

Estudio del comportamiento electroquímico de láminas de acero al carbono galvanizado
recubierto con pinturas expuesto a un ambiente salino simulado

Luisa Fernanda Melgarejo Lizcano

Jefferson Bolaños Sierra

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director:

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Codirector:

Jharold Navarro Baron

Ingeniero Metalúrgico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

Dedicado a:

A mis abuelos Fidel Sierra y Argemira Carvajal por cobijarme en su nido, apoyarme y amarme
como un hijo más...

A mi madre Mary Isabel Sierra por los lindos recuerdos que me hicieron ser el hombre que soy
hoy y quiero ser mañana...

A mis hermanos titon por ser la persona que más paciencia me ha tenido en el mundo, a Robin
por sus buenos consejos y mi hermano menor Manuel por ser fuente de motivación para ayudarlo
a un mejor futuro.

A toda mi familia en general por su apoyo durante los días grises en especial a mi tía Jenny sierra
por tenderme la mano en millones de ocasiones.

A mis amigos por apoyarme y no dejar de confiar en mí.

Jefferson Bolaños Sierra.

Dedicatoria

A Dios quien me ha dado la fortaleza necesaria para abordar todos los caminos que me conllevan a la realización de mis sueños.

A mi padre Edwin Melgarejo Carreño por estar al pendiente de mis necesidades académicas, por ser mi apoyo incondicional a lo largo de todo este camino que hoy tiene un nuevo comienzo y deseo que siga formando parte de mi proceso académico.

A mi madre Nubia Isabel Lizcano Ramírez quien ha sido mi motor de vida, ayudándome en lo que ha estado siempre a su alcance, quien me ha brindado siempre su amor y cariño durante todo este largo proceso de estudio.

A mi único hermano Edwin Hernando Melgarejo Lizcano por acompañarme siempre, confiar en mí, darme ejemplo de vida y ayudarme en mis dificultades.

A mi tío José Melgarejo Carreño quien con sus enseñanzas me impulsó a seguir luchando cada día para alcanzar una de mis metas.

A toda mi familia por que sin el apoyo de todos ellos cada paso que doy me sería más difícil.

A mi compañero de historias Andrés Julián Saavedra Pinto quien ha estado día a día siendo mi respaldo, apoyo, y por ser parte de mi motivación y quien hoy comparte esta felicidad junto con mi familia.

A mis amigos gracias por ser parte de este proceso, en especial a Katherine Babativa por las palabras de ánimo y fortaleza.

Luisa Fernanda Melgarejo Lizcano.

Agradecimientos

A nuestro director Darío Yesid Peña Ballesteros, por la confianza y paciencia que siempre nos ofreció en el proceso de aprendizaje durante el desarrollo de esta investigación, y personalmente le tenemos una gran admiración por la humildad y sencillez que lo destacan como una gran persona.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por apoyarnos y brindarnos las herramientas necesarias para trabajar en nuestro proyecto de investigación, en especial a las docentes Nerly Montañez y Diana Naranjo por su colaboración durante la realización de los ensayos, al estudiante de maestría Rafael Conde que siempre fue una mano amiga.

A grandes personas que fuimos conociendo a lo largo de este proyecto que vale la pena agradecer en especial a Andrey Jiménez, Kevin Hernández y Juan Aparicio.

Al Doctor Carlos Alberto Ríos Reyes Director del Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatigará de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración con la toma de imágenes por SEM y EDS las cuales fueron de vital importancia para esta investigación.

Al Doctor Rafael Cabanzo Hernández Director del Laboratorio de Espectroscopía del Parque Tecnológico de Guatigará de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración con la toma de los ensayos FTIR por ATR las cuales fueron de gran importancia para el estudio de esta investigación.

A los técnicos Domingo, Mario, Sergio, Oscar y Ambrosio de los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales que siempre tuvieron una excelente actitud para colaborar con lo que fuere necesario.

A los amigos de colegio y Universidad Fajardo, Estiven, Patacón, Néstor, Charris y Carlos rondón de Jefferson Bolaños Sierra por estar con él durante el paso vivido en la universidad, su compañía y formas de ser, hicieron de esta etapa una experiencia única, gracias por cada experiencia vivida a su lado.

A nuestros familiares por brindarnos ese apoyo constante y acompañarnos con palabras de ánimo en este largo recorrido.

Contenido

	Pág.
Introducción	19
1. Fundamentación Teórica.....	21
1.1 Aspecto del galvanizado	21
1.2 Mecanismo de corrosión en el acero galvanizado	22
1.3 Aspectos fundamentales de los recubrimientos poliméricos	24
1.4 Circuito equivalente propuesto, simulando los circuitos sobre los datos obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	26
2. Objetivos.....	27
2.1 Objetivo general.....	27
2.2 Objetivos específicos	27
3. Descripción experimental	28
3.1 Diseño experimental	28
3.2 Preparación de las muestras a analizar.....	29
3.3 Montaje de la celda electroquímica	30
3.4 Desarrollo de pruebas	32
3.4.1 Pruebas Electroquímicas (EIS).	32
3.4.2 Técnicas de Caracterización	32

3.5 Evaluación de parámetros asociados al desempeño de los recubrimientos poliméricos	33
3.5.1 Capacitancia del recubrimiento.....	34
3.5.2 Fracción de Agua Absorbida.	34
3.5.3 Factor de Pérdida.	34
4. Resultados y discusión.....	35
4.1 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	35
4.1.1 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de FTIR para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días.....	35
4.2 Microscopía óptica de barrido (SEM) y espectrometría de energía de dispersión de rayos x (EDS)	37
4.2.1 Resultados obtenidos para el acero galvanizado en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días.	37
4.2.2 Resultados obtenidos para los recubrimientos poliméricos de coloración verde, roja y azul en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días.	37
4.2.3 Resultados obtenidos para la sección transversal del recubrimiento polimérico de color azul en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 día.....	40
4.2.4 Resultados obtenidos en el acero galvanizado en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 30 días.....	41
4.2.5 Resultados obtenidos para los recubrimientos poliméricos de coloración verde, rojo y azul en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 30 días.	42
4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	44

4.3.1 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de EIS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días.	45
4.3.2 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de EIS para un tiempo de inmersión de las muestras de 15 días.	46
4.3.3 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de EIS para un tiempo de inmersión de las muestras de 30 días.	47
4.4 Parámetros asociados al desempeño de recubrimientos orgánicos.....	49
4.4.1 Gráficas de los resultados de Capacitancia, Fracción de agua absorbida Y Factor de pérdida asociados al desempeño de recubrimientos orgánicos.....	49
5. Conclusiones.....	51
6. Recomendaciones.....	51
Referencias Bibliograficas.....	53
Apéndices.....	58

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de la degradación de un acero galvanizado medido mediante su tasa de corrosión.	22
Figura 2. Proceso común de fallo de un recubrimiento sobre Acero.	25
Figura 3. Dimensiones y espesores de las láminas de acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico para su posterior análisis electroquímico.	30
Figura 4. Montaje experimental de la celda electroquímica sobre las muestras de acero galvanizado con o sin recubrimiento polimérico.	31
Figura 5. Montaje de la jaula de Faraday. b) Montaje de la celda galvánica junto con los electrodos y las conexiones necesarias para la prueba EIS. c) Equipo de análisis electroquímico Gamry 600 junto con el esquema de conexión de cables adecuado.	31
Figura 6. Espectros FTIR para las muestras de acero galvanizado con recubrimiento polimérico con un tiempo de inmersión de 0 días. a) Recubrimiento de coloración Verde. b) Recubrimiento de coloración Roja. c) Recubrimiento de coloración Azul.	36
Figura 7. a) Resultados SEM del acero galvanizado a 0 días de inmersión a una magnificación de 100x y b) Espectro EDS.	37
Figura 8. Resultados SEM del recubrimiento color verde a 0 días de inmersión a una magnificación de 1000x y b) Espectro EDS.	38
Figura 9. a) Resultados SEM del recubrimiento color azul a 0 días de inmersión a una magnificación de 1000x y b) Espectro EDS.	39

- Figura 10. a) Resultados SEM del recubrimiento color rojo a 0 días de inmersión a una magnificación de 1000x y b) Espectro EDS..... 39
- Figura 11. a) SEM de la sección transversal del recubrimiento color azul a 0 días de inmersión a una magnificación de 800x, b) Espectro EDS en el sustrato metálico, c) Espectro EDS en el galvanizado..... 40
- Figura 12. a) Espectro EDS de la superficie general del acero galvanizado a 30 días de inmersión, b) SEM para la superficie a una magnificación de 1000x, c) Espectro de las zonas oscuras y d) Espectro de las zonas claras..... 41
- Figura 13. a) Espectro EDS de la superficie general del recubrimiento color rojo a 30 días de inmersión, b) Espectro EDS en el poro y c) SEM para el poro a una magnificación de 12000x. 42
- Figura 14. a) Espectro EDS de la superficie general del recubrimiento color azul a 30 días de inmersión, b) Espectro EDS en el poro y c) SEM para el poro a una magnificación de 12000x. 43
- Figura 15. a) Espectro EDS de la superficie del recubrimiento color verde a 30 días de inmersión, b) Espectro EDS en el poro y c) SEM para el poro a una magnificación de 12000x. 44
- Figura 16. Circuito equivalente para el acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico para los tiempos de inmersión. 45
- Figura 17. Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para los recubrimientos de color verde, rojo, azul y el acero galvanizado respectivamente para un $t=0$ días (0h) en una solución al 3% de NaCl. 46

- Figura 18. Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para los recubrimientos de color verde, rojo, azul y el acero galvanizado respectivamente para un $t=15$ días (350h) en una solución al 3% de NaCl. 47
- Figura 19. Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para los recubrimientos de color verde, rojo, azul y el acero galvanizado respectivamente para un $t=30$ días (720h) en una solución al 3% de NaCl. 48
- Figura 20. Curvas asociadas a los parámetros de desempeño de las muestras de 0 a 30 días. a) Capacitancia, b) Fracción de agua Absorbida, c) Factor de pérdida. 50

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Tiempos de exposición de las láminas de Acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico en el ambiente salino simulado.....	29
Tabla 2. Reactivo utilizado para la simulación del ambiente salino y su concentración presente como electrolito.....	31
Tabla 3. Parámetros establecidos para la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) bajo la norma ASTM G31.	32

Lista de anexos

	Pág.
Apéndice A. Gráficas de los resultados metalográficos para la muestra de acero galvanizado en estado de suministro.....	58
Apéndice B. Gráficas de los resultados SEM para las muestras analizadas	59
Apéndice C. Gráficas de los resultados EDS para las muestras analizadas	61
Apéndice D. Tablas del análisis micro elemental EDS para las muestras analizadas.....	62
Apéndice E. Gráficas de los diagramas de BODE y NYQUIST resultados de las pruebas de espectroscopía de impedancia para las muestras de análisis.....	68
Apéndice F. Gráficas de los diagramas de BODE y NYQUIST resultados de las pruebas de espectroscopia de impedancia para los duplicados para un tiempo 0, 15 y 30 días y tabla de parámetros de FTIR.	71
Apéndice G. Diagramas de circuito equivalente utilizando simulador ZVIEW y Z PLOT para las muestras analizadas.	74

Resumen

Título: Estudio del comportamiento electroquímico de láminas de acero al carbono galvanizado recubierto con pinturas expuesto a un ambiente salino simulado*

Autores: Bolaños Sierra Jefferson, Melgarejo Lizcano Luisa Fernanda**

Palabras: Acero Galvanizado, Revestimientos poliméricos, Espectroscopía de impedancia electroquímica, Espectrometría de Infrarrojo, Absorción de Agua.

Descripción:

La industria colombiana está en una constante investigación para mejorar las propiedades de los aceros galvanizados que están expuestos a ambientes atmosféricos agresivos mediante la aplicación de pinturas poliméricas que protegen el material ante cualquier ataque corrosivo en especial de ambientes salinos con el fin de aumentar el tiempo de servicio del material. Por ello, este trabajo de investigación presenta los comportamientos electroquímicos de tres recubrimientos de diferente color y un acero sin recubrimiento (Skin-Pass) suministrados por una empresa colombiana. El análisis se realizó a los 0, 15 y 30 días de inmersión. Los resultados de los análisis por espectrometría de infrarrojo (FTIR) revelaron el grupo funcional éster, característico de la red polimérica de las pinturas, la morfología de la estructura de la capa superficial de las láminas se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostrando las variaciones ocurridas en las capas superficiales de los recubrimientos, adicional a esto se realizó un análisis de composición elemental con la técnica espectrometría de energía dispersa de rayos X (EDS) mostrando la composición elemental de las pinturas que presentan pigmentos metálicos en su superficie para mejorar su desempeño, también se evaluaron mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las láminas de acero galvanizado con el recubrimiento polimérico de color rojo y azul presentaron un mejor desempeño ante el ataque del electrolito y menor absorción de agua. Consideradas óptimas para su uso en ambientes industriales marinos y costeros.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Darío Yesid Peña Ballesteros, Doctor en Corrosión

Abstract

Title: Study of electrochemical behavior of galvanized steel sheets covered with paintings exposed to a simulated salt environment*

Authors: Bolaños Sierra Jefferson, Melgarejo Lizcano Luisa Fernanda**

Keywords: Galvanized Steel, Polymeric Coatings, Spectroscopy of Electrochemical Impedance, Infrared Spectroscopy, Water Absorption.

Description:

The Colombian industry is in constant research to improve the properties of galvanized steels that are exposed to aggressive atmospheric environments by applying polymeric paints that protect the material against any corrosive attack, especially saline environments, in order to increase the time of material service. For this reason, this research paper presents the electrochemical behaviors of three coatings of different color and an uncoated steel (Skin-Pass) supplied by a Colombian company. The analysis was performed at 0, 15 and 30 days of immersion. The results of the infrared spectrometry analysis (FTIR) revealed the ester functional group, characteristic of the polymeric network of the paints, the morphology of the structure of the surface layer of the sheets was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) showing the variations occurred in the surface layers of the coatings, in addition to this an elementary composition analysis was performed with the X-ray dispersed energy spectrometry (EDS) technique showing the elementary composition of the paintings that have metallic pigments on their surface to improve Their performance was also evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The galvanized steel sheets with the red and blue polymeric coating showed a better performance against the attack of the electrolyte and less water absorption considered optimal for use in marine and coastal industrial environments.

** Faculty of Engineering Physicochemical. School of Metallurgical Engineering and Materials Science, Director Darío Yesid Peña Ballesteros, Corrosion Doctor

Introducción

Los aceros al carbono generan una gran demanda en su producción por ser utilizados en gran variedad de industrias como utilización en plantas de reciclaje de agregados, estructuras de invernaderos, subestaciones, torres de distribución, autopistas y productos de transporte entre otras. (American Galvanizers Association, 2015) La degradación rápida de estos materiales en ambientes agresivos genera la pérdida de sus espesores y por ende una disminución de su desempeño, por ello la investigación de recubrimientos anticorrosivos constituye la mejor opción para aumentar la durabilidad del acero y su protección contra la corrosión. (Roberge P., 2008) El costo de aplicar pinturas poliméricas sobre el acero es muy bajo comparado con las fallas que se presentan en plantas donde estas ocasionan pausas operativas necesarias para la atención de daños, sin contar costos de mantenimiento, cambios de maquinaria o piezas en mal estado. (Escuela Politécnica Nacional, s.f)

Actualmente, la investigación en este campo busca mejorar las propiedades de las pinturas aumentando su eficiencia, campo de acción; disminuyendo su impacto ambiental y costo. (Martin S., 2006) Los recubrimientos orgánicos se encuentran compuestos por solventes, resinas, pigmentos y aditivos, los mecanismos fundamentales de protección que estos tipos de recubrimientos utilizan son: efecto de barrera (agua, oxígeno e iones), alta resistencia dieléctrica (inhibición de reacciones anódicas y catódicas), pasivación del metal con pigmentos solubles y en ocasiones particulares, por protección catódica con pigmentos. Su desempeño está fuertemente ligado por la naturaleza de la resina, tipo de metal que se va a proteger, ambiente donde se va a usar, espesor y condiciones de aplicación. (Olajire A., 2018)

Con este proyecto de investigación se busca evaluar el comportamiento electroquímico de las pinturas suministradas por una empresa colombiana de aceros en ambiente salino simulado debido a que las industrias siderúrgicas colombianas están en constante inversión de nuevas tecnologías que permitan mejorar las propiedades de materiales expuestos a ambientes atmosféricos agresivos como: marinos y costeros en los cuales abunda una alta concentración de sales, por esto la importancia de encontrar recubrimientos poliméricos que permitan aumentar la durabilidad del acero generando un bajo costo en su fabricación, mantenimiento y un acabado con color. Una de estas industrias colombianas se encuentra fabricando láminas de acero al carbono con una capa de galvanizado Z180 (180g/cm^2) con 13 micras (μm) de espesor sobre la superficie del acero para posteriormente aplicar una capa primer y capa de pintura especialmente de tipo alquídico patentada por dicha empresa.

