este tipo de control requieren condiciones estacionarias. (Rieger, P. H., 1994).

1.5.3 Problema de la corrosión galvánica en la industria

Ciertos aspectos prácticos de la industria del acero laminado hacen que el problema de corrosión galvánica adquiera complejidad; una primera solución de protección catódica, conocida en general como acero galvanizado, tiene cierta limitada aplicabilidad, y justifica el uso e investigación de otras alternativas. Esta cierta limitada aplicabilidad tiene su origen en que el posterior manejo de las hojas de acero galvanizado involucran primero cortar la hoja de acero y así exponer el borde cortado o “*cut edge*” (Dehri, I. *et al.*, 1999) al medio ambiente.

Otro aspecto a considerar es cuánto grosor puede tener el recubrimiento de zinc, lo que depende de la tecnología usada para producirlo. En este caso, el zinc para láminas de acero es electrodepositado mediante un proceso continuo e inverso en principio al de la corrosión

galvánica, lo que hace que la protección galvánica del *cut edge*, según el principio que se ha mencionado más arriba, se vea comprometida debido a la desfavorable relación entre las áreas superficiales de zinc y acero, la que puede llegar a ser tanto como $\sim 1:100$. Sin embargo, se ha encontrado que la tasa de corrosión se mitiga mediante un mecanismo secundario de protección que involucra la formación de una película protectora de productos de corrosión de óxidos de zinc, formados posiblemente mediante precipitación, como se ha mostrado en modelaciones de electrodos (Ogle, K. *et al.*, 2000) y en acero comercial galvanizado en caliente (Ogle, K. *et al.*, 2006). Este fenómeno es el que hace que el problema de la corrosión galvánica en el *cut edge* sea más complejo aún, pues implica la presencia e indudable importancia de reacciones homogéneas. El efecto anterior recibe un nombre especial, denominándosele como *self-healing* del *cut edge* (Ogle, K. & Morel, S., 2004), y es la base para introducir mejoras tecnológicas al recubrimiento de zinc, dado que siempre hay nuevos desafíos en la producción del acero laminado, ya sea al momento de buscar saltar pasos del proceso que existe desde el corte de la lámina de acero hasta su posterior soldado, el que se puede realizar haciendo uso de métodos de soldadura automatizados. Por esto, el *self healing* ha sido utilizado como una estrategia para incrementar la resistencia a la corrosión del borde cortado usando recubrimientos hechos de aleaciones de zinc con magnesio (Morishita, M., *et al*, 1997) o aluminio (Worsley, D. A., *et al.*, 1997).

En el caso de las aleaciones de Zn-Mg, recubrimiento investigado principalmente en la industria automotriz y que serviría para mantener el espesor del recubrimiento, pero mejorando la resistencia a la corrosión, se encontró que, frente a esta última propiedad, existían mejoras que iban desde 3 hasta 24 veces respecto del zinc puro, dependiendo del método de testeo (Hosking, N.C. *et al.*, 2007). Recientemente, se ha mostrado que los mecanismos de protección involucrados incluyen la modificación de los óxidos de hierro protectores en la superficie del acero, formados en respuesta al incremento de pH, lo que resulta en una inhibición de la reducción catódica de oxígeno, y que dicha modificación depende de la cercanía al defecto, entendiéndose por defecto, por ejemplo, el *cut edge* (reacción n° 2). (Krieg, R. *et al.*, J., 2012).

Además de las aleaciones, se han propuesto otras estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión del *cut edge* y otros defectos grandes.

La propuesta general de esta investigación es una línea de solución al problema de corrosión galvánica que tiene que ver con incluir un determinado inhibidor de corrosión dentro de un recubrimiento orgánico o metálico, lo que en ambos casos se logra introduciendo el inhibidor al interior pequeños contenedores o partículas, algo que no debería comprometer las propiedades tecnológicas del recubrimiento, y liberar el inhibidor sólo cuando la corrosión está realmente ocurriendo. Esta alternativa supera los problemas asociados a la inclusión directa del inhibidor de corrosión en la matriz, que tienen que ver sobre todo con interacciones indeseadas entre matriz e inhibidor, evitando así la pérdida continua del inhibidor en solución, fenómeno más conocido como *leaching* (Williams, G., *et al.*, 2012; Shchukin, D. G. & Möhwald, H. 2007). Por ende, esta línea de investigación en recubrimientos recibe también el nombre de protección “inteligente” contra la corrosión. Para lograr esto último, se ha encontrado que el recubrimiento debería poseer nanocontenedores para evitar formación de microagujeros, por ejemplo, los que afectarían negativamente las propiedades mecánicas del mismo (Shchukin, D. G. *et al.*, 2006).

Ejemplos de tales recubrimientos dispersos incluyen recubrimientos híbridos que mezclan íntimamente tanto materiales orgánicos como inorgánicos, como los de fase sol gel dopados con nanocontenedores de sílice mesoporosa (Zheludkevich, M.L. *et al.*, 2007), nanocontenedores autoensamblados en un recubrimiento sol gel (Shchukin, D. G. *et al.* 2006) para protección de aleaciones de aluminio AA2024, nanocontenedores de molibdato de cerio en recubrimiento de resina epóxica (Kartsonakis, I. A. *et al.*, 2012) para protección de acero galvanizado en caliente, nanocontenedores de TiO_2 en recubrimiento epóxico para protección de aleación de aluminio AA2024-T3, usada en aplicaciones de alta tecnología pero susceptible de corrosión debido a su alto contenido de Cu (Mekeridis, E.D. *et al.*, 2012); nanocontenedores basados en ZnO en resina alquídica (Sonawane, S.H. *et al.*, 2012), que han sido modelados para su comportamiento ante la corrosión en general, sin una aleación en especial; nanocápsulas poliméricas en una resina de poliuterano (Cho, H. *et al.*, 2012).

Otros métodos tienen que ver con la tecnología asociada a intercambiadores de cationes, como en el caso de una dispersión de poliestireno sulfonado modificado con entrecruzamientos en recubrimiento de butiral polivinilo (Williams, G. *et al.*, 2012).

La efectividad de estos recubrimientos modificados depende del mecanismo que gatilla la liberación del inhibidor: variación de pH, fuerza iónica, temperatura, tratamiento ultrasónico, campo magnético alternante, radiación electromagnética, lo que tiene que ir precedido de la liberación de las nanopartículas (Shchukin, D. G. & Möhwald, H., 2007). En el caso de los recubrimientos orgánicos, esta liberación ocurre principalmente debido a daño mecánico del recubrimiento, o mediante filtrado estacionario, limitando la cantidad de inhibidor entregable conduciendo a una pérdida no querida del recubrimiento y a una contaminación no deseada del medioambiente. Si se quiere superar esta dificultad, se tiene que la anterior limitación podría ser superada mediante recubrimientos metálicos de sacrificio, con cápsulas inorgánicas dispersas que en su interior contienen inhibidor. Sin embargo, hasta hace poco, tales recubrimientos continuaban siendo una idea debido a dificultades en la codeposición de partículas inorgánicas, como las de SiO_2 , dentro de una matriz metálica, dificultad que ha sido superada sólo recientemente (Rahman Khan, T. *et al.*, 2011). Una de tales dificultades es que, por lo general, las partículas inorgánicas tienden a ser altamente solubles en agua, lo que, sin embargo, no asegura que tengan el mismo grado de solubilidad con la matriz metálica. Ciertos factores que explican esta diferencia de comportamiento apuntan a una discusión respecto de si es más importante el factor electrostático que, por ejemplo, el potencial zeta de las partículas. Sin absoluta claridad del factor teórico que prepondera, se ha llegado a la propuesta de una modificación superficial de las partículas con grupos químicos tioles y derivados, u otros oxocompuestos, lo que ha funcionado en las condiciones de producción de láminas de acero galvanizado mediante el método de electrogalvanización, la que se realiza a $\text{pH} = 2$. La pregunta a ser respondida en esta investigación es cuán efectivo puede ser un recubrimiento metálico de zinc que libera partículas de inhibidor o, en otras palabras, cuál debería ser la cantidad necesaria de inhibidor, es decir, número (y tamaño) de las cápsulas que efectivamente mejoran la resistencia a la corrosión en el borde cortado. Esta pregunta tiene su motivación en el hecho de que cada inhibidor requiere una mínima concentración para cumplir su función (Bard, A.J. *et al.*, 2003), y en el caso de algunos inhibidores, una

concentración muy baja puede acelerar el proceso de corrosión (Allam, N.K. & Ashour, E.A., 2008). Obviamente, esta concentración depende del medio utilizado y, en el caso mencionado, se tiene que se postula una competencia entre especies, la que impide que el inhibidor se adsorba “correctamente” en la superficie del metal a proteger, cosa que no ocurre cuando el inhibidor está suficientemente concentrado en el medio. Por supuesto, por lo mencionado previamente respecto de las propiedades del recubrimiento en función de la presencia de las nanopartículas, se ha estudiado por Borisova, D. *et al.*, 2012. La importancia de la cantidad de inhibidor de corrosión entregado en función del número de nanocontenedores en recubrimientos sol-gel en aleación de aluminio, llegando a la conclusión nuevamente que cierta cantidad mínima de partículas no disminuye la capacidad protectora del recubrimiento, pero sí su capacidad anticorrosiva.

1.6 Metodología

Tanto la falta de información experimental disponible respecto del fenómeno de corrosión galvánica como la complejidad de los procesos involucrados, es decir, la mutua interdependencia de los mismos, hacen necesario el uso de una aproximación numérica para estudiar la eficiencia de un recubrimiento metálico disperso. Aunque se puede intentar una solución analítica para el problema de corrosión aquí planteado, para encontrar tal solución las condiciones de borde implementadas deben ser lineales, aproximación que no es válida en la mayor parte de los casos. Además, la función de potencial que se obtiene entrega resultados alejados de los que experimentalmente se ha encontrado (Zamani, N. G., 2009).

Los intentos de una modelación mecánica de la corrosión en general aparecieron tan pronto como los métodos numéricos se volvieron prácticos de usar y los primeros modelos de corrosión crevice datan de los años 80's (Chao, C. Y. *et al.*, 1981a, 1981b; Hebert, K. & Alkire, R., 1983). Estos primeros modelos consistieron en resolver una matriz de ecuaciones diferenciales parciales, o EDP's, estacionaria y con geometría fija; se incluyeron además reacciones en medio solución en el equilibrio (Sharland, S.M., 1987) el que fue posteriormente perfeccionado permitiendo la evolución transiente de las especies (Taxén, C. & Persson, D., 2008). El método utilizado para resolver fue el de Elementos Finitos. Sin embargo, en esta tesis el tema de su desarrollo corresponde a la corrosión

galvánica, modelación que ha sido llevada a cabo usando varios métodos numéricos: elementos de contorno, diferencias finitas y elementos finitos. Además, como ya se ha visto antes, consta de la complejidad de tener dos bordes inmersos en un electrólito, uno más protegido que el otro.

Otro método, el método de elementos de contorno, consiste en resolver la ecuación de Laplace en el dominio, en función de las condiciones de borde determinadas por las reacciones electroquímicas. Aunque el método ha probado ser útil en la modelación de la protección catódica en algunas aplicaciones prácticas su principal limitación es la incapacidad de incluir reacciones homogéneas en el electrólito, lo que impide modelar la evolución del pH debido a la hidrólisis del agua y las reacciones de hidrólisis del zinc. Por otro lado, se sabe que el método de elementos de contorno tiende a aumentar los tiempos de solución a medida que la complejidad del modelo aumenta, debido a la formulación de su matriz (Amaya, K. & Aoki, S. 2003; Martinez, S., 2009; DeGiorgi, V.G. & Wimmer, S.A., 2005; Lee, J-M, 2006; Tang, X. *et al.*, 2009; Lan, Z. *et al.*, 2012).

El método de diferencias finitas supera al método de elementos de contorno resolviendo las ecuaciones del problema en todo el dominio del electrólito y ha sido estudiada su utilidad en la modelación de corrosión del borde en recubrimientos de aleaciones de Zn-Al (Brown, S.G.R. & Barnard, N.C., 2006; Brown, S.G.R. & Barnard, N.C., 2008). Sin embargo, el método de diferencias finitas no se adapta bien a geometrías cambiantes en respuesta al proceso de corrosión, que es lo que se espera en la mayor parte de los problemas de corrosión galvánica. Por esto, el método elegido para trabajar en esta tesis es el método de elementos finitos.

Este enfoque es el más versátil; permite acoplar ecuaciones diferenciales parciales describiendo difusión, convección, electromigración y reacciones homogéneas con condiciones de borde dadas por las reacciones heterogéneas. La mayoría de los modelos descritos hasta ahora asumen conductividad eléctrica uniforme del medio, lo que implica que los gradientes electroquímicos no pueden existir debido al transporte y la reacción de especies químicas en el electrolito. Aunque algunos modelos han sido validados contra información experimental (Deshpande, K.B., 2011) la incorporación de reacciones homogéneas en modo transiente pareciera ser necesaria debido a que la cinética de la corrosión del borde se basa en la precipitación de productos de corrosión (Thébault, F. *et*

al., 2011), los que son necesarios para modelar el efecto de self-healing ya mencionado antes, la que a su vez se ve afectada por la acción tamponante del agua (Alodan, M.A., 2002). Se debe diferenciar el proceso de precipitación como un proceso homogéneo, respecto de aquellos procesos en que existe un crecimiento cristalino en el borde reactivo, dado por las condiciones electroquímicas del problema, los que son de tipo heterogéneo (Cheng, Ch. & Ngan, A.H.W., 2011).

Otro tema importante al momento de modelar este fenómeno de corrosión galvánica es el de considerar el efecto del cambio en la conductividad del medio. Este cambio se puede deber al incremento y decremento de ciertos iones a medida que el sistema a modelar evoluciona en el tiempo. Este efecto ha sido implementado en el modelo de Poisson de difusión acoplado introducido por Bataillon *et al.* (2008, 2010). Sin embargo, este modelo no considera los efectos geométricos de las reacciones homogéneas directamente, y así queda descartado para la implementación del *self-healing*, el que tiene lugar en presencia de reacciones de precipitación.

Una formulación más compleja, el modelo multi-transporte de iones y reacciones (MITReM) fue empleado por Topa *et al.* (2012) para simular corrosión de una cupla galvánica de Fe-Zn. Aunque su modelo es transiente e incluye la formación de precipitados de Zn, el efecto de los precipitados en las tasas de reacción no se considera, dejando para un eventual post proceso del modelo el efecto de estos; además, no considera la presencia de una corriente asociada al flujo de iones de hierro en el borde de acero. Un enfoque muy similar ocupado por Thébault, F. *et al.* (2008, 2011a, 2011b), denominado modelo acoplado de transporte y reacción electroquímicos (CETR), entrega información completa de la formulación de la corrosión del borde para una lámina de acero galvanizado. En una publicación reciente (Thébault, F. *et al.* 2012), se concluyó que el modelo CETR es adecuado para determinar la distribución total de corriente y de gradiente de pH en condiciones estacionarias y en ausencia de la convección inducida por las vibraciones de microelectrodos.

Ninguno de los modelos mencionados previamente permite resolver la precipitación de productos de corrosión de zinc junto con las reacciones electroquímicas del fenómeno de corrosión galvánica. En la aproximación más exacta, las especies de zinc se añaden sólo en el análisis posterior de los resultados, o post proceso (Thébault, F. *et al.* 2011).

En esta tesis, se resuelve un modelo CETR transiente de una corrosión de borde cortado incluyendo la precipitación de especies de Zn y sus efectos sobre las Corrientes anódicas. Además, la tasa de disolución de Zn se acopla con un flujo de entrada a la solución de un inhibidor de corrosión que posteriormente modifica las reacciones electroquímicas en el borde de acero. El uso de una técnica de *moving mesh* permite incluir el efecto de cambio de geometría a medida que la corrosión de la capa de Zn toma lugar.

Con este fin, se ha implementado en etapas sucesivas un modelo de elementos finitos 2-D, utilizando para ello el software COMSOL 4.2^a, en modo “*Chemical Engineering*”, *Nernst-Planck*, dado que las ecuaciones de transporte a resolver en el dominio corresponden al fenómeno de difusión y de electromigración. La geometría del dominio es una capa delgada de electrólito, con condiciones de borde asociadas a las reacciones electroquímicas de disolución de Fe y Zn, más reducción de oxígeno en borde de Fe, flujo de oxígeno en borde expuesto a la atmósfera (Thébault, F. *et al*, 2011a, 2011b) y flujo de inhibidor en borde de zinc, y presencia en seno solución de especies no reactivas. Se ha acoplado esto a un modo PDE con malla adaptable (*moving mesh*), para dar cuenta de los cambios que experimentan los bordes reactivos. Se considera que la geometría del problema debe poseer un mallado con suficiente resolución en los bordes reactivos para mejorar la calidad de los resultados. Además, un tiempo total de 200 segundos, con un paso de cada 1 segundo, permite un buen seguimiento de la evolución del sistema, dado que se puede estimar el tiempo de precipitación de especies de zinc como mayor al que tendría una hipotética acción del inhibidor. Para variar la cantidad de partículas, se pretende recurrir a una variación paramétrica, método implementado en COMSOL conocido como barrido de parámetros (*parametric sweep*).

