

Evaluación del Efecto del Esmalte sobre el Carácter Protector contra la Corrosión de
Recubrimientos Basados en Epóxi Fosfato de Zinc y Epóxica Poliamida

Yiseth Tatiana Martinez Padilla

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga
2019

Evaluación del Efecto del Esmalte sobre el Carácter Protector contra la Corrosión de
Recubrimientos Basados en Epóxi Fosfato de Zinc y Epóxica Poliamida

Yiseth Tatiana Martinez Padilla

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniera Química

Director

Darío Yesid Peña Ballesteros

Doctor en Corrosión

Codirector

César Augusto López

Ingeniero Químico

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos más difíciles que me ha enseñado a valorar cada día más.

A mis padres Luis Ernesto Martínez & Yolima Padilla por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que incluye este. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos. No ha sido sencillo el camino hasta ahora, pero gracias a sus aportes, a su amor, a su inmensa bondad y apoyo, lo he logrado. Les agradezco, y hago presente mi gran afecto hacia ustedes.

A mis hermanos María Camila, María Perlita, Yenifer Paola, Oscar Mauricio, Javier Enrique y Edison Martinez por siempre estar pendientes de mí y llenando cada día un espacio más en mi corazón.

A mi mejor amiga Maria Paula Mujica Cadena a quien estimo tanto y a quien le debo su apoyo incondicional.

A Lina Jazmin Afanador (Linita) porque ha sido como un ángel que Dios puso en mi camino, tu ayuda ha sido fundamental para llegar a la meta.

A mis profesores, gracias por su tiempo, por su apoyo, así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional.

YISETH TATIANA MARTINEZ PADILLA

Agradecimientos

A mi director de proyecto PhD Darío Yesid Peña Ballesteros por su acompañamiento e interminable paciencia en la realización de este proyecto.

A la empresa SIKA COLOMBIA S.A. por brindarnos la confianza para el desarrollo de este proyecto.

Al Codirector Cesar López por la confianza que me tuvo todo este tiempo y sus aportes académicos.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER de la sede GUATIGUARA por las pruebas realizadas.

Al laboratorio de Espectroscopia de la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER de la sede GUATIGUARA por las pruebas realizadas.

A los compañeros del laboratorio GIC de la sede UIS GUATIGUARA por sus aportes de conocimientos realizados al desarrollo de este proyecto.

A la corporación CIMA por el apoyo brindado en el desarrollo de este proyecto.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	20
1.1 Objetivo General.....	20
1.2 Objetivos Específicos	20
2. Metodología	21
2.1 Revisión bibliográfica.....	22
2.2 Inspección visual	22
2.3 Desprendimiento catódico	23
2.4 Espectroscópica de impedancia electroquímica	23
2.5 Microscopía electrónica de barrido	24
2.6 Difracción de rayos x.....	24
3. Resultados y análisis	25
3.1 Inspección visual Factor de Cuantificación de Daño (KIV) y ampollamiento.....	25
3.2 Desprendimiento catódico	28
3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica	31
3.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido	32
3.5 Análisis difracción de rayos X.....	39
4. Conclusiones	42
Referencias bibliográficas	44
Apéndices	47

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Metodología de investigación.	21
Figura 2. Circuito equivalente de Randles.	24
Figura 3. Desempeño de KIV de cupones fisurados y expuestos a cámara salina en intervalos de tiempo de 500, 1000,1500 y 2000 horas.	27
Figura 4. Sistemas S1, S4 y S7 a las 2000 horas. A. S1 ampollamiento, B. S1 delaminación, C.S4 ampollamiento, D. S4 delaminación, E. S7 ampollamiento, F. S7 deslaminación.	28
Figura 5. Desprendimiento catódico A. sistema S1 poliuretano, B. sistema S4 polisiloxano y C. sistema S7 poliaspártico.	29
Figura 6. Velocidad de desprendimiento catódico de los sistemas S1, S4 y S7	30
Figura 7. Diagrama de bode ($ Z $ vs Frecuencia) para sistemas con 2000 horas de exposición en cámara ácida y salina.	31
Figura 8. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal de los sistemas A. sistema S1, B. sistema S4 y C. sistema S7 a 2000 horas, las cuales fueron expuestas en cámara salina NaCl al 5%	33
Figura 9. EDS para los elementos presentes en el esmalte poliuretano S1	34
Figura 10. EDS para los elementos presentes en el esmalte polisiloxano S4	34
Figura 11. EDS para los elementos presentes en el esmalte poliaspartico S7	35
Figura 12. EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en el sistema S1	36
Figura 13. EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en el sistema 4	36
Figura 14. EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en el sistema 7	37
Figura 15. EDS para los elementos presentes imprimante del sistema 1	38
Figura 16. EDS para los elementos presentes imprimante del sistema 4	38
Figura 17. EDS para los elementos presentes imprimante del sistema 7	39

Figura 18. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra S1-CS 40

Figura 19. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra S4-CS 40

Figura 20. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra S7-CS 41

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1. Sistemas de recubrimientos inorgánicos Epóxi fosfato de zinc suministrados por Sika bajo acuerdo de confidencialidad.	22
Tabla 2. Datos del KIV para el sistema S1, S4 y S7 a las 500, 1000, 1500 y 2000 horas.	26
Tabla 3. Registro de resultados de la prueba de desprendimiento catódico	30

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Índice KIV (factor de cuantificación de daños)	47
Apéndice B. Simulación de los datos obtenidos, utilizando el software ZPlot y ZWiew.	49

Glosario

EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
DRX	Difracción de rayos X
ICDD	International Centre for Diffraction Data (ICDD)
SEM	Microscopia electrónica de barrido
S1	Imprimante epoxi fosfato de zinc con barrera epóxica poliamida y esmalte de poliuretano
S4	Imprimante epoxi fosfato de zinc con barrera epóxica poliamida y esmalte de polisiloxano
S7	Imprimante epóxi fosfato de zinc con barrera epóxica poliamida y esmalte de poliaspártico

Resumen

TITULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ESMALTE SOBRE EL CARÁCTER PROTECTOR CONTRA LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BASADOS EN EPÓXI FOSFATO DE ZINC Y EPÓXICA POLIAMIDA*

AUTOR: YISETH TATIANA MARTINEZ PADILLA**

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos poliméricos, corrosión, imprimante, barrera, esmalte, poliuretano, polisiloxano, poliaspártico, impedancia electroquímica.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación los sistemas de recubrimientos poliméricos contemplados en este estudio fueron un imprimante de epoxi fosfato de zinc, una barrera epóxica poliamida y un esmalte que cambiaba respecto al sistema (S1: Poliuretano, S4: Polisiloxano, S7: Poliaspártico). Las probetas se sometieron a ensayos de corrosión acelerada en cámaras (salina y acida) por 2000 horas en intervalos de 500 y 2400 horas en intervalos de 600 respectivamente. Cada uno de los ensayos se hizo utilizando el procedimiento descrito por las normas ASTM. Las pruebas empleadas fueron inspección visual, desprendimiento catódico e impedancia electroquímica, las cuales nos permiten evaluar los cambios físicos de los recubrimientos ocurridos en los intervalos de tiempo de exposición y su resistencia a la corrosión.

Mediante estas pruebas se estableció que los sistemas que empleaban como esmalte polisiloxano y poliaspártico proporcionaron protección adecuada al sustrato metálico de acero al carbono tipo A-36 en el cual estaban aplicados. Al final de las pruebas se realizaron las técnicas SEM (espectroscopia electrónica de barrido) a las 2000 horas entregando información morfológica y DRX (técnica difracción de rayos) para identificar los productos de corrosivos que más incidencia tienen en la degradación de los sistemas poliméricos. Los cuales fueron magnetita (Fe_3O_4), y goethita $FeO(OH)$.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dario Yesid Peña Ballesteros, Ph.D de Corrosión.

Abstract

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF ENAMEL ON THE CORROSION PROTECTION CHARACTER OF COATINGS BASED ON EPOXY PHOSPHATE OF ZINC AND EPOXY POLYAMIDE*

AUTHOR: YISETH TATIANA MARTINEZ PADILLA**

KEYWORDS: Polymer coatings, corrosion, primer, barrier, enamel, polyurethane, polysiloxane, polyaspartic, electrochemical impedance.

DESCRIPTION:

For this investigation, the polymer coating systems examined were a zinc epoxy phosphate primer, an epoxy polyamide barrier and an enamel that changed based on the system (S1: Polyurethane, S4: Polysiloxane, S7: Polyaspartic). The test tubes went through accelerated chamber corrosion tests (saline and acid) for 2000 hours at intervals of 500 and 2400 hours in intervals of 600 respectively. Each test was done using the procedures described by the ASTM standards. The tests used were: visual inspection, cathodic detachment and electrochemical impedance, which allow us to evaluate the physical changes of the coatings occurred in the exposure time intervals and their resistance to corrosion.

Each test was done using the procedures described by the ASTM standards. The tests used were: visual inspection, cathodic detachment and electrochemical impedance, which allow us to evaluate the physical changes of the coatings occurred in the exposure time intervals and their resistance to corrosion. Through these tests it was established that the systems that used polysiloxane and polyaspartic enamel provided an adequate protection to the metallic substrate of carbon steel type A-36 in which they were applied. At the end of the tests, the SEM (scanning electron spectroscopy) techniques were performed at 2000 hours to deliver morphological information and the XRD (lightning diffraction technique) in order to identify the corrosive products that have the greatest impact on the degradation of polymeric systems. These were magnetite (Fe_3O_4) and Goethite $FeO(OH)$.

** Physicochemical Engineering Faculty. School of chemical engineering. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Ph.D in Corrosión.

Introducción

La corrosión es un proceso electroquímico espontáneo de deterioro que experimentan los metales en contacto con el medioambiente, convirtiéndose en óxidos y esto produce una gradual desmejora de ellos. La corrosión de los metales, es un proceso permanente debido a que ellos están siempre en contacto con los agentes que la provocan, como son el agua, el oxígeno del aire y en estos últimos años la lluvia ácida (Hernández y Chandía, 2009).

Con el paso del tiempo se han tenido grandes problemas con el fenómeno de la corrosión de los materiales metálicos de acero al carbono usados en tuberías y tanques empleados en el campo del transporte y almacenamiento de productos petroquímicos. Esto se debe a la acción de los contaminantes atmosféricos presentes en estos campos, especialmente gases que son producto del proceso esta situación es cada vez más compleja, debido a que se trata de campos maduros que, por su condición, han exigido cambios en la logística de manejo de los crudos, que cada vez son más ricos en agua y sustancias gaseosas que generan ambientes de carácter ácido, acelerando los daños por corrosión sobre las superficies metálicas.