1. Fundamentación Teórica

1.1 Aspecto del galvanizado

Proporciona al acero protección triple: Protección por efecto barrera, protección galvánica y restauración de zonas desnudas. Los productos de corrosión del cinc inhiben las pequeñas zonas sin galvanizar, protegiéndolas de la oxidación. Por lo que frente a la corrosión atmosférica la protección es extremadamente alta, aunque en ambientes salinos y marítimos los aceros galvanizados son expuestos a gran cantidad de sulfatos y cloruros provocando que sean víctimas de un ataque corrosivo a medida que esté expuesto a sales como NaCl. La atmósfera marina incluye el espacio sobre la superficie del mar donde se produce la salpicadura y pulverización del agua de mar. (Padilla D., s.f) En ambientes salinos simulados de NaCl, se observó la precipitación de productos de corrosión en la superficie de cinc. El espesor de la capa de corrosión aumenta proporcionalmente con el tiempo, formando compuestos como óxido de cinc (ZnO), hidróxido de cinc ($Zn(OH)_2$) e hidroxiclорuro de cinc ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) sobre la superficie en solución salina. (Meng Y., 2018, Peña B., 2015)

El acero galvanizado al cual se le realiza el proceso de Skin-Pass el cual es un tipo de laminado que consiste en una pequeña reducción de espesor de la chapa (inferior al 2%) realizada en frío con el objetivo de alcanzar el espesor final deseado, conseguir unas propiedades mecánicas mejoradas (eliminación de la zona de fluencia y aumento de dureza) y un determinado acabado superficial evitando la aparición de las bandas de Lüders. (Ecribano R., 2012)

1.2 Mecanismo de corrosión en el acero galvanizado

Durante la exposición en un ambiente salino se obtiene un primer producto de corrosión óxido de cinc (ZnO), el cual surge del contacto atmosférico sobre el cinc, como segundo producto de corrosión se tiene el hidróxido de cinc ($Zn(OH)_2$) formado por el contacto que tiene el óxido al estar expuesto a la humedad del ambiente. Como el ambiente contiene CO_2 , el hidróxido formado reacciona con este, formando un carbonato básico de cinc, por lo general en su forma $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. El carbonato básico de cinc es muy adherente, relativamente insoluble y es responsable de la protección contra la corrosión en variadas condiciones atmosféricas. Sin embargo, en varios ambientes existe presencia de cloruros que modifican la composición de los productos de corrosión, aumentando su solubilidad y trayendo consigo un aumento de su velocidad de corrosión.

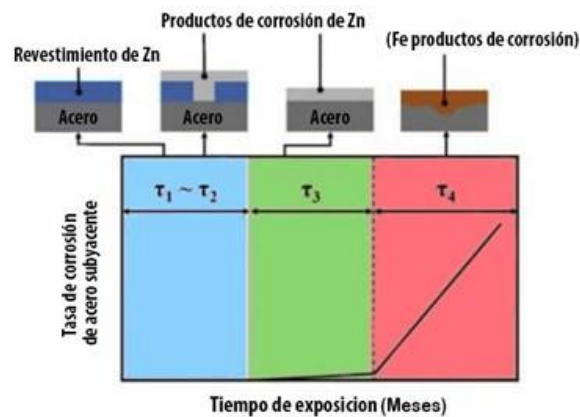


Figura 1. Esquema de la degradación de un acero galvanizado medido mediante su tasa de corrosión.

1. Etapa 1 (T1) Revestimiento de cinc: Se inicia la disolución de la película de cinc sobre el sustrato de acero que brinda la protección contra la corrosión al sustrato de acero.

2. Etapa 2 (T2) Corrosión del cinc: La capa cinc se empieza a consumir parcialmente por razón de la protección galvánica que ejerce el cinc al sustrato del acero.

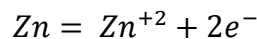
3. Etapa 3 (T3) Productos de corrosión: Etapa en la cual los compuestos formados en la etapa 1 y 2 actúan como barrera protegiendo el material del avance de la corrosión.

4. Etapa 4 (T4) Inicio de la corrosión del Fe: Cuando el revestimiento de cinc es consumido, el acero subyacente es atacado por la corrosión. (Liu Y., 2018)

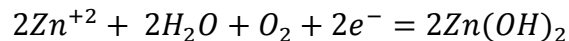
1.2.1 Reacciones que ocurren en la capa de cinc en presencia de iones cloruros.

Mecanismo anódico:

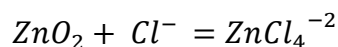
1. Ocurre la oxidación del cinc:



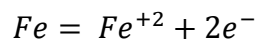
2. Se forma la primera capa compuesta de hidróxidos de cinc.



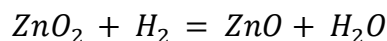
3. Esta capa $Zn(OH)_2$ se caracteriza por ser porosa, y por lo tanto permite el paso de los iones Cl^{-} , y continúan reaccionando.

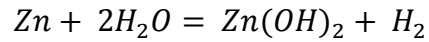
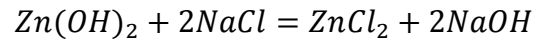
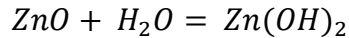


El $ZnCl_4^{-2}$ es un compuesto soluble, que se va acumulando debajo de las capas de hidróxido y sulfato de cinc, hasta romperlas y que al estar en presencia de agua se disuelven, creando cráteres en la superficie del acero galvanizado, estos lugares son puntos en donde se desencadena la corrosión localizada. Esta corrosión alcanza la interfaz del acero y origina la reacción anódica:



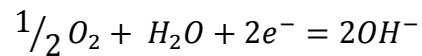
Simultáneamente, es posible que ocurran las siguientes reacciones:



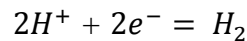


Estas reacciones proporcionan un mecanismo de corrosión autosuficiente que progresa en la medida en que entra cada uno de sus componentes.

Mecanismo catódico: En este mecanismo se da la reducción del oxígeno que se encuentra disuelto así:



De acuerdo con las características del electrolito de *NaCl* en contacto con la superficie del metal se da la reacción de evolución del hidrógeno así: (Páez P., 2017)



1.3 Aspectos fundamentales de los recubrimientos poliméricos

La aplicación de recubrimientos orgánicos para combatir la degradación metálica, fallas estructurales y agotamiento de los recursos de protección bajo condiciones ambientales agresivas como alta salinidad, bajo pH, altas temperaturas, etc., ha sido ampliamente estudiada observando que estas aplicaciones crean una capa que se comporta como un dieléctrico, cooperando con la protección de los sustratos metálicos frente a la corrosión, siendo menos costosos, más amigables con el medio ambiente y de fácil aplicación en comparación con los recubrimientos convencionales, son preferidos para garantizar e incrementar la vida útil de la estructura que se encuentra bajo el ataque de componentes corrosivos en el ambiente. (Abass A., 2018)

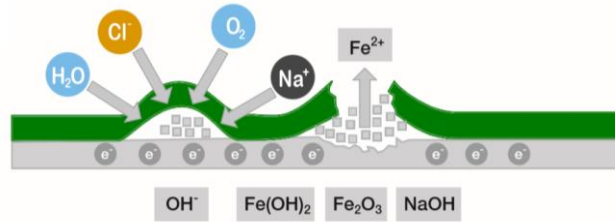


Figura 2. Proceso común de fallo de un recubrimiento sobre Acero.

Fuente: Autores.

E. Huttunen y colaboradores, concluyeron la eficaz protección de dos tipos de recubrimientos orgánicos a base de poliamida (PI): un recubrimiento convencional (PM) y poliamida de aminequinona (AQ), los cuales se sintetizaron sobre aceros galvanizados para ser expuestos a una solución NaCl al 0.5 M. A pesar de que ambos recubrimientos demostraron gran resistencia a la degradación, el recubrimiento de (PM) obtuvo mejores resultados en su morfología; ya que poseía homogeneidad y una continua estructura, ofreciendo una mejor protección después de 40 días de inmersión en el electrolito salino. (Hunttunen S., 2011).

Las pinturas confieren dos atributos principales que son la decoración y protección. El primer aspecto se puede manejar con estrategias como pigmentos en la formulación para obtener los colores deseados y propiedades ópticas requeridas en su uso, sin embargo los mayores desarrollos se han obtenido con respecto a la protección, este tipo pinturas ayudan a retardar el ataque de la corrosión en los metales expuestos a ambientes marinos, porque gracias a los efectos de la adición de pigmentos anticorrosivos, la formación de capas de recubrimiento estables sobre el sustrato aumenta las propiedades de resistencia a la corrosión. (Armelin E., 2007)

Las propiedades otorgadas por un revestimiento de pintura a un acero son bastante altas, investigaciones arrojan resultados favorables donde la adhesión a sustratos metálicos y propiedades de barrera generadas por el recubrimiento aumentan la resistencia a la corrosión del

acero. (González G., 2007) Así mismo en el 2018 López-Ortega y colaboradores estudiaron el comportamiento de corrosión y tribocorrosión de tres recubrimientos comercialmente utilizados en la protección del acero de baja aleación y alta resistencia utilizados en ambientes sumergidos en el mar y llegaron a concluir que los componentes orgánicos mejoran la resistencia a la corrosión en los aceros. (López O., 2018)

1.4 Circuito equivalente propuesto, simulando los circuitos sobre los datos obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica EIS se basa en la aplicación a la interface de un voltaje armónico cuya amplitud es de algunos mV y cuya frecuencia se hace variar desde mHz hasta los MHz; donde se detecta la corriente generada y se despliegan los diagramas Nyquist, Módulo de impedancia y diferencia de Fase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia f (diagramas de bode) ver Anexo G. Para interpretar los diagramas estos son ajustados a la función de transferencia (impedancia), de algunos circuitos equivalentes que además de los elementos clásicos: resistencias R , capacitancias C e inductancias L , usan elementos de fase constante Q entre otros.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Determinar el comportamiento electroquímico de láminas de acero al carbono galvanizado recubierto con pinturas expuestas a un ambiente salino simulado.

2.2 Objetivos específicos

- Analizar el comportamiento electroquímico del material a diferentes tiempos de exposición en un ambiente salino a través de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de láminas galvanizadas y pintadas utilizando técnicas analíticas como Microscopía Electrónica de barrido (SEM), Espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) y Espectrometría de Infrarrojo FTIR mediante reflectancia total atenuada (ATR).
- Evaluar parámetros asociados a la absorción de agua sobre el recubrimiento polimérico durante el tiempo de exposición en el ambiente salino.

3. Descripción experimental

Es necesario llevar a cabo la elaboración de una metodología experimental mediante la cual se tienen claras las variables operacionales, material a analizar y tiempos de exposición entre otros ítems a considerar como se explican a continuación.

3.1 Diseño experimental

El desarrollo experimental consta de tres etapas fundamentales las cuales permiten un orden lógico de experimentación de las muestras así:

Etapas 1. Preparación de las muestras (Láminas de acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico).

Etapas 2: Montaje del sistema a evaluar (Celda electroquímica y Jaula de Faraday).

Etapas 3. Realización de pruebas para el análisis de las muestras como: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectrometría de Energía dispersa de rayos X (EDS) y Espectrometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Las muestras que se escogieron en total fueron 8 láminas de acero galvanizado con recubrimiento polimérico de 3 coloraciones diferentes (2 Verdes, 2 Azules y 2 Rojas) y 2 muestras de acero galvanizado las cuales se tomaron como referencia frente al comportamiento de las muestras con recubrimiento.

Con el propósito de evaluar su comportamiento electroquímico de las muestras en un ambiente salino simulado se escogió un tiempo de exposición total de 30 días. Se realizaron los ensayos para cada uno de los tiempos de inmersión fijos obteniendo un total de 8 ensayos. Para tener un control organizado de las pruebas se empleó un calendario de pruebas (Tabla 1).

3.2 Preparación de las muestras a analizar

Se cortaron las láminas de cada muestra ya mencionadas anteriormente con dimensiones de 7 cm x 7 cm, luego se colocó sobre la lámina una cinta aislante de 5 cm x 5 cm, en la cual se dejó un orificio cuadrado concéntrico a la lámina de análisis, dejando un área de exposición de 4 cm² para su posterior estudio. (Figura 3).

Tabla 1.

Tiempos de exposición de las láminas de Acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico en el ambiente salino simulado.

Lámina de Acero galvanizado	Día 0	Día 1	Día 5	Día 12	Día 15	Día 21	Día 30
Acero galvanizado							
Nº1	X	X	X	X	X	X	X
Nº2	X	X	X	X	X	X	X
Recubrimiento verde							
Nº1	X	X	X	X	X	X	X
Nº2	X	X	X	X	X	X	X
Recubrimiento azul							
Nº1	X	X	X	X	X	X	X
Nº2	X	X	X	X	X	X	X
Recubrimiento rojo							
Nº1	X	X	X	X	X	X	X
Nº2	X	X	X	X	X	X	X

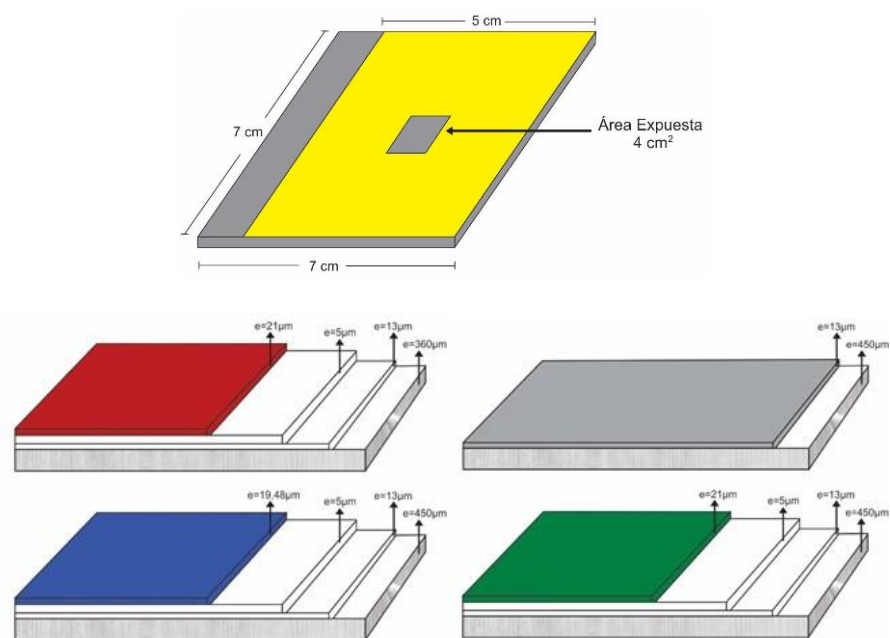


Figura 3. Dimensiones y espesores de las láminas de acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico para su posterior análisis electroquímico.

3.3 Montaje de la celda electroquímica

A las láminas de acero galvanizado se les realizó el respectivo proceso de limpieza según norma ASTM G1-03, las láminas con recubrimiento se limpiaron con agua destilada y posterior secado con aire cálido. Todas las muestras fueron depositadas en un ambiente simulado con NaCl al 3% en peso (Tabla 2). Para realizar la celda fue necesario el montaje de un cilindro acrílico hueco sobre cada lámina y el área expuesta a la solución, el cilindro en su parte superior consta de una tapa con dos orificios en los cuales se introducen los electrodos de referencia $Ag/AgCl_2$ y contra electrodo de grafito según norma ASTM G-31 (Figura 4).

Tabla 2.

Reactivo utilizado para la simulación del ambiente salino y su concentración presente como electrolito.

COMPUESTO	PORCENTAJE EN PESO (%)
CLORURO DE SODIO (NaCl)	3

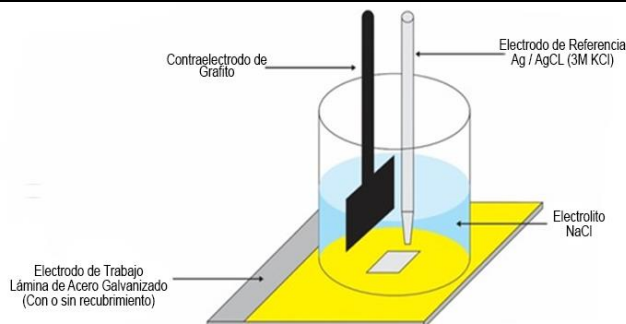
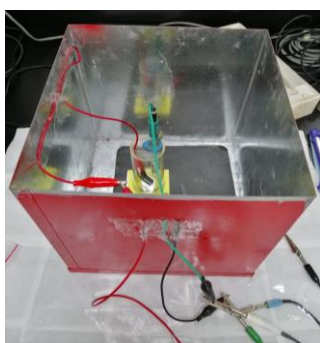


Figura 4. Montaje experimental de la celda electroquímica sobre las muestras de acero galvanizado con o sin recubrimiento polimérico.

Para evitar la interferencia de las corrientes parasitas y agentes del ambiente exterior en los resultados de la prueba EIS, se hizo necesario introducir la celda electroquímica dentro de una jaula de Faraday (Figura 5).



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Montaje de la jaula de Faraday. b) Montaje de la celda galvánica junto con los electrodos y las conexiones necesarias para la prueba EIS. c) Equipo de análisis electroquímico Gamry 600 junto con el esquema de conexión de cables adecuado..

3.4 Desarrollo de pruebas

3.4.1 Pruebas Electroquímicas (EIS). Los ensayos se realizaron los días seleccionados anteriormente (Tabla 1) y se escogieron las cuatro muestras que explicaran mejor el comportamiento electroquímico. Las impedancias se tomaron bajo los parámetros explicados a continuación (Tabla 3). Los datos obtenidos fueron analizados en el software ZPLOT y ZVIEW esto con el fin de corroborar los datos experimentales obtenidos durante las pruebas.

Tabla 3.

Parámetros establecidos para la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) bajo la norma ASTM G31.

PARÁMETRO	VALOR
Frecuencia Inicial	100.000 Hz
Frecuencia Final	0,1 Hz
Amplitud	10 mV
Escala de puntos o Intervalos	7
Temperatura	25°C

3.4.2 Técnicas de Caracterización

- **Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de rayos X (EDS):** Las muestras que tienen el recubrimiento polimérico se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón recubiertas con oro. Sus dimensiones fueron de 2cm x 2cm para los días 0 y 30.

Características del equipo: Imágenes con el microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650** con las siguientes características:

- Alto vacío: Voltaje de aceleración 15 Kv.

- Detector para imágenes: Electrones secundarios (**SE**): Everhart Thornley detector ETD (para observar morfología).
- Electrones retro dispersados (**BSE**): Back scattered electrón detector (BSED) tipo SSD (para observar variaciones de composición).

Para Análisis Químico: voltaje de aceleración 15Kv.

Detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn $K\alpha$) para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). Software EDX Génesis. Información semicuantitativa de los elementos químicos.