La elección de este módulo del *software* no es trivial, pues implica resolver este problema de corrosión galvánica haciendo uso de la condición de electroneutralidad:

$$\sum_n z_n c_n = 0 \quad (13)$$

Donde el índice sumatorio se refiere a las especies en solución que presentan carga eléctrica. Esta ecuación es implementada directamente en COMSOL 4.2^a, y sirve para despejar la concentración de los iones que no participan en reacciones heterogéneas u homogéneas. Estos iones son los de cloruro y de sodio, Cl^- y Na^+ , aunque en el caso del

cloruro esto último puede no darse, debido a la formación de especies de zinc que lo contengan en su estructura. En esta tesis, se ha escogido el ión de Na^+ como ión cuya concentración se puede obtener a partir de la electroneutralidad; se hizo así, como medida de que el programa estuviera realizando cálculos apropiados, pues se esperaba que esta concentración se mantuviera lo más constante posible. En cuanto a su validez, esta ha sido comentada en Newman, J. & Thomas-Alyea, K. E. (2004), dado que haciendo uso de la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico, no sería necesario implementarla, lo que obliga a hacer uso de un sistema de EDP's. Sin embargo, se hace mención también que la condición de electroneutralidad se puede deducir si se considera que la ecuación de Poisson implica que la presencia de gradientes de cargas son rápidamente anulados en un sistema electroquímico.

1.7 Resultados de la modelación

1.7.1 Distribución espacial del pH en el dominio

La distribución calculada del pH en el dominio para un tiempo de 200 s (máximo tiempo en que se corrió esta modelación) se muestra en la Fig. 1. Si no se considera la hidrólisis de zinc, el pH resultante es cerca de 11,4, con una distribución espacial homogénea (Fig. 1a). La inclusión de la hidrólisis de zinc disminuye el pH a valores ácidos cercanos a la neutralidad en lugares donde los productos de corrosión de zinc se han formado (Fig. 1b). Debido a que la posterior distribución del pH es semejante a la reportada en la literatura (Tada, E. *et al.*, 2004a) en lo que sigue, sólo el modelo con productos de corrosión de zinc será considerado.

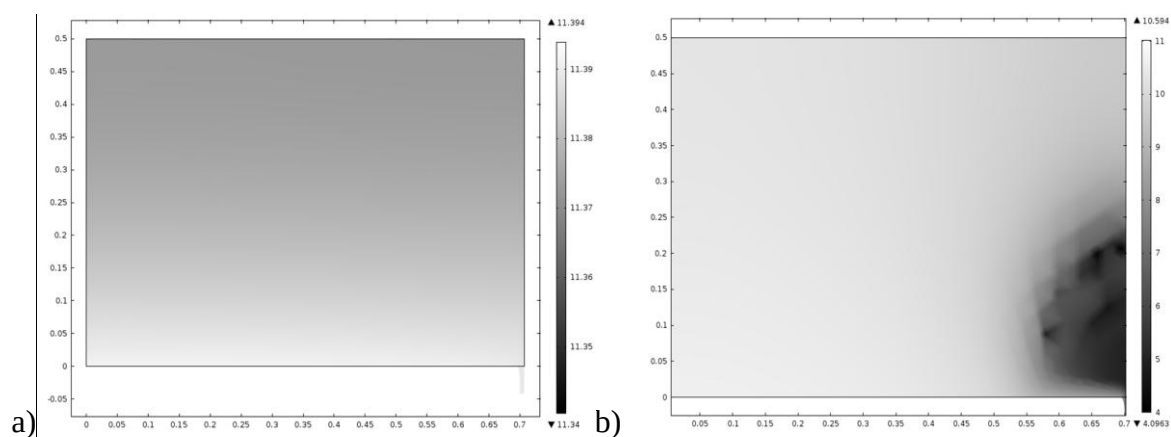


Fig. 1. Distribución espacial de pH a los $t = 200$ s calculada a) despreciando y b) tomando en cuenta la hidrólisis de zinc. En el primer caso, el pH es cercano a 11,4 en todo el dominio. b), se tiene que la zona más oscura representa pH moderadamente ácido, cercano a 4,1; mientras que la zona más clara posee un valor de pH cercano a 10,6.

1.7.2 Desplazamiento de bordes metálicos

El límite inferior del dominio en la Fig. 2 se deforma debido a la disolución de ambos metales (desplazamiento de los bordes), con el borde de zinc avanzando más rápido que el borde de hierro. La evolución temporal de la posición media del borde de zinc correspondiente a la coordenada $x = 0,704$ mm se muestra en la Fig. 3a y la posición del borde de zinc en la coordenada $x = 0,65$ mm, es decir, cercano la interfaz acero/zinc en la Fig. 3b. El borde de Zinc avanza cerca de 100 veces más rápido que el borde de acero.

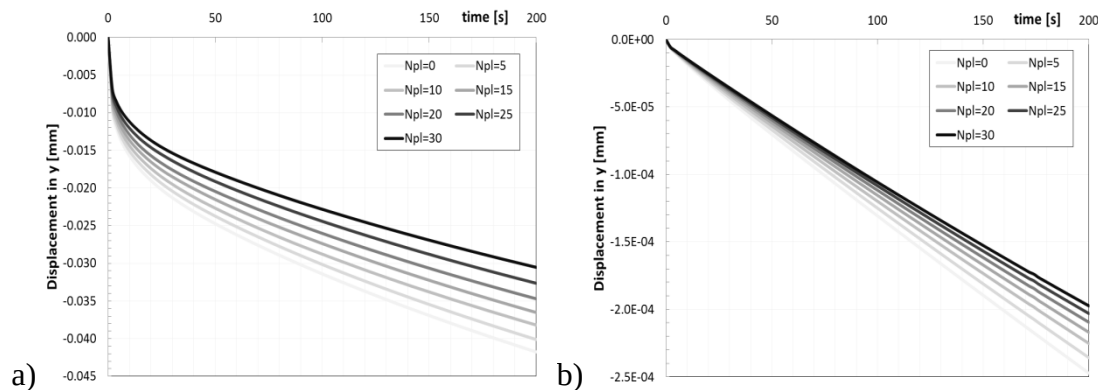


Fig. 2. Desplazamiento de los bordes metálicos en la dirección y a) para el zinc en $x=0,704$, b) para el acero en $x = 0,650$.

1.7.3 Evolución temporal de las especies, Potencial calculado y efecto del Inhibidor

La concentración de zinc sobre la superficie de zinc y acero (puntos de prueba 1 y 2 en las Figs. 1b y 1c de la publicación, Anexo B de esta tesis) se muestra en la Fig. 3. Sobre la superficie de zinc, la concentración de este metal se incrementa inicialmente, alcanza un cierto valor máximo y luego disminuye hasta un valor de equilibrio; mientras que sólo se observa un incremento de la misma cerca de la superficie del acero. Cuando la disolución de zinc se acopla a la liberación del inhibidor de corrosión, la concentración de zinc disminuye mientras que las curvas asociadas a la concentración del zinc disuelto mantienen el mismo perfil de evolución en el tiempo. La cantidad de hierro desde el borde de acero liberado al electrolito es más baja que la del zinc. Este efecto se ve también reflejado en la posición de los bordes de zinc y acero en la Fig. 2.

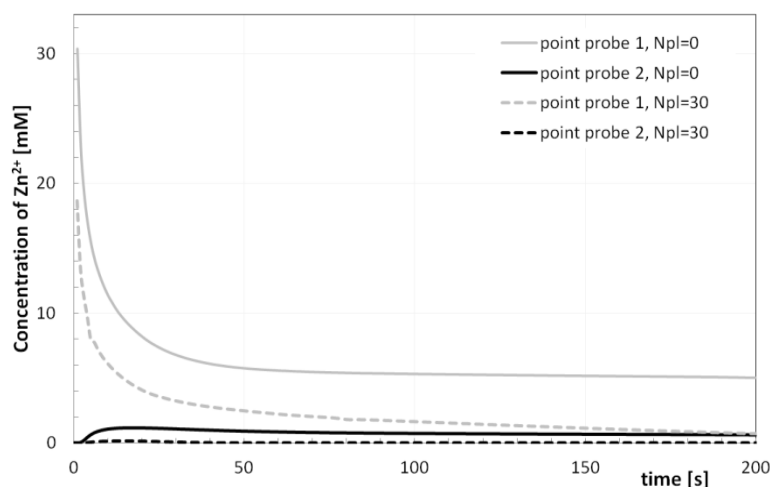


Fig. 3. Concentración de Zn^{2+} en los puntos de prueba 1 y 2 tanto sin partículas ($N_{pl} = 0$) como con la máxima cantidad de inhibidor liberado ($N_{pl} = 30$) desde el recubrimiento metálico.

Explicar el comportamiento del sistema en los primeros segundos de la simulación (por ejemplo, la fuerte disolución inicial de zinc), requiere que se grafique la diferencia de potencial entre la solución y la superficie metálica a la distancia de $50\ \mu\text{m}$ medidos desde la superficie del metal (Fig. 4). En el comienzo, para $t = 1\ \text{s}$, el potencial es menos negativo (es decir, más anódico) y tan pronto como las reacciones electroquímicas toman lugar, estos valores disminuyen con un potencial más negativo observado en el extremo final del zinc. Después de cerca de $50\ \text{s}$ la diferencia de potencial entre los bordes de acero y zinc se estabiliza con una leve tendencia a valores más negativos de potencial. Este ajuste inicial del potencial no pudo ser evitado haciendo que la solución a los $200\ \text{s}$ fuera la condición inicial. En este caso, sin inhibidor de corrosión presente, el mismo comportamiento inicial con los mismos valores de potencial fue observado. Esta misma estrategia de solución se ocupó cuando se incluyó el inhibidor de corrosión; en este caso, la simulación no pudo partir debido a la incapacidad del programa para establecer la matriz inicial del problema. No está determinada una causa clara para este comportamiento del programa.

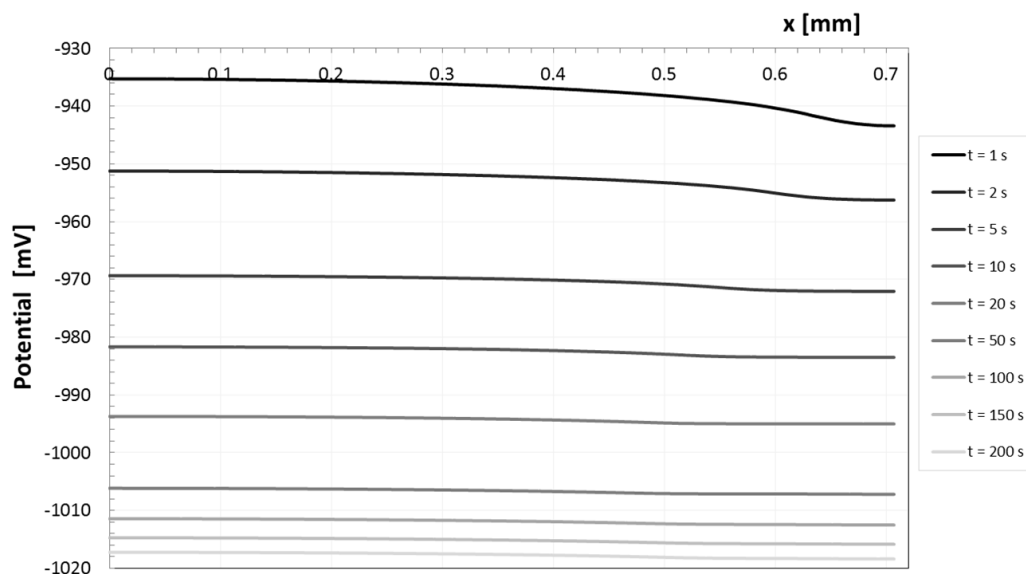


Fig. 4. Distribución de la diferencia de potencial entre la solución y la superficie metálica 50 μm sobre la superficie que corroe, sin que se libere inhibidor.

La Fig. 5 muestra la distribución de hierro, todas las especies de zinc y OH^- 50 μm sobre la superficie que corroe para tanto el tiempo inicial como el final de la simulación. En el comienzo, es decir, para $t = 1$ s, la reducción de oxígeno y la oxidación del zinc resultan en un incremento en la concentración de OH^- sobre la superficie de hierro y un aumento en la concentración de Zn^{2+} sobre la superficie de zinc. En los lugares del dominio en que tanto las condiciones de pH como a presencia de sustratos son favorables, los productos de corrosión de zinc comienzan a formarse. Después de 200 s, la concentración de los productos de corrosión de zinc aumenta y tanto la concentración de zinc como la concentración de OH^- disminuyen.

La distribución del oxígeno en la dirección perpendicular a la superficie que corroe, es decir, a través del film de electrólito, se vuelve lineal después de aproximadamente 50 s. Para este momento, la disponibilidad de oxígeno queda determinada por la tasa de gas oxígeno disuelto en la interfaz líquido/gas más que en la difusión al interior del electrólito (régimen de film delgado). Este resultado es interesante, pues hace pensar que futuras correcciones en las condiciones de borde electroquímicas asociadas al oxígeno, es decir,

expresión de Butler-Volmer, seguirán estando ligadas directamente a implementaciones que puedan depender del pH, más que en correcciones ligadas a la difusión. Esto, por supuesto, puede cambiar ante eventuales cambios en la geometría del dominio, como por ejemplo, altura de la gota de agua, tema que no fue investigado.

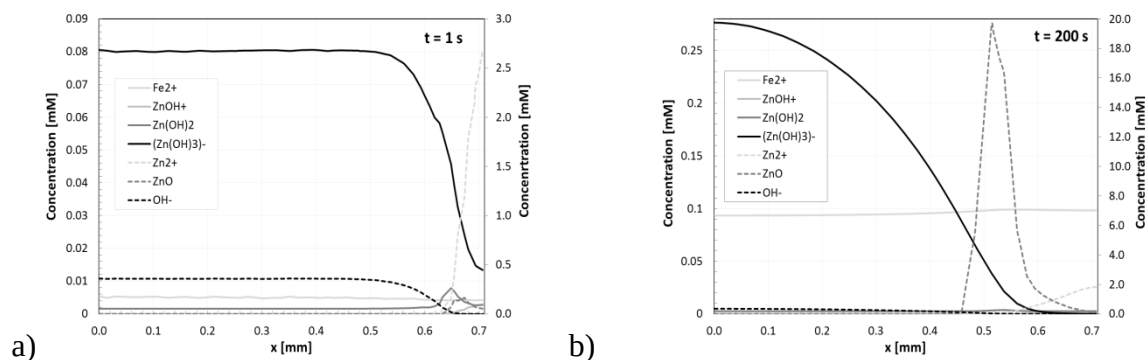


Fig. 5. Distribución del hierro, especies de zinc y iones de OH^- a lo largo del borde cortado, 50 μm sobre la superficie a) después de 1 s y b) después de 200 s. Las líneas sólidas se corresponden con el eje a mano izquierda (bajos valores de concentración), las líneas punteadas corresponden al eje a mano derecha (altos valores de concentración).

El incremento en la cantidad total de inhibidor presente en el electrolito se muestra en Fig. 6a. Para una cantidad alta inicial de carga del inhibidor (N_{pl} más grandes) el incremento es más rápido. A mayor cantidad de inhibidor presente en el electrolito, más baja la corriente de corrosión; sin embargo, un incremento estacionario de la eficiencia del inhibidor se observa sólo después de alrededor de 50 s como se muestra en la Fig. 6b. Para tiempos iniciales la eficiencia primero se incrementa, para luego disminuir y posteriormente seguir sólo incrementándose. En el caso más favorable ($N_{\text{pl}} = 30$, mayor cantidad de inhibidor liberado) la corriente de corrosión disminuye un 20% después de 200 s.

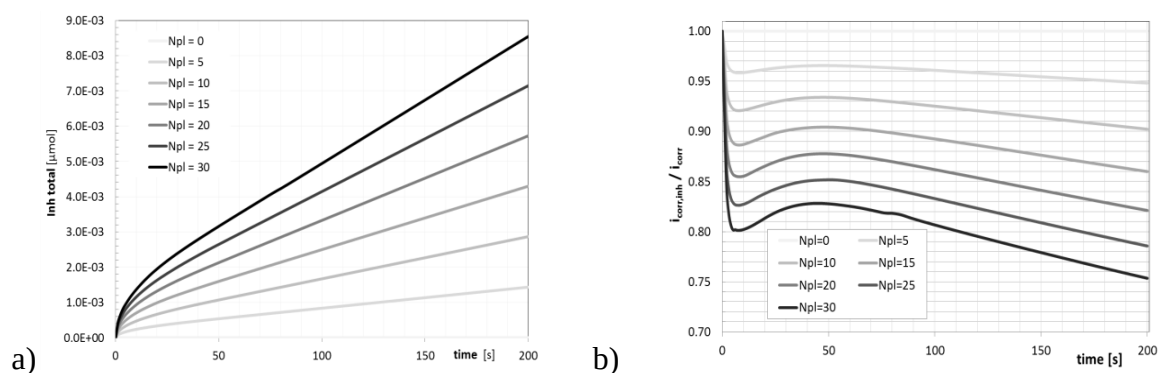


Fig. 6. a) La cantidad total de inhibidor de corrosión liberado desde el recubrimiento de zinc para diferentes cantidades de inhibidor inicial cargado por unidad de volumen de zinc; b) evolución de la eficiencia del inhibidor para diferentes cantidades iniciales de inhibidor cargado.