Varios son los factores que han contribuido a comprender la necesidad de prevenir la corrosión, como, un ejemplo de esto es la demanda de una vida más larga para las estructuras y dispositivos metálicos, el reconocimiento de la importancia de conservar las fuentes y reservas naturales de metales. Por otro lado, para tener una idea de la dimensión del problema, es que una estimación de la cantidad de hierro que se destruye por corrosión cada año equivale a una cifra comprendida entre el 25 y el 30% de la producción industrial. Además, es conveniente tener en cuenta que las cifras que pueden mencionarse para valorar tales pérdidas, a pesar de su cuantía, no pueden

expresar el de otros efectos indirectos de alcance imprevisible (paralización de instalaciones, pérdidas de productos) e incluso trágicos (contaminación, explosiones) (Forsgren y Kanudsen 2017).

Las fallas por corrosión en el sector petroquímico son un factor importante en la economía de un campo productor; en Colombia las pérdidas por corrosión están en el orden del 5,94% de PIB del país lo que representa aproximadamente 22 mil millones de dólares (Sika, 2015). Existen diversos trabajos de investigación en los cuales se caracteriza el ambiente atmosférico y en otros se evalúa el desempeño de recubrimientos poliméricos, ambos utilizados en control de corrosión en la infraestructura metálica, con el fin de buscar los mejores esquemas de recubrimiento y atmósfera; para evitar el daño prematuro de los equipos, resaltando los principales factores que causan la corrosión en las tuberías, tanques y estructuras metálicas.

Es necesario predecir el comportamiento a largo plazo de los metales y sus aleaciones basándose en ensayos de corta duración. Para ello se requiere un buen conocimiento de los mecanismos implicados en estos procesos (Molina Pérez, 2010). Todo ello, entre otros factores, ha dado lugar al desarrollo de una gran variedad de técnicas que buscan contribuir a una mayor caracterización de los recubrimientos orgánicos, como la impedancia electroquímica que en esencia es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información sin el requisito que el sistema alcance completamente el estado estacionario, información amplia que permite concluir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de las interfaces superficie metálica-recubrimiento, electrolito-recubrimiento o superficie metálica-electrolito.

Las técnicas de difracción de rayos X aplicadas al estudio de materiales cristalinos permiten obtener, en forma no destructiva, importante información importante sobre distintos aspectos de

los mismos. En el campo de los recubrimientos estas técnicas son prácticamente imprescindibles para determinar: fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica), tensiones residuales y microdeformaciones (Tobergte y Curtis, 2013). Otra de las técnicas de laboratorio que ha sido utilizada para la evaluación de los recubrimientos ha sido la Microscopía electrónica de barrido (EcuRed (s.f)), es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional (Rodríguez blasco, 2004)

En este contexto, el uso de recubrimientos orgánicos anticorrosivos constituye una excelente alternativa para aumentar la durabilidad y protección de los materiales utilizados en instalaciones industriales y que están sometidos a ambientes drásticos de corrosión. En la actualidad la investigación en este campo busca recubrimientos con versatilidad, alta eficiencia, bajo costo y de bajo impacto ambiental. Sin embargo, en base al conocimiento de las interacciones que experimentan en contacto con los ambientes a los que se ven expuestos, y tomando las precauciones adecuadas, la degradación de los metales puede ser evitada o al menos retrasada el tiempo suficiente para que puedan ser útiles en las funciones para las que se diseñan y preparan.

Dentro de los recubrimientos orgánicos más importantes para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros se encuentran las pinturas, que tienen una resina tipo epóxica o epoxy. Las pinturas epóxicas consisten en dos componentes que reaccionan entre ellos para formar un recubrimiento duro e inerte. Estas dos partes, llamadas A y B, conforman una resina epóxica con pigmentos y extendedores y un agente curante, llamado endurecedor. Estos recubrimientos son muy utilizados como recubrimientos primarios en tuberías, barcos y cualquier estructura que se

encuentre inmersa en agua de mar, debido a que tienen buena resistencia química y al desgaste, excelente adhesión, buena impermeabilidad y resistencia (Olaya-Flórez y Torres-Luque, 2012).

Se ha decidido realizar un estudio del comportamiento de los recubrimientos de acero al carbono tipo A-36; donde se crea un macro proyecto denominado “Evaluación del desempeño de recubrimientos poliméricos utilizados en el control de corrosión externa para equipos de proceso en campo la Cira corregimiento el centro –Barrancabermeja” (Rojas y Orduz, 2016), del cual se deriva este proyecto, en donde se evaluó el carácter protector de tres sistemas de recubrimientos aplicados sobre superficies metálicas de acero al carbono tipo A-36, compuestos por un imprimante Epóxico Fosfato de Zinc, una barrera Epóxica Poliamida y una variación en tipo de esmalte de Poliuretano, Polisiloxano y Poliaspártico; los cuales fueron suministrados por la empresa Sika Colombia S.A. bajo acuerdo de confidencialidad.

Los sistemas se encontraban instalados en el Campo La Cira Infantas, ubicado en el corregimiento el centro a 22 kilómetros de la ciudad de Barrancabermeja Santander, siendo el campo más antiguo de Colombia y el de mayor extensión (160 kilómetros cuadrados), los cuales fueron sometidos a ensayos de corrosión acelerada en cámara salina (CS) con una solución de NaCl y una abertura en V en la parte inferior de la probeta expuestas a 500, 1000, 1500 y 2000 horas y en cámara ácida (CA) a 600, 1200, 1800, 2400 horas con un ambiente de sulfito de sodio y ácido sulfúrico. Las pruebas empleadas fueron inspección visual, desprendimiento catódico, impedancia electroquímica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, donde se evaluaron los cambios físicos de los recubrimientos ocurridos en los intervalos de tiempo de exposición y su resistencia a la corrosión. Mediante estas pruebas se estableció que los sistemas que los tres sistemas proporcionaron protección adecuada al sustrato metálico de acero al carbono tipo A-36 en el cual estaban aplicados.

Los productos de corrosión generados se caracterizaron usando difracción de rayos X, con el fin de identificarlos que más incidencia tienen en la degradación de los sistemas poliméricos. donde identificaron las diversas especies de óxidos hidróxidos de hierro. Las morfologías de las capas protectoras se estudiaron mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido a las 2000 horas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el carácter protector de recubrimientos poliméricos (imprimante de epoxi fosfato de zinc, barrera epóxica poliamida con acabados de esmalte poliuretano, polisiloxano y poliaspártico) aplicados sobre superficies de infraestructura metálicas de acero al carbono tipo A-36 para el control de la corrosión.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar mediante inspección visual, desprendimiento catódico y espectroscópica de impedancia electroquímica, cuál de los sistemas de recubrimientos (imprimante de epoxi fosfato de zinc, barrera epóxica poliamida con acabados con esmalte de poliuretano, polisiloxano y poliaspártico) brinda una mayor protección cuando son sometidos a cámara ácida y salina.

Evaluar cuál de los sistemas de recubrimientos ofrece una mayor protección al control de la corrosión, por medio de un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), cuando son sometidos a un ambiente simulado (cámara salina) una vez transcurre las 2000 horas.

Identificar cuál de los agentes corrosivos son los que más inciden en la degradación del acero al carbono tipo A-36, una vez se ha caracterizado las probetas desnudas expuestas en campo la Cira corregimiento el centro-Barrancabermeja.

2. Metodología

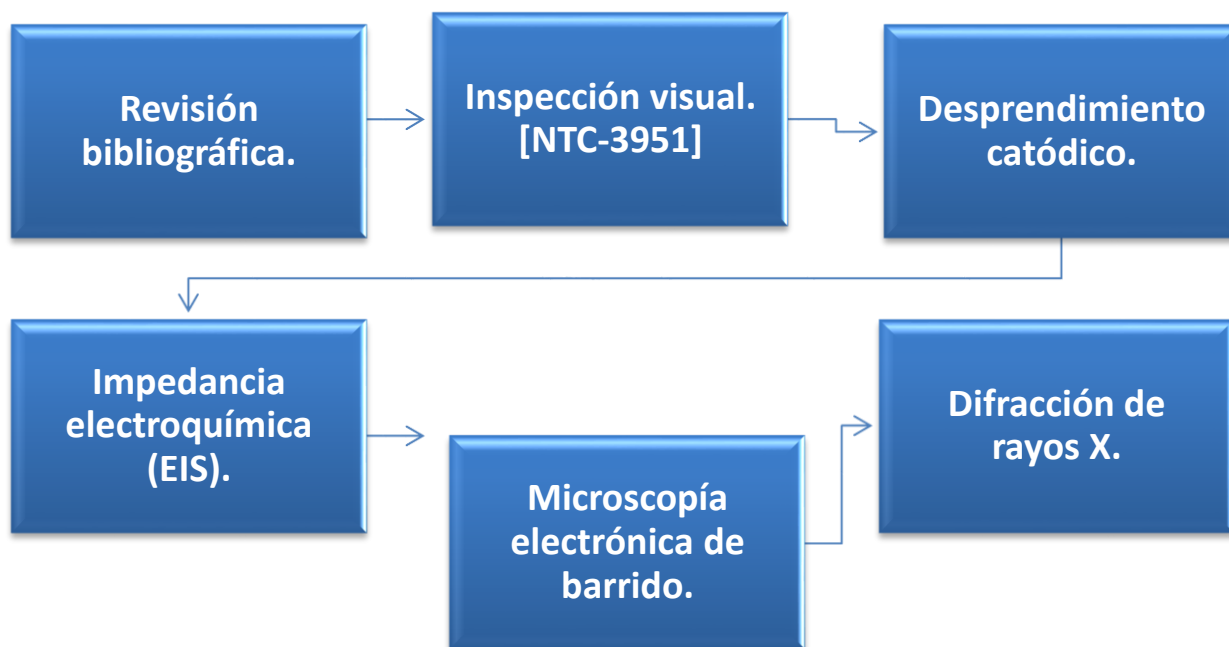


Figura 1. Metodología de investigación.

Para este estudio, como se aprecia en la Tabla 1 se utilizaron tres sistemas diferentes (Sistema 1: S1, Sistema 4: S4 y Sistema 7: S7) con probetas de acero al carbón tipo A-36, cada una de estas láminas de dimensiones 200x100x3 mm tenía aplicado sobre su superficie tres capas de recubrimiento, la primera que estaba en contacto con el metal se denomina capa imprimante, la siguiente es la capa barrera y la capa que quedaba en contacto con el ambiente es el esmalte. Dichas placas fueron suministradas por la empresa Sika Colombia S.A bajo confidencialidad.

A cada una de las probetas se les realizó una abertura en forma de V, posteriormente, unas muestras fueron expuestas a un entorno corrosivo de cámara salina (CS) con una solución de NaCl durante 500, 1000, 1500 y 2000 h; otras muestras fueron expuestas en cámara ácida (CA) con un ambiente de sulfito de sodio y ácido sulfúrico durante 600, 1200, 1800 ,2400 h.

Tabla 1.

Sistemas de recubrimientos inorgánicos Epoxi fosfato de zinc suministrados por Sika bajo acuerdo de confidencialidad.