- **Espectrometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR):** Se cortaron fracciones de 2cm por 2cm de las muestras a analizar en los días 0 y 30, las cuales fueron montadas en el laboratorio para su respectivo análisis elemental para un total de 8 muestras para análisis (Ver tabla 4 Anexo F).

3.5 Evaluación de parámetros asociados al desempeño de los recubrimientos poliméricos

Su análisis permite identificar el efecto de los factores que influyen en la corrosión, y a partir de estos retroalimentar el diseño de recubrimientos para mejorar su respuesta a diferentes condiciones ambientales. (Bedoya F., 2011) (Miszcyk A, 2018) (Vosgien L.,2017) (Bouvet G., 2014) (Georges O., s.f)

3.5.1 Capacitancia del recubrimiento. Generalmente se cree que la capacitancia proporciona información de la cantidad de agua absorbida, donde el aumento de la capacitancia es directamente proporcional a la absorción de agua. (Quixin Z., s.f)

$$C_c = \frac{1}{2\pi(10^4)(|Z|_{10 \text{ kHz}})}$$

C_c : Capacitancia que posee el recubrimiento $\frac{F}{cm^2}$.

$|Z|$: Modulo de la frecuencia, es recomendado para el comportamiento a una frecuencia de 10kHz.

3.5.2 Fracción de Agua Absorbida. El método simple y empírico propuesto por Brasher y Kingsbury, mencionado por (C. Vosgien Lacombe y G. Bouvet, 2017) en su revisión permite calcular la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento: (Vosgein L., 2017) (Bouvet G.,2014) (Georges O., s.f)

$$X_v = \frac{\log\left(\frac{C_c}{C_0}\right)}{\log E_w}$$

X_v : Fracción de agua absorbida por el recubrimiento.

C_c : Valor de la capacitancia en un tiempo determinado t.

C_0 : Valor de la capacitancia en un tiempo t=0.

E_w : Permisividad del agua (la cual puede asumirse constante con un valor de 80).

3.5.3 Factor de Pérdida. Es la tangente del ángulo complementario al ángulo de fase α obtenido en la corrida de impedancia a una frecuencia de 1 kHz. El aumento del factor de pérdida refleja deterioro en el recubrimiento. (Vesga L., 2004):

$$\text{Factor de perdida} = \tan(\alpha)$$

$$\alpha = 90 - \theta$$

α = Ángulo complementario al ángulo de fase.

θ = Ángulo de fase a una frecuencia de 1kHz.

4. Resultados y discusión

4.1 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

4.1.1 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de FTIR para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días. Se apreciaron dos zonas de análisis: (Zona de diagnóstico) correspondiente a números de onda entre 4000 y 1300 cm^{-1} la cual revela el grupo funcional para los compuestos orgánicos presentes en el recubrimiento; las vibraciones en esta zona son llamadas vibraciones de estiramiento. (Zona de huella dactilar) comprende entre 1300 y 900 cm^{-1} corresponde a vibraciones de flexión y está relacionada directamente a un recubrimiento polimérico específico ya que esta zona es única para cada compuesto orgánico. (Silverstein R., s.f)

Así mismo, todos los recubrimientos mostraron espectros de absorción infrarroja en la zona de diagnóstico así: las bandas correspondientes a vibraciones de enlaces simples C-H con hibridación Sp^3 aparecieron en un número de onda entre 2750-3000 cm^{-1} característico de un grupo funcional metileno, aparecieron vibraciones simétricas de grupos alifáticos metilenos en números de onda de 1378 cm^{-1} y bandas asimétricas de este mismo enlace en números de onda de 1546 cm^{-1} . Las intensidades de onda entre 1735 - 1750 cm^{-1} mostraron una banda simétrica

de vibración de doble enlace C=O indicando un grupo funcional éster RCOOR siendo R un grupo saturado y alifático como el metileno lo que corrobora la presencia de pinturas de tipo poliéster. También se presentaron bandas en el orden de 1100 a 1200 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C-O y por último señales que se dieron entre $1800 - 2400\text{ cm}^{-1}$ de muy baja intensidad por la interferencia generada por el equipo de FTIR por ATR. (Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos, s.f) (Flores O., 2012)

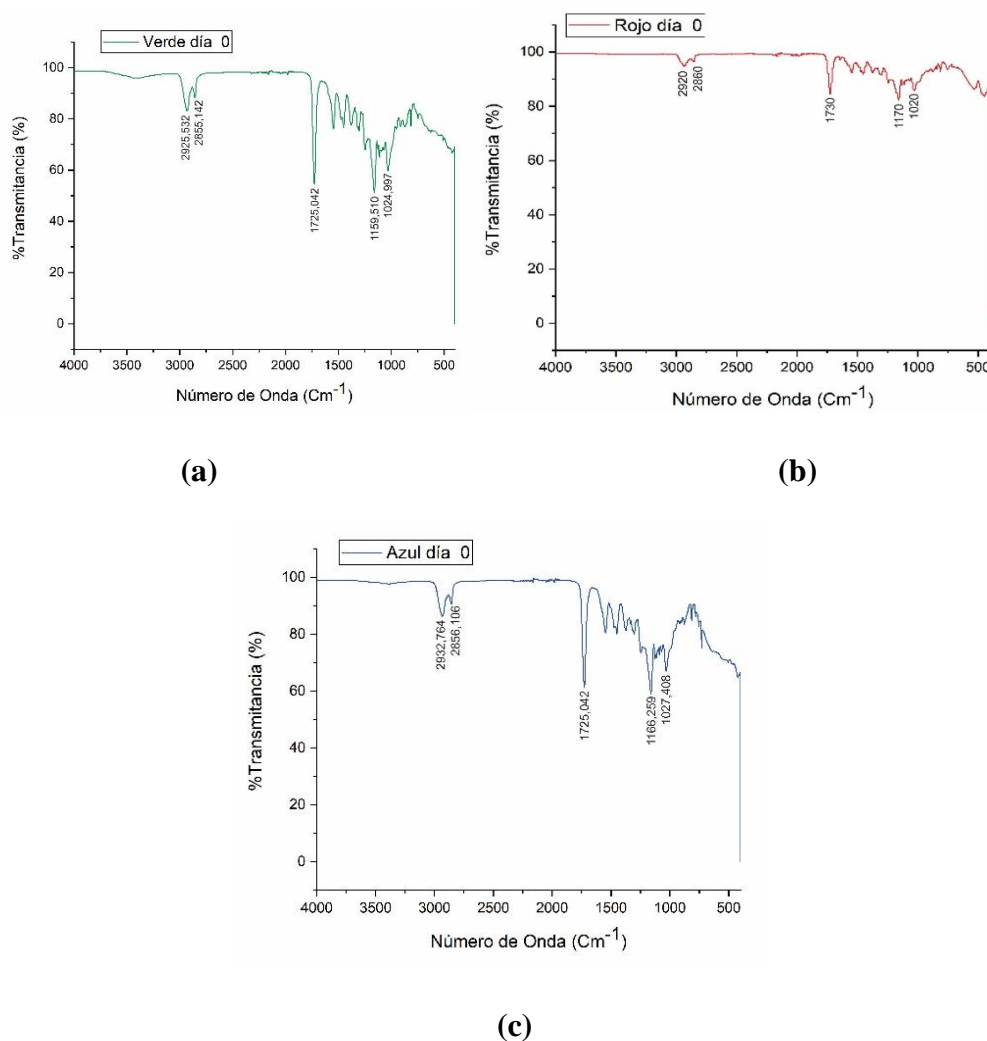


Figura 6. Espectros FTIR para las muestras de acero galvanizado con recubrimiento polimérico con un tiempo de inmersión de 0 días. a) Recubrimiento de coloración Verde. b) Recubrimiento de coloración Roja. c) Recubrimiento de coloración Azul.

4.2 Microscopía óptica de barrido (SEM) y espectrometría de energía de dispersión de rayos X (EDS)

4.2.1 Resultados obtenidos para el acero galvanizado en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días. En la Figura 7 a) y en la imagen (Anexo B) se observó la morfología de la superficie sobre el sustrato de acero galvanizado (Skin Pass) sin recubrimiento, las micrografías mostraron una estructura homogénea libre de subproductos de corrosión sobre su superficie, esto se corroboró en la Figura 7 b) en la cual solo hubo presencia de cinc.

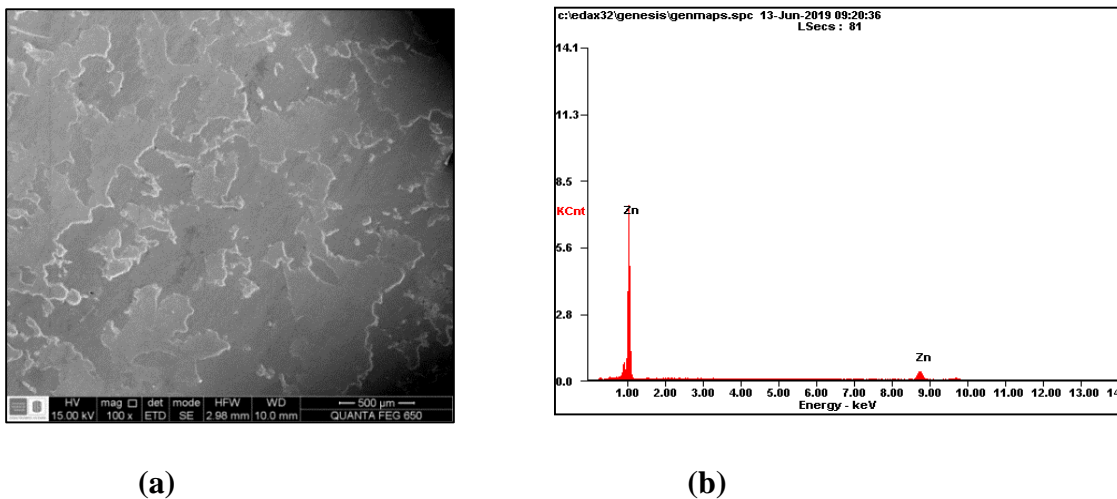


Figura 7. a) Resultados SEM del acero galvanizado a 0 días de inmersión a una magnificación de 100x y b) Espectro EDS.

4.2.2 Resultados obtenidos para los recubrimientos poliméricos de coloración verde, roja y azul en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días. Se observó en las Figuras 8 a), 9 a) y 10 a) una superficie homogénea para las muestras de acero

galvanizado con recubrimiento verde, rojo y azul debido a que estas morfologías presentan menos difusión del electrolito en comparación con morfologías heterogéneas. (Hunttunen S., 2011)

Para todos los recubrimientos apareció el oro y el carbono que se les aplica a la superficie para mejorar la conductividad en la prueba aumentando la calidad de la imagen. El espectro de oxígeno forma parte de la cadena polimérica de un recubrimiento orgánico en general, la presencia de aluminio y magnesio se asociaron a la presencia de pigmentos metálicos presentes en el recubrimiento para mejorar su resistencia a ser corroídos por el medio expuesto, el silicio está asociado a aditivos de fibra de vidrio que se le añaden a este tipo de recubrimiento para mejorar sus propiedades. Finalmente, los elementos como el sodio y el cloro corresponden a residuos que generó el electrolito sobre dicha superficie.

Los recubrimientos de color verde y azul tuvieron un elemento diferente al recubrimiento de color rojo como se ve en la Figura 8 b) y 9 b), se examinó la presencia de un pico con valor de energía de 4,5 keV, correspondiente al titanio lo cual les confiere buenas propiedades a los recubrimientos como inhibidor.

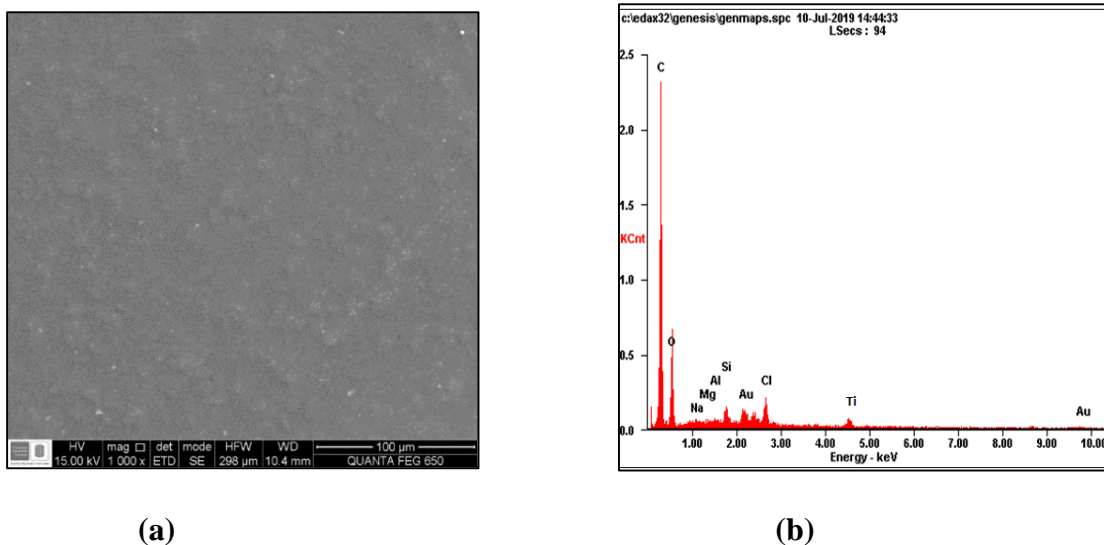


Figura 8. Resultados SEM del recubrimiento color verde a 0 días de inmersión a una magnificación de 1000x y b) Espectro EDS.

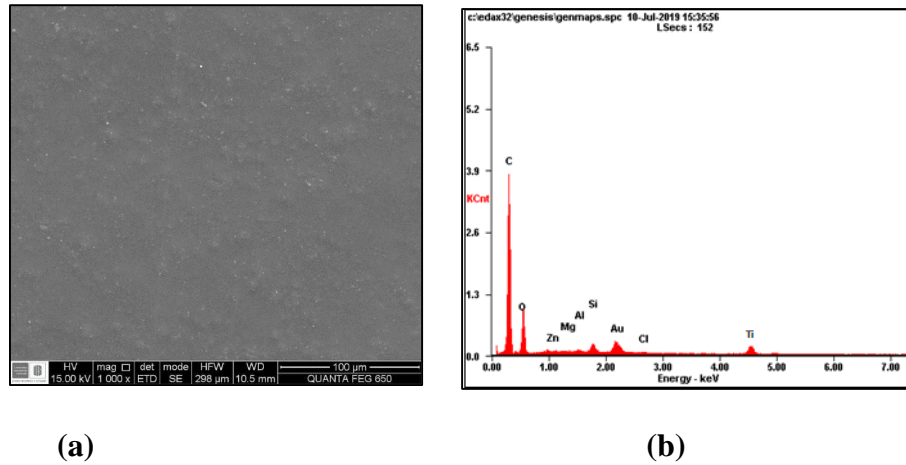


Figura 9. a) Resultados SEM del recubrimiento color azul a 0 días de inmersión a una magnificación de 1000x y b) Espectro EDS.

No obstante, el recubrimiento de color rojo mostró un pico de hierro en la Figura 10 b) provenientes de óxidos de hierro que se usan como protección catódica o agente barrera en las pinturas anticorrosivas ya que estos óxidos actúan como ánodo de sacrificio en la interfase pigmento/ligante debido a su menor tamaño en comparación con el material catódico minimizando la permeabilidad. (Bedoya C., 2011)

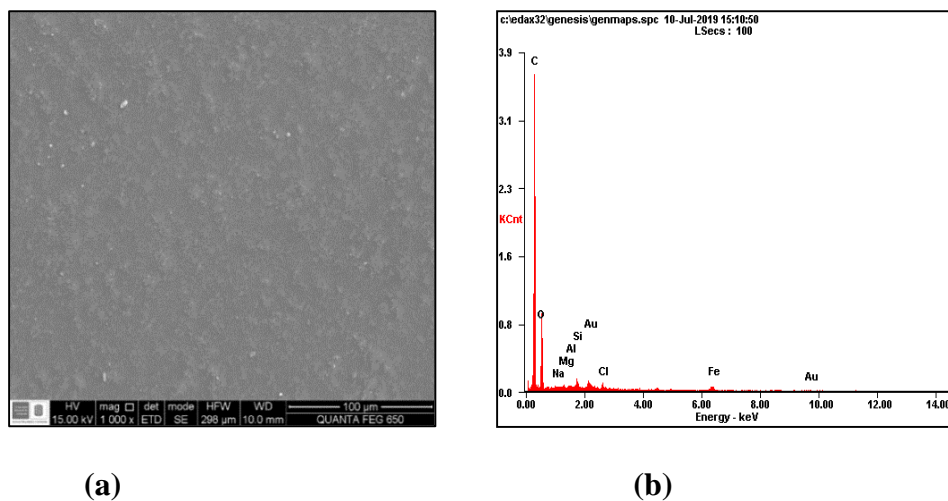
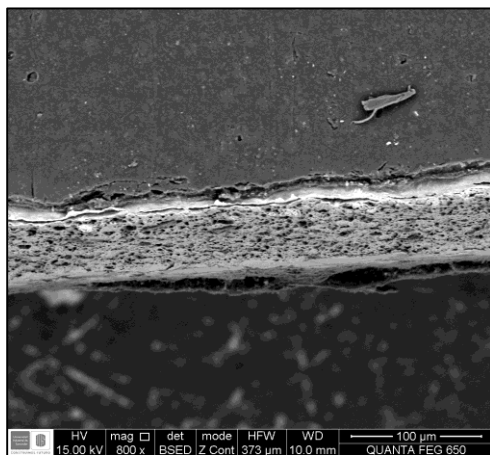
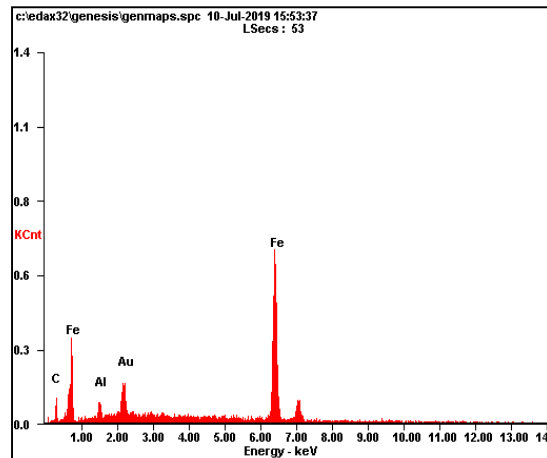


Figura 10. a) Resultados SEM del recubrimiento color rojo a 0 días de inmersión a una magnificación de 1000x y b) Espectro EDS.