1.8 Parte experimental

El trabajo experimental de esta tesis se limita a determinar algunos de los coeficientes necesarios para el modelo numérico. Evaluación experimental de los resultados asociados al método numérico no es posible porque requiere mediciones que, por su sofisticación no se encuentran en nuestro país, como por ejemplo *scanning vibrating reference electrode technique* (SVET). Además, para poder validar el modelo completo sería necesario contar con el montaje del sistema físico completo, eso es protección galvánica más inhibidor de corrosión en nanocápsulas de sílice, lo que en este momento no es posible.

Según se menciona en la Tabla 1 de esta tesis, presentada en sección 2, los perfiles de las curvas de Butler-Volmer propuestos por Thébault, F. *et al.* (2008), tanto para el zinc como para el hierro, se compararon con los resultados obtenidos a partir de curvas experimentales, o lo que se denomina ensayo potenciodinámico, pues se lleva a cabo mediante un barrido de potencial para obtener la densidad de corriente asociada a los respectivos metales inmersos en solución. Interesaría sobre todo medir dos parámetros: el valor del potencial de corrosión E_{corr} , y la corriente j_0 , o densidad de corriente de intercambio, que es cuando no hay intercambio neto de corriente asociado a la reacción electroquímica que se mide. La densidad de corriente de intercambio entrega una idea de si

el sistema en estudio entrega valores de corrientes (y por ende, potenciales), ya que se puede comparar directamente con el valor del término pre-exponencial en la expresión de Butler-Volmer correspondiente.

Se diseñó un balón de medición electroquímico de acuerdo con la norma ASTM G-95, estandarizando las medidas, lo que permitió su posterior comparación en la forma de la curva con los resultados obtenidos en otros trabajos (Thébault, F. *et al.*, 2008, 2011a, 2011b, 2012).

Sin embargo, se debe tener cuidado de profundizar en la comparación de estos resultados con los de la modelación realizada en esta tesis pues, en esta última, la concentración de los iones no participantes, cloruros y sodio, es más baja: 0,03 M en NaCl, igual a la propuesta por Thébault, F. *et al.* (2008, 2011a, 2011b, 2012), lo que hace que las condiciones iniciales sean todavía imposibles de replicar en un balón electroquímico, debido a que estas bajas concentraciones no permiten que se alcance el equilibrio electroquímico en un tiempo razonable. En el caso de estas mediciones, se intentó hacer la comparación lo más cercana posible al valor citado: 0,3 M en NaCl. Se intentó obtener la curva de polarización para concentraciones algo menores, pero en todos los casos no hubo buenos resultados. Ante esto, se ahondó finalmente en el perfil de las respectivas curvas potenciodinámicas, ya que los parámetros antes mencionados no se pueden calcular para compararlos con los entregados en la literatura.

Además, se intentó comprender el efecto del pH sobre las mediciones realizadas para el zinc y el acero, usando dos pH fijos de buffers de carbonato-bicarbonato de sodio, pH = 10 y de fosfato di-ácido/mono-ácido de sodio, pH = 7. La importancia de esta comparación estriba en la posibilidad de que las curvas de Butler-Volmer utilizadas como condiciones de borde en esta modelación, presenten cierta dependencia espacial del pH, lo que es un resultado de la modelación. Para esto, se han replicado las condiciones antes descritas tanto para una lámina de zinc como una de acero, todas en medio salino 0,3 M en NaCl.

Tanto los métodos experimentales, así como el cálculo de las soluciones utilizadas en esta parte experimental, son presentados en el anexo A de esta tesis.

1.8.1 Resultados Experimentales

Las Figs. 7, 8 y 9 señalan los resultados experimentales asociados a la obtención de curvas potenciodinámicas en los siguientes medios: Fig. 7 a), hierro en medio salino NaCl 0,3 M; Fig. 7 b), zinc en medio salino NaCl 0,3 M; Fig. 8 a), hierro, pH = 7 en medio salino NaCl 0,3 M; Fig. 8 b), hierro en pH = 10 en medio salino NaCl 0,3 M; Fig. 9 a), zinc, pH=7 en medio salino NaCl 0,3 M y Fig. 9 b), zinc, pH=10 en medio salino NaCl 0,3 M.

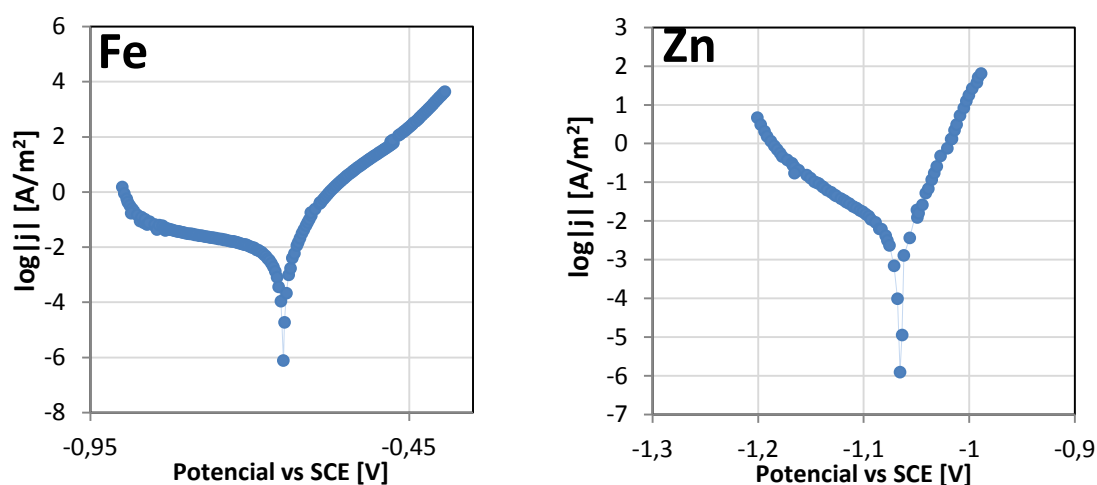


Fig. 7 a). Curva potenciodinámica de acero A36 en medio cloruro 0,3 M; b) curva potenciodinámica de zinc en medio cloruro 0,3 M.

De acuerdo con la Fig. 7 a), el valor del potencial de corrosión es cercano al potencial estándar descrito en la literatura. El perfil de la curva es semejante al descrito en la literatura, aunque presenta un leve desplazamiento hacia valores más negativos de potencial que los descritos por Thébault, F. *et al.* (2008, 2011a, 2011b, 2012), lo que puede ser un efecto de la concentración de iones de cloruro. Las densidades de corriente obtenidas son bastante bajas, lo que puede estar indicando algún problema en la implementación experimental. Lo mismo se puede decir de la Fig. 7 b), que muestra la curva de polarización para el zinc.

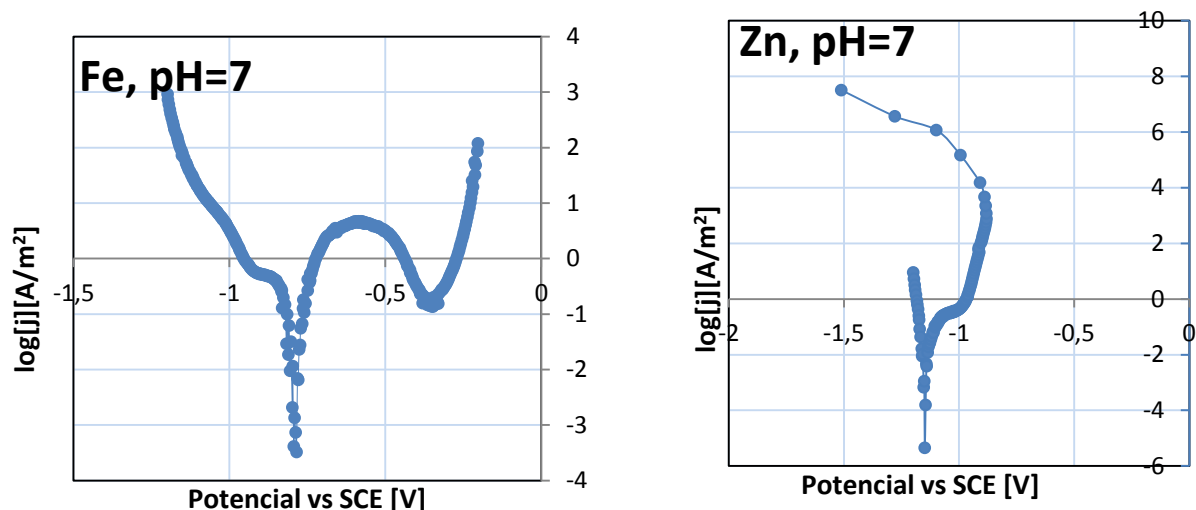


Fig. 8 a). Curva potenciodinámica de acero A36 en medio cloruro 0,3 M y buffer pH = 7; b) curva potenciodinámica de zinc en medio cloruro 0,3 M y pH = 7.

De acuerdo con la Fig. 8 a), el valor del potencial de corrosión está más desplazado catódicamente respecto del potencial estándar descrito en la literatura. Este perfil de la curva no está descrito en la literatura, y se consideró importante para tener una idea de la evolución de la cinética de disolución de hierro en el borde cercano al zinc, que es la zona donde el modelo presenta pH neutro. Se observa posible reacción posterior que implicaría disminución de la densidad de corriente, es decir, protección del metal; sin embargo, la curva no presenta la forma clásica asociada a una pasivación. Pasado cierto potencial, el metal vuelve a desprotegerse, aumentando su intensidad de corriente.

La Fig. 8 b) muestra que el valor del potencial de corrosión para el zinc en medio neutro, está desplazado catódicamente respecto del potencial estándar descrito en la literatura. Salvo por esto, la curva presenta un perfil bastante semejante al descrito por Thébault, F. et al. (2008, 2011a, 2011b, 2012).

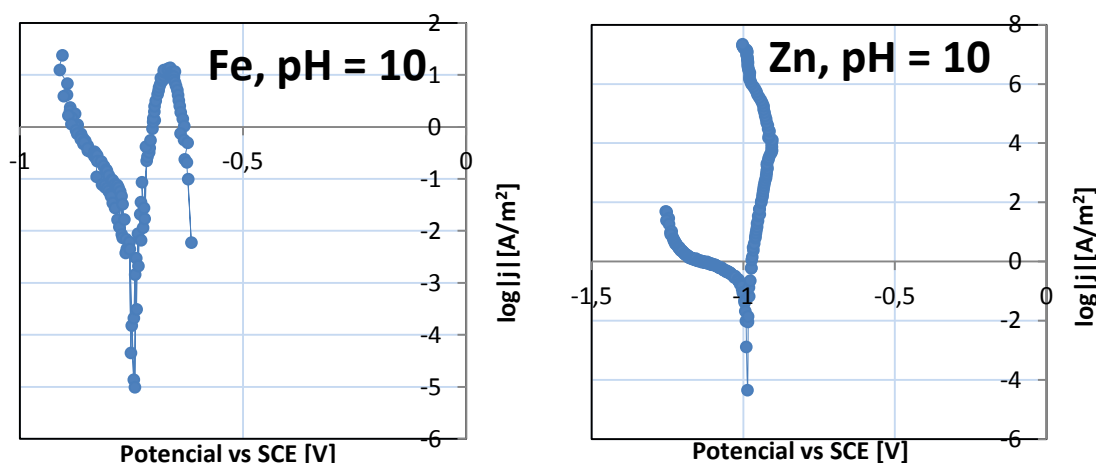


Fig. 9 a). Curva potenciodinámica de acero A36 en medio cloruro 0,3 M y buffer pH = 10; b) curva potenciodinámica de zinc en medio cloruro 0,3 M y pH=10.

De acuerdo con la Fig. 9 a), el valor del potencial de corrosión está más desplazado catódicamente respecto del potencial estándar descrito en la literatura. Este perfil de la curva no está descrito en la literatura, y se consideró importante para tener una idea de la evolución de la cinética de disolución de hierro en el borde cercano de acero, que es la zona donde el modelo presenta pH básico. En este caso, la curva no pudo evolucionar más allá de un determinado valor del barrido de potencial.

Finalmente, de acuerdo con la Fig. 9 b), el valor del potencial de corrosión es cercano al potencial estándar descrito en la literatura. La curva presenta un perfil bastante semejante al descrito por Thébault, F. *et al.* (2008, 2011a, 2011b, 2012).

1.9 Conclusiones y perspectivas futuras de investigación

Un modelo numérico ha sido desarrollado usando COMSOL Multi-Physics® con el método Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) para investigar la eficiencia teórica de un recubrimiento disperso de acero, donde el recubrimiento libera un determinado inhibidor de corrosión desde una capa de zinc que actúa como ánodo, degradándose. El modelo es resuelto en un modo transiente e incorpora el efecto de *self-healing* en el borde cortado debido a la formación de productos de corrosión de zinc.

A medida que se incorpora inicialmente más inhibidor de corrosión a la capa de zinc, más eficiente es la disminución de la corriente de corrosión en el tiempo. Para el mejor de los casos estudiados, con $N_{pl} = 30$ (lo que corresponde a un 4%vol. de cápsulas de 100 nm de diámetro con un 5%vol. de carga de inhibidor disponible) la corriente de corrosión se reduce en cerca de un 25% en 200 s. Este efecto se debe mayormente a la presencia del inhibidor liberado al medio solución, pero también al hecho de que la carga del inhibidor actúa en el balance de carga local, haciendo que esto afecte la hidrólisis de zinc, aumentando la precipitación de óxido de zinc, lo que a su vez se puede esperar mejore el efecto de self-healing.

El modelo puede ser perfeccionado posteriormente mediante determinación experimental de las constantes cinéticas asociadas a las reacciones homogéneas y heterogéneas, y su dependencia del pH, es decir, hacer uso de condiciones de borde que posean en su expresión una dependencia del potencial de equilibrio, en vez del potencial estándar. Otra alternativa es considerar el desarrollo de un modelo de EDP's que contenga la expresión de Poisson para el potencial, evitando el uso de la condición de electroneutralidad.

REFERENCIAS

- Allam, N.K., Ashour, E.A. (2008) Promoting effect of low concentration of benzotriazole on the corrosion of Cu10Ni alloy in sulfide polluted salt water, *Applied Surface Science* 254:5007–5011.
- Alodan, M.A. (2002) Modeling of pH distribution over corrosion sites, *Journal of King Saud University* 15(1):1-12.
- Amaya, K. & Aoki, S. (2003) Effective boundary element methods in corrosion analysis, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 27:507–519.
- Bard, A.J., Stratmann, M. & Frankel, G.S. (Eds), *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 4, Corrosion and Oxide Films*, p. 440, Wiley 2003, ISBN: 978-3-527-30396-0.
- Bataillon, C., Bouchon, F., Chainais-Hillairet, C., Desgranges, C., Hoarau, E., Martin, F., Perrin, S., Tupin, M. & Talandier, J. (2010) Corrosion modelling of iron based alloy in nuclear waste repository, *Electrochimica Acta* 55:4451–4467.
- Borisova, D., Möhwald, H., Shchukin, D.G. (2012) Influence of Embedded Nanocontainers on the Efficiency of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part I: Influence of Nanocontainer Concentration, *ACS Applied Materials and Interfaces* 4:2931–2939.
- Brown, S.G.R. & Barnard, N.C. (2006) 3D computer simulation of the influence of microstructure on the cut edge corrosion behaviour of a zinc aluminium alloy galvanized steel, *Corrosion Science* 48:2291-2303.
- Brown, S.G.R. & Barnard, N.C. (2008) Modelling the relationship between microstructure of Galfan-type coated steel and cut-edge corrosion resistance incorporating diffusion of multiple species, *Corrosion Science* 50:2846–2857.
- Chainais-Hillairet, C. & Bataillon, C. (2008) Mathematical and numerical study of a corrosion model, *Numerische Mathematik* 110(1):1-25.
- Chao, C. Y., Lin, L. F. & D. D. Macdonald (1981) A Point Defect Model for Anodic Passive Films I . Film Growth Kinetics, *Journal of The Electrochemical Society* 128(6):1187-1194.
- Chao, C. Y., Lin, L. F. & D. D. Macdonald (1981) A Point Defect Model for Anodic Passive Films: II . Chemical Breakdown and Pit Initiation, *Journal of The Electrochemical Society* 128(6):1194-1198.