	Sistema 1 (S1)	Sistema 4 (S4)	Sistema 7 (S7)
Imprimante	Epoxi fosfato de zinc	Epoxi fosfato de zinc	Epoxi fosfato de zinc
Barrera	Epóxica poliamida	Epóxica poliamida	Epóxica poliamida
Esmalte	Poliuretano	Polisiloxano	Poliaspártico

2.1 Revisión bibliográfica

Se realizó la búsqueda y recopilación de información en libros, revistas, artículos, trabajos de grado y normas, referente a la corrosión que se presenta en el acero A-36 en el campo petrolero y sobre pruebas de caracterización como: Inspección visual (NTC-3951), desprendimiento catódico, espectroscopía de impedancia electroquímica, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X.

2.2 Inspección visual

La inspección es una de las operaciones fundamentales para lograr detectar daños evidentes insuficiencia o irregularidad en los recubrimientos, debido a que los procedimientos consisten en observar detalladamente el recubrimiento y determinar las posibles fallas de daño. Se realizó la prueba de inspección visual a las probetas expuestas en cámara salina a 500, 1000, 1500 y 2000 horas de acuerdo con la norma ASTM B117. El control de las variables se efectuó siguiendo el procedimiento establecido por la norma NTC 3951 para cupones fisurados; establece el índice KIV como medida del desempeño de los recubrimientos Apéndice A; esta norma decreta un valor

mínimo de aceptación de $KIV = 60$, es decir que índices mayores a 60 indican que no hay degradación considerable en el recubrimiento, contrario a cuando el valor es menor a 60.

2.3 Desprendimiento catódico

Para la evaluación de estos recubrimientos se perforo la capa de recubrimientos hasta un tamaño de exposición del sustrato de 6,5mm de diámetro, se preparó una solución salina al 3% de NaCl y un volumen de 300 ml para obtener nuestro electrolito, se realizó un montaje de la celda a una temperatura de 65 °C, aplicando un potencial de (-) 3,48 vs Electrodo Ag/AgCl. Se tomaron los datos de estabilidad de la celda durante 24 horas consecutivas y se realizó el desprendimiento después de una hora de terminada la prueba.

2.4 Espectroscópica de impedancia electroquímica

Para el montaje de la prueba de impedancia electroquímica, se trabaja con un contra electrodo de acero inoxidable AISI 316 L, un electrodo principal de Ag/AgCl, un área de exposición de 4m² lejos de la fisura en V en cada probeta, utilizando una solución salina al 3% en peso de NaCl grado reactivo disuelta en agua destilada. Las pruebas de impedancia se realizaron utilizando un potenciostato- galvanostato Gammy 600. Las condiciones con las cuales se trabajaron: una frecuencia de 1000000 a 1 Hz, un potencial de 200 mV, empleando como referencia la norma ASTM G106-89.

Para la obtención de los espectros de impedancia, se trabajó con el circuito equivalente de Randles Figura 2, el cual cuenta con los siguientes parámetros R_s , resistencia de la solución, C_{ct} ,

capacitancia del recubrimiento y R_{po} , resistencia de los poros de recubrimiento (Maria Bos, 2008), utilizando el software ZPlot y ZWiew para la simulación de los datos obtenidos Apéndice B.

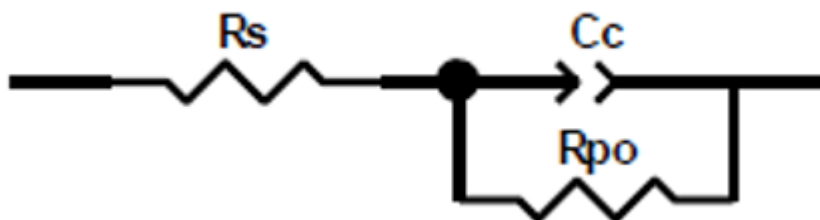


Figura 2. Circuito equivalente de Randles.

2.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica permite ver partículas del orden de los nanómetros e incluso según la muestra y las condiciones poder ver redes cristalinas. Por medio de la interacción de los electrones con la materia, se pueden construir imágenes topográficas, composicionales y obtener información de tipo analítico. Se realizó un estudio general del tamaño y componentes de las capas presentes en cada una de las probetas expuestas en cámara salina a 2000 h. Estas pruebas fueron realizadas en el Laboratorio de Microscopía, ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

2.6 Difracción de rayos X

El estudio de los productos de corrosión formados sobre la probeta de acero al carbono reviste un gran interés debido a que un estudio puede desvelar el mecanismo de transformación de los mismos y la valoración de un efecto protector. Se realizó una prueba de difracción de rayos X para la

obtención de productos de corrosión en la zona “V” de las probetas en cámara salina a 2000 horas. Las mediciones por microdifracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones: voltaje 40(kV), corriente 40(mA), colimador 1mm, Microrendija de divergencia 1mm, rango de medición 35°-55° 2Theta con paso de 0,01° 2Theta. Los análisis cualitativos de las fases presentes se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF.2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

3. Resultados y análisis

3.1 Inspección visual Factor de Cuantificación de Daño (KIV) y ampollamiento

Los resultados expuestos en la Tabla 2 indican que el sistema S4 con un acabado de polisiloxano y el sistema S7 con un acabado de poliaspártico brindan la mejor protección al sustrato tras 2000 horas de exposición en cámara salina, con unos valores de KIV de 64 y 65 respectivamente, presentando estabilidad en su valor, el cual nunca estuvo por debajo de 60 en el tiempo de evaluación, esto indica que su preparación superficial fue de alta calidad. En cambio, el sistema S1 conformado por un acabado de poliuretano brinda una protección de sustrato completa solo hasta un poco más de las 1500 horas, después de este tiempo, este sistema tiende a presentar daño en su capacidad de proteger al sustrato porque su KIV es apenas de 40, pero durante el tiempo de estudio no llega a un deterioro completo ($KIV=0$) como se muestra en la Figura 3.

Tabla 2.

Datos del KIV para el sistema S1, S4 y S7 a las 500, 1000, 1500 y 2000 horas.

S1		S4	
TIEMPO (hr)	KIV	TIEMPO (hr)	KIV
0	100	0	100
500	98	500	97
1000	91	1000	92
1500	70	1500	70
2000	40	2000	64

S7	
TIEMPO (hr)	KIV
0	100
500	92
1000	88
1500	76
2000	65

De acuerdo con la literatura consultada, los tres recubrimientos S1, S4 y S7 tuvieron un excelente desempeño, ya que estos conservan un factor superior a 60 hasta las 1000 horas, inclusive el sistema S1 en el que después de las 1500 horas es que presenta su deterioro.

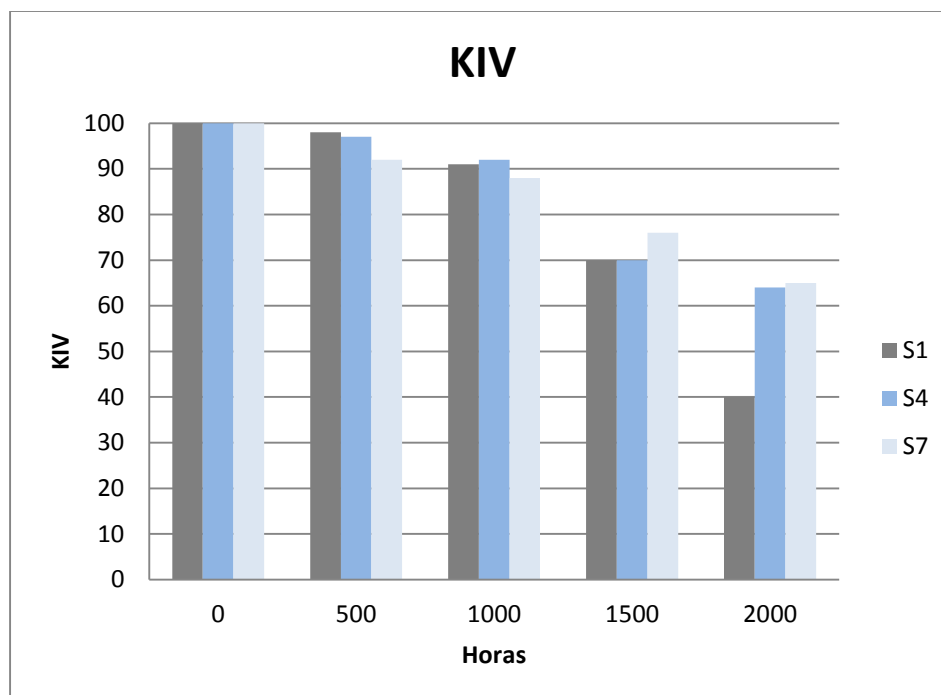


Figura 3. Desempeño de KIV de cupones fisurados y expuestos a cámara salina en intervalos de tiempo de 500, 1000, 1500 y 2000 horas.

Las evidencias del análisis de ampollamiento se encuentran en la Figura 4 donde se destaca la presencia de ampollamiento para el sistema S1 y S7; entonces, a pesar de que S4 y S7 tuvieron KIV muy parecidos (64 y 65 respectivamente), el esmalte Polisiloxano brinda mejor protección cuando hay presencia de defectos, puesto que el S4 no presentó ampollamiento y la presencia de productos de corrosión en la fisura fue mínima.

En los sistemas S1 y S7 de esmalte poliuretano y poliaspártico respectivamente, se originó ampollamiento osmótico el cual tiene lugar cuando existe permeabilidad y con ello difusión del electrolito al recubrimiento; al realizar la delaminación se encontró que el ampollamiento se presentó solo hasta la interface barrera-esmalte; por esto, se puede afirmar que la barrera epóxica poliamida es efectiva para proteger al sustrato de la corrosión hasta las 2000 horas.