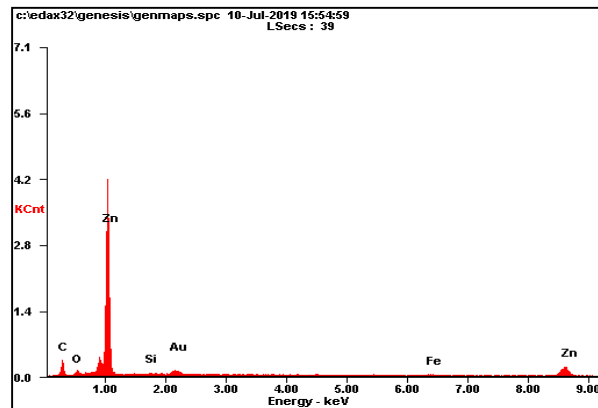
4.2.3 Resultados obtenidos para la sección transversal del recubrimiento polimérico de color azul en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 día. En la sección transversal del recubrimiento azul en la Figura 11 a), b), c) se pudo apreciar la composición elemental de forma general para las capas del sustrato metálico y el cinc.



(a)



(b)



(c)

Figura 11. a) SEM de la sección transversal del recubrimiento color azul a 0 días de inmersión a una magnificación de 800x, b) Espectro EDS en el sustrato metálico, c) Espectro EDS en el galvanizado.

4.2.4 Resultados obtenidos en el acero galvanizado en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 30 días. En la Figura 12 b) el acero galvanizado (Skin Pass) tiene una morfología heterogénea, se apreciaron dos diferentes zonas (Clara y Oscura), las zonas claras presentaron oxígeno formando generalmente compuestos como hidróxido de cinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) y óxido de cinc (ZnO) encargados de proteger el sustrato metálico del electrolito. En la zona oscura Figura 12 c), hay presencia de sodio, azufre, cloro y hierro lo cual podría indicar la presencia de simonkolleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Peña D., 2015) tal como se muestra en la tabla de las composiciones. La aparición de hierro es probablemente a la corrosión localizada sobre la capa protectora formando cloruro de hierro (FeCl_2) causado por la penetración del ion cloruro (Cl^-).

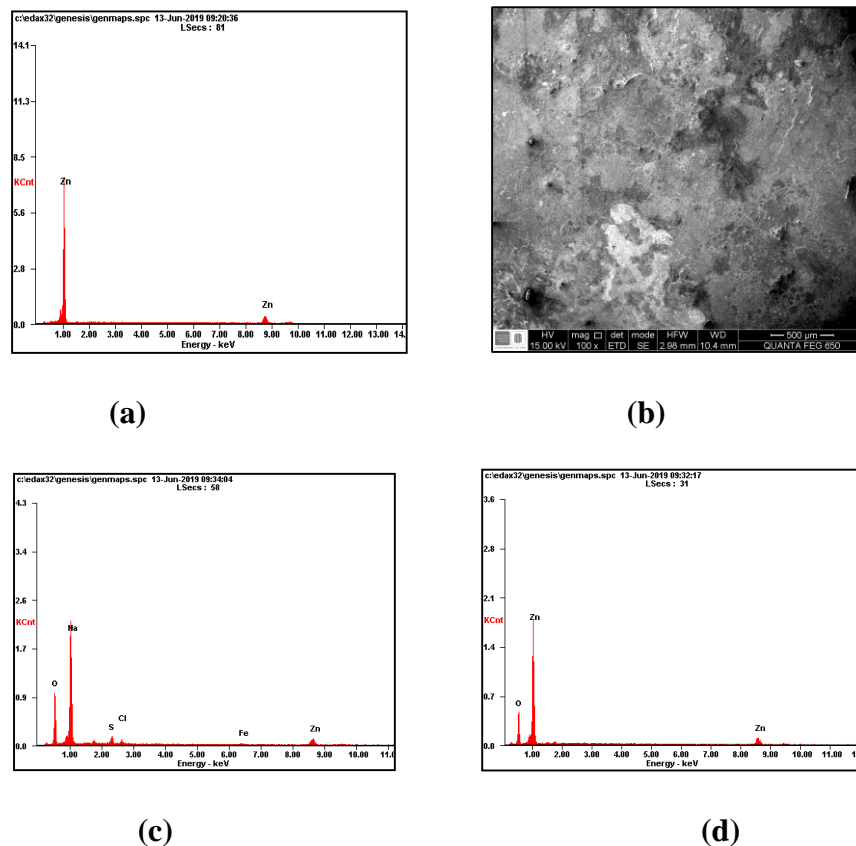


Figura 12. a) Espectro EDS de la superficie general del acero galvanizado a 30 días de inmersión, b) SEM para la superficie a una magnificación de 1000x, c) Espectro de las zonas oscuras y d) Espectro de las zonas claras.

4.2.5 Resultados obtenidos para los recubrimientos poliméricos de coloración verde, rojo y azul en la técnica de SEM-EDS para un tiempo de inmersión de las muestras de 30 días. Luego de los 30 días de inmersión se presentaron vías de difusión debido a la presencia del cloro que disminuye la protección contra la difusión de iones llevando a cabo la formación o aumento de dichas vías como lo son los poros. Se pudo observar un tamaño de diámetro aproximado de $5\ \mu\text{m}$ y un poco menos de $5\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$ para los poros de las láminas de color rojo, azul y verde respectivamente ver Figura 13 c) 14 c) y 15 c).

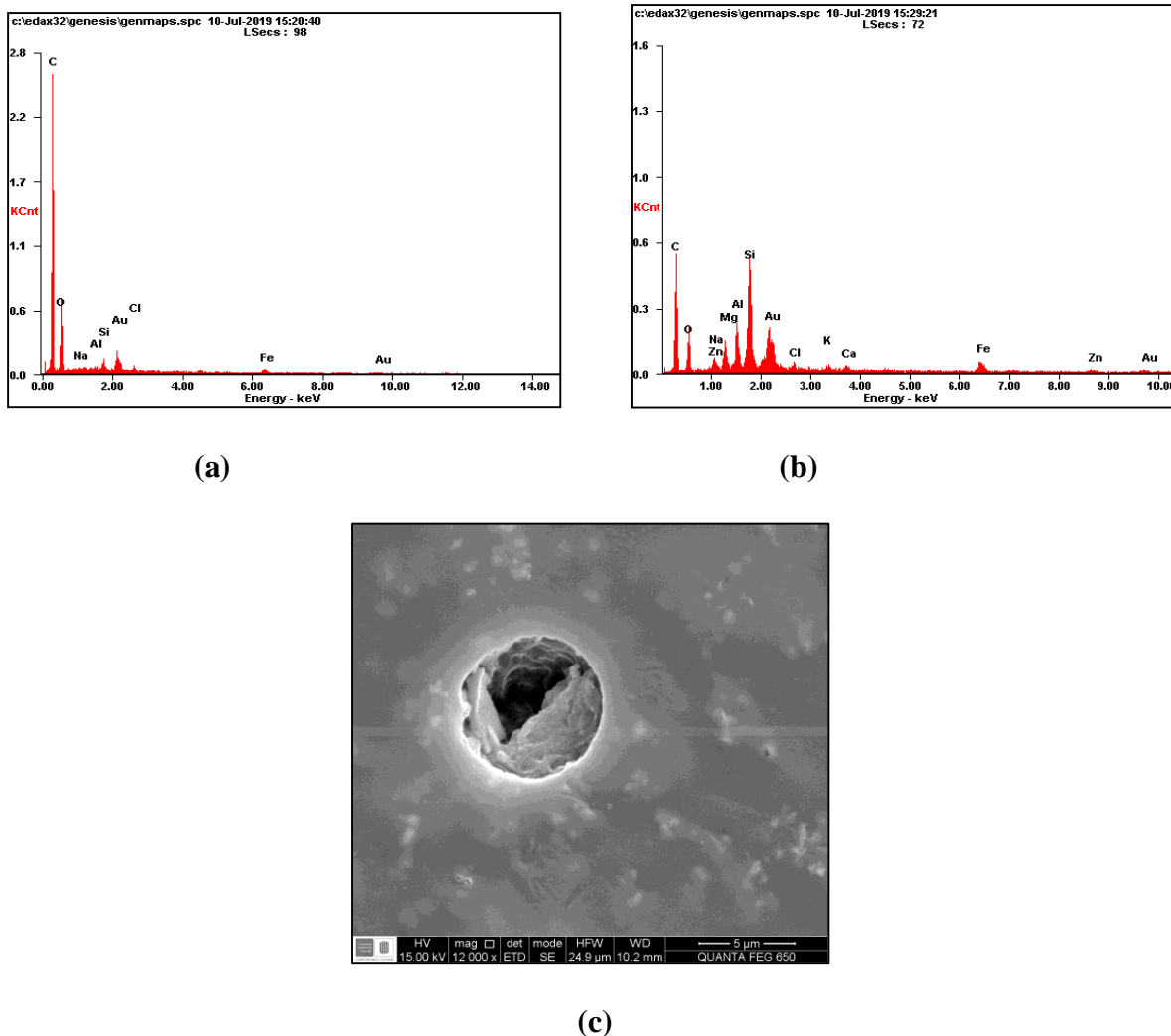


Figura 13. a) Espectro EDS de la superficie general del recubrimiento color rojo a 30 días de inmersión, b) Espectro EDS en el poro y c) SEM para el poro a una magnificación de 12000x.

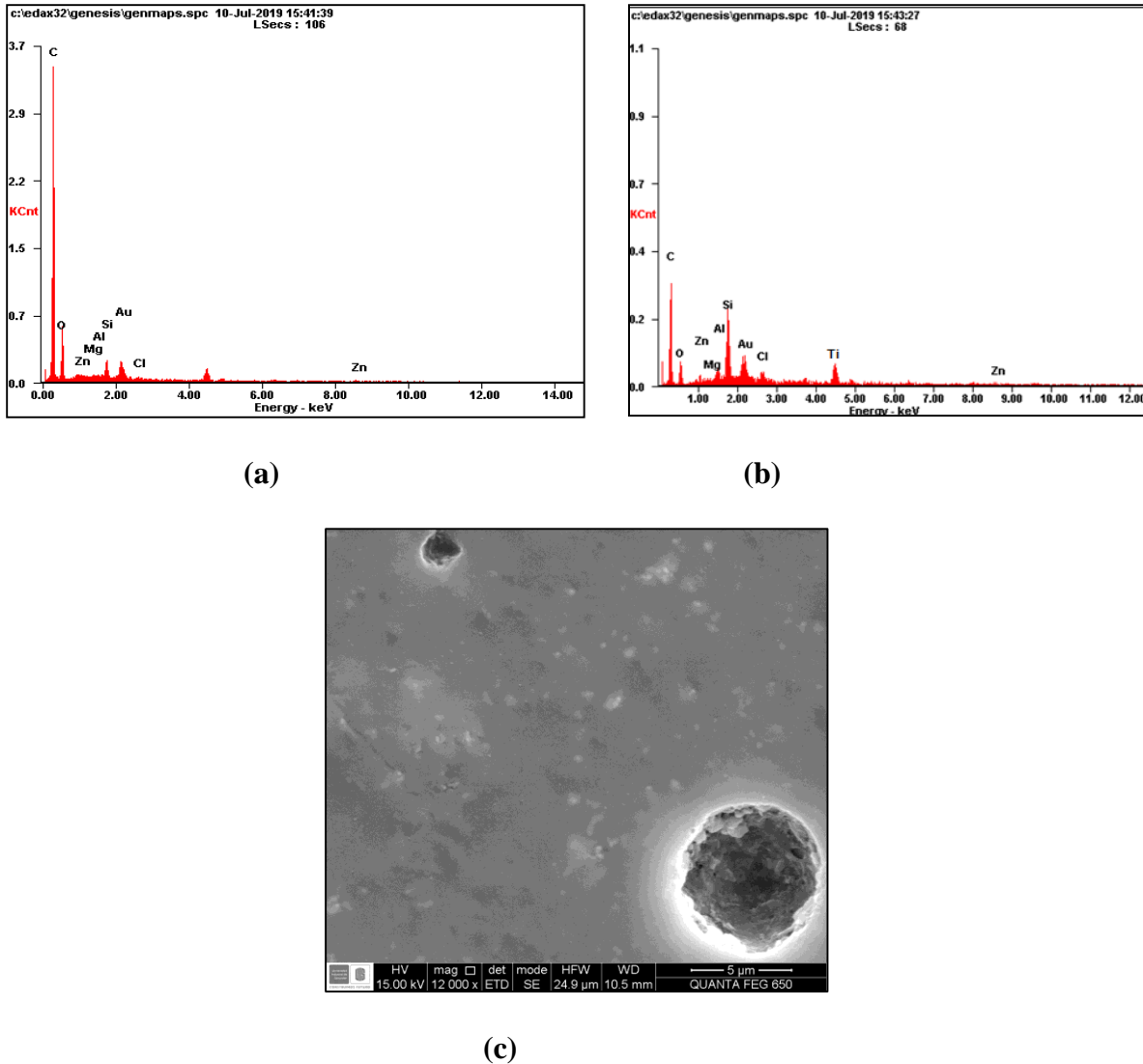


Figura 14. a) Espectro EDS de la superficie general del recubrimiento color azul a 30 días de inmersión, b) Espectro EDS en el poro y c) SEM para el poro a una magnificación de 12000x.

Así mismo la composición elemental de los recubrimientos no presentó cambios significativos luego de estos días de inmersión. Sin embargo, en la Figura 14 c) se observó que el recubrimiento de color verde tiene mayor porcentaje de cloro lo cual podría indicar una mayor interacción entre los iones (Cl^-) y la superficie del recubrimiento.

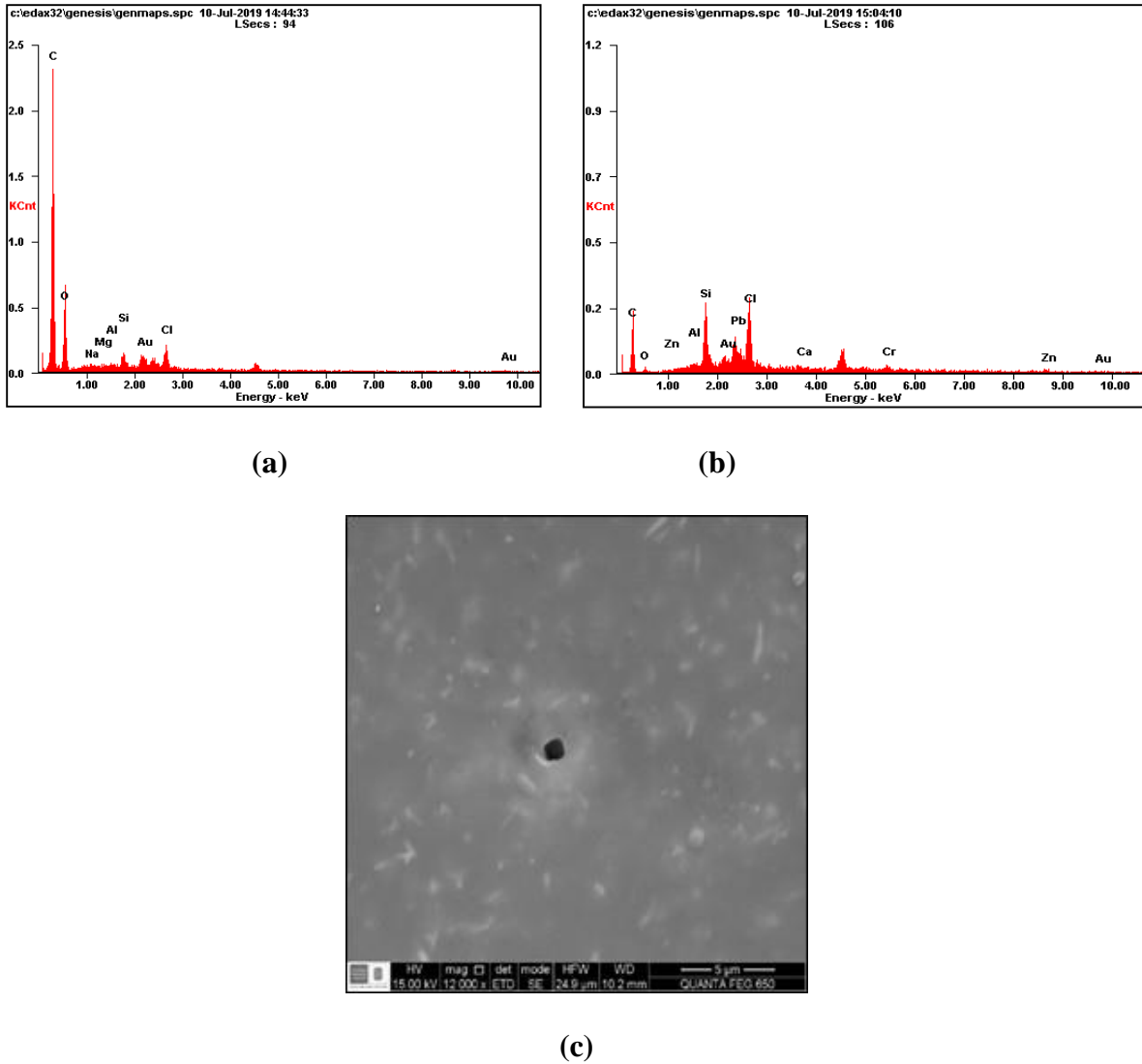


Figura 15. a) Espectro EDS de la superficie del recubrimiento color verde a 30 días de inmersión, b) Espectro EDS en el poro y c) SEM para el poro a una magnificación de 12000x.