- Cheng, Ch. & Ngan, A.H.W. (2011) Modelling and simulation of self-ordering in anodic porous alumina, *Electrochimica Acta* 56: 9998– 10008.
- Cho, H., Kyun Song, Y., Young Kim, K. & Myung Park, J. (2012) Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets, *Surface & Coatings Technology* 206:2354–2362.
- Copia, G. (2001) Equilibrio Iónico. (Varias ediciones). Capítulo V, Reacciones de óxido-reducción. p:167-209. Ediciones Pontifica Universidad Católica de Chile.
- DeGiorgi, V.G., Wimmer, S.A. (2005) Geometric details and modeling accuracy requirements for shipboard impressed current cathodic protection system modeling, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 29:15–28.
- Dehri, I., Howard, R.L. & Lyon, S.B (1999) Local electrochemical impedance at the cut-edge of coil-coated galvanized steel after corrosion testing, *Corrosion Science* 41, 141-154.
- Deshpande, K.B. (2011) Numerical modeling of micro-galvanic corrosion, *Electrochimica Acta* 56:1737–1745.
- Gilroy, D. & Conway, B.E. (1965) Kinetic Theory of Inhibition and Passivation in Electrochemical Reactions, *Journal of Physical Chemistry* 69(4):1259-1267.
- Guseva, O., Schmutz, P., Suter, T. & von Trzebiatowski, O. (2009) Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride, *Electrochimica Acta* 54:4514–4524.
- Hamann, K.H. (1967) Exchange-Current Densities and Reaction Mechanisms of the Oxygen Electrode, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 71(6):612-619.
- Hausbrand, R., Stratmann, M. & Rohwerder, M. (2008) The Physical Meaning of Electrode Potentials at Metal Surfaces and Polymer/Metal Interfaces: Consequences for Delamination, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(7):C369-C379.
- Hebert, K. & Alkire, R. (1983) Dissolved Metal Species Mechanism for Initiation of Crevice Corrosion of Aluminum II . Mathematical Model, *Journal of The Electrochemical Society* 130(5):1007-1014.
- Hosking, N.C., Ström, M.A., Shipway, P.H. & Rudd, C.D. (2007). Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel, *Corrosion Science* 49:3669–3695.

- Kartsonakis, I.A., Balaskas, A.C., Koumoulos, E.P., Charitidis, C.A. & Korda, G.C. (2012) Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel, *Corrosion Science* 57:30–41.
- Krieg, R., Rohwerder, M., Evers, S., Schuhmacher, B. & Schauer-Pass, J. (2012) Cathodic self-healing at cut-edges: The effect of Zn^{2+} and Mg^{2+} ions, *Corrosion Science* 65:119–127.
- Lan, Z., Wang, X., Hou, B., Wang, Z., Song, J. & Chen, S. (2012) Simulation of sacrificial anode protection for steel platform using boundary element method, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 36:903–906.
- Landolt, D. (2002). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. In Philippe Marcus (Ed.), *Introduction to Surface Reactions: Electrochemical Basis of Corrosion*, pp 1-17. Marcel Dekker Inc.
- Lee, J-M. (2006) Numerical analysis of galvanic corrosion of Zn/Fe interface beneath a thin electrolyte, *Electrochimica Acta* 51(16):3256-3260.
- Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., CRC Press, Boca Raton, 2005.
- Lorenz, W. J. & Heusler K. E. (1987) *Corrosion Mechanisms*. In Florian Mansfeld (Ed.), *Chemical Industries/28. Anodic Dissolution of Iron Group Metals*, pp 1-83. Marcel Dekker, Inc.
- Lu, Kang (2011) *Modelling of Multicomponent Diffusion and Swelling in Protein Gels*. Dissertation, University of Canterbury.
- Martinez, S. (2009) Evaluation of the uniform current density assumption in cathodic protection systems with close anode-to-cathode arrangement, *Materials and Corrosion* 61(4):338-342.
- Mekeridis, E.D., Kartsonakis, I.A. & Kordas, G.C. (2012) Multilayer organic–inorganic coating incorporating TiO_2 nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3, *Progress in Organic Coatings* 73:142– 148.
- Morishita, M., Koyama K. & Mori, Y. (1997) Inhibition of anodic dissolution of zincplated steel by electro-deposition of magnesium from a molten salt, *ISIJ International* 37:55–58.
- Mu, G., Li, X., Qu, Q. & Zhou, J. (2006) Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Corrosion Science* 48:445–459.

- Murer, N., Oltra, R., Vuillemin, B. & Néel, O. (2010) Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: A discussion on the application of local probe techniques, *Corrosion Science* 52:130–139.
- Muster, T.H. & Cole, I. S. (2004) The Protective Nature of Passivation Films on Zinc: Surface Charge, *Corrosion Science* 46:2319–2335.
- Newman, J. & Thomas-Alyea, K. E. (2004) *Electrochemical Systems* (Third Edition). Chapter 11. Infinitely Dilute Solutions. p. 271-295. Electrochemical Society Series.
- Ogle, K., Baudu, V., Garrigues L. & Philippe X.(2000) Localized Electrochemical Methods Applied to Cut Edge Corrosion, *Journal of The Electrochemical Society* 147(10):3654-3660.
- Ogle, K., Morel S. & Jacquet, D. (2006) Observation of Self-Healing Functions on the Cut Edge of Galvanized Steel Using SVET and pH Microscopy, *Journal of The Electrochemical Society* 153(1):B1-B5.
- Ogle, K., Morel, S., Observation of self-healing functions on the cut edge of galvanized steel using SVET and pH microscopy (2004) EUROCORR 2004 - European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion.
- Rahman Khan, T., Erbe, A., Auinger, M., Marlow, F. & Rohwerder, M. (2011) Electrodeposition of zinc–silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix, *Science and Technology of Advanced Materials* 12:055005.
- Rieger, P. H. (1994). *Electrochemistry*. (Third Edition). Chapter 6. Electron-Transfer Kinetics. p. 315-370. Chapman & Hall, Inc.
- Sharland, S.M & Tasker, P.W. (1988) A Mathematical Model of Crevice and Pitting Corrosion--i. The Physical Model, *Corrosion Science* 28:603-620.
- Sharland, S.M. (1987) A review of the Theoretical Modelling of Crevice and Pitting Corrosion, *Corrosion Science* 27(3):289–323.
- Shchukin, D. G. & Möhwald, H. (2007) Self-Repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs, *Small* 3(6):926 – 943.
- Shchukin, D. G., Zheludkevich, M., Yasakau, K., Lamaka, S., Ferreira, M.G.S. & Möhwald, H. (2006) Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection, *Advanced Materials* 18:1672-1678.
- Sonawane, S.H., Bhanvase, B.A., Jamali, A.A., Dubey, S.K., Kale, S.S., Pinjari, D.V., Kulkarni, R.D. , Gogate, P.R. & Pandit, A.B. (2012) Improved active anticorrosion

coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole, *Chemical Engineering Journal* 189–190:464– 472.

- Tada, E., Satoh, S. & Kaneko, H. (2004) The Spatial Sistribution of Zn^{2+} during Galvanic Corrosion of a Zn/Steel Couple, *Electrochimica Acta* 49:2279–2285.
- Tada, E., Sugawara, K. & Kaneko, H. (2004) Distribution of pH during Galvanic Corrosion of a Zn/Steel Couple, *Electrochimica Acta* 49:1019–1026.
- Tang, X., Zhang, Y.Z., Liu, M. & Li, Y. (2009) Boundary Element Method (BEM) Analysis for Galvanic Corrosion of Hot Dip Galvanized Steel Immersed in Seawater, *Journal of Materials Science and Technology* 25(2):194-198.
- Taxén, C. & Persson, D. (2008) Zinc Corrosion in a Crevice. Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference Hannover.
- Thébault, F., Vuillemin, B., Oltra, R., Allely, C. & Ogle, K. (2011a) Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions, *Electrochimica Acta* 56: 8347– 8357.
- Thébault, F., Vuillemin, B., Oltra, R., Allely, C. & Ogle, K. (2008) Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modeling, *Electrochimica Acta* 53:5226–5234.
- Thébault, F., Vuillemin, B., Oltra, R., Allely, C. & Ogle, K. (2011b) Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films, *Corrosion Science* 53: 201–207.
- Thébault, F., Vuillemin, B., Oltra, R., Allely, C. & Ogle, K. (2012) Reliability of numerical models for simulating galvanic corrosion processes, *Electrochimica Acta* 82:349–355.
- Topa, V., Demeter, A.S., Hotoiu, L., Deconinck, D., Deconinck, J (2012) A transient multi-ion transport model for galvanized steel corrosion protection, *Electrochimica Acta* 77:339– 347.
- Wang, X., Conway, W., Burns, R., McCann, N. & Maeder, M. (2010) Comprehensive Study of the Hydration and Dehydration Reactions of Carbon Dioxide in Aqueous Solution, *Journal of Physical Chemistry A* 114:1734–1740.
- Williams, G., Geary, S. & McMurray H.N. (2012) Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins, *Corrosion Science* 57:139–147.
- Worsley, D. A., McMurray H.N. & Belghazi, A. (1997) Determination of localised corrosion mechanisms using a scanning vibrating reference electrode technique, *Chemical Communications* 24:2369-2370.

- Worsley, D. A., Powell, S. M. & McMurray, H. N. (2000) Influence of Remote Cathodes on Corrosion Mechanism at Exposed Cut Edges in Organically Coated Galvanized Steels, *Corrosion* 56(5):492-500.
- Worsley, D. A., Williams, D. & Ling, J. S. G. (2001) Mechanistic Changes in Cut-Edge Corrosion Induced by Variation of Organic Coating Porosity, *Corrosion Science* 43:2335-2348.
- Yoshida, Y., Komatsu, D., Shimokawa, N. & Minoura, H. (2004) Mechanism of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide Thin Films from Aqueous Zinc Nitrate Baths, *Thin Solid Films* 451–452:166–169.
- Zamani, N. G. (2009) Modern Aspects of Electrochemistry 44. In Mordehay Schlesinger (Ed.), *Modelling and Numerical Simulations II. Numerical Modeling of certain electrochemical processes*, pp 1-51. Springer.
- Zheludkevich, M.L., Shchukin, D.G., Yasakau, K.A., Möhwald, H. & Ferreira, M.G.S. (2007) Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor, *Chemistry of Materials* 19:402-411.
- Zin, I.M., Pokhmurskii, V.I., Scantlebury, J.D. & Lyon, S.B. (2001) Model Electrochemical Cell Study of Cut-Edge Corrosion Inhibition on Coil-Coated Steel Sheet by Chromate-, Phosphate-, and Calcium-containing Pigments, *Journal of the Electrochemical Society* 148(8):B293-B298.

ANEXOS

ANEXO A: METODOLOGIA USADA EN LA PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y Métodos

- 1 Balón electroquímico de 5 bocas 1L
- 1 Capilar Luggin
- 1 Porta muestra de Teflón
- 1 electrodo de referencia de calomel, SCE
- 1 Potenciostato marca Gamry modelo Reference600
- Balanza Analítica.
- 1 Envase de Bicarbonato ácido de sodio, NaHCO_3 , calidad p.a., Merck.
- 1 Envase de Fosfato diácido de sodio monohidratado, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, calidad p.a., Merck.
- 1 Envase de Cloruro de Sodio, NaCl , calidad p.a., Merck.
- 1 Envase de Hidróxido de Sodio, NaOH , calidad p.a., Merck.
- Agua destilada
- Placas circulares de zinc, proveniente de acero galvanizado, y
- Placas delgadas de acero a36 de 1 cm de diámetro
- Lijas mallas 600 y 1200

En el programa de manejo del Potenciostato Reference600 se han añadido los siguientes parámetros de uso para el barrido del potencial de la placa de zinc, todos versus electrodo estándar de calomelano (SCE, de su sigla en inglés)

Potencial inicial: -1,2 V v/s SCE

Potencial final: -0,8 V v/s SCE

Velocidad de barrido de potencial: 20 mV/s

Para el caso del acero, se han cambiado los siguientes parámetros:

Potencial inicial: -0,8 V v/s SCE.

Potencial final: -0,5 V v/s SCE.

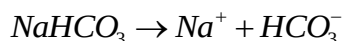
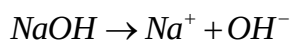
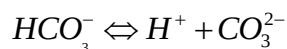
Esto para lograr barrer los potenciales de corrosión del zinc y el hierro, respectivamente.

La preparación de las muestras consistió en un lijado suave de la superficie de las muestras, las que fueron lavadas con agua destilada y acetona, para realizar de manera inmediata la medición potenciodinámica, bajo los parámetros señalados antes, las que se llevaron a cabo en medio de sólo cloruros, o bien, cloruros más los dos buffers ya mencionados.

Todas las relaciones de cálculo para los distintos buffers utilizados se basan en las ecuaciones de balance de masa y de carga en el equilibrio; para el buffer pH = 7, a esta ecuación se le conoce como ecuación de Henderson-Hasselbach.

Cálculos para la preparación de soluciones buffer.

Los cálculos que siguen a continuación tienen su base en el texto de Brown & Saltee, *Quantitative Chemistry*, Prentice Hall, capítulo VII. Se considera una solución amortiguadora constituida por un ácido débil y su base conjugada, inicialmente formada por una sal que se comporta como anfótero, y la que se hará reaccionar con hidróxido de sodio. Se trabajará con las concentraciones analíticas iniciales de las dos especies como incógnitas. El equilibrio de las respectivas reacciones se alcanza rápidamente. La concentración analítica de la forma ácida es C_{NaHCO_3} , y para el hidróxido de sodio es C_{NaOH} ; dado que la reacción de neutralización es entre una base fuerte y un anfótero débil, se tienen las siguientes ecuaciones:



Con lo que las especies presentes en solución son: Na^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ y OH^- ; las demás especies formadas desde otras reacciones ácido-base son despreciables debido al pH en que se trabaja. Por ejemplo, el ácido carbónico, H_2CO_3 , si bien debiera estar presente, al pH = 10 de trabajo se despreciará. El criterio para despreciar es que la concentración en solución sea menor a 1×10^{-6} M, que es el límite de detección de métodos analíticos tradicionales.

Las expresiones del equilibrio para las reacciones anteriores son:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Balance de Masa para el Sodio, Na:

$$[Na^+] = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} + C_{NaHCO_3} \cdot V_{NaHCO_3}}{V_{NaOH} + V_{NaHCO_3}}$$

Balance de Masa para las especies que contienen el anión (el anión más importante en este caso es el HCO_3^- , anión bicarbonato):

$$\frac{C_{NaHCO_3}}{V_{NaOH} + V_{NaHCO_3}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

El balance de carga, expresión usada para la condición de electroneutralidad en la solución, se expresa como:

$$2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+]$$

Si se desea resolver qué cantidad de mL se deben agregar para obtener una solución de pH=10, partiendo de soluciones de $C_{NaHCO_3} = 0,05$ M y de $C_{NaOH} = 0,1$ M, por ejemplo, tomando un volumen inicial de $V_{NaHCO_3} = 100$ mL, se deben combinar los balances de masa y de carga obtenidos en las expresiones anteriores, lo que dará las siguientes expresiones para los iones carbonato y bicarbonato.

$$[CO_3^{2-}] = [H^+] - [OH^-] + \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{NaHCO_3}}$$

$$[HCO_3^-] = [OH^-] - [H^+] + \frac{C_{NaHCO_3} \cdot V_{NaHCO_3} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{NaHCO_3}}$$

La inserción de estas dos expresiones en la ecuación del K_{a2} entregará una ecuación para el volumen de hidróxido de sodio buscado. Una vez resuelta, se tiene que se debieran tomar aproximadamente 17 mL de NaOH 0,1 M; esto, sin considerar efectos de cambio de volumen. Si se sigue lo estipulado en su página web por Delloyd's Lab Tech resources reagents and solutions, se tiene que la cantidad aquí calculada es bastante cercana a la propuesta de 21,4 mL de NaOH 0,1 M. Puede ser que, en este caso, ciertas aproximaciones estén influyendo al momento de obtener un cálculo más exacto. Por otro lado, se debe considerar el hecho de que las soluciones de NaOH tienen un proceso de estandarización

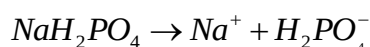
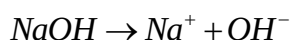
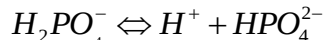
indirecta, dada la capacidad del reactivo para reaccionar con la humedad y dióxido de carbono del aire, por lo que lo aquí calculado sirve como guía para la preparación de la solución, y se hace necesario siempre ocupar un pH-metro, o hacer uso de los métodos de estandarización adecuados.

El procedimiento para producir los 900 mL necesarios para las medidas realizadas en el balón electroquímico, se lleva a cabo escalando los resultados antes obtenidos.

Para el caso de la preparación de la solución buffer de fosfato di-ácido/mono-ácido de Sodio, pH = 7, el procedimiento algebraico es el mismo que el antes descrito, teniendo el cuidado de despreciar aquellas especies que están en rango muy ácido y muy básico.

Se presentan a continuación las ecuaciones propuestas para hacer el buffer fosfato di-mono ácido de sodio.