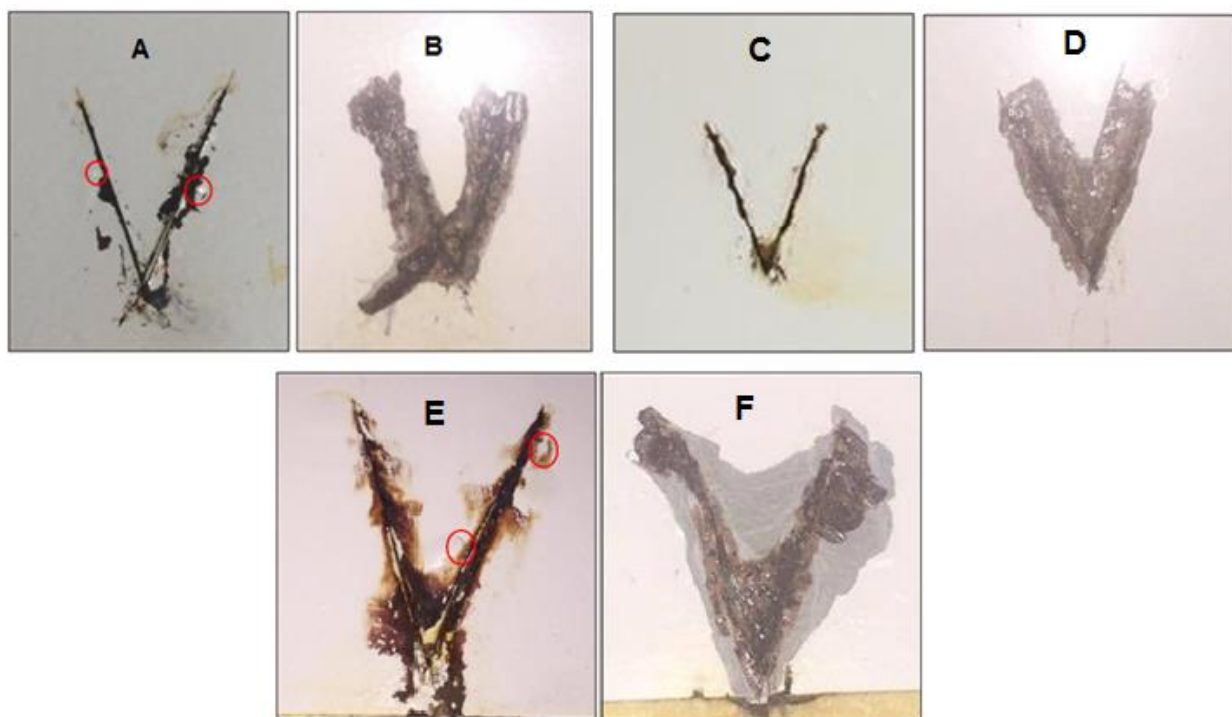


Figura 4. Sistemas S1, S4 y S7 a las 2000 horas. A. S1 ampollamiento, B. S1 delaminación, C.S4 ampollamiento, D. S4 delaminación, E. S7 ampollamiento, F. S7 deslaminación.

3.2 Desprendimiento catódico

Como se evidencia en la Figura 6, los recubrimientos S4 y S7 tuvieron una menor velocidad de desprendimiento 0,06 y 0,07 mm/h respectivamente, por lo tanto, presentan mayor eficiencia, esto se corrobora observando la Figura 5 Donde dichos sistemas tienen distancias de desprendimiento más cortas.

Según los datos registrados en la Tabla 3, se afirma que todos los recubrimientos presentaron en promedio un desprendimiento aceptable bajo los criterios de aceptación de la norma canadiense (Canadian Standards Association (CSA), 2006) que determina que el máximo radio desprendido para probetas evaluadas en laboratorio sometidas al ensayo de desprendimiento catódico es de 6.5 mm. Se estimó la diferencia porcentual entre el valor desprendido en cada recubrimiento y el límite

establecido por la norma, para compararlos entre sí. Con este criterio se ratifica la superioridad de los recubrimientos S4 y S7 frente al sistema S1 y así mismo, la superioridad no muy notable del S4 frente al S7. Finalmente, se resalta que la eficiencia el sistema S4 y S7 está en concordancia con los datos obtenidos en la inspección visual Figura 6.

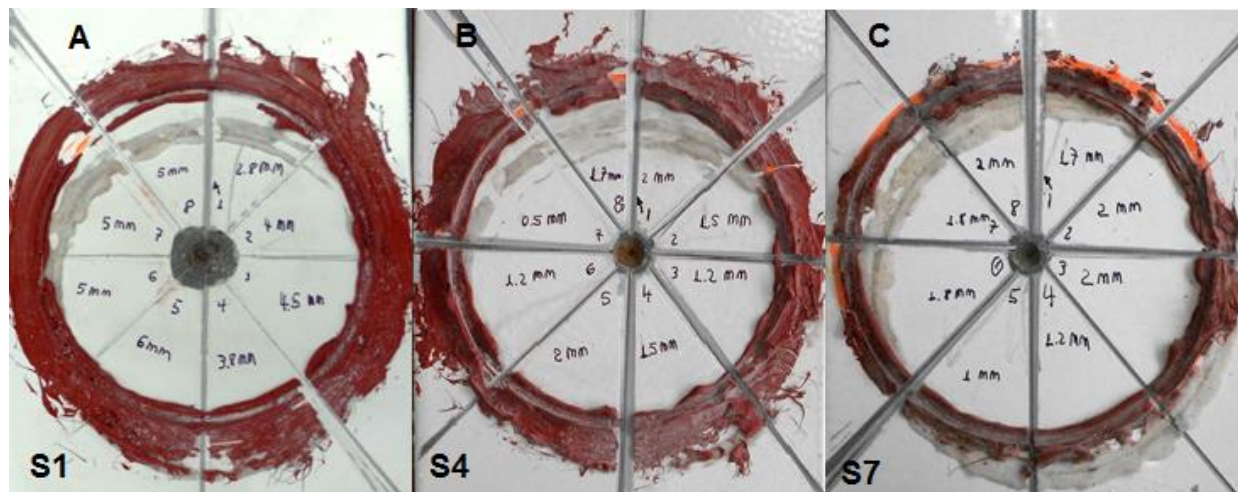


Figura 5. Desprendimiento catódico A. sistema S1 poliuretano, B. sistema S4 polisiloxano y C. sistema S7 poliaspártico.

Diversos estudios han demostrado que durante el ensayo de desprendimiento catódico puede existir desprendimiento no solo por la reacción catódica sino también por ataque químico, producto de la formación de hipoclorito (Guan y Kehr, 2014), la formación de este compuesto requiere de un tiempo mayor al que se trabajó por lo que se atribuye el desprendimiento a la reacción catódica de reducción del oxígeno.

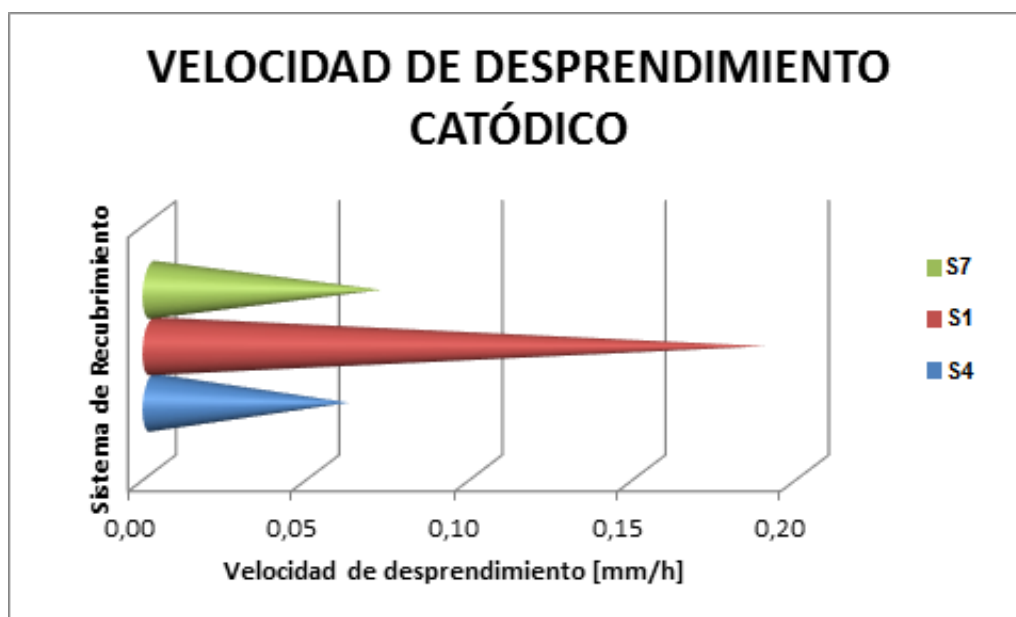


Figura 6. Velocidad de desprendimiento catódico de los sistemas S1, S4 y S7

Tabla 3.

Registro de resultados de la prueba de desprendimiento catódico

DESPRENDIMIENTO CATÓDICO			
	Sistemas		
	S4	S1	S7
Promedio (mm)	1.5	4.5	1.7
Desviación Estándar	0.49	0.97	0.38
Velocidad (mm/h)	0.06	0.19	0.07
Diferencia %	78	31	74

3.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se observa en la Figura 7 que los recubrimientos S1: poliuretano, S4: polisiloxano y S7: poliaspártico, cuentan con datos de $|z|$ en una frecuencia de 0,1 Hz superiores a $10^8 \Omega\text{cm}^2$, es decir, que después de las 2000 horas en medio agresivo cámara acida y cámara salina los recubrimientos están capacitados para la protección del sustrato, evitando el deterioro de este por corrosión y prolongando la vida útil del sustrato, ya que aquellos que tengan valores por debajo de $10^6 \Omega\text{cm}^2$ se clasifican como de pobre protección (Bierwagen, Tallman, Li, He, y Jeffcoate, 2003); (Waters, Connolly, Brown y Laskowsky, 2014). Observando más detalladamente la Figura 7 y los valores presentados en el Apéndice B, es posible observar que las curvas correspondientes al S4 en ambos ambientes son las que alcanzan valores de $|z|$ más altos en una frecuencia de 0,1 Hz, ratificándose así la superioridad de su capacidad protectora. La degradación de estos recubrimientos está caracterizada por muchos procesos parciales que ocurren conjuntamente, como lo son la permeabilidad del agua, oxígeno e iones a través de la película de pintura, pérdida de color y brillo, pérdidas de adhesión, reacciones de corrosión en la interface sustrato- electrolito.

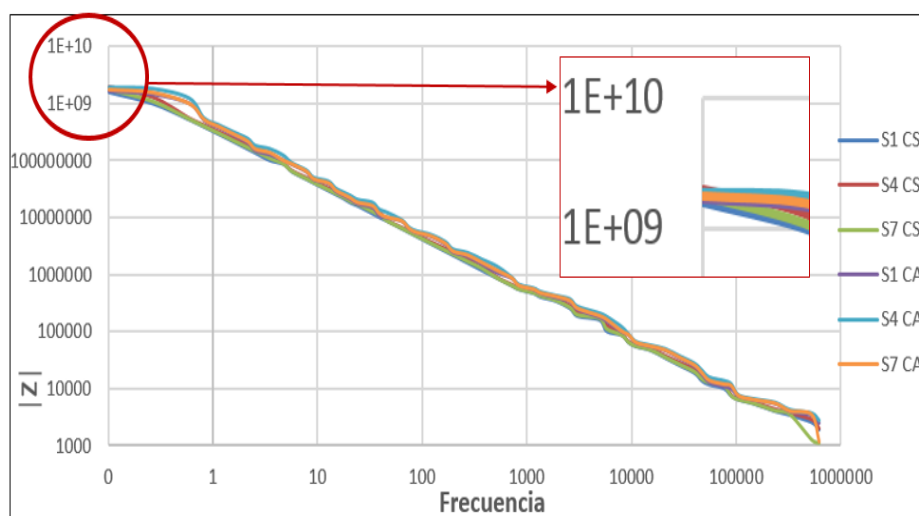


Figura 7. Diagrama de bode ($|Z|$ vs Frecuencia) para sistemas con 2000 horas de exposición en cámara ácida y salina.