4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

El circuito que mejor se ajusta al comportamiento electroquímico y el más usado para láminas con recubrimiento polimérico fue el circuito mostrado en la Figura 16, los datos obtenidos mediante la

experimentación se corroboraron mediante la simulación de los circuitos en los programas Zplot y Zview (Anexos G).

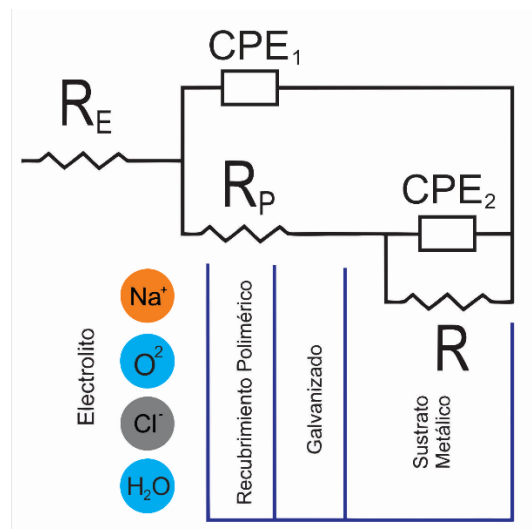


Figura 16. Circuito equivalente para el acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico para los tiempos de inmersión.

4.3.1 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de EIS para un tiempo de inmersión de las muestras de 0 días. En la Figura 17 a) los recubrimientos tienen un comportamiento capacitivo con altos valores de impedancia $1,014 \times 10^9$, $1,521 \times 10^9$ y $1,175 \times 10^9$ Ohm/cm² para los recubrimientos verde, rojo y azul respectivamente indicando un buen comportamiento frente a la corrosión. En la Figura 17 b) se corroboró el comportamiento capacitivo al tener una gráfica con pendiente negativa. (Flores J., 2012) Así mismo en la Figura 17 c) se observaron valores de -70 y -90 grados a frecuencias bajas (0,1 Hz a 1 Hz) y altas (10^3 Hz a 10^5 Hz) respectivamente. La inestabilidad en los diagramas de fase se asocia con la posible interacción del electrolito con los pigmentos metálicos de la pintura. (Hu J., 2009) En las Figuras 17 d), e), f) se apreció un comportamiento resistivo en la interfaz electrolito/galvanizado, dando inicio a la disolución de la película de cinc debido a la presencia de dos semicírculos en el diagrama

de Nyquist que confirma la transferencia de carga en el sustrato metálico y difusión del electrolito sobre el galvanizado, dando inicio a la disolución de la película de cinc. (Liu Y., 2018)

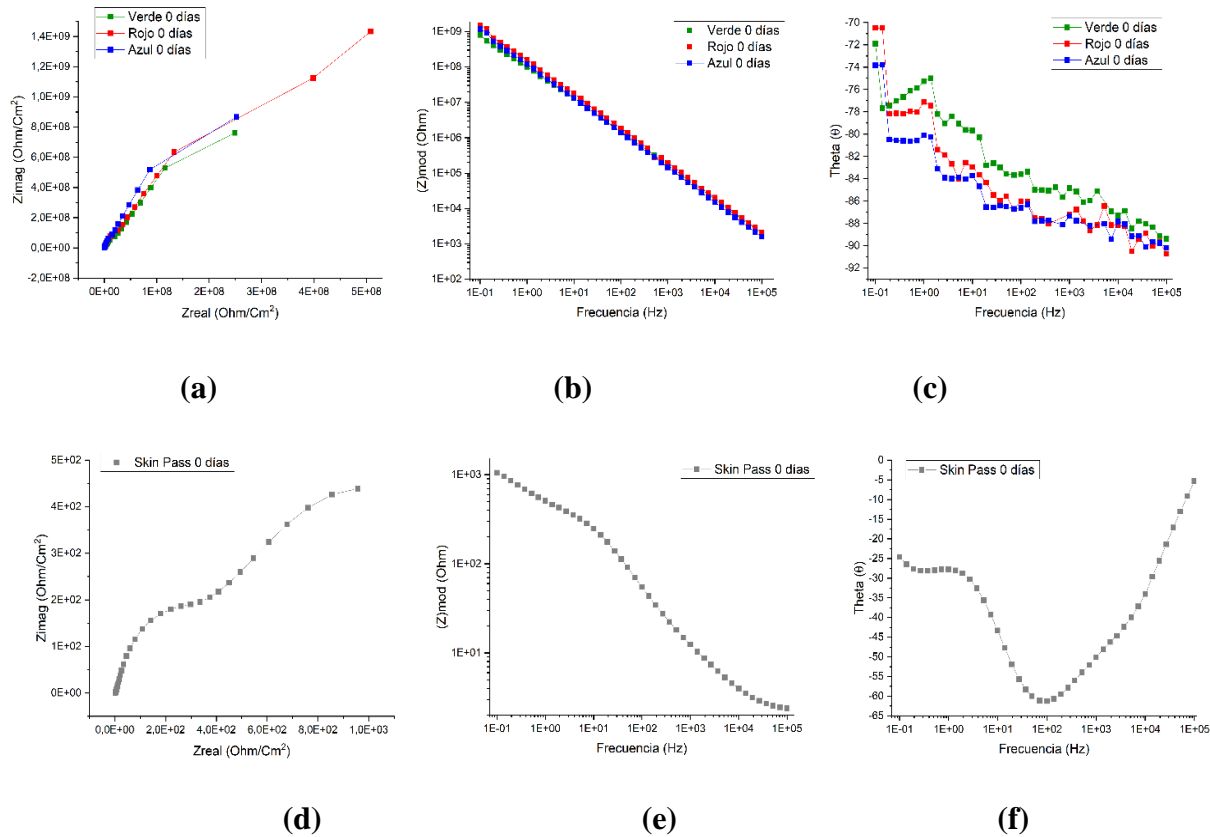


Figura 17. Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para los recubrimientos de color verde, rojo, azul y el acero galvanizado respectivamente para un $t=0$ días (0h) en una solución al 3% de NaCl.

4.3.2 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de EIS para un tiempo de inmersión de las muestras de 15 días. Los resultados mostraron en la Figura 18 b) y Anexos C una disminución del valor de impedancia en los recubrimientos de 1×10^9 a 1×10^8 Ohm/cm², esto sucedió debido a los procesos de difusión de iones contaminantes sobre la capa del acabado esto puede ocurrir por dos factores: 1) Zonas del recubrimiento que presentan enlaces moleculares débiles, 2) defectos del recubrimiento como burbujas de aire, cráteres, poros, etc. (Itagaki, 2006)

Sin embargo, la pendiente negativa del diagrama bode demuestra aún el comportamiento capacitivo de los recubrimientos. El acero galvanizado mostró en la Figura 18 f) una disminución del ángulo de fase en bajas frecuencias, lo que evidencia un consumo parcial de la capa de cinc ejerciendo posible protección galvánica al sustrato metálico. (Liu O., 2018)

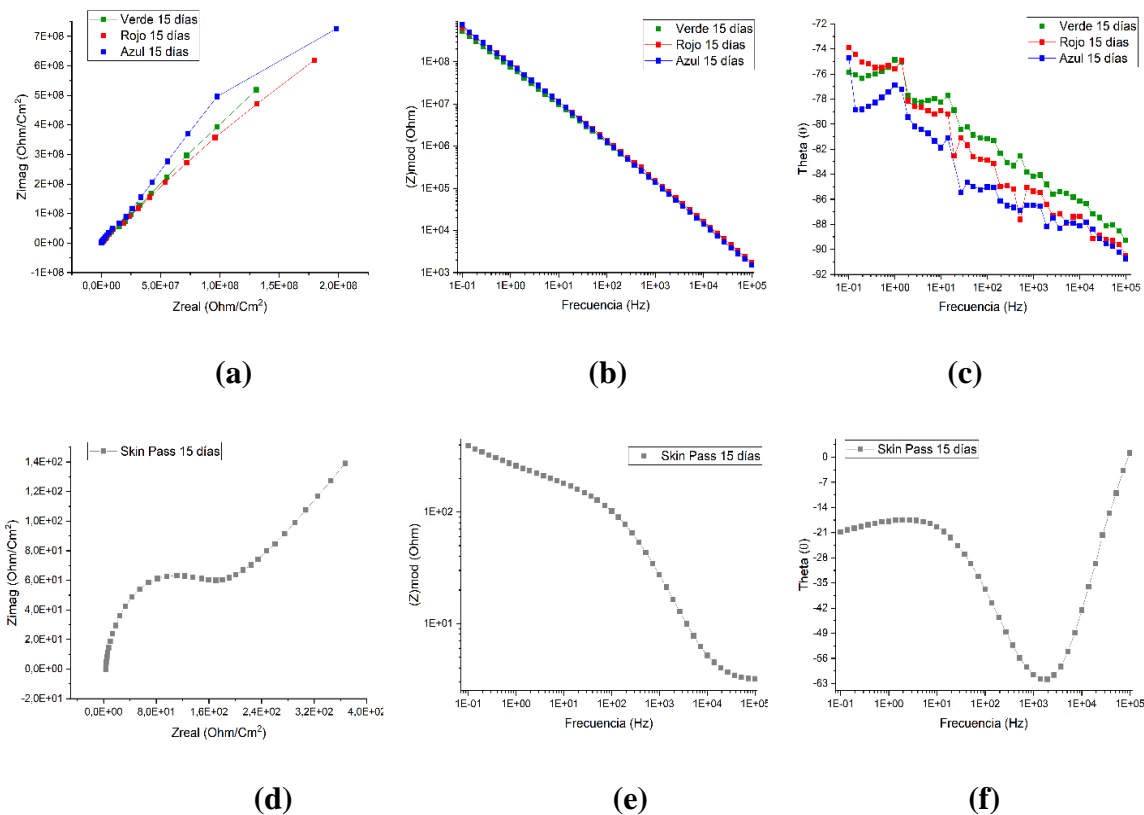


Figura 18. Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para los recubrimientos de color verde, rojo, azul y el acero galvanizado respectivamente para un $t=15$ días (350h) en una solución al 3% de NaCl.

4.3.3 Análisis de los resultados obtenidos en la técnica de EIS para un tiempo de inmersión de las muestras de 30 días. La pintura de color rojo mostró mejores propiedades capacitivas mientras que la pintura verde fue la de menor desempeño durante todo el tiempo de la investigación con valores de impedancia en el orden de $4 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ lo cual se evidencia en el

comportamiento de los diagramas Bode mostrados en las Figuras 19 b) y c). Sin embargo, en la Figura 19 a) aún se observaron valores superiores a 1×10^8 Ohm/cm² lo que califica a las capas de pinturas como excelentes materiales dieléctricos. Para la lámina de acero galvanizado (Skin-Pass) los valores de impedancia disminuyeron de 1×10^3 a 1×10^2 Ohm/cm² del día 0 al día 30 respectivamente; sin aún evidenciar un cambio abrupto en el deterioro sobre el sustrato metálico debido a que aún no se había consumido la capa de cinc en su totalidad y los productos de corrosión ya formados en este día generan una capa pasiva. (Liu O., 2018)

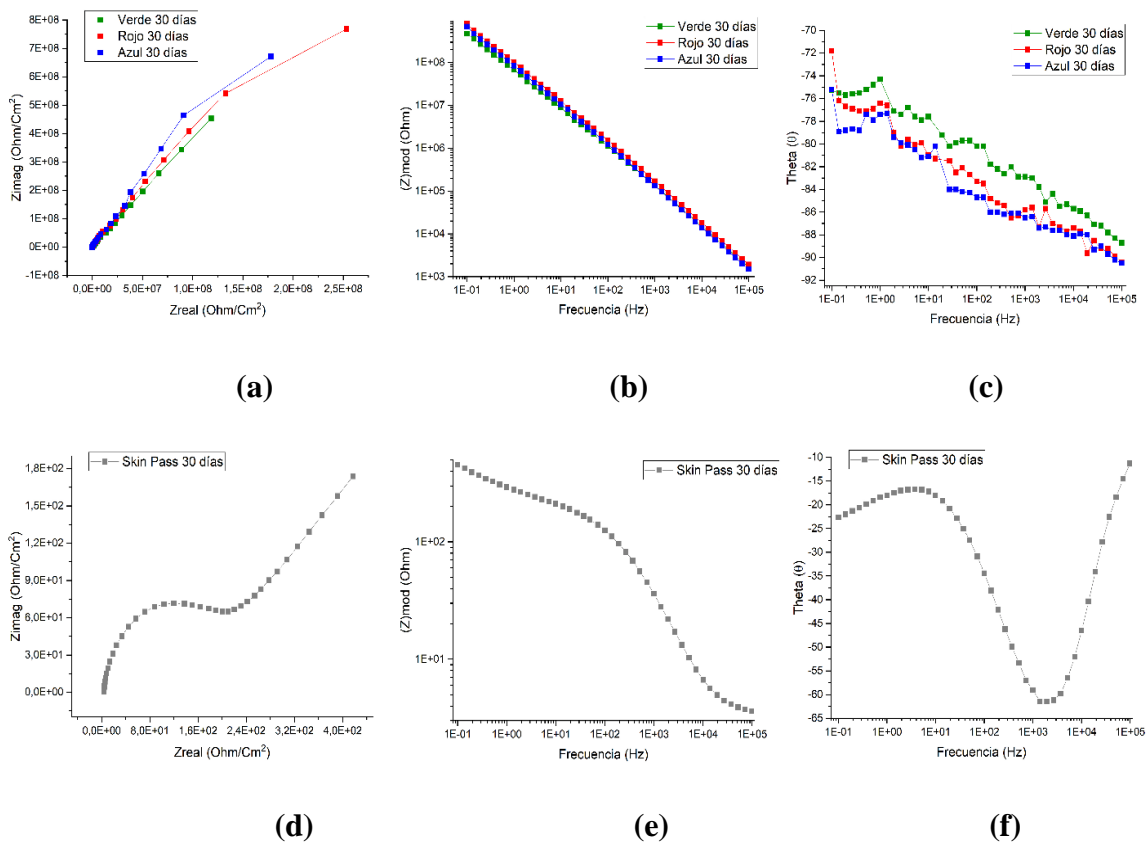


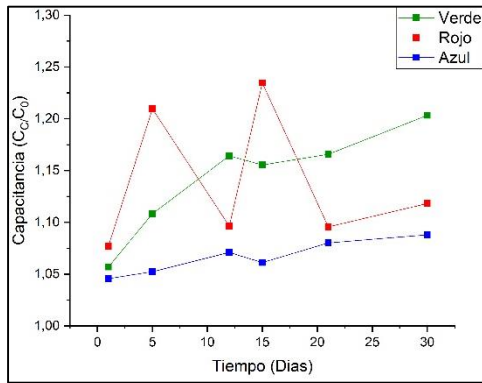
Figura 19. Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para los recubrimientos de color verde, rojo, azul y el acero galvanizado respectivamente para un $t=30$ días (720h) en una solución al 3% de NaCl.

4.4 Parámetros asociados al desempeño de recubrimientos orgánicos

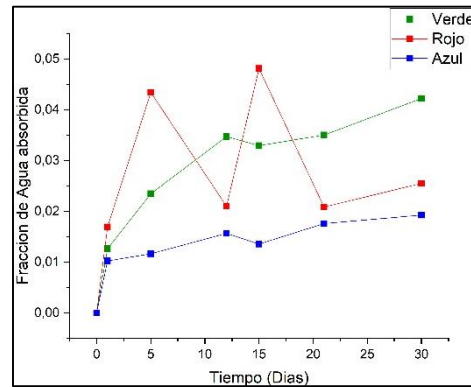
4.4.1 Gráficas de los resultados de Capacitancia, Fracción de agua absorbida Y Factor de pérdida asociados al desempeño de recubrimientos orgánicos. En la Figura 20 b) hay un rápido aumento de absorción de agua en los primeros días para las tres pinturas poliméricas generando un aumento de la permitividad aparente de todo el sistema; lo que se corroboró con el aumento rápido de capacitancia (Figura 20 a). Esto sugiere que hubo una difusión de agua especialmente en el recubrimiento de color verde, así mismo después de 12 días de inmersión se observa un aumento lento de la capacitancia para los recubrimientos de color azul y verde, lo cual se debe a una permeación del agua que alcanzó la saturación a ese tiempo de experimentación. (Miszczyk D., 2018) (Vosgien L., 2017) La lámina roja presenta este fenómeno 3 días más tarde, pero se puede observar que junto con la lámina azul presentan menor absorción de agua durante su estudio lo que indica que tienen un mejor desempeño, debido a que tuvieron una menor absorción de oxígeno e iones. (Quixin Z, s.f) (Hu J., 2009)

En la Figura 20 c) el incremento del factor de pérdida indicó deterioro para los recubrimientos en los primeros días, se observó que la pintura de color rojo y azul tuvieron un mejor comportamiento a lo largo de todas las pruebas debido a que la filtración de agua en sus superficies fue menor en comparación con la pintura verde. Sin embargo, todos los recubrimientos muestran valores entre 0,03 y 0,13; un recubrimiento ideal presenta valores de factor de pérdida igual a 0. Por lo que se pudo decir que los recubrimientos poseen buen comportamiento electroquímico frente a un ambiente salino lo que permitiría su implementación en ambientes marinos. (Vesga L., 2004) No obstante, la absorción de agua generó la aparición de poros en el día 30 lo que proporciona un camino o vías de difusión sobre la superficie las cuales funcionan como

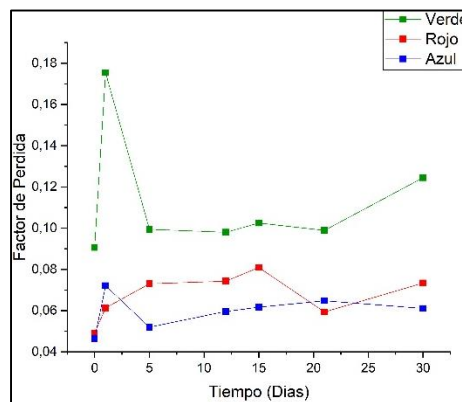
zonas anódicas, que con la entrada de oxígeno e iones cloruro (Cl^-) el cual aumenta el deterioro de la capa de pintura. (Olaya F., 2012)



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Curvas asociadas a los parámetros de desempeño de las muestras de 0 a 30 días. a) Capacitancia, b) Fracción de agua Absorbida, c) Factor de pérdida.