$C_{NaH_2PO_4}$, C_{NaOH} . Concentraciones analíticas de Fosfato diácido de Sodio, y de Hidróxido de Sodio, respectivamente.



Con lo que las especies presentes en solución son: Na^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , H^+ y OH^- ; las demás especies formadas desde otras reacciones ácido-base son despreciables debido al pH en que se trabaja.

Las expresiones del equilibrio para las reacciones anteriores son:

$$K_{a2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Balance de Masa para el Sodio, Na:

$$[Na^+] = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} + C_{NaH_2PO_4} \cdot V_{NaH_2PO_4}}{V_{NaOH} + V_{NaH_2PO_4}}$$

Balance de Masa para las especies que contienen el anión (el anión más importante en este caso es el HCO_3^- , anión fosfato diácido):

$$\frac{C_{NaH_2PO_4}}{V_{NaOH} + V_{NaH_2PO_4}} = [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-]$$

El balance de carga, expresión usada para la condición de electroneutralidad en la solución, se expresa como:

$$2[HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+]$$

Si se desea resolver qué cantidad de mL se deben agregar para obtener una solución de pH=7, partiendo de soluciones de $C_{NaH_2PO_4} = 0,1$ M y de $C_{NaOH} = 0,1$ M, por ejemplo, tomando un volumen inicial de $V_{NaH_2PO_4} = 100$ mL, se deben combinar los balances de masa y de carga obtenidos en las expresiones anteriores, lo que dará las siguientes expresiones para los iones carbonato y bicarbonato.

$$[HPO_4^{2-}] = [H^+] - [OH^-] + \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{NaH_2PO_4}}$$

$$[H_2PO_4^-] = [OH^-] - [H^+] + \frac{C_{NaH_2PO_4} \cdot V_{NaH_2PO_4} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{NaH_2PO_4}}$$

La inserción de estas dos expresiones en la ecuación del K_{a2} , constante de acidez, entregará una ecuación para el volumen de hidróxido de sodio buscado. Una vez resuelta, se tiene que se debieran tomar aproximadamente 40 mL de NaOH 0,1 M; esto, sin considerar efectos de cambio de volumen. Si se sigue lo estipulado en su página web por Delloyd's Lab Tech resources reagents and solutions , se tiene que la cantidad aquí calculada es más lejana a la propuesta de 58,2 mL de NaOH 0,1 M. Puede ser que, en este caso, ciertas aproximaciones estén influyendo al momento de obtener un cálculo más exacto. Sin embargo, si se considera este volumen de trabajo, según la fórmula aquí utilizada, el pH conseguido será de 7,3, lo que indica que este sistema presenta un Δ pH poco sensible ante fuertes cambios de volumen. Por otro lado, se debe considerar el hecho de que las soluciones de NaOH tienen un proceso de estandarización indirecta, dada la capacidad del reactivo para reaccionar con la humedad y dióxido de carbono del aire, por lo que lo aquí calculado sirve como guía para la preparación de la solución, y se hace necesario siempre ocupar un pH-metro, o hacer uso de los métodos de estandarización adecuados.

El procedimiento para producir los 900 mL necesarios según norma para las medidas realizadas en el balón electroquímico, se lleva a cabo escalando los resultados antes obtenidos.

ANEXO B: PUBLICACIÓN

Se entrega documento en formato final de publicación. Se puede encontrar como:

Valdivia U., P., Walczak, M. & Rohwerder, M. (2013). Theoretical Efficiency of Metallic Dispersion Coatings for Corrosion Protection at the Cut-Edge. *J. Electrochem. Soc.* 160, issue 8, C305-C315. doi:10.1149/2.019308jes.



Theoretical Efficiency of Metallic Dispersion Coatings for Corrosion Protection at the Cut-Edge

Pedro Valdivia Urriola,^a Magdalena Walczak,^{a,*} and Michael Rohwerder^{b,*}

^aDepartment of Mechanical and Metallurgical Engineering, School of Engineering, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Macul 6904411, Chile

^bMax-Planck Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

The theoretical efficiency of metallic dispersion coatings with release of corrosion inhibitor, e.g. zinc with dispersed inorganic particles capable of releasing corrosion inhibitor, is investigated by means of numerical modeling. The model is formulated for an Fe-Zn couple in a transient mode, including the formation of zinc corrosion products (ZnOH^+ , Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3^- and ZnO). Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) method is employed to allow displacement of the dissolving metal surfaces and link it with release of corrosion inhibitor from the zinc layer. With no inhibitor present, the model replicates the effect of self-healing at the cut-edge with respect to distribution of pH and zinc corrosion products. It has been found that release of small amounts of a corrosion inhibitor functioning on the principle of adsorption is already sufficient to enhance corrosion protection at the cut-edge. An additional contribution to self-healing at the cut-edge might be expected by enhanced precipitation of ZnO due to alterations in charge balance caused by introduction of negatively charged molecules of the inhibitor.

© 2013 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.019308jes] All rights reserved.

Manuscript submitted March 7, 2013; revised manuscript received April 18, 2013. Published May 2, 2013.

The implementation of the motto “finish first, fabricate later” in coil coating industry has uncovered the problem of cut-edge corrosion¹ because manufacturing and further handling of galvanized steel sheet involves cutting the sheet and thus exposing the cut-edge to the environment. Galvanic protection of the edge is compromised due to unfavorable ratio between zinc and steel surface areas ($\sim 1:100$); however, the overall rate of corrosion is mitigated by secondary mechanism of protection involving the formation of protective film from zinc corrosion products as shown on model electrodes² and commercial hot dip galvanized steel.³ The last effect is referred to as self-healing at the cut-edge⁴ and has been utilized as a strategy for increasing corrosion resistance of the cut-edge by alloying the zinc coating with magnesium⁵ or aluminum.⁶ In case of Zn-Mg alloys an improvement of corrosion resistance by the factor of 3 to 24 as compared with pure zinc was found, depending on the testing method.⁷ Recently, the involved protection mechanisms have been shown to include modification of the protective iron oxide at the steel surface, formed in response to increased pH and resulting in inhibition of the cathodic oxygen reduction.⁸

Apart from alloying, other strategies for improving corrosion resistance of cut-edge and other large defects have been proposed.

The general idea is to include corrosion inhibitor into either the metallic or organic coating, which in any case is done by introducing the inhibitor in form of minute containers or capsules that would not compromise the technological properties of the coating and release the inhibitor only when corrosion is actually taking place. Examples of such dispersion coatings include hybrid sol-gel coatings doped with mesoporous silica nanocontainers,⁹ self-assembled nanocontainers in a sol-gel coating,¹⁰ cerium molybdate nanocontainers in epoxy coating,¹¹ TiO_2 nanocontainers in epoxy resin,¹² ZnO-based nanocontainers in alkyd resin,¹³ modified cross-linked sulphonated polystyrene dispersion in polyvinyl butyral coating,¹⁴ polymeric nanocapsules in a polyurethane resin.¹⁵ The effectiveness of such modified coatings depends on the mechanism triggering release of the inhibitor,¹⁶ which obviously has to be preceded with release of the capsules. In case of organic coatings this release mostly occurs due to mechanical damage of the coating limiting the amount of deliverable inhibitor or by steady leaching, leading to unwanted loss from the coating even when not needed and hence also to unwanted contamination of the environment. This limitation could be overcome by dispersion coatings with inhibitor containing capsules introduced to a sacrificial metallic coating. However, up to date, such coatings remained an idea due to difficulties in codeposition of inorganic par-

ticles with a metallic matrix, which just have been overcome very recently.¹⁷

In this paper we ask the question of how effective could a metallic dispersion coating with inhibitor releasing particles be or, in other words, what would be the necessary amount of inhibitor, i.e., number and size of the capsules to effectively improve the corrosion resistance at the cut-edge. The question is motivated by the fact that every inhibitor requires a minimum concentration in order to function¹⁸ and in case of some inhibitors a too low concentration may actually accelerate the corrosion process.¹⁹ The importance of delivered amount of corrosion inhibitor in function of the number of nanocontainers has been described recently for sol-gel coatings on aluminum alloy by Borisova et al.²⁰

In order to assess efficiency of the hypothetical metallic dispersion coating the approach of numerical modeling is adopted here. Mechanistic and not phenomenological model is necessary because there is no experimental data available and the numerical nature of the model is inevitable due to complexity of the involved processes, i.e. their mutual interdependence.

The attempts of mechanistic modeling of corrosion appeared as soon as numerical methods became practical in use and first models of crevice corrosion back to the 1980s.²¹⁻²³ This early models relied on solving a stationary PDE on a fixed geometry with reactions at equilibrium²⁴ that was further developed by enabling transient evolution of species.²⁵ However, in this paper we focus on galvanic corrosion, modeling of which has been approached using various numerical methods: boundary element, finite difference and finite element.

The boundary element method relies on solving the equation of Laplace in the function of boundary conditions determined by the electrochemical reactions. Although the method has proved useful in modeling cathodic protection in some practical applications²⁶⁻³¹ its main limitation is the inability of including homogeneous reactions in the electrolyte, which disables the modeling of pH evolution due to dissociation of water. The method of finite difference overcomes this limitation by solving problem's equations in the entire electrolyte domain and has been shown useful in modeling cut-edge corrosion of Zn-Al coating.^{32,33} However, the method of finite differences is not suitable when the geometry changes in response to the undergoing processes. Therefore we chose finite element method to work with.

This approach is the most versatile; it permits coupling partial differential equations describing diffusion, convection, electromigration and homogeneous reactions with boundary conditions given by heterogeneous reactions. Most of the models reported so far assume uniform conductivity medium; neglecting that electrochemical gradients may result from transport and reaction of chemical species in the electrolyte. Although some of the models were validated against

*Electrochemical Society Active Member.

*E-mail: mwalczak@ing.puc.cl

experimental data³⁴ the incorporation of homogeneous reactions in transient mode seems necessary because kinetics of cut-edge corrosion relies on precipitation of corrosion products,³⁵ which in turn, is affected by the buffering action of water.³⁶

The effect changing medium conductivity could be implemented in the Diffusion Poisson Coupled Model introduced by Bataillon et al.^{37,38} However, this model does not consider the geometrical effects of the homogenous reactions directly and thus is discarded for modeling self-healing. A more complex formulation, the multi-ion transport and reaction model (MITRe) was employed by Topa et al.³⁹ to simulate corrosion of a Fe-Zn couple. Although their model is transient and includes the formation of Zn-based precipitates, effect of the precipitates on the electrode reaction rate is not considered. A very similar approach by Thébault et al.,^{40,41} named Coupled Electrochemical-Transport-Reaction model (CETR), gives the full formulation of cut-edge corrosion of galvanized sheet. In a recent paper Thébault et al. concluded that the CETR model is suitable for determining total current distribution and pH gradients in absence of convection induced by the microelectrode vibrations.⁴²

None of the above mentioned models permits solving the precipitation of Zn corrosion products along with the electrochemical reactions. In the most accurate approach the Zn species are added only in the post processing of the results.⁴¹

In this paper a transient CETR model of cut-edge corrosion is solved including the precipitation of Zn species and their effect on anodic currents. In addition, the rate of dissolution of Zn is coupled with influx of a corrosion inhibitor that further modifies the electrochemical reactions. The use of moving mesh technique allows including the effect of changed geometry as corrosion of the Zn layer progresses.

Mathematical Modeling

Geometry of the problem.— The geometry of the problem is given by electrolyte covering the exposed steel and also the zinc edge, thus establishing the galvanic coupling, as shown in Fig. 1a for the case of a general defect of the galvanic coating. Due to the paint the zinc surface (except the edge) is not active. The metallic coating contains capsules with corrosion inhibitor dispersed randomly throughout the Zn layer. Depending on the ratio between thickness of the Zn layer (d_{Zn}) and size of the exposed steel surface (d_{Fe}) this geometry may represent the case of cut-edge corrosion or corrosion of superficially damaged coating. The inclusion or not of symmetry along the z -axis also discriminates between cut-edge and a scratched surface. The cut-edge corrosion of steel coated at both sides is represented by $d_{Fe}/d_{Zn} \gg 1$ with symmetry along the z -axis at $x = 0$. In this paper, the worst case scenario of a typical galvanized sheet is considered, i.e. corrosion at the cut-edge of 0.7 mm steel galvanized at only one side with Zn-layer of 7 μ m.

The geometry of the electrolyte drop can be simplified to a rectangle (Fig. 1b) with one of the boundaries representing the corroding metal couple. In order to track changes of concentration during transient evolution of the problem, two points have been added to the geometry to act as point probes (Figs. 1b and 1c).

Mathematical description.— The process of corrosion can be described in a general case by transport of the involved species, including their consumption/production at the domain's boundary; whereas the transport itself proceeds by diffusion in the electrolyte, convection of the electrolyte and, in case of charged species, mobility in electric field. The flux of each species n can be thus described by Nernst-Planck equation as follows:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_n \nabla c_n - z_n u_n F c_n \nabla V) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_n + R_n. \quad [1]$$

Due to small size of the droplet, convection of the solvent can be neglected rendering the velocity field $\mathbf{u}$ null. In order to follow how release of corrosion inhibitor affects the corrosion process after the formation of a cut-edge, the set of PDE Eqs. 1 has to be solved in the transient mode. Numerical values of diffusion coefficients,

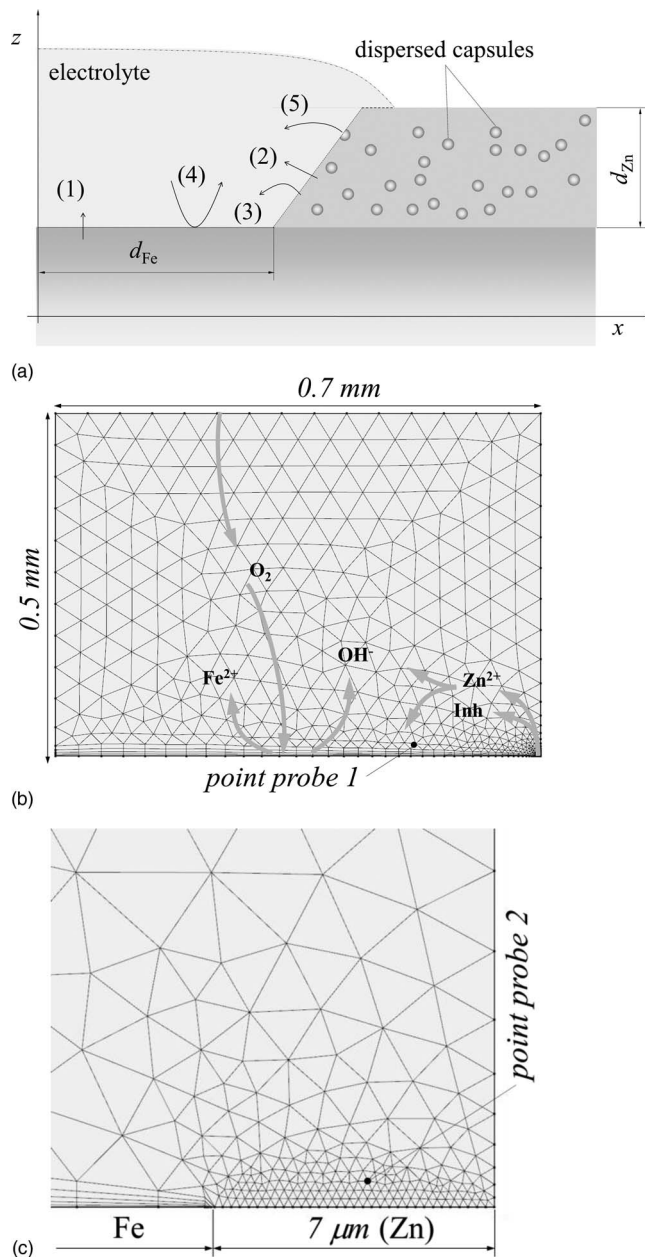


Figure 1. Geometry of the corrosion problem: a) schematic representation of a general coating's defect and b) as implemented into the numerical model with c) detail of the model near the Zn surface. Arabic numbers in a) represent reactions involved in the corrosion process and specified in b).

electrophoretic mobilities and other involved constants are listed in Table I.

Concentration distribution of ions that are not involved in any homogenous or heterogeneous reaction is obtained by assuming that the electrolyte is at all times electroneutral, giving the additional equation:

$$\sum_n z_n c_n = 0. \quad [2]$$

The use of Eq. 2 facilitates the solution of Eqs. 1, but it should be kept in mind that it has been derived for infinitely diluted species,⁴³ which is never entirely true in real systems, especially when non-steady state conditions are considered.⁴⁴ In this work, electroneutrality is considered a valid assumption because all concentrations remain within the range of moderate concentrations with only two

Table I. Constants used for the models.