Esto manifiesta la alta sinergia que se da los recubrimientos, con sus componentes orgánicos que brindan altas resistencias químicas. La espectroscopia de impedancia electroquímica, acompañada de chequeos visuales, puede ser una excelente herramienta para monitorear el desempeño de los recubrimientos orgánicos anticorrosivos. Ya que esta técnica ayuda a tener más claridad de los fenómenos químicos que puedan estar ocurriendo en la interface metal-recubrimientos.

3.4 Análisis por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 8 se observa la sección transversal de las probetas y por lo tanto los espesores de las capas de cada sistema. En el sistema S1 cuenta con una capa total de 292.4 μm , sistema S4 una capa total 336,303 μm y el sistema S7 una capa total de 543,9 μm . Es posible apreciar una cantidad importante de discontinuidades, éstas pueden ser producto de la adición de pigmentos como óxidos de aluminio, titanio y magnesio y otras sustancias al momento de la fabricación de los recubrimientos. También se puede observar que el sistema no presenta fracturas ni porosidad aun después de las 2000 horas, donde se correlaciona con los resultados obtenidos en la prueba de impedancia electroquímica, es decir los recubrimientos están capacitados para la protección del sustrato.

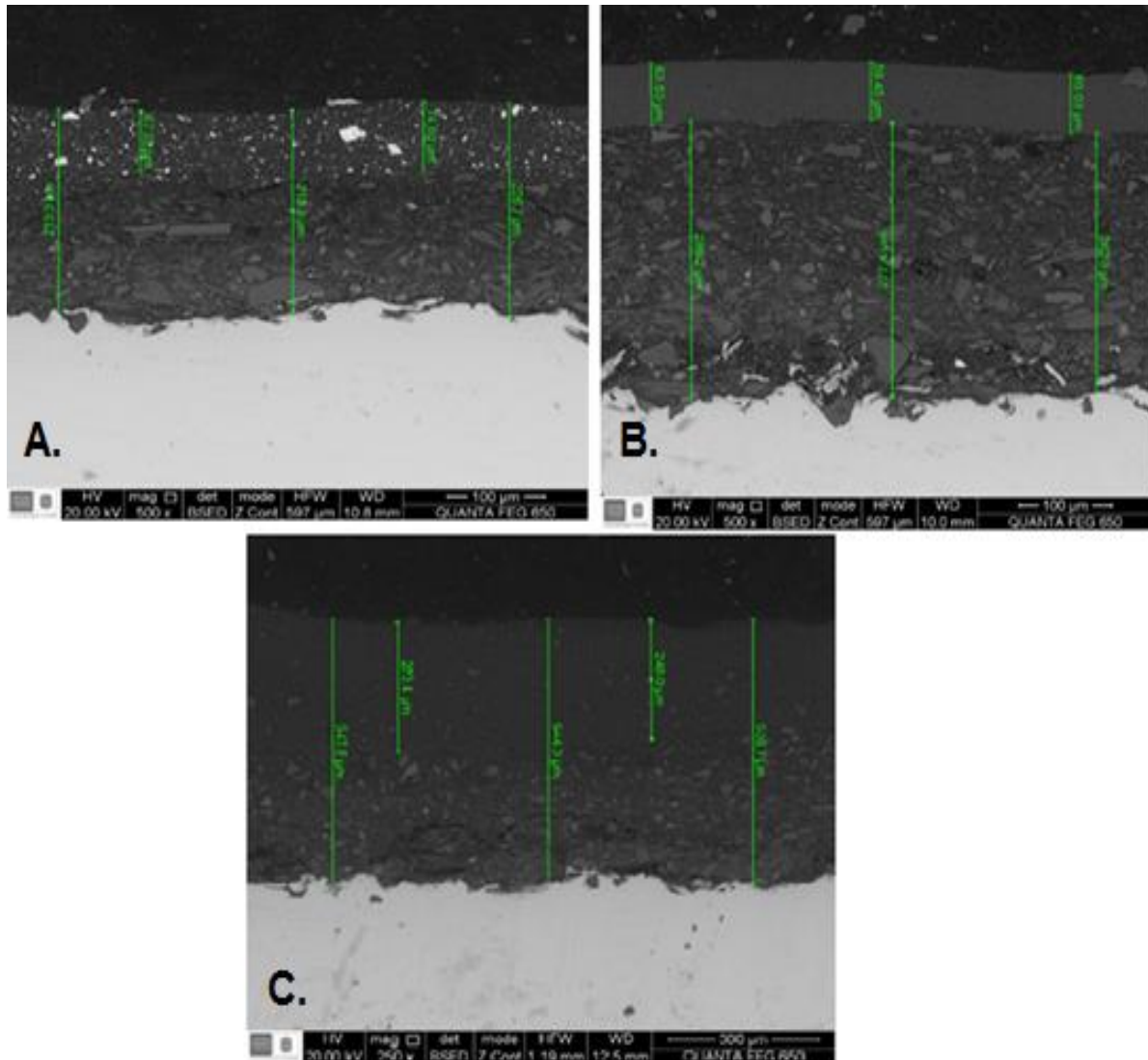


Figura 8. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal de los sistemas A. sistema S1, B. sistema S4 y C. sistema S7 a 2000 horas, las cuales fueron expuestas en cámara salina NaCl al 5%

De acuerdo a la Figura 9 se encuentra que el S1 conformado por el esmalte de poliuretano, tiene como elementos principales el C, O, Ti, estos tres esmaltes son la última capa de los sistemas teniendo una función importante como es la protección de las estructuras metálicas, que se encuentran en ambientes agresivos.

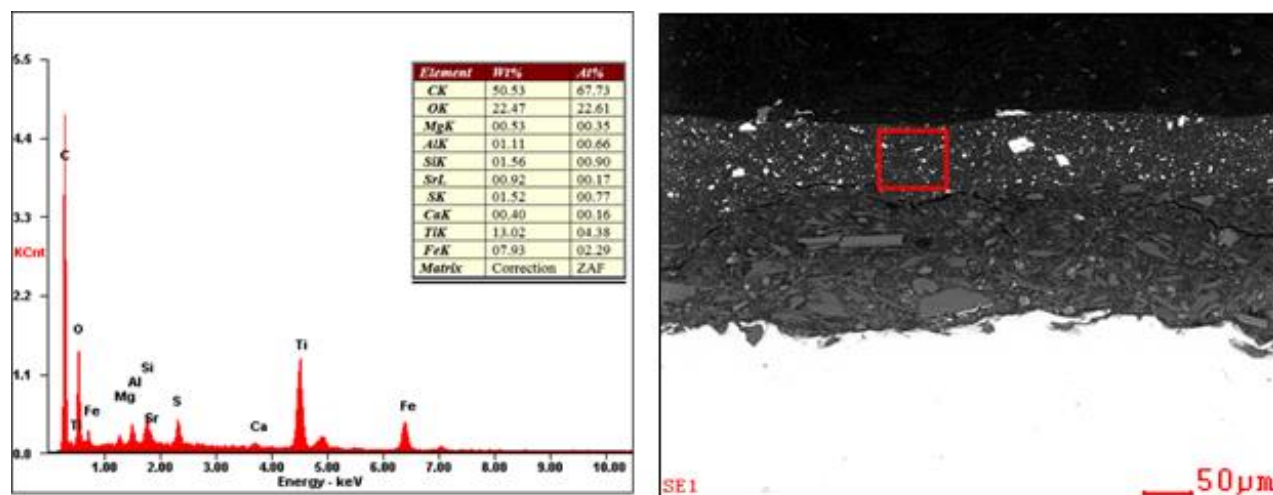


Figura 9. EDS para los elementos presentes en el esmalte poliuretano S1

El esmalte de polisiloxano S4, tiene como elementos principales el C, O, Si, y Ti (Figura 10), se observa la aparición del Cl en una baja concentración asociada a la presencia de este en el medio simulado, este elemento tiene una influencia negativa en las propiedades electroquímicas de protección que debe poseer el recubrimiento.

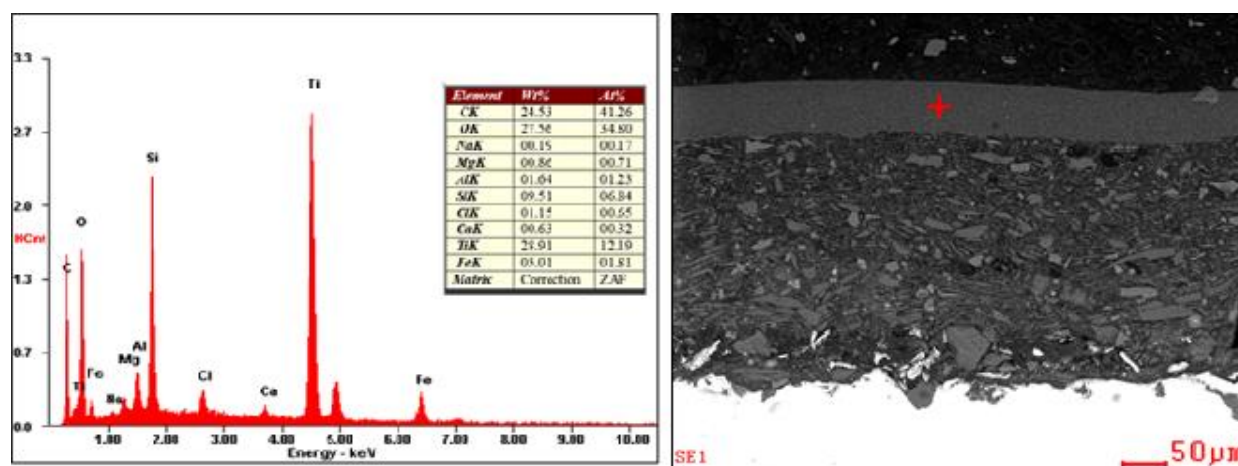


Figura 10. EDS para los elementos presentes en el esmalte polisiloxano S4

El esmalte de poliaspártico S7 (Figura 11), tiene como elementos principales el C, O y Ti. Es evidente la presencia de titanio, aluminio y magnesio en los tres sistemas, provenientes de los

pigmentos mencionados anteriormente en los resultados de la microscopía electrónica de barrido, se resalta la importancia del titanio no solo por su alta concentración, también por la protección que brinda al formar óxido de titanio que protege el recubrimiento de la corrosión y por lo tanto contrarresta la influencia del cloro encontrado en el sistema S4.