5. Conclusiones

Las láminas de acero galvanizado con pintura demostraron una alta resistencia en un ambiente salino, mostrando valores de resistividad del orden $1 \times 10^8 \text{ Ohm/cm}^2$, así mismo parámetros como el factor de pérdida asociados al desempeño de dichas pinturas obtuvieron valores cercanos a cero lo cual indicaría que este tipo de recubrimientos se comportarían aceptablemente bien en ambientes industriales marinos y costeros.

La presencia de poros generados por difusión del electrolito sobre la capa orgánica, generan un riesgo en tiempos de inmersiones más largos debido a que actúan como ánodos muy pequeños en comparación con una amplia zona catódica, causando posiblemente una deslaminación de la pintura y por lo tanto aumentando la velocidad de corrosión en estas zonas.

Las láminas de color rojo y azul presentaron un mejor desempeño, esto se debe a la presencia de pigmentos metálicos los cuales disminuyen la permeación de agua y por ello mostraron menores índices de absorción de oxígeno, agua e iones del electrolito al cabo de los 30 días de inmersión.

6. Recomendaciones

Se recomienda a la empresa complementar el estudio de los recubrimientos poliméricos utilizando el método de cámara de niebla salina.

Se recomienda un estudio complementario incluyendo la presencia de sulfatos en el electrolito con el fin de obtener un ambiente salino más cercano a la realidad.

Referencias Bibliograficas

Abass (2018). *Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures, Magazine of molecular liquids*. Published on July 24, 2018 and endorsed on August 10.

American Galvanizers Association, (2015). *Galvanizado en caliente para protección contra la corrosión, Guía del especificador*.

Armelin, Liesa, Iribarren, & Frances (2007). *Marine Paint Development, Marine: Conductive polymers as anticorrosive additives*. Department of Chemical Engineering, E.T.S. Industrial Engineering of Barcelona, Received July 10, 2006, Accepted on January 16,

ASTM G1-03 - Standard Practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test samples, ASTM International, 100 Barr Harbor Dr. P.O. box C-700 West Conshohocken, Pennsylvania United States.

ASTM G31- (2018). Standard Guide for Immersion Corrosion Testing in the Metal Laboratory, NACE International / ASTM International 2017, Authorized for the Industrial University of Santander, March 5

Bedoya, Calderón, & Castañeda (2011). *Análisis de los factores de mayor influencia en la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos mediante ensayos acelerados y espectroscopia de impedancia electroquímica*. Medellín: Grupo de corrosión y protección de la Universidad de Antioquia e ISA

- Bouvet, Nguyen, Mallarino & Touzain (2014). *Analysis of non-ideal capacitive behavior for high impedance organic coatings*. France: Laboratory of Engineering Sciences for the Environment FRE CNRS 3474, University of La Rochelle.
- Dionisio (2013). Estudio de la corrosión de materiales en atmosfera de lima, Revista del instituto de investigación de la facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas [en línea]. *Revista del Instituto de Investigación, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 2 (04), 123-136. Recuperado a partir de <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/iigeo/article/view/2146>
- Navarrete (2007). *Métodos de protección de metales: protección por revestimientos orgánicos*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Flores & Torres (2012). Resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica. Bogotá: *Ingeniería y Universidad*, 16 (1), 43p. Recuperado a partir de <https://revistas.javeriana.edu.co/index.php/iyu/article/view/1514>
- Georges & Poelman (2012). *Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of electro coating performances*. Nova: University of Mons, Department of Materials Science, Center for Matter Research.
- González, González & Souto (2007). *Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection*. San Cristóbal de La Laguna: Universidad de la Laguna, Department of Physical Chemistry.
- Hu, Li, Gao & Zhao (2009). Aging characterization of Steel coated with epoxy varnish when exposed in an artificial outdoor environment. *Design and Materials*, 30 (5), pp.1542-1547,

Hunttunen, Yudin, Myagkova & Svetlichnyi (2011). Corrosion protection of galvanized Steel by polyimide coatings. *Progress in Organic Coatings*, 72 (3), pp. 269-278.

Practica 1: Identificación espectroscópica de compuestos orgánicos: taller de Espectroscopia de Infrarrojo (2010). Química de Alimentos. Manual de experimentos de Química Orgánica II 1407.

Itagaki, Ono, Watanabe, Katayama, & Noda (2006). Analysis on the degradation of organic films using dynamic impedance measurements. *Corrosion Science*, 48 (11), pp. 3802-3811.

Liu, Ooi, Tada & Nishikata (2018). *Electrochemical monitoring of the degradation of the degradation of galvanized steel in simulated marine atmosphere*. Japan: Tokyo Institute of Technology, School of Materials and Chemical Technology.

López, Bayón & Arana (2018). *Evaluation of protective coating coatings for offshore applications. Corrosion behavior and tribocorrosion in synthetic seawater*. Spain: University of the Basque Country, Department of Metallurgical and Materials Engineering.

Martin & Ángeles (2006). *Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos* [Tesis doctoral]. México: Universidad Autónoma de México.

Meng (2018). *Initial formation of corrosion products in pure zinc in saline solution*. China: University of science and Technology of Beijing.

Miszczyk & Darowicki (2018). *Water collection in protective organic coatings and its reflection in the impedance of measured coating*. Poland: Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Electrochemistry, Materials and Corrosion Engineering.

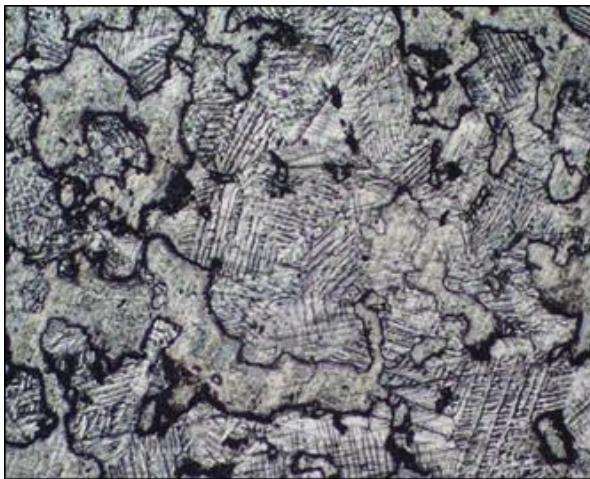
Morales, Camargo & Olaya (2009). *Impedancia Electroquímica – Interpretación de Diagramas Típicos con Circuitos Equivalentes*. Bogotá: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Escuela de Física.

- Olajire (2018). *Recent advances in organic coating system technologies for corrosion protection of metal structures on the high seas*. Ogbomoso, Nigeria: Ladoke Akintola University of Technology, Department of Pure and Applied Chemistry, Industrial and Environmental Chemistry Unit.
- Páez & Roa (2017). *Evaluación de la resistencia a la corrosión de un acero galvanizado con revestimiento de poliéster en soluciones corrosivas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica* [Trabajo de grado]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.
- Sandoval, Peña, Estupiñán, Sierra & Quintero (2015). *Corrosión de acero galvanizado en un ambiente que contiene cloruros y sulfatos mediante técnicas electroquímicas*. Informador técnico.
- Quixin & Yenchum (2013). Comparisons of clear coating degradation in NaCl solution and pure water. Mechanical Engineering. *Progress in Organic Coatings*, 76 (11), pp. 1674-1682.
- Roberge (2008). *Principles and Practice of Corrosion Engineering: Strategic impact and cost of corrosion damage*. New York: Mc Graw Hill, doi: 10.1036/0071482431
- Silverstein, Webster & Kiemle (2005). *Spectrometric identification of organic compounds* (Seven Edition). Ed. John Wiley & Sons, State University of New York.
- Vesga (2004). *Estudio acerca de los mecanismos de protección contra la corrosión de recubrimientos orgánicos usando Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)* [Trabajo de grado]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

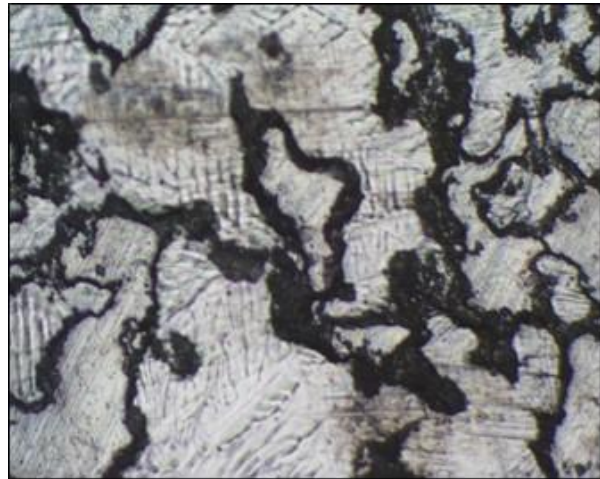
Vosgien, Bouvet, Trinh, Mallarino & Touzain (2017). *Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry*, La Rochelle, France: University of La Rochelle, Laboratory of Environmental Engineering Sciences.

Apéndices

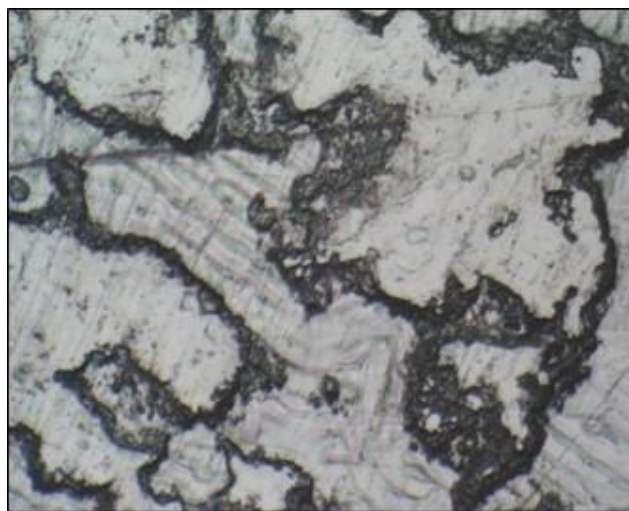
Apéndice A. Gráficas de los resultados metalográficos para la muestra de acero galvanizado en estado de suministro.



Metalografía del acero galvanizado a una magnificación de 50x en estado de suministro.



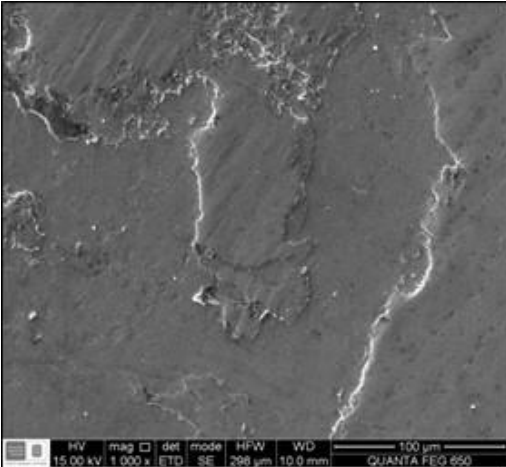
Metalografía del acero galvanizado a una magnificación de 100x en estado de suministro.



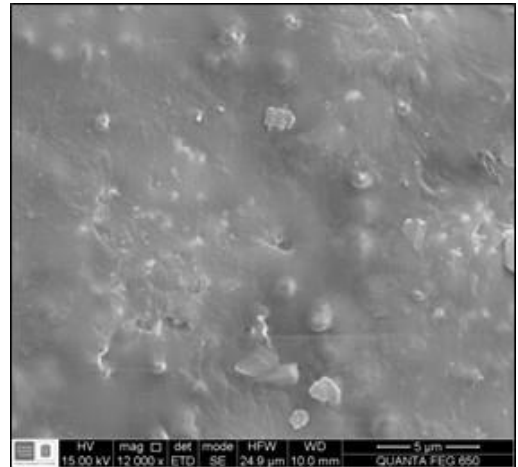
Metalografía del acero galvanizado a una magnificación de 200x en estado de suministro.

Apéndice B. Gráficas de los resultados SEM para las muestras analizadas

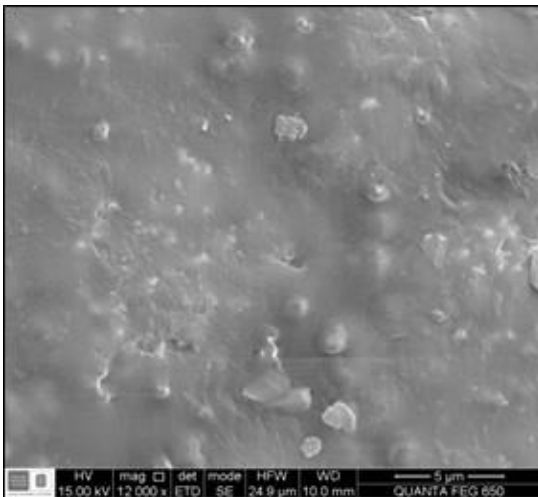
A continuación, se presentan adjuntadas las gráficas de los resultados SEM para las muestras de acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico para los días de exposición al ambiente salino de 0 y de 30 días.



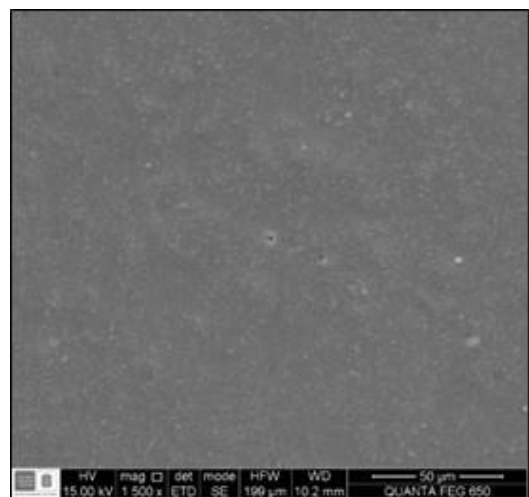
Acero galvanizado sin recubrimiento polimérico a una magnificación de 1000x para un tiempo de 0 días.



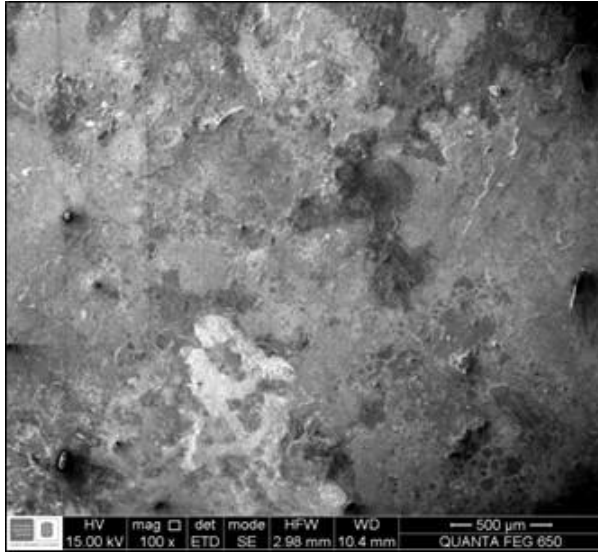
Acero galvanizado con recubrimiento polimérico de coloración Verde a una magnificación de 12000x para un tiempo de 0



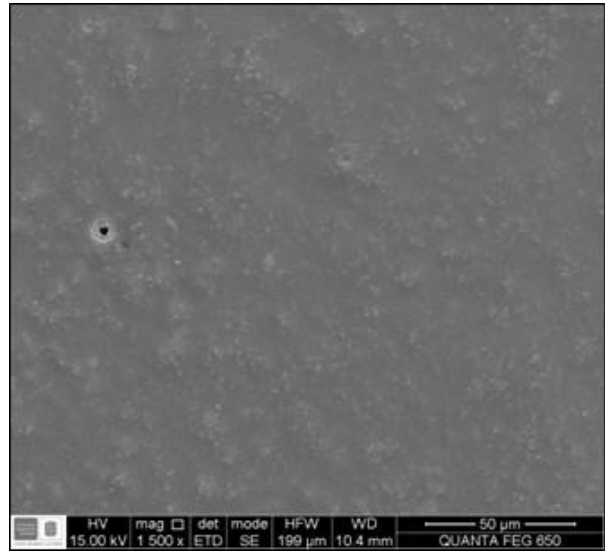
Acero galvanizado con recubrimiento polimérico de coloración Roja a una magnificación de 12000x para un tiempo de 0 días.



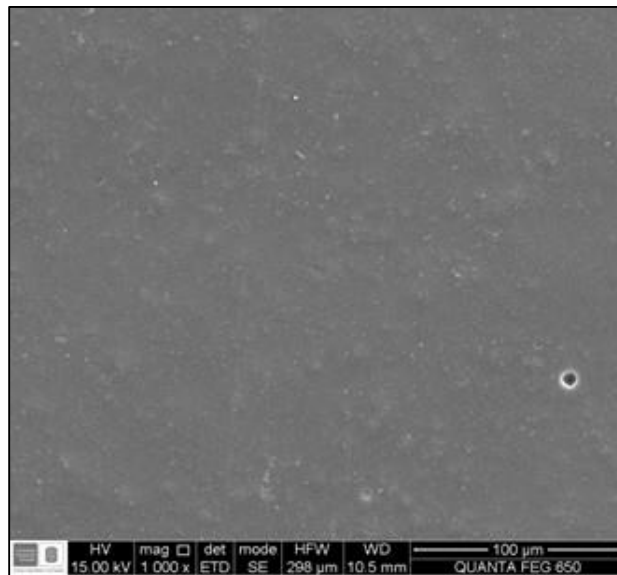
Acero galvanizado con recubrimiento polimérico de coloración verde a una magnificación de 1500x para un tiempo de 30 días.