Constant	Value	Source
D_{Na^+}	$1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Ref. 41
D_{H^+}	$9.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Ref. 41
D_{OH^-}	$5.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Ref. 41
D_{Cl^-}	$2.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Ref. 41
D_{O_2}	$2.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Ref. 45
$D_{Zn^{2+}}, D_{ZnOH^+}, D_{ZnOH_2}, D_{ZnOH_3^-}$	$0.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Ref. 41
D_{ZnO}	$10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Estimation
E_{Fe}^0	-0.68 V	Measurement
E_{Zn}^0	-1.00 V	Measurement
$E_{O_2}^0$	0.16 V	Measurement
k_{O_2}	10^{-5} ms^{-1}	Ref. 40
k_{Fe}	$1.45 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Ref. 40
k_{Zn}	$2.32 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Ref. 40
a_{O_2}	0.05 V	Ref. 40
a_{Fe}	0.154 V	Ref. 40
a_{Zn}	0.022 V	Ref. 40
c_{b,O_2}	0.26 mol m^{-3}	Ref. 40
k_{f,H_2O}	$1 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Ref. 47
k_{b,H_2O}	$1 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Ref. 47
$k_{f,Zn^{2+},1st}$	$1.1 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
$k_{b,Zn^{2+},1st}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
$k_{f,Zn(OH)^+,2nd}$	$1 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
$k_{b,Zn(OH)^+,2nd}$	$1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
$k_{f,Zn(OH)^+,3rd}$	$3.16 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
$k_{b,Zn(OH)^+,3rd}$	1 s^{-1}	Estimation, Ref. 35
$k_{f,ppZnO}$	$1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
$k_{b,ppZnO}$	$2.57 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Estimation, Ref. 35
κ	$9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Fit of data from Ref. 54

species reaching the upper limit of 10^{-3} mol/l for a short time associated with stabilization of the potential (Section 4) and no negative concentrations have been produced.

Finally, the potential difference between the surface of metal and electrolyte:

$$V = V_m - V_{sol} \quad [3]$$

is determined from Eq. 4:

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla V) + F \sum_n z_n \nabla \cdot (D_n \nabla c_i) = 0, \quad [4]$$

where conductivity σ is calculated from the actual charge distribution.

Boundary conditions.— At the steel boundary, oxidation of the metal takes place. It is assumed that oxidation of the majority element (Fe) is a displacement reaction, which allows considering it irreversible:



The effect of alloying elements is neglected because the steel is assumed to be low alloyed. The same is valid for the Zn boundary:



Because the electrolyte is initially neutral, oxygen reduction reaction (ORR) is assumed to be the predominant irreversible reduction reaction:



The kinetics of ORR has many mechanistic alternatives, depending on the actual pH, and the number and type of individual steps taken into account. In this paper, no pH dependence is considered and implications of this assumption are presented in the discussion section.

The reactions expressed by Eqs. 5–7 define boundary conditions for Eqs. 1 and they are implemented into the problem by means of the Butler-Volmer expressions, all written in the reduction direction:

$$j_{O_2} = 4Fk_{O_2}c_{O_2} \exp\left(-\frac{V - E_{O_2}^0}{a_{O_2}}\right), \quad [8]$$

$$j_{Zn} = -2Fk_{Zn} \exp\left(\frac{V - E_{Zn}^0}{a_{Zn}}\right), \quad [9]$$

$$j_{Fe} = -2Fk_{Fe} \exp\left(\frac{V - E_{Fe}^0}{a_{Fe}}\right). \quad [10]$$

It should be noted that the potential expression in Eqs. 8–10 includes the difference between the metal potential (V_m) and the sum of the electrolyte potential near the surface and the equilibrium potential.⁴⁶ In our model the variable for which the problem is solved is potential difference rather than an individual potential. The kinetic constants, Tafel's coefficients and equilibrium potentials of the individual reactions are listed in Table I.

The molecular fluxes of Zn^{2+} , Fe^{2+} , O_2 and OH^- resulting from Eqs. 8–10 are calculated as follows:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{Zn} = -\frac{j_{Zn}}{2F}, \quad [11]$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{Fe} = -\frac{j_{Fe}}{2F}, \quad [12]$$

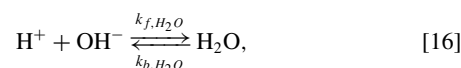
$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{O_2} = -\frac{j_{O_2}}{4F}, \quad [13]$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_{OH^-} = \frac{j_{OH^-}}{F}. \quad [14]$$

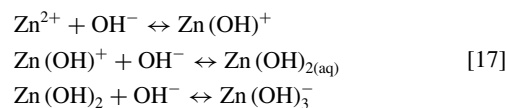
In addition to the fluxes expressed by Eqs. 11–14, a constant influx of oxygen is considered at the boundary with atmosphere:

$$N_{O_2} = \left(\frac{1 - c_{O_2}}{c_{b,O_2}}\right) N_{\max,O_2}. \quad [15]$$

Chemical reactions in the domain.— In the bulk of the electrolyte, hydrolysis of Zn and dissociation of water are taken into account. Dissociation of water:



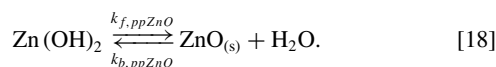
is considered with the forward and backward kinetics data after Murer et al.⁴⁷ For the hydrolysis of Zn, single step reactions are considered:



This type of reactions can be implemented in at least two different ways: writing their kinetic constants directly into the program (the “R” term in Nernst-Planck equation), or implementing them into the mass balance of ions participating in determined reactions. The first approach has been extensively used,^{47,48} but it requires the knowledge of kinetic constants mostly obtained from specially designed experiments. In case of zinc's hydrolysis, these values are not available in literature as only equilibrium constants are cited. The second approach is to formulate a simple one step mechanism for every hydrolysis reaction and assume that kinetic constants can be divided in a way that the respective equilibrium constant is obtained from the sum. Here, many combinations are possible, but only those are practical that establish a high value of the forward constant implying a fast equilibrium reaction.⁴⁹ This approach has been used in both stationary and transient problems;^{25,50} however, it requires a PDE system formulation that was not considered in this work due to problems with coupling variables of different units and the Nernst Planck module of COMSOL 4.2a was used instead.

The importance of corrosion products for cut-edge corrosion and the unavoidability of working with approximations have been noted in the model of Brown and Barnard.³² In the present paper, the k_f and k_b constants of Zn corrosion products were estimated by numerical trials to have the values indicated in Table 1. The estimations were completed considering three criteria: first, the value of k_f/k_b should be kept constant according to Thébault et al.⁴²; second, high values for kinetic's constants (close to equilibrium); and third, convergence of the model should be achieved (it has been found that some numerical ranges are particularly useful for convergence). The here described approach has been employed by Topa et al.,³⁹ although the complexation reactions of zinc were written as hydrolysis reactions resulting in different kinetics and equilibrium constants.

The last of the above described criteria was used for estimating the kinetics of precipitation of zinc oxide:



In order to simulate precipitation, i.e. accumulation of ZnO at the location of its formation, a low diffusion coefficient was used.

The same approximation could be used for introducing other chemical reactions, for instance passivation of zinc by CO₂. Although a model considering the kinetics of CO₂ has been published by Wang et al.,⁵¹ in our model only the reactions 16–17 are taken into account because ZnO_(s) and Zn(OH)_{2(s)} are the principal precipitates associated with self-healing.^{2,3,52}

Displacement of the corroding boundaries.— Dissolution of the metallic coating is crucial for the functioning of the dispersion coating because without it, no inhibitor could be released. Since dissolution of the metal modifies geometry of the problem, which in turn, affects diffusion of all the involved species, it is necessary to include the displacement of the corroding boundaries. It is implemented by shifting the metallic surfaces in the direction perpendicular to the vector of current density generated by metal's dissolution, with rate defined by its magnitude. The normal velocity of the boundary of zinc and iron are written respectively:

$$\mathbf{v}_{\text{Zn}} = \frac{\mathbf{j}_{\text{Zn}} A_{\text{Zn}}}{2F\rho_{\text{Zn}}}, \quad [19]$$

$$\mathbf{v}_{\text{Fe}} = \frac{\mathbf{j}_{\text{Fe}} A_{\text{Fe}}}{2F\rho_{\text{Fe}}}. \quad [20]$$

The generated change of geometry requires adjusting the mesh after every calculation step, which is realized by the Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) method as described for galvanic corrosion by Deshpande.³⁴

Effect of inhibitor's release.— Release of the encapsulated inhibitor is a two-step process. First, the capsules are released from the coating upon exposure of the cut-edge followed by continuous release of the capsules as degradation of the metallic coating progresses. In the second step, the inhibitor is released from the capsules into electrolyte. Since the purpose of a dispersion coating is to provide localized corrosion protection, in the ideal case, release of the inhibitor occurs briefly after release of the capsules, which means that the kinetics of inhibitor's release from the capsules can be neglected and release of the capsules can be considered the rate-determining step. Therefore, the rate of inhibitor's influx is determined by the rate of Eq. 5 with proportionality factor given by the overall concentration of inhibitor in the coating given by Npl. The parameter Npl represent the number of capsules of 100 nm diameter exposed to the electrolyte along the zinc boundary (7 μm). In this approach the effects of size and number of the capsules cannot be separated so that, for instance, Npl = 10 might represent 10 capsules of 100 nm diameter or 5 capsules of 200 nm giving the same linear fraction. For calculating the amount of inhibitor released from the capsules it is assumed that each capsule bears 5%vol. of releasable inhibitor.

Once the inhibitor is released, it acts upon the corrosion process in a manner determined by the type of inhibitor. For this work, the adsorption mechanism of inhibition was chosen over precipitation or decomposition of radicals.⁵³ It is relevant to distinguish between at least three mechanisms of adsorption given by Langmuir, Temkin and Frumkin. The first one is used in chemical and electrochemical reactions assuming: i) no interactions between species over the surface electrode, ii) homogeneity of the surface and iii) the existence of saturation coverage. The isotherms of Temkin and Frumkin are modifications of the Langmuir's isotherm accommodating lateral interactions between adsorbates. Although some of the Langmuir's assumptions are not be entirely realistic, the mechanism has been shown to describe correctly the adsorption behavior of molybdates,⁵⁴ the most likely corrosion inhibitor to be used in dispersion coatings.

The adsorption reaction of the inhibitor can be written as follows:



where Inh and Inh_s represent the inhibitor dissolved in electrolyte and adsorbed onto metal's surface, respectively. The associated kinetic expression of Eq. 21 is that of Langmuir's isotherm:

$$R_{\text{inh}} = k_{f,\text{inh}}c_{\text{inh}}(1 - \theta_{\text{inh}}) - k_{b,\text{inh}}\theta_{\text{inh}}. \quad [22]$$

Assuming that the adsorption kinetics is fast enough, the kinetic constants $k_{f,\text{inh}}$ and $k_{b,\text{inh}}$ can be expected to approach the value of equilibrium constant κ , which implies that $R_{\text{inh}} = 0$ and allows rearranging Eq. 22 to:

$$\theta \approx \left[\frac{\kappa C_{\text{inh}}}{1 + \kappa C_{\text{inh}}} \right] \quad [23]$$

This approach has been shown to work for electrodeposition of ZnO by Yoshida et al.⁵⁵

The effect of corrosion inhibitor is typically described by the efficiency of the inhibitor *IE* as follows:

$$\frac{j_{\text{corr,inh}}}{j_{\text{corr}}} = 1 - IE \quad [24]$$

The characteristics of the efficiency *IE* is the same as that of coverage allowing the Eq. 24 to be written as:⁵⁴

$$\frac{j_{\text{corr,inh}}}{j_{\text{corr}}} = 1 - \left(\frac{\kappa C_{\text{inh}}}{1 + \kappa C_{\text{inh}}} \right) \quad [25]$$

The value of κ is characteristic for each inhibitor and has to be found experimentally. In this paper data of Ref. 54 are used and κ determined by curve fitting (Fig. 2).

Since the adsorption mechanism of the inhibitor is assumed, both j_{Fe} and j_{O_2} are affected:

$$j_{\text{Fe,inh}} = j_{\text{Fe}} \left[1 - \left(\frac{\kappa C_{\text{inh}}}{1 + \kappa C_{\text{inh}}} \right) \right] \quad [26]$$

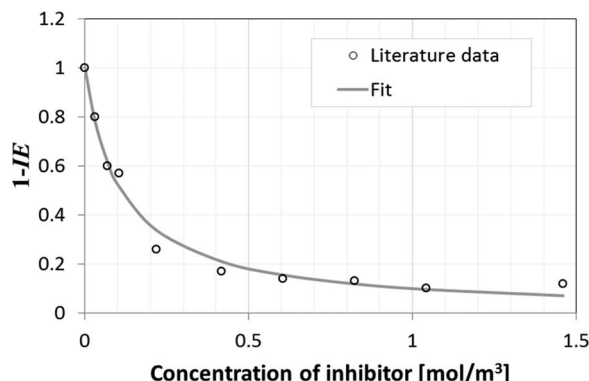


Figure 2. Fit of experimental data from Ref. 54 to determine the value of κ .

$$j_{O_2,inh} = j_{O_2} \left[1 - \left(\frac{\kappa C_{inh}}{1 + \kappa C_{inh}} \right) \right] \quad [27]$$

In order to maintain the system in equilibrium the reaction term of inhibitor in Eq. 1 (R_{inh}) is defined as a negative flux at the surface where adsorption takes place:

$$-n \cdot N_{inh} = R_{inh} \quad [28]$$

Mesh and calculation.— The entire model has been implemented in COMSOL 4.2a. The electrolyte's domain was meshed using free triangular elements with increased density of the elements on the metal boundaries as shown in Fig. 1c. In order to accommodate the relatively high concentration gradients near boundary, a so-called boundary layer was added at the boundary of Fe as shown in Fig. 1b. The time of solving the problem was about 15 minutes per set of variables using a regular PC unit (Intel Duo CPU 2.93 GHz, 3 GB RAM,

64-bit). It has been observed that the more inhibitor is released from the coating the longer the calculation time.

Results

The calculated distribution of pH over the domain at time of 200 s is shown in Fig. 3. When no hydrolysis of zinc is considered the resulting pH is about 11.4 with an almost homogeneous spatial distribution (Fig. 3a). The inclusion of zinc hydrolysis lowers the pH down to acidic values in places where the corrosion products of zinc are formed (Fig. 3b). Because the latter pH distribution is similar to that reported in literature⁵⁶ in the following only the model with zinc corrosion products is considered.

The lower bound of the domain in Fig. 3 is deformed due to dissolution of both metals (boundary displacement), with the zinc boundary advancing faster than iron boundary. The time evolution of the average position of zinc boundary corresponding the coordinate

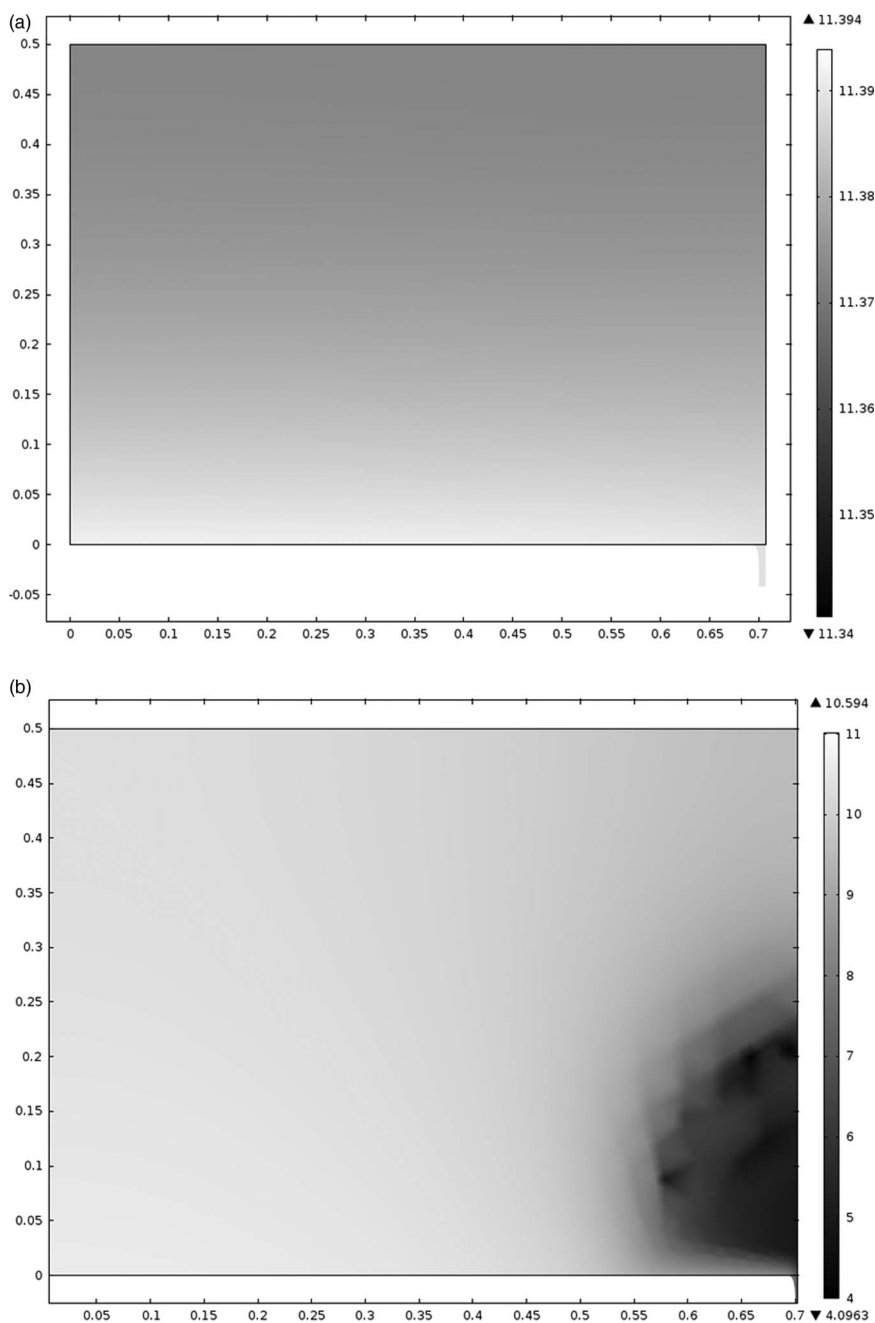


Figure 3. Spatial distribution of pH at $t = 200$ s calculated a) neglecting and b) taking into account the hydrolysis of zinc. Displacement of the Zn boundary is visible. The scale of the color code is adjusted to visualize pH differences.