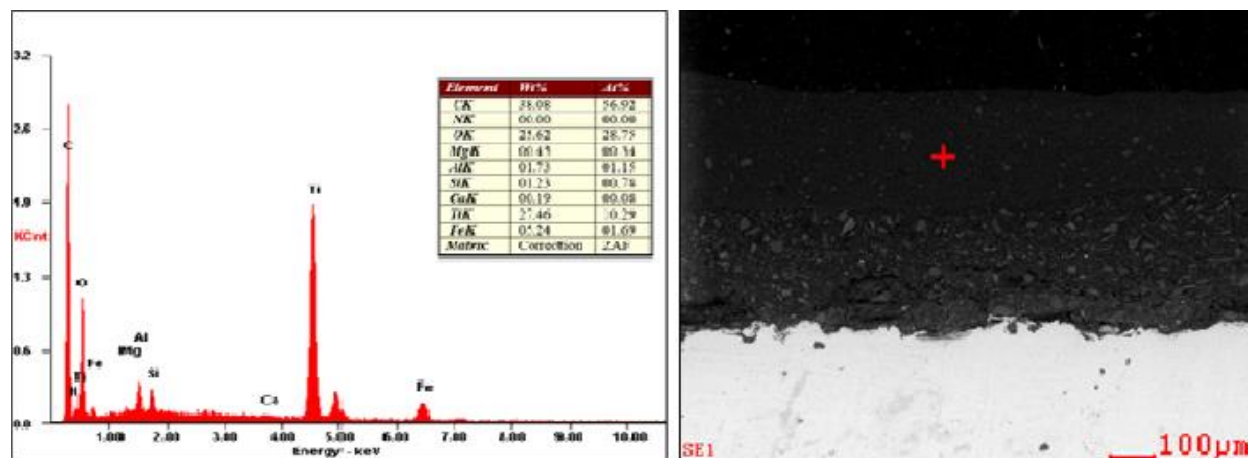


Figura 11. EDS para los elementos presentes en el esmalte poliaspartico S7

La barrera epóxica poliamida es la segunda capa de protección del recubrimiento, el sistema S1 tiene como elementos principales C,O, Mg, Si (Figura 12), Con estos datos confirmamos que estos sistemas tienen la ventaja de crear una película como refuerzo para los sistemas, el cual también refuerza la protección del hierro a la exposición de un ambiente corrosivo.

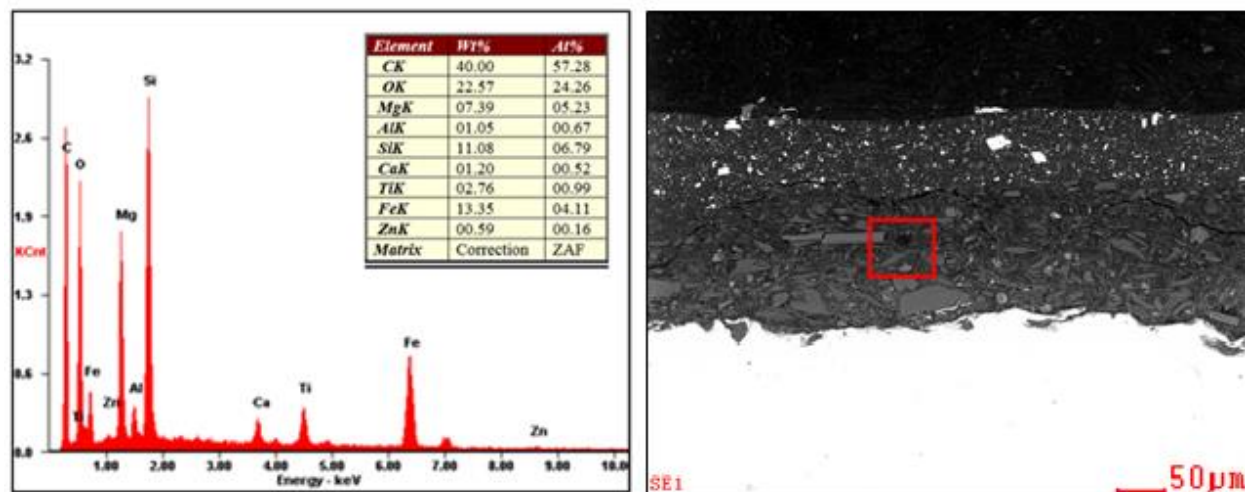


Figura 12. EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en el sistema S1

La barrera Epóxica poliamids del sistema S4 (Figura 13), tiene como elementos principales C,O, Mg, Si.

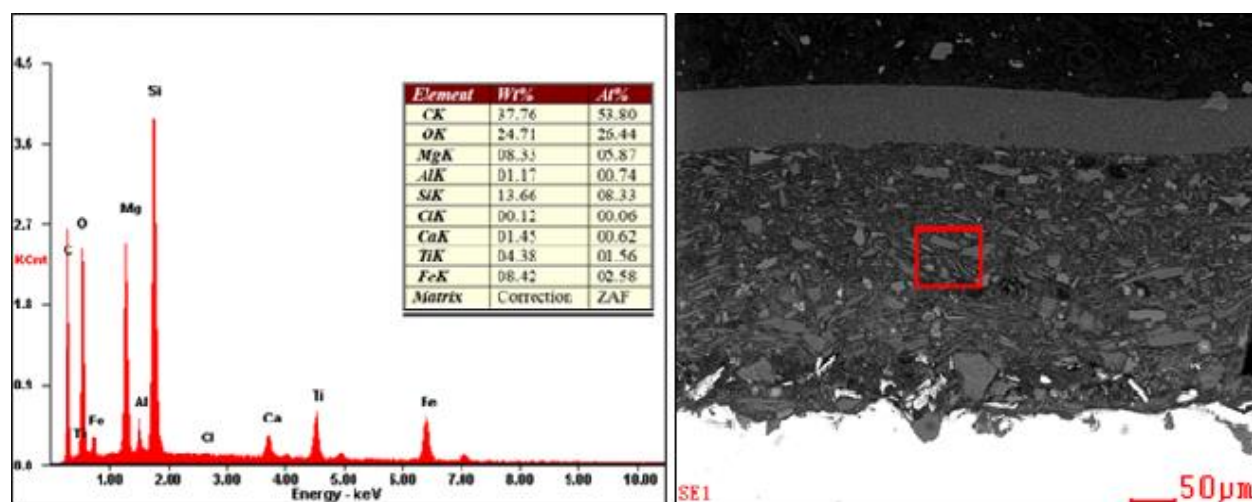


Figura 13. EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en el sistema 4

La barrera epóxica poliamida del sistema S7 (Figura 14), tiene como elementos principales C,O, Mg, Si.

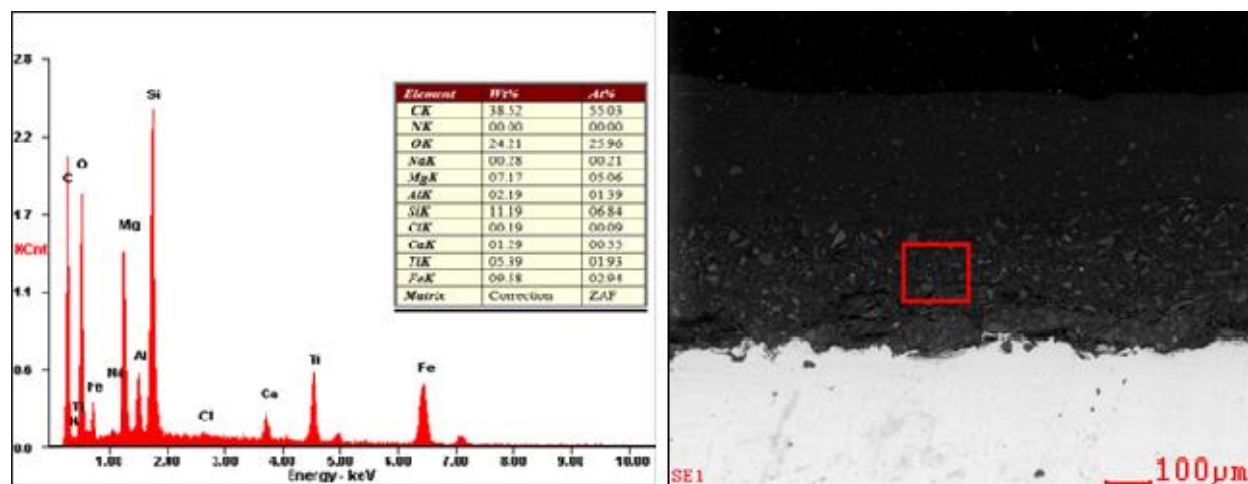


Figura 14. EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en el sistema 7

En los resultados encontramos que el imprimante Epóxi fosfato de zinc, en el S1 se tiene como elementos principales el Fe y O (Figura 15) en el sistema S4 se tiene como elemento principal el Si (Figura 16).

De acuerdo a su composición se espera que los recubrimientos de los sistemas 4 y 7 brinden mayor protección siendo el S4 superior; por que poseen una alta concentración de elementos que forman óxidos protectores, esto se confirma haciendo empalme con los datos obtenidos en las pruebas de inspección visual, desprendimiento catódico e impedancia electroquímica.