Acero galvanizado sin recubrimiento polimérico a una magnificación de 100x para un tiempo de 30 días.



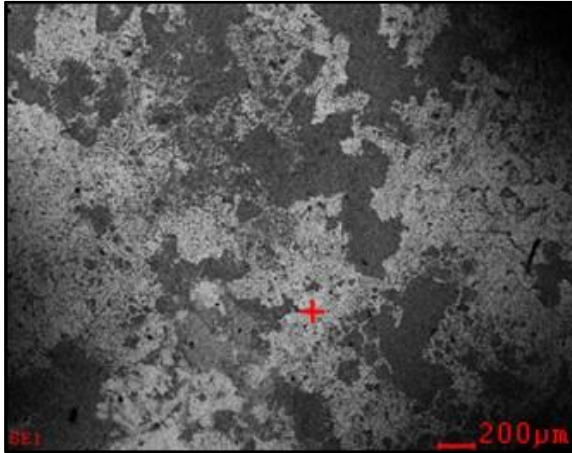
Acero galvanizado con recubrimiento polimérico de coloración roja a una magnificación de 1500x para un tiempo de 30 días.



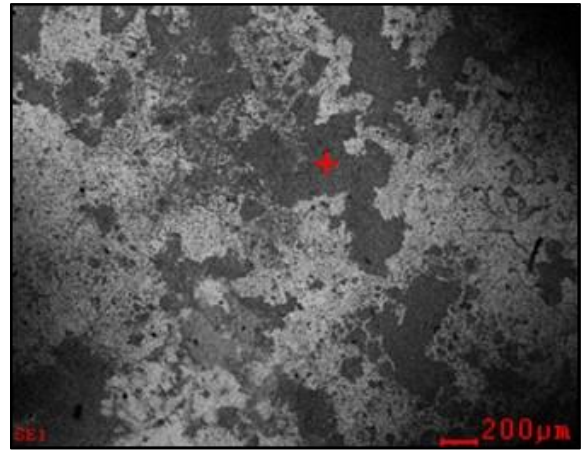
Acero galvanizado con recubrimiento polimérico de coloración azul a una magnificación de 1000x para un tiempo de 30 días.

Apéndice C. Gráficas de los resultados EDS para las muestras analizadas

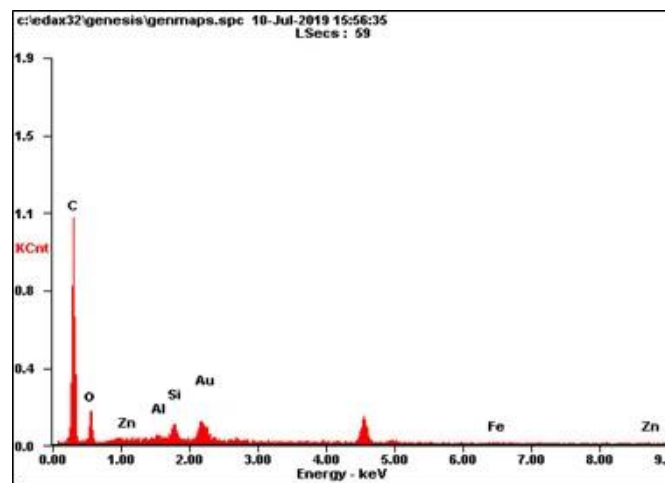
A continuación, se presentan adjuntadas las gráficas de los resultados EDS para las muestras de acero galvanizado con y sin recubrimiento polimérico para los días de exposición al ambiente salino de 0 y de 30 días.



Micrografía del acero galvanizado sin recubrimiento polimérico para un tiempo de 30 días.



Micrografía del acero galvanizado sin recubrimiento polimérico para un tiempo de 30 días.



Resultados de la prueba EDS para la zona del sustrato metálico en la sección del recubrimiento color azul.

Apéndice D. Tablas del análisis micro elemental EDS para las muestras analizadas

A continuación se presentan los resultados de la composición hallada en la superficie del acero galvanizado con y sin recubrimiento para un tiempo de inmersión de 0 y 30 días mediante tablas.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>ZnK</i>	100.00	100.00
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental para el acero galvanizado sin recubrimiento para un tiempo de 0 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	64.67	76.21
<i>OK</i>	23.13	20.47
<i>NaK</i>	00.18	00.11
<i>MgK</i>	00.06	00.03
<i>AlK</i>	00.21	00.11
<i>SiK</i>	01.77	00.89
<i>AuM</i>	05.55	00.40
<i>ClK</i>	04.44	01.77
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental para la superficie del acero galvanizado con recubrimiento de coloración verde para un tiempo de 0 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	63.72	75.63
<i>OK</i>	23.98	21.37
<i>NaK</i>	00.13	00.08
<i>MgK</i>	00.14	00.08
<i>AlK</i>	00.13	00.07
<i>SiK</i>	01.14	00.58
<i>AuM</i>	03.83	00.28
<i>ClK</i>	01.04	00.42
<i>FeK</i>	05.90	01.51
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	18.88	48.74
<i>ZnK</i>	81.12	51.26
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental de las zonas claras para el acero galvanizado sin recubrimiento para un tiempo de 30 días.

Composición elemental para la superficie del acero galvanizado con recubrimiento de coloración roja para un tiempo de 0 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	32.38	61.07
<i>OK</i>	07.35	10.40
<i>NaK</i>	01.22	01.20
<i>MgK</i>	02.64	02.46
<i>AlK</i>	04.53	03.80
<i>SiK</i>	11.29	09.10
<i>AuM</i>	15.86	01.82
<i>ClK</i>	00.92	00.59
<i>KK</i>	01.14	00.66
<i>CaK</i>	01.49	00.84
<i>FeK</i>	12.05	04.89
<i>ZnK</i>	09.14	03.17
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental del poro sobre la superficie del acero galvanizado con recubrimiento polimérico color rojo para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	33.97	68.96
<i>OK</i>	01.43	02.18
<i>AlK</i>	00.45	00.41
<i>SiK</i>	09.29	08.06
<i>AuM</i>	05.43	00.67
<i>PbM</i>	17.98	02.12
<i>ClK</i>	16.98	11.67
<i>CaK</i>	00.78	00.47
<i>CrK</i>	03.54	01.66
<i>ZnK</i>	10.14	03.78
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental del poro sobre la superficie del acero galvanizado con recubrimiento polimérico color verde para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	62.60	77.01
<i>OK</i>	20.17	18.63
<i>NaK</i>	00.09	00.06
<i>AlK</i>	00.27	00.15
<i>SiK</i>	01.63	00.86
<i>AuM</i>	06.21	00.47
<i>ClK</i>	04.15	01.73
<i>ZnK</i>	04.88	01.10
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental de la superficie del acero galvanizado con recubrimiento polimérico color verde para un tiempo de 30 días.

Element	Wt%	At%
OK	13.57	24.67
NaK	42.92	54.29
SK	02.53	02.30
ClK	00.79	00.65
FeK	02.72	01.42
ZnK	37.47	16.67
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental de las zonas oscuras para el acero galvanizado sin recubrimiento polimérico para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	61.24	76.53
OK	21.00	19.70
NaK	00.23	00.15
AlK	00.21	00.12
SiK	01.38	00.74
AuM	08.90	00.68
ClK	01.24	00.52
FeK	05.79	01.56
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental de la superficie del acero galvanizado con recubrimiento de coloración rojo para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	66.03	81.14
OK	16.59	15.31
MgK	00.08	00.05
AlK	00.29	00.16
SiK	02.34	01.23
AuM	08.63	00.65
ClK	00.55	00.23
ZnK	05.48	01.24
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental de la superficie del acero galvanizado con recubrimiento de coloración azul para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	50.55	75.88
OK	08.42	09.49
MgK	00.39	00.29
AlK	01.73	01.16
SiK	12.25	07.87
AuM	13.67	01.25
ClK	02.08	01.06
ZnK	10.90	03.01
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental de la superficie oscura del poro del acero galvanizado con recubrimiento de coloración azul para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	04.23	17.70
AlK	01.71	03.18
AuM	08.61	02.20
FeK	85.45	76.92
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental de la zona del sustrato metálico en la sección transversal del recubrimiento de color azul para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	04.23	17.70
AlK	01.71	03.18

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	14.64	47.78
OK	01.50	03.69
SiK	00.36	00.50
AuM	05.78	01.15
FeK	02.66	01.87
ZnK	75.06	45.02
Matrix	Correction	ZAF

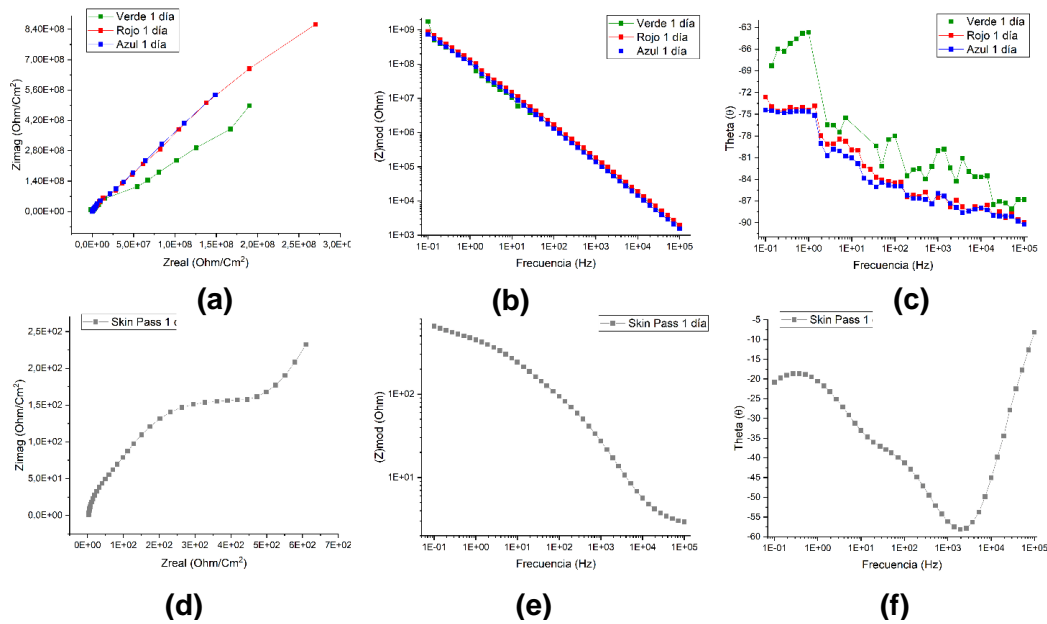
Composición elemental de la zona del galvanizado en la sección transversal del recubrimiento de coloración azul para un tiempo de 30 días.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	61.21	81.32
OK	13.20	13.16
AlK	00.87	00.52
SiK	03.02	01.72
AuM	12.90	01.05
FeK	02.12	00.61
ZnK	06.68	01.63
Matrix	Correction	ZAF

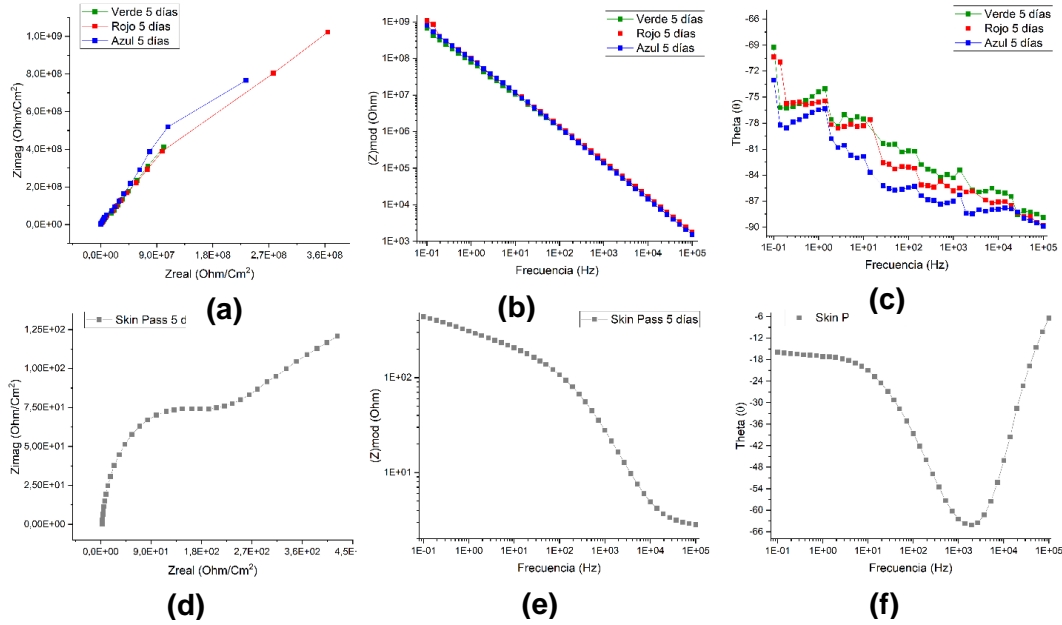
Composición elemental de la zona del recubrimiento polimérico en la sección transversal del recubrimiento polimérico de coloración azul para un tiempo de 30 días.

Apéndice E. Gráficas de los diagramas de BODE y NYQUIST resultados de las pruebas de espectroscopía de impedancia para las muestras de análisis

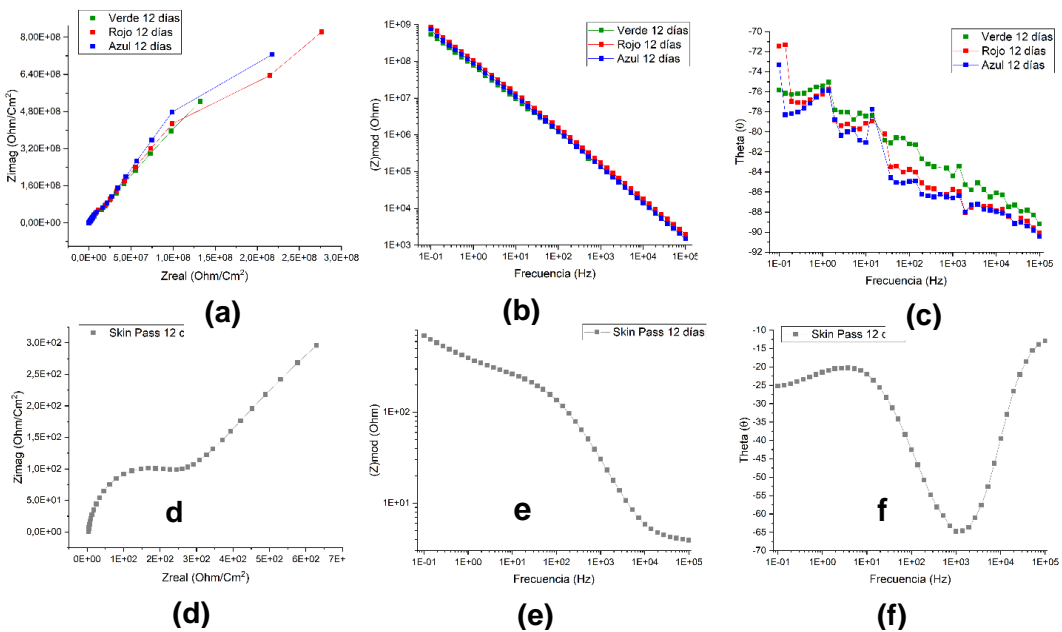
A continuación, se presentan los resultados de los ensayos realizados a las muestras en un tiempo de inmersión de 1, 5, 12 y 21 días.



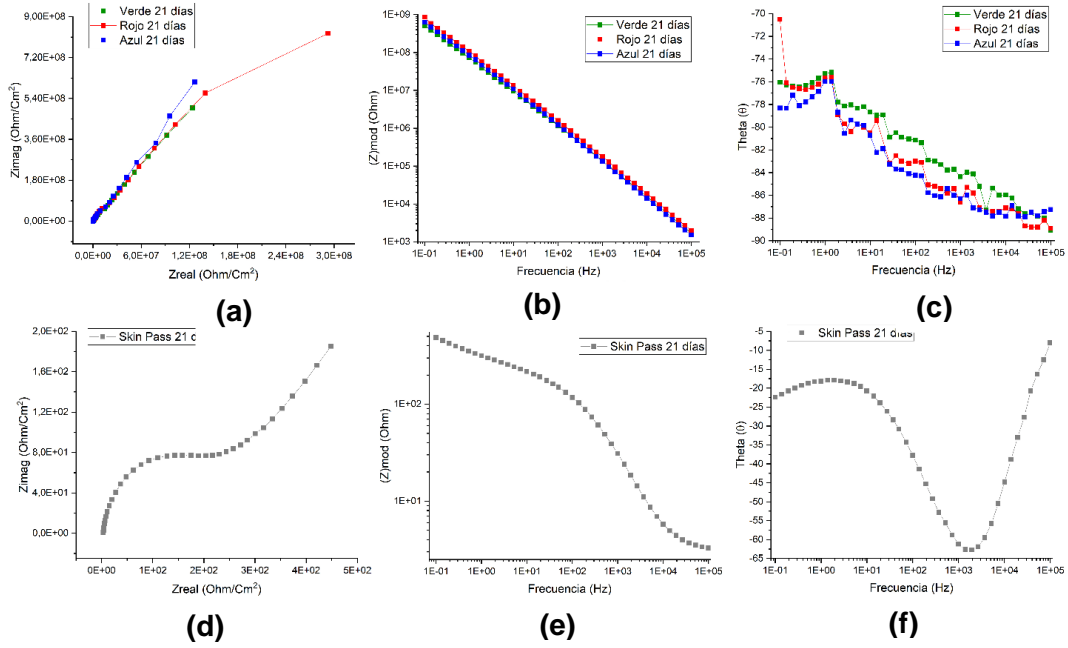
Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 24h en solución de NaCl al 3%.



Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 120h en solución de NaCl al 3%.



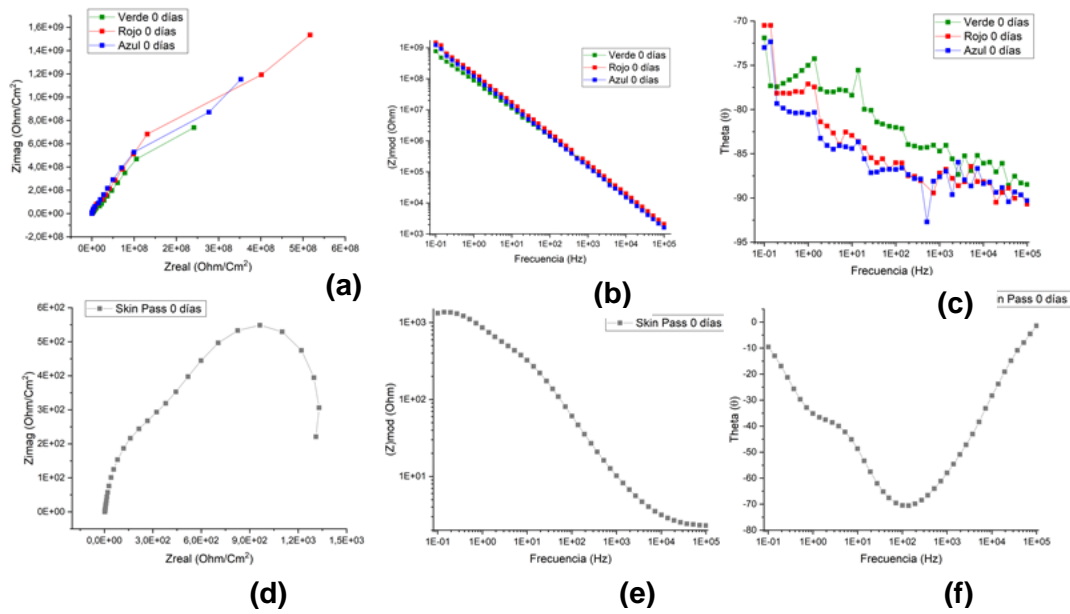
Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 288h en solución de NaCl al 3%.



Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 504h en solución de NaCl al 3%.

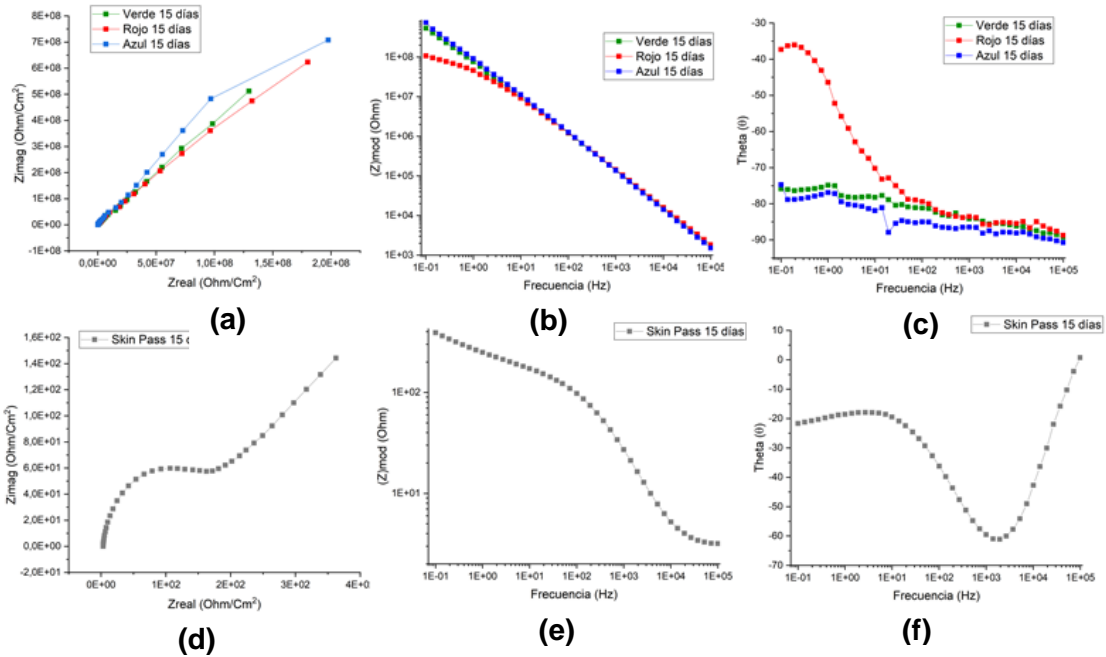
Apéndice F. Gráficas de los diagramas de BODE y NYQUIST resultados de las pruebas de espectroscopia de impedancia para los duplicados para un tiempo 0, 15 y 30 días y tabla de parámetros de FTIR.

A continuación, se presentan los resultados de los ensayos realizados a las muestras en un tiempo de inmersión de 0, 15 y 30 días para los duplicados.

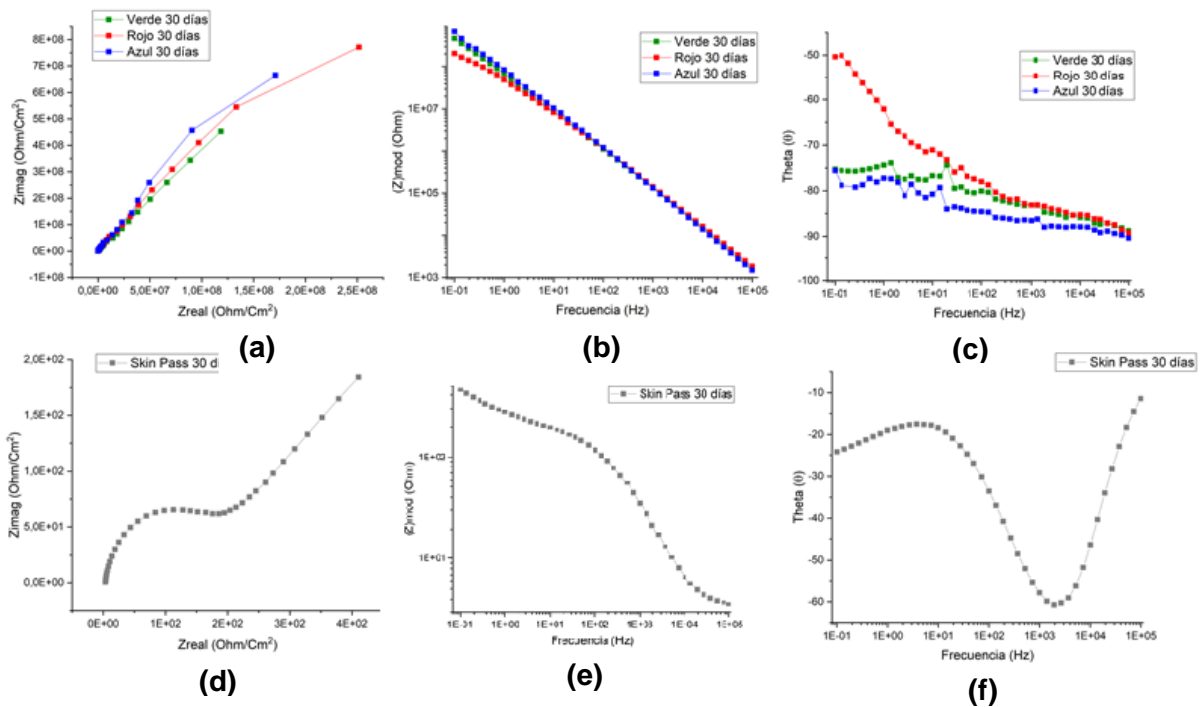


Diagramas

de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 2h en solución de NaCl al 3%.



Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 360h en solución de NaCl al 3%.



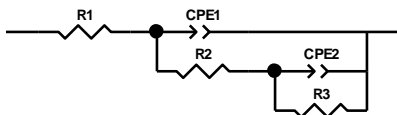
Diagramas de Nyquist (a,d) y Bode (b,c,e,f) para recubrimientos de color verde, rojo, azul y acero galvanizado respectivamente para un tiempo de 720h en solución de NaCl al 3%.

PARAMETRO	VALOR
Compartimiento de Muestra	iS50 ATR
Divisor de Haz	XT-KBr
Fuente	IR
Accesorio	ATR
Rango Recomendado: 4000-375.	
Límite de Rango Máximo	4000
Límite de Rango Mínimo	400
Ganancia: 2	Auto ganancia
Velocidad Óptica	0,3165
Apertura	100
Tiempo estimado de recolección de datos por muestra	
Numero de exploraciones (Scans)	32
Resolución	4
Espaciado de Datos	0,482 cm ⁻¹
Formato final	% Transmitancia

Tabla 4. Parámetros establecidos para la técnica de Espectrometría de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

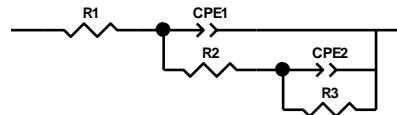
Apéndice G. Diagramas de circuito equivalente utilizando simulador ZVIEW y Z PLOT para las muestras analizadas.

Circuitos Equivalentes para las muestras analizadas en un tiempo de inmersión de 0 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	21,19	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,2391E-09	1,2492E-10	10,082
CPE1-P	Free(±)	0,76078	0,032677	4,2952
R2	Free(±)	-56,15	45,17	80,445
CPE2-T	Free(±)	8,3208E-10	1,4488E-10	17,412
CPE2-P	Free(±)	0,99518	0,011236	1,129
R3	Free(±)	1,702E10	1,218E10	71,563

Chi-Squared: 0,0074601
Weighted Sum of Squares: 0,58189

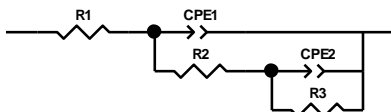


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	2,26	0,047767	2,1136
CPE1-T	Free(±)	0,00017432	6,934E-06	3,9777
CPE1-P	Free(±)	0,71079	0,0050299	0,70765
R2	Free(±)	618,9	27,476	4,4395
CPE2-T	Free(±)	0,0013792	0,00010313	7,4775
CPE2-P	Free(±)	0,90292	0,081001	8,971
R3	Free(±)	884	148,63	16,813

Chi-Squared: 0,0043433
Weighted Sum of Squares: 0,34312

Resultados para el acero galvanizado a 0 días.

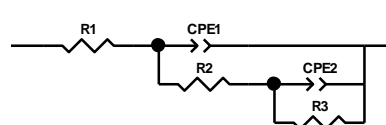
Resultados para el recubrimiento de color verde a 0 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	267,9	269,48	100,59
CPE1-T	Free(±)	1,0252E-09	3,0245E-10	29,502
CPE1-P	Free(±)	0,93593	0,045761	4,8894
R2	Free(±)	-1182	2074,4	175,5
CPE2-T	Free(±)	9,8407E-11	3,1721E-10	322,34
CPE2-P	Free(±)	1,1	0,17118	15,562
R3	Free(±)	4,6997E09	7,6162E08	16,206

Chi-Squared: 0,069865
Weighted Sum of Squares: 5,3796

Resultados para el recubrimiento de color rojo a 0 días.

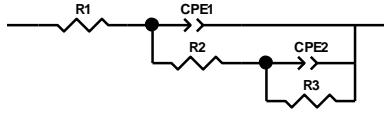


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	1,0158E-07	9,4853	9,3378E09
CPE1-T	Free(±)	1,3201E-09	1,9754E-11	1,4964
CPE1-P	Free(±)	0,97951	0,0017737	0,18108
R2	Free(±)	1,1854E09	2,0047E08	16,912
CPE2-T	Free(±)	2,4128E-10	3,6013E-11	14,926
CPE2-P	Free(±)	1,409	0,1049	7,445
R3	Free(±)	2,1835E09	3,2075E08	14,69

Chi-Squared: 0,025504
Weighted Sum of Squares: 1,8618

Resultados para el recubrimiento de color azul a 0 días.

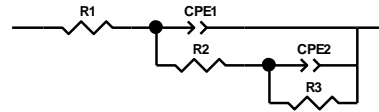
Circuitos Equivalentes para las muestras analizadas en un tiempo de inmersión de 15 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	3,149	0,050213	1,5946
CPE1-T	Free(±)	1,3503E-05	1,3544E-06	10,03
CPE1-P	Free(±)	0,8999	0,0098875	1,0987
R2	Free(±)	63,28	12,467	19,701
CPE2-T	Free(±)	0,0032393	0,00013105	4,0456
CPE2-P	Free(±)	0,22851	0,016426	7,1883
R3	Free(±)	9,7806E09	7,7381E15	7,9117E07

Chi-Squared: 0,0032535
 Weighted Sum of Squares: 0,25703

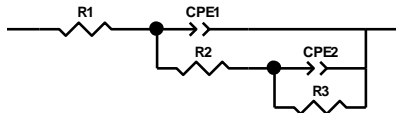
Resultados para el acero galvanizado a 15 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	21,99	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,391E-09	6,6217E-11	4,7604
CPE1-P	Free(±)	0,97085	0,0040572	0,4179
R2	Free(±)	1,7169E06	6,3895E05	37,215
CPE2-T	Free(±)	1,49E-09	6,9409E-11	4,6583
CPE2-P	Free(±)	0,71202	0,00979	1,375
R3	Free(±)	4,9909E16	1E20	2,0036E05

Chi-Squared: 0,0043163
 Weighted Sum of Squares: 0,3453

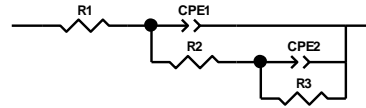
Resultados para el recubrimiento de color verde a 15 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	15,11	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,6114E-09	1,1895E-10	7,3818
CPE1-P	Free(±)	0,78503	0,023813	3,0334
R2	Free(±)	-51,09	41,619	81,462
CPE2-T	Free(±)	6,9894E-10	1,3863E-10	19,834
CPE2-P	Free(±)	1,014	0,012512	1,2339
R3	Free(±)	9,461E09	3,755E09	39,689

Chi-Squared: 0,0080452
 Weighted Sum of Squares: 0,64362

Resultados para el recubrimiento de color rojo a 15 días.

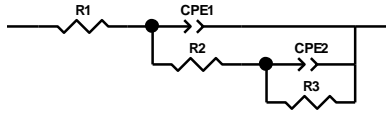


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	19,74	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,1846E-09	9,4209E-11	7,9528
CPE1-P	Free(±)	0,73471	0,030914	4,2076
R2	Free(±)	-63,03	28,451	45,139
CPE2-T	Free(±)	1,0753E-09	1,0994E-10	10,224
CPE2-P	Free(±)	0,99763	0,0070979	0,71148
R3	Free(±)	-9,008E15	1E20	1,1101E06

Chi-Squared: 0,0092801
 Weighted Sum of Squares: 0,72385

Resultados para el recubrimiento de color azul a 15 días.

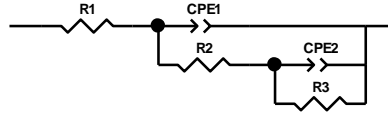
Circuitos Equivalentes para las muestras analizadas en un tiempo de inmersión de 30 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	37,06	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,4935E-09	7,1709E-11	4,8014
CPE1-P	Free(±)	0,96793	0,0040719	0,42068
R2	Free(±)	1,238E06	3,7351E05	30,17
CPE2-T	Free(±)	1,782E-09	7,5706E-11	4,2484
CPE2-P	Free(±)	0,72272	0,0085534	1,1835
R3	Free(±)	1,7342E20	1E20	57,663

Chi-Squared: 0,0037228
 Weighted Sum of Squares: 0,28293

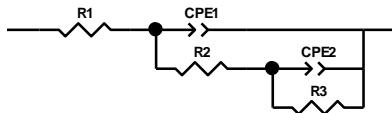
Resultados para el acero galvanizado a 30 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	3,356	0,04557	1,3579
CPE1-T	Free(±)	1,6063E-05	9,072E-07	5,6478
CPE1-P	Free(±)	0,85043	0,0057404	0,675
R2	Free(±)	131,9	6,477	4,9105
CPE2-T	Free(±)	0,0033057	7,3995E-05	2,2384
CPE2-P	Free(±)	0,30441	0,013007	4,2729
R3	Free(±)	3,0316E10	2,9093E16	9,5966E07

Chi-Squared: 0,0018043
 Weighted Sum of Squares: 0,14254

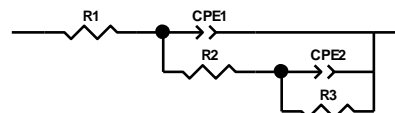
Resultados para el recubrimiento de color verde a 30 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	14,4	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,5011E-09	1,0312E-10	6,8696
CPE1-P	Free(±)	0,8225	0,017801	2,1643
R2	Free(±)	-51,38	43,438	84,543
CPE2-T	Free(±)	4,8374E-10	1,1568E-10	23,914
CPE2-P	Free(±)	1,029	0,014132	1,3734
R3	Free(±)	8,234E09	1,8349E09	22,284

Chi-Squared: 0,0054442
 Weighted Sum of Squares: 0,42465

Resultados para el recubrimiento de color rojo a 30 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	14,12	N/A	N/A
CPE1-T	Free(±)	1,4239E-09	1,2094E-10	8,4936
CPE1-P	Free(±)	0,76956	0,027313	3,5492
R2	Free(±)	-54,07	27,94	51,674
CPE2-T	Free(±)	9,8038E-10	1,3956E-10	14,235
CPE2-P	Free(±)	1,004	0,009184	0,91474
R3	Free(±)	5,5347E10	1,2177E11	220,01

Chi-Squared: 0,0072969
 Weighted Sum of Squares: 0,56916

Resultados para el recubrimiento de color azul a 30 días.