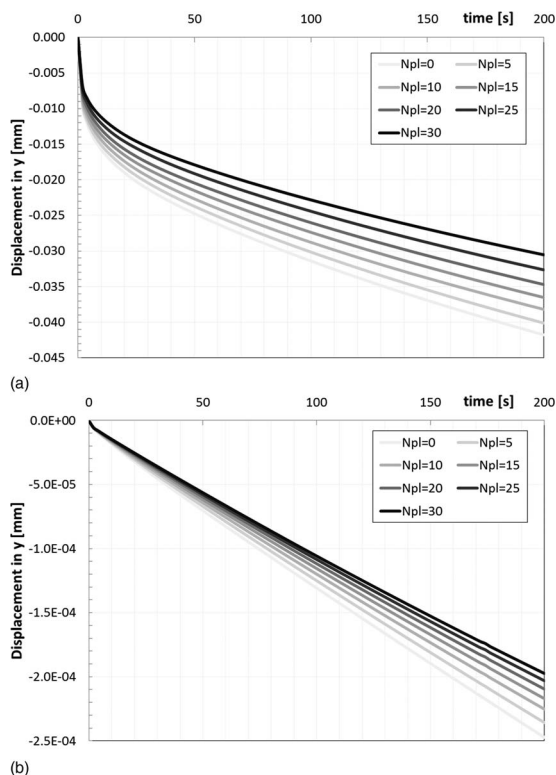


Figure 4. Displacement of metal boundaries in the y-direction a) zinc at $x = 0.704$, b) iron at $x = 0.650$.

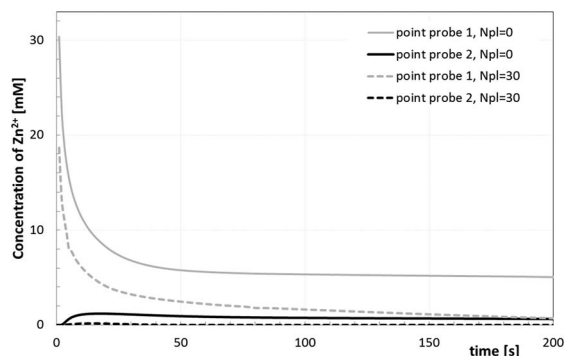


Figure 5. Concentration of Zn^{2+} at the point probes 1 and 2 with none ($Npl = 0$) and the maximum amount of inhibitor released ($Npl = 30$) from the metallic coating.

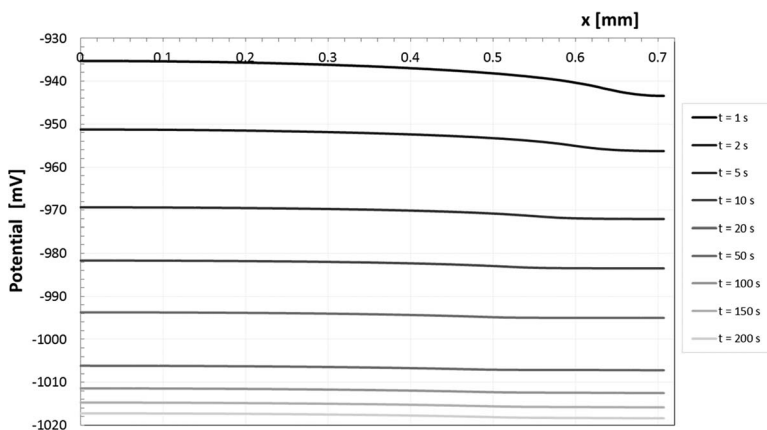


Figure 6. Distribution of potential difference between solution and the metal surface 50 μm over the corroding surface without any corrosion inhibitor being released.

$x = 0.704$ mm is shown in Fig. 4a and position of the iron boundary at the coordinate $x = 0.65$ mm, i.e. close to the iron/zinc interface in Fig. 4b. Zinc boundary advances about 100 times faster than the iron boundary.

The concentration of zinc over the surface of zinc and iron (point probes 1 and 2 in Figs. 1b and 1c) is shown in Fig. 5. Over the surface of zinc, concentration of this metal increases initially, reaches a maximum value and then decreases to an equilibrium value; whereas only increase to an equilibrium value is observed over the surface of iron. When dissolution of zinc is connected with release of corrosion inhibitor, the time characteristics of the dissolved metal remains the same but with lower zinc concentrations. The amount of iron released into electrolyte is at least one order of magnitude lower than that of zinc. This effect is also reflected in the position of zinc and iron boundaries in Fig. 4.

In order to explain the behavior of the system in the first seconds of simulation (for instance the sharp initial dissolution of zinc), distribution of the potential difference between solution and the metal surface is plot at the distance of 50 μm from the metal surface (Fig. 6). At the beginning, $t = 1$ s, the potential is less negative (more anodic) and as soon as the electrochemical reactions are allowed, the values decrease with more negative potential observed at the zinc end. After about 50 s the potential difference between iron and zinc edges stabilizes with slight drift toward more negative potentials. This initial adjustment of potential could not have been avoided by setting the final value (at $t = 200$ s) as initial condition. In this case, with no corrosion inhibitor present, the same initial behavior with the same values of potential was observed. With corrosion inhibitor involved, the simulation would not even start due to inability of establishing the initial matrix of the problem.

Figure 7 shows the distribution of iron, all the zinc species and OH^- 50 μm over the corroding surface at initial and final times. At the beginning, i.e. at $t = 1$ s, reduction of oxygen and oxidation of zinc result in increased concentration of OH^- over the iron surface and increased concentration of Zn^{2+} over the zinc surface. In places where pH conditions are favorable and substrates available zinc corrosion products start forming. After 200 s concentration of zinc corrosion products increase and concentration of zinc and the hydroxide ions diminish.

The distribution of oxygen in the direction perpendicular to the corroding surface, i.e. across the electrolyte film, becomes linear after ca. 50 s. At approximately this time, the availability of oxygen becomes determined by the rate of gas dissolution at the liquid/gas interface rather than diffusion in the electrolyte (thin film regime).

The increase of the total amount of inhibitor present in the electrolyte is shown in Fig. 8a. For higher initial loading (larger Npl) the increase is faster. The more inhibitor present in the electrolyte the lower the corrosion current; however, a steady increase of the inhibitor's efficiency is observed only after ca. 50 s, as shown in Fig. 8b. At the initial times the efficiency first increases, then decreases and only then continues increasing. In the most favorable case (Npl

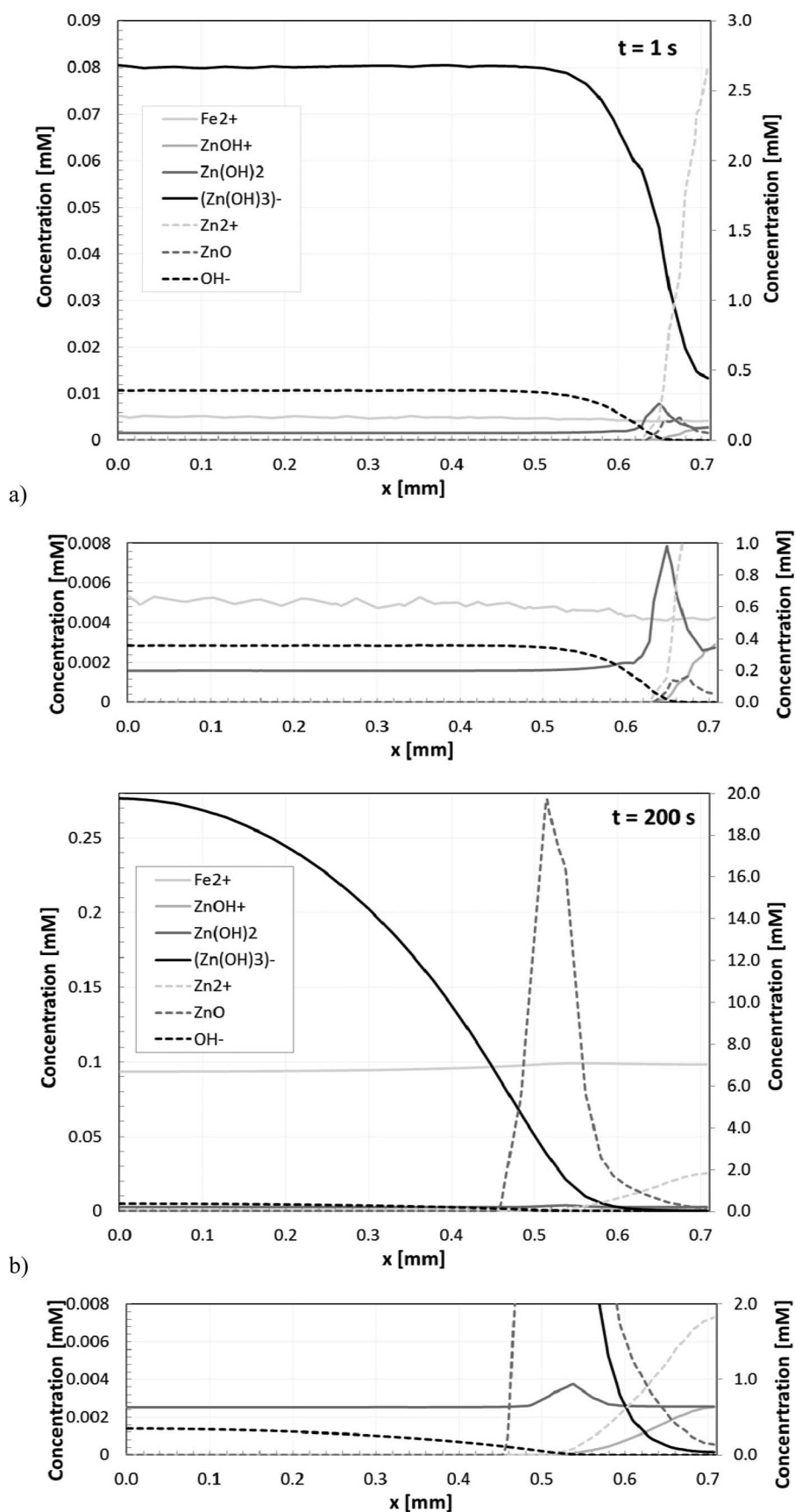


Figure 7. Distribution of iron, zinc species and OH^- ions along the cut-edge, 50 μm above the surface a) after 1 s and b) after 200 s. Solid lines correspond with the left-hand side axis (lower values of concentration), dashed lines correspond with the right-hand side axis (higher values of concentration). The smaller diagrams are to different scale in order to visualize species of low concentration.

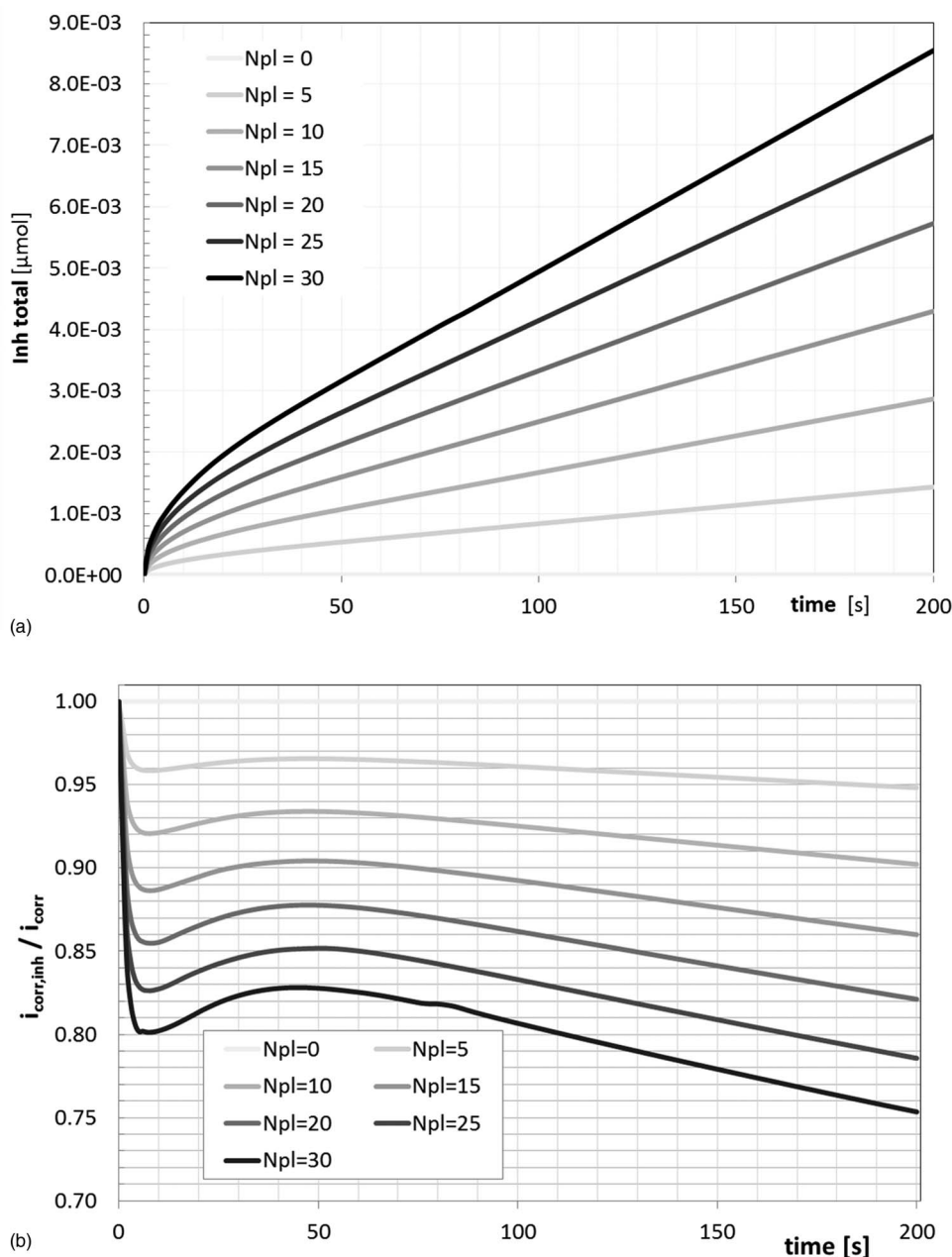


Figure 8. a) The total amount of corrosion inhibitor released from the zinc coating for different amount of initial inhibitor load per unit volume of zinc; b) Evolution of the overall inhibitor's efficiency for different amount of initial inhibitor load.

= 30, most inhibitor release) the corrosion current decreases 20% after 200 s.

Discussion

Distribution of potential difference V within the domain stabilizes in about 50 s followed by a slight drift of the potential toward more negative values. The initial value of potential is about 90 mV higher than the values at the end of the simulation which finds an effect in accelerated dissolution of zinc in the first seconds. Stabilization of the potential distribution (and dissolution of zinc) is faster when formation of zinc corrosion products is allowed. In this case, by the end of the simulation the concentration of Zn^{2+} present in the electrolyte corresponds with values reported in literature.⁵⁷ The lowering of Zn^{2+} concentration over the surface of zinc shown in Fig. 5 is explained by the formation of zinc species. Figure 9a shows the interplay between

concentration of the different species of zinc and pH at point probe 2 (over the surface of zinc) with no corrosion inhibitor present. The hydrolysis of zinc necessarily modifies the local pH due to consumption of OH^- ions. Due to slightly higher mobility of OH^- ions compared to zinc species (Table I) the early values of pH over the surface of zinc are alkaline with OH^- coming from the ORR taking place on the surface of iron. The lowering of pH toward neutral values over the surface of zinc is the key effect of self-healing at the cut-edge. The pH condition stabilizes after about 10 s resulting in stabilization of the concentrations of zinc and its hydroxides. Consequently, concentration of the final product, ZnO , increases steadily. In the present simulation, the observed self-healing effect is entirely due to the changing pH conditions neglecting the fact that ZnO may be adsorbed on the surface of zinc and iron further diminishing corrosion current density.