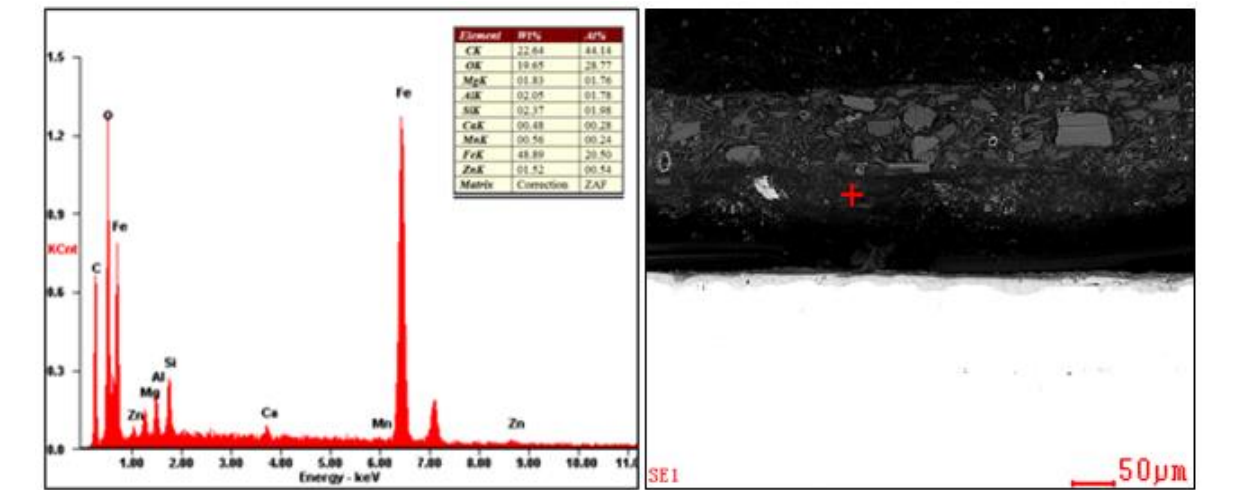


Figura 15. EDS para los elementos presentes imprimante del sistema 1

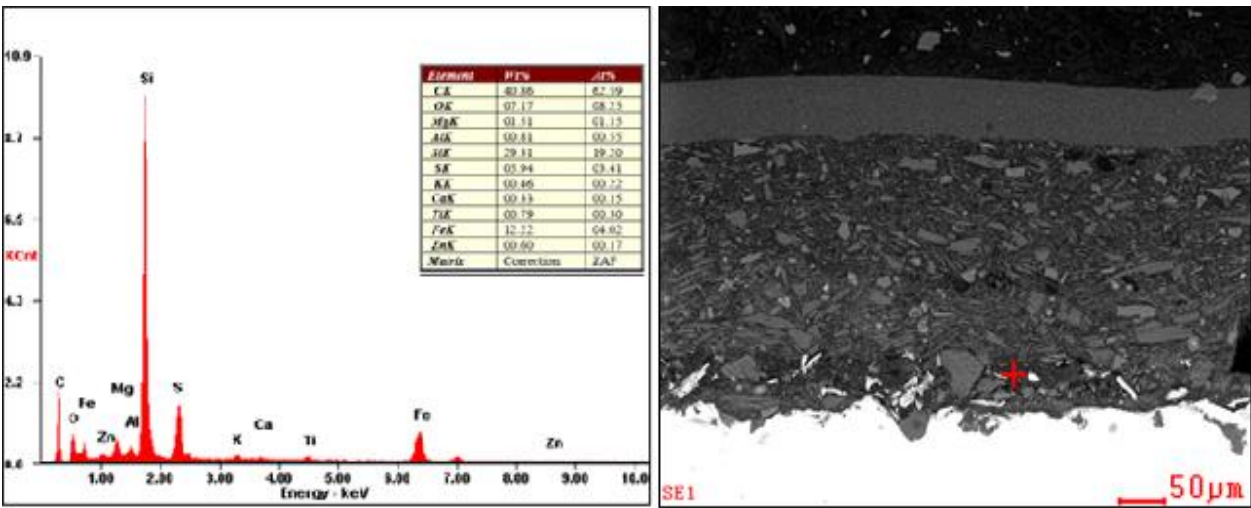


Figura 16. EDS para los elementos presentes imprimante del sistema 4

En los resultados encontramos que el imprimante Epóxi fosfato de zinc, en el S7 se tiene como elementos principales el Si, Mg y O (Figura 17).

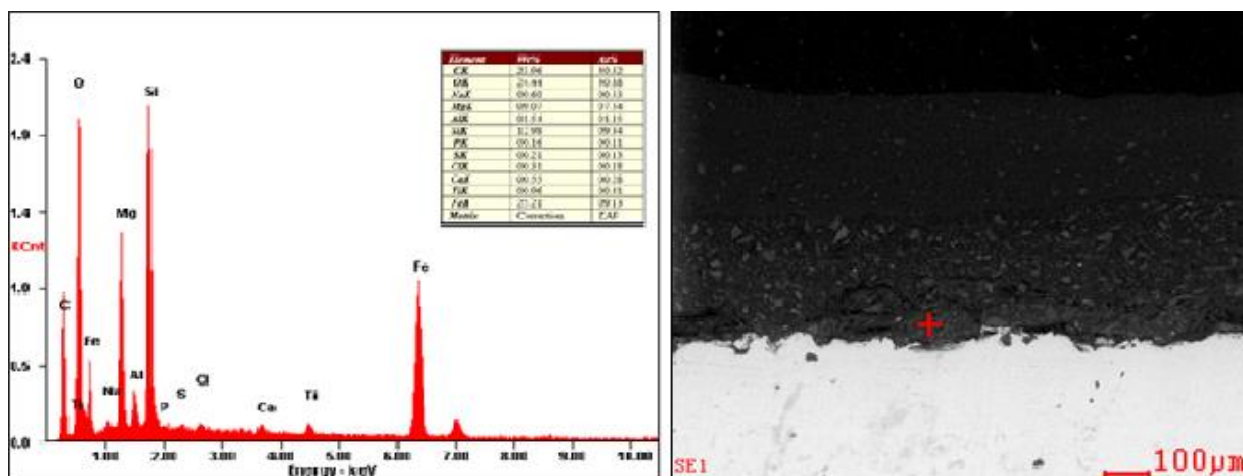


Figura 17. EDS para los elementos presentes imprimante del sistema 7

3.5 Análisis difracción de rayos X

En las Figura 18, 19 y 20 se muestran los perfiles de difracción obtenidos con los análisis comparativos de las fases encontradas para los sistemas que fueron sometidos a cámara salina a 2000 horas de exposición. Estas fases fueron identificadas con la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

La formación de herrumbre es un proceso espontáneo y dinámico. Las composiciones de óxidos de hierro formados van cambiando conforme la concentración de oxígeno u otros elementos penetran en el sistema.

De acuerdo a la Figura 18, se observa la presencia de Fe_3O_4 magnetita y $\text{Fe}_{1.67}\text{H}_{0.99}$ (Hematita con contenido de agua; del calentamiento de la goethita), en la Figura 19, se observa la presencia de óxido hidróxido de hierro ($\text{FeO}(\text{OH})$) y goethita $\text{FeO}(\text{OH})$.

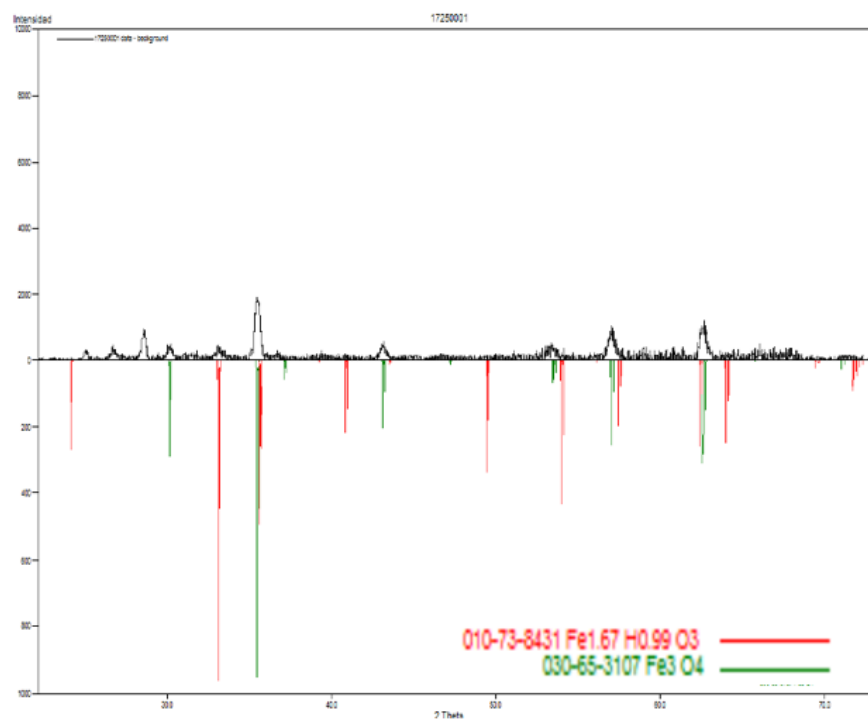


Figura 18. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra S1-CS

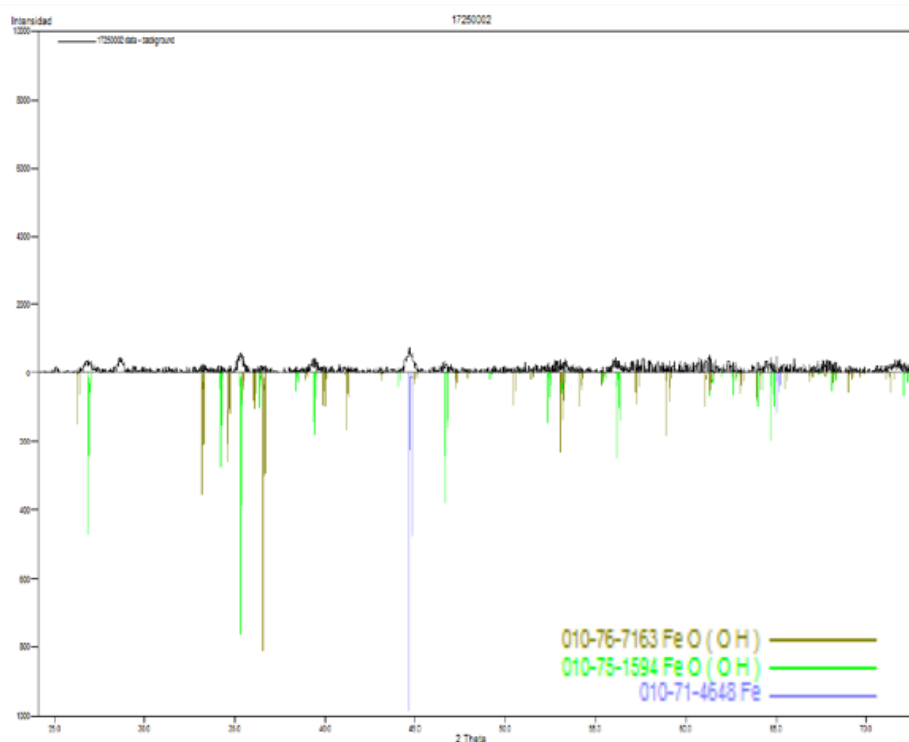


Figura 19. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra S4-CS

De acuerdo a la figura 22, se observa la presencia de (Fe_3O_4) y óxido hidróxido de hierro ($FeO(OH)$) en el sistema S7.