The situation changes when the corroding surface of zinc releases corrosion inhibitor. Figure 9b shows the case of most inhibitor

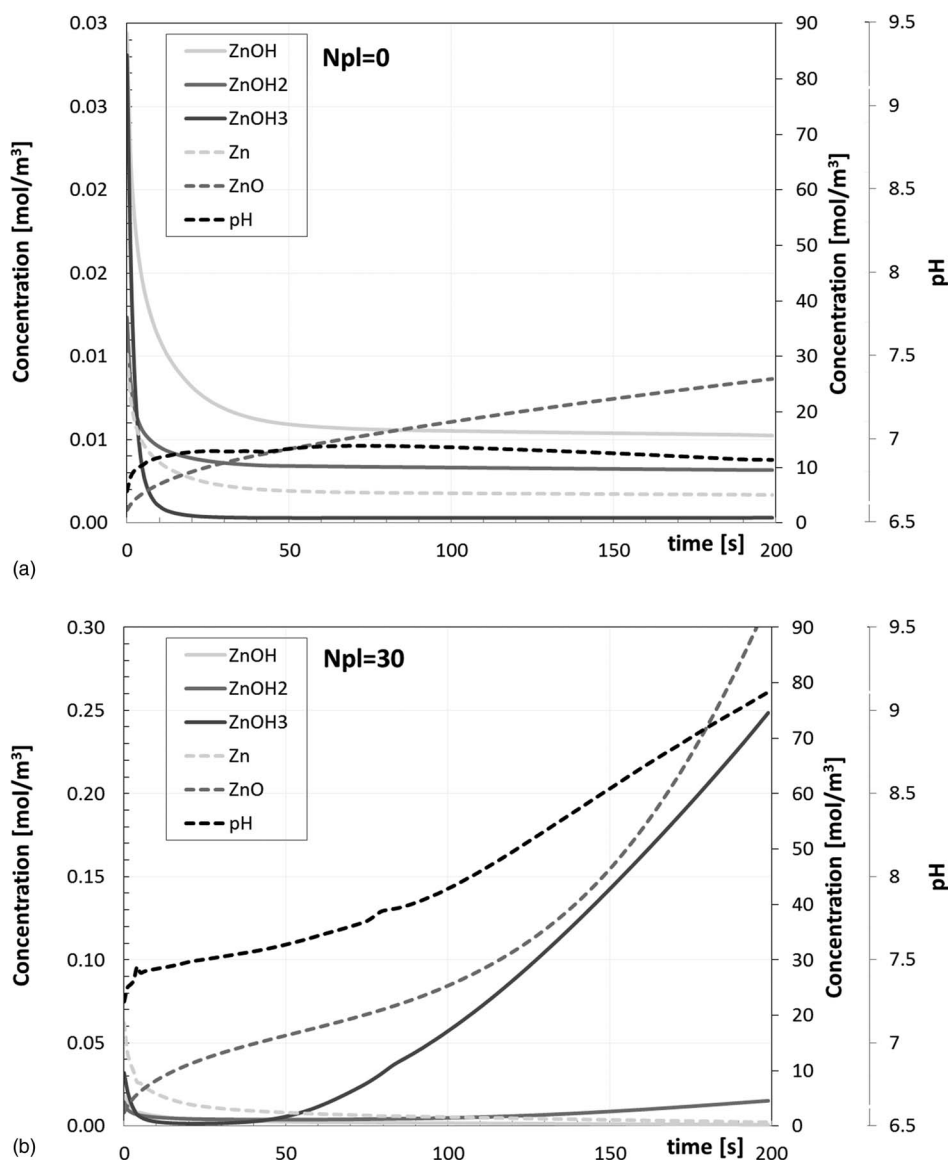


Figure 9. Evolution of Zn-species and pH at point probe 2 for the case of a) no inhibitor release ($N_{pl} = 0$) and b) with the most inhibitor release ($N_{pl} = 30$). Solid lines correspond with the left-hand side axis (lower values of concentration), dashed lines correspond with the right-hand side axis (higher values of concentration).

release ($N_{pl} = 30$), which would correspond with the initial loading of $7.8 \cdot 10^{10}$ capsules of 100 nm diameter per mm^3 (4% of coating's volume), each capsule filled with 5%vol. of corrosion inhibitor. At the current state of technology, this configuration is considered the best case for electrolytically deposited galvanic coating without compromising its mechanical stability. Inorganic capsules with loading of inhibitor higher than 5%vol. might be obtained in the future but at the current state of technology it seems to be the limit. The effect of the released inhibitor over corrosion current shown in Figure 8b is partly due to direct modification of corrosion current due to adsorption of the inhibitor (Eq. 22). However, an additional enhancement of corrosion protection is due to modification of pH over the surface of zinc resulting in increased precipitation of ZnO. Figure 9b shows the concentrations of Zn species and pH analogous to Fig. 9a but in the presence of corrosion inhibitor. Unlike the corrosion-free case, here the value of pH does not reach a stable value and keeps increasing over the simulation time. This change favors the formation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$, which is a precursor for the formation of $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ and precipitation of ZnO. This effect can be explained by the assumption that corrosion inhibitor carries the charge of -2, which affects the distribution of charges.

Although the present model predicts feasibility of the considered dispersion coating for enhancing corrosion protection (or maintaining

same corrosion protection under reduced coating's thickness) there are a number of assumptions and limitations to be considered before stating the claim practical.

The first limitation is that not all kinetic constants of the involved reactions are available. Since all the reactions are interconnected misestimating a single value might falsify the picture of self-healing. Second, the very self-healing at the cut-edge is due to insoluble and amorphous form of zinc oxide deposited at the surface of metal. In the present simulation precipitation of ZnO is considered a single step reaction so that no discrimination between soluble/insoluble or amorphous/crystalline is possible. Also, adsorption of ZnO and thus its effect on corrosion current is neglected because there are no data available in literature on kinetics of the partial reactions, the adsorption behavior ZnO in particular.

The reactions of metal dissolution and ORR were also implemented in a simplified form. The formation of Me^{2+} in the anodic reaction and deposition of Me^{2+} in the cathodic one are necessarily multistep and possibly reversible. The same applies to the ORR, which being the primary source of OH^- is an important control factor of the pH of the domain. However, the kinetics of ORR is a function of pH.⁵⁸ In principle, all of the above simplifications could be avoided if kinetic data and their pH-dependence were available; although, in this case the complexity of

the model would increase possibly compromising convergence of the model.

More simplifications include the assumption of the corrosion inhibitor acting only over the iron electrode employing merely the mechanism of adsorption, which is only correct for a hypothetical inhibitor. However, most real inhibitors combine different mechanisms, which may change as the corrosion process progresses. For instance, strontium chromate on a Zn-steel couple was found to act initially over the anodic reaction of zinc to later shift to inhibiting the steel cathode.⁵⁹ Also, passivation of the surface of iron has been neglected, which is not entirely true considering the alkaline pH condition. This simplification is justified by the observation by Ogle et al. that the mechanism of self-healing at the cut-edge is mostly due to the zinc corrosion products.^{2,3} It remains however unknown, how does the presence of zinc corrosion products and possibly passive film over the surface of iron affect the mechanism of corrosion inhibition by the inhibitor.

Further limitation of the model is that current densities of the corrosion processes strongly depend on the surface area, which cannot be known. The available experimental techniques determine surface area with a given accuracy, which means that the true surface area remains unknown. Also, in practice, galvanized sheet is also surface treated (pre-painted) and painted. The structure of the organic coating further affects the processes taking place at the cut-edge^{60,61} and would require further increase in complexity of the model.

Conclusions

A numerical model has been developed using COMSOL Multi-Physics with Arbitrary Lagrangian Eulerian (ALE) method to investigate the theoretical efficiency of a dispersion coating of steel releasing corrosion inhibitor from a degrading zinc layer. The model is solved in a transient mode and incorporates the effect of self-healing at the cut-edge due to formation of zinc corrosion products.

The more corrosion inhibitor is initially incorporated into the zinc layer, the more efficient is the decrease of corrosion current in time. In the best case of $N_{pl} = 30$ (corresponding with 4%vol. of capsules of 100 nm diameter with 5%vol. load of releasable inhibitor) the corrosion current is reduced by 25% in 200 s. This effect is mostly due to the presence of the released inhibitor but the fact that anionic inhibitor was considered has an additional affected on hydrolysis of zinc increasing the precipitation of zinc oxide, which in turn can be expected to enhance the effect of self-healing.

The model could be further perfected by experimental determination of the kinetic constants and their dependence on pH.

Acknowledgment

This work has been supported by the Chilean Council of Research and Technology, CONICYT (FONDECYT Project No.11090183).

Lists of Symbols

A_n	molar mass of species n
A	surface area
a_m	Taffel's coefficient for reaction m
c_n	concentration of species n [mol m ⁻³]
$c_{b,n}$	boundary concentration of species n [mol m ⁻³]
d_{Zn}	thickness of the Zn coating
d_{Fe}	dimension of the exposed steel surface
D_n	diffusion coefficient of species n
E_m^0	reversible electrode potential at standard condition (V)
F	Faraday's constant
i	electric current [A]
j_m	current density of reaction m [A m ⁻²]
$\vec{j}_m$	vector of current density of reaction m [A m ⁻²]
J_y	normal ohmic current density
k_m	irreversible kinetic constant of reaction m
$k_{b,m}$	backward kinetic constant of reaction m

$k_{f,m}$	backward kinetic constant of reaction m
$\mathbf{n}$	vector normal to surface
N_n	flux of species n
pH	$-\log [H^+]$
R_n	reaction term of species n [mol m ⁻³ s ⁻¹]
$\mathbf{u}$	velocity of the solvent
V_{sol}	potential of the electrolyte [V]
V_m	potential of the metal electrode [V]
$\mathbf{v}$	velocity of a moving boundary
z_n	charge number of species n

Greek Characters

κ	equilibrium constant of inhibitor adsorption
μ_n	electrophoretic mobility of species n
ρ_n	density of species n
σ	electric conductivity of the electrolyte
θ_n	surface coverage of species n upon adsorption

Subscripts

aq	aqueous
s	solid
n	species
f	forward
b	backward

References

- I. Dehri, R. L. Howard, and S. B. Lyon, *Corr. Sci.*, **41**(1), 141 (1999).
- K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues, and X. Philippe, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(10), 3654 (2000).
- K. Ogle, S. Morel, and D. Jacquet, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(1), B1 (2006).
- K. Ogle and S. Morel, in *Proceedings of EUROCORR 2004*, Observation of self-healing functions on the cut edge of galvanized steel using SVET and pH microscopy, (2004).
- M. Morishita, K. Koyama, and Y. Mori, *ISIJ Int.*, **37**, 55 (1997).
- D. A. Worsley, H. N. McMurray, and A. Belghazi, *Chem. Commun.*, **24**, 2369 (1997).
- N. C. Hosking, M. A. Ström, P. H. Shipway, and C. D. Rudd, *Corr. Sci.*, **49**, 3669 (2007).
- R. Krieg, M. Rohwerder, S. Evers, B. Schuhmacher, and J. Schauer-Pass, *Corr. Sci.*, **65**, 119 (2012).
- M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald, and M. G. S. Ferreira, *Chem. Mater.*, **19**, 402 (2007).
- D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. Ferreira, and H. Möhwald, *Adv. Mater.*, **18**, 1672 (2006).
- I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, and G. C. Korda, *Corr. Sci.*, **57**, 30 (2012).
- E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, and G. C. Korda, *Prog. Org. Coat.*, **73**, 142 (2012).
- S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, A. A. Jamali, S. K. Dubey, S. S. Kale, D. V. Pinjari, R. D. Kulkarni, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, *Chem. Eng. J.*, **189–190**, 464 (2012).
- G. Williams, S. Geary, and H. N. McMurray, *Corr. Sci.*, **57**, 139 (2012).
- H. Cho, Y. Kyun Song, K. Young Kim, and J. Myung Park, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 2354 (2012).
- D. G. Shchukin and H. Möhwald, *Small*, **3**(6), 926 (2007).
- T. Rahman Khan, A. Erbe, M. Auinger, F. Marlow, and M. Rohwerder, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 055005 (2011).
- A. J. Bard, M. Stratmann, and G. S. Frankel (Eds.), in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 4, Corrosion and Oxide Films, p. 440, Wiley 2003, ISBN: 978-3-527-30396-0.
- N. K. Allam and E. A. Ashour, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5007 (2008).
- D. Borisova, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2931 (2012).
- C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **128**(6), 1187 (1981).
- L. F. Lin, C. Y. Chao, and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **128**(6), 1194 (1981).
- K. Hebert and R. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **130**(5), 1007 (1983).
- S. M. Sharland, *Corr. Sci.*, **27**(3), 289 (1987).
- C. Taxén and D. Persson, in *Proceedings of the COMSOL Conference*. Hannover (2008).
- K. Amaya and S. Aoki, *Eng. Anal. Bound. Elem.*, **27**, 507 (2003).
- S. Martinez, *Mater. Corr.*, **61**(4), 338 (2009).
- V. G. DeGiorgi and S. A. Wimmer, *Eng. Anal. Bound. Elem.*, **29**, 15 (2005).

29. J.-M. Lee, *Electrochim. Acta*, **51**(16), 3256 (2006).
30. X. Tang, Y. Z. Zhang, M. Liu, and Y. Li, *J. Mater. Sci. Technol.*, **25**(2), 194 (2009).
31. Z. Lan, X. Wang, B. Hou, Z. Wang, J. Song, and S. Chen, *Eng. Anal. Bound. Elem.*, **36**, 903 (2012).
32. S. G. R. Brown and N. C. Barnard, *Corr. Sci.*, **48**, 2291 (2006).
33. N. C. Barnard and S. G. R. Brown, *Corr. Sci.*, **50**, 2846 (2008).
34. K. B. Deshpande, *Electrochim. Acta*, **56**(4), 1737 (2011).
35. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, and K. Ogle, *Electrochim. Acta*, **56**, 8347 (2011).
36. M. A. Alodan, *J. King Saud University*, **15**(1), 1 (2002).
37. C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, and J. Talandier, *Electrochim. Acta*, **55**, 4451 (2010).
38. C. Chainais-Hillairet and C. Bataillon, *Numer. Math.*, **110**(1), 1 (2008).
39. V. Topa, A. S. Demeter, L. Hotoiu, D. Deconinck, and J. Deconinck, *Electrochim. Acta*, **77**, 339 (2012).
40. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, and K. Ogle, *Electrochim. Acta*, **53**, 5226 (2008).
41. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, and K. Ogle, *Corr. Sci.*, **53**, 201 (2011).
42. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, and K. Ogle, *Electrochim. Acta*, **82**, 349 (2012).
43. J. Newman and K. E. Thomas-Aleya, in *Electrochemical Systems*, 3rd ed., Wiley-Interscience, Chapter 11 (2004).
44. E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, and Richard G. Compton, *J. Solid State Electrochem.*, **15**(7–8), 1335 (2011).
45. D. R. Lide, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., CRC Press, Boca, Raton (2005).
46. R. Hausbrand, M. Stratmann, and M. Rohwerder, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(7), C369 (2008).
47. N. Murer, R. Oltra, B. Vuillemin, and O. Néel, *Corr. Sci.*, **52**, 130 (2010).
48. O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, and O. von Trzebiatowski, *Electrochim. Acta*, **54**, 4514 (2009).
49. K. Lu, Modelling of Multicomponent Diffusion and Swelling in Protein Gels. Dissertation, University of Canterbury (2011).
50. S. M. Sharland and P. W. Tasker, *Corr. Sci.*, **28**, 603 (1988).
51. X. Wang, W. Conway, R. Burns, N. McCann, and M. Maeder, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 1734 (2010).
52. T. H. Muster and I. S. Cole, *Corr. Sci.*, **46**, 2319 (2004).
53. D. Gilroy and B. E. Conway, *J. Phys. Chem.*, **69**(4), 1259 (1965).
54. G. Mu, X. Li, Q. Qu, and J. Zhou, *Corr. Sci.*, **48**, 445 (2006).
55. T. Y. Oshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, and H. Minoura, *Thin Solid Films*, **451–452**, 166 (2004).
56. E. Tada, K. Sugawara, and H. Kaneko, *Electrochim. Acta*, **49**, 1019 (2004).
57. E. Tada, S. Satoh, and H. Kaneko, *Electrochim. Acta*, **49**, 2279 (2004).
58. K. H. Hamann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **71**(6), 612 (1967).
59. I. M. Zin, V. I. Pokhmurskii, J. D. Scantlebury, and S. B. Lyon, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(8), B293 (2001).
60. D. A. Worsley, S. M. Powell, and H. N. McMurray, *Corrosion*, **56**(5), 492 (2000).
61. D. A. Worsley, D. Williams, and J. S. G. Ling, *Corr. Sci.*, **43**, 2335 (2001).