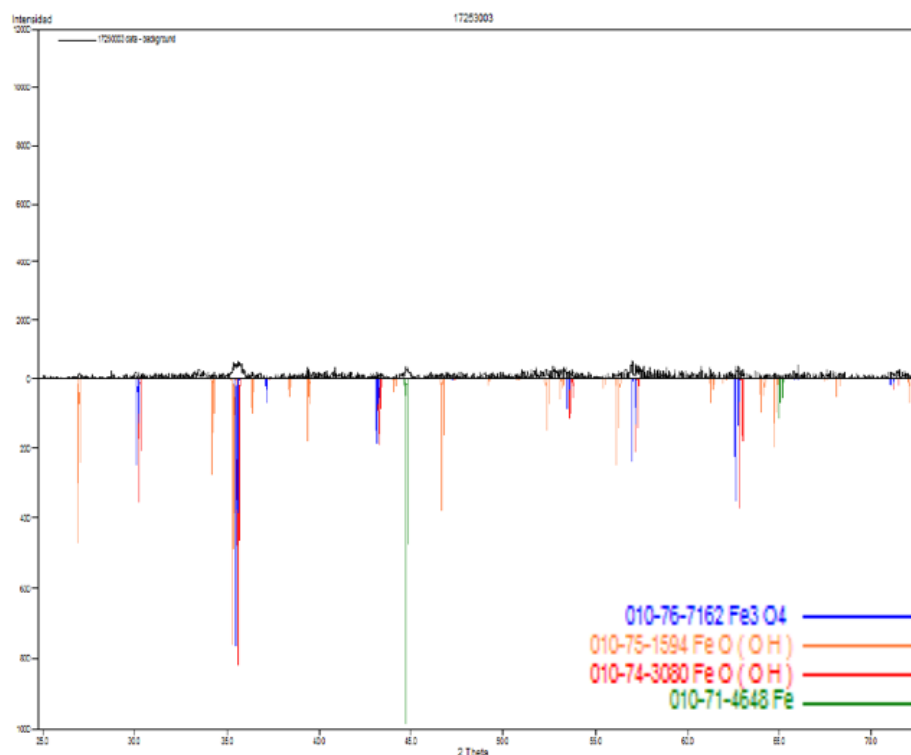


Figura 20. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra S7-CS

El resultado de los productos de corrosión encontrados en la zona expuesta (corte en V) mediante difracción de Rayos X, son fundamentalmente magnetita (Fe_3O_4) y óxido hidróxido de hierro ($FeO(OH)$) como producto común de los sistemas. También encontramos goethita $FeO(OH)$ e Hidrógeno óxido de hierro $Fe_{1.67}H_{0.99}$ (Hematita con contenido de agua; del calentamiento de la goethita). Los productos de corrosión encontrados se forman en ambientes agresivos compuesto por cloruros y azufre, es decir que las condiciones simuladas en este trabajo nos dan una buena aproximación a las condiciones en campo petrolero.

El análisis DRX de la película de óxido formada, revela la presencia del Fe y O, lo cual pone en evidencia la formación de óxidos hidróxidos de hierro ya identificados de esta manera se da coherencia a los resultados obtenidos por SEM.

En las zonas más afectadas por corrosión sistema S1 y S7, se encuentra la presencia de magnetita (Fe_3O_4), producto indicativo de un grado más avanzado en la corrosión de la muestra. Mientras en el sistema S4 no se encontró este producto de corrosión teniendo coherencia con los datos encontrados en las otras pruebas anteriores, resaltando que la capa protectora de este sistema es más eficiente.

En la Figura 18 se observa que los productos de corrosión que se encuentran en el sistema S1 se están en mayor concentración si se compara con los sistemas S4 y S7 los cuales tiene productos de corrosión en una concentración más baja.

4. Conclusiones

Al determinar KIV (oxidación), los índices de desempeño en las probetas de todos los sistemas mostraron un buen comportamiento de aceptación, una protección de sustrato completa hasta un poco más de las 1500 horas, pero transcurridas 2000 horas únicamente el sistema S4 (imprimante epoxi fosfato de zinc, con barrera epóxica poliamida y esmalte polisiloxano,) y el sistema S7 (imprimante epoxi fosfato de zinc, con barrera epóxica poliamida y esmalte Poliaspártico) continuaron protegiendo el metal.

Por medio de las técnicas SEM y DRX, se pudo observar qué agentes corrosivos inciden en la degradación del acero al carbono tipo A-36; los productos de corrosión que se forma es la magnetita (Fe_3O_4), Hidrógeno óxido de hierro $Fe_{1.67}H_{0.99}$ y goethita $FeO(OH)$. Se presentó contaminación proveniente del estudio de los recubrimientos en los ambientes simulados (cámara ácida y cámara salina); esto demuestra que el trabajo fue realizado bajo condiciones muy cercanas a las que se viven en un campo petrolero.

Se puede concluir que el sistema S4 (imprimante epoxi fosfato de zinc, con barrera epóxica poliamida y esmalte polisiloxano) es el que mejor comportamiento presenta, puesto que fue el sistema más sobresaliente en todos los ensayos realizados y el cumple mejor con el control de la corrosión. El recubrimiento sigue realizando su función por largos periodos (más de 2000 horas), cuando es expuesto a ambientes salinos e incluso a ambientes ácidos, teniendo una excelente adhesión, permeabilidad al vapor de agua y cumpliendo con los criterios exigidos en el KIV, desprendimiento catódico y en impedancia electroquímica, por lo que su aplicación en el sector petroquímico podría ser considerada.

Referencias bibliográficas

- Askeland, D., Fulay, P., y Wrigth, W. (Ed.). (2012). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. DF, México: Editorial Cengage.
- ASTM International. (2002). *Standard Practice For Operating Salt Spray (Fog) Apparatus (ASTM B117)*. West Conshohocken, PA. Recuperado de <https://www.astm.org/Standards/B117>
- ASTM International. (2015). *G106-89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*. Recuperado de <https://www.astm.org/Standards/G106.htm>
- Bierwagen, G., Tallman, D., Li, J., He, L., & Jeffcoate, C. (2003). *EIS studies of coated metals in accelerated exposure*. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00222-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00222-9)
- Canadian Standards Association. (2006). *External fusion bond epoxy coating for steel pipe / External polyethylene coating for pipe*. Recuperado de <https://www.techstreet.com/mss/products/preview/1317065>
- Ecured (s.f). *Microscopio electrónico de barrido*. Cuba. Recuperado de https://www.ecured.cu/Microscopio_electrónico_de_barrido
- Forsgren, A. y Kanudsen, O. (Eds). (2017). *Corrosión Control Through Organic Coatings*. doi: 978-1-4987-6072-0
- Guan, S. y Kehr, A. (2014, Marzo). High Temperature Cathodic Disbondment Testing for Pipeline Coatings. *Corrosion*. Recuperado de <https://cdn.shawcor.com/shawcor/files/d6/d6aa1222-fac2-4591-b2bc-5db26c249be7.pdf>
- Hernández, S. y Chandía, F. (2009, Julio a Diciembre). Corrosión del hierro en distintos tipos de

- aguas : una propuesta experimental. *Ciencia ahora*. Recuperado de <https://ambientalguasave.files.wordpress.com/2010/10/corrosion-del-hierro-en-distintos-tipos-de-aguas.pdf>.
- ICONTEC. (1996). *Pinturas y productos afines. sistemas de pinturas protectoras. variables de evaluacion en campo*. NTC3951. Scribd. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/129005028/NTC-3951-Pinturas-y-Productos-Afines>
- Maria Bos, W. (2008). *Prediction of Coating Durability: Early Detection Using Electrochemical Methods*. Recuperado de <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.330.9674&rep=rep1&type=pdf>
- Molina Pérez, L. (2010). *Estudio avanzado de la corrosión*. Scribd. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/225088015/Estudio-Avanzado-de-Corrosion>
- Olaya-Flórez, J., y Torres-Luque, M. M. (2012). Resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica. *Ingeniería y Universidad*, 16(1), 43–58. Recuperado de <https://revistas.javeriana.edu.co/index.php/iyu/article/view/1514>
- Rodríguez Blasco, T. (2004). *Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente*. Recuperado de <https://www.tdx.cat/handle/10803/10555;jsessionid=3387BC8639E0794AB4B009B6B30C286B>
- Rojas, I. y Orduz, A. (2016). *Evaluación del desempeño de recubrimientos poliméricos utilizados en el control de corrosión externa para equipos de proceso en campo la Cira corregimiento el centro –Barrancabermeja* (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Sika. (2015). *Guía para el mantenimiento y protección de elementos metálicos*, DCT-GU-025.

Bogotá, Colombia. Recuperado de
<https://col.sika.com/content/colombia/main/es/recubrimientos-metal/recubrimientos-metal/noticias/guia-para-el-mantenimiento-y-proteccion-de-elementos-metalicos.html>

Tobergte, D. R., y Curtis, S. (2013). Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699. Recuperado de
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Waters, N., Connolly, R., Brown, D., y Laskowsky, B. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Coating Evaluation using a Micro Sensor*. Recuperado de
https://www.phmsociety.org/sites/phmsociety.org/files/phm_submission/2014/phmc_14_077.pdf

Apéndices

Apéndice A. Índice KIV (factor de cuantificación de daños)

Se realizaron análisis en los cupones que poseían fisuras, los cuales estaban sometidos a condiciones de cámara salina bajo la norma ASTM B117 [2], haciendo seguimiento a 500, 1000, 1500, y 2000 horas, para evaluar el avance de la corrosión realizándoles inspección visual (KIV).

Este parámetro se calcula de la siguiente manera.

$$KIV = 100 - 2 \sum Fz (|Ft| + |Fd|)$$

Ecuación 1(“PINTURAS Y PRODUCTOS AFINES. SISTEMAS DE PINTURAS PROTECTORAS. VARIABLES DE EVALUACION EN CAMPO. NTC3951,” 1996).

Dónde:

Fz Factor de Zona

Ft Factor de Tamaño

Fd Factor de Densidad

Los valores de los factores se muestran a continuación:

Fz : Factor de Zona	
2.0	Aleatoria
3.0	A 1mm de fisura
6.0	A 3mm de fisura
7.0	A unas de 3mm de la fisura
8.0	En una región entre fisuras
9.0	En más de una región entre fisuras
10.0	En todas las regiones entre fisuras

Fd : Factor de Densidad	
2.0	Alta (Cuando es mayor al 50 % de la fisura, o mayor al 50% del área de la zona).
1.0	Media (Cuando esta entre el 20% y el 50% de la longitud de la fisura o entre el 20% y el 50% del área de la zona).
0.5	Baja (Cuando es menor al 20% de la longitud de la fisura o menor al 20 % del área de la zona).

Ft : Factor de Tamaño	
3.0	Grande (diámetro es superior a tres veces el ancho de la fisura).
2.0	Mediano (diámetro esta entre 2 y 3 veces el ancho de la fisura).
1.0	Pequeño (diámetro igual al ancho de la fisura).
0.5	Muy pequeño (diámetro es menor al ancho de la fisura).

KIV = 100	Cuando el recubrimiento no presenta falla alguna efecto de la corrosión.
KIV $\geq$ 60	Cuando el proceso de avance de la corrosión se encuentra en rangos admisibles.
KIV = 0	Cuando el recubrimiento presenta deterioro completo por avance o desarrollo total del proceso de corrosión.

Apéndice B. Simulación de los datos obtenidos, utilizando el software ZPlot y ZWiew.

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
0,10075	1593386000	1660805000	1745139000	1879885000
0,26303	1013741000	1113741000	1347741000	1781841000
0,58884	528379200	538379200	561779200	605189200
0,81283	396140900	406140900	429540900	472950900
1,12202	294814800	304814800	328214800	371624800
1,54882	218436300	228436300	251836300	295246300
2,13796	161416800	171416800	194816800	238226800
2,51189	138669100	148669100	172069100	215479100
3,46737	102251800	112251800	135651800	179061800
4,67380	87777200	88777200	91117200	95458200
5,62341	64657810	65657810	67997810	72338810
7,76247	47609300	48609300	50949300	55290300
9,12011	40849190	41849190	44189190	48530190
12,58925	30068010	31068010	33408010	37749010
14,79108	25795350	26795350	29135350	33476350
17,37801	22129220	23129220	25469220	29810220
20,41738	18483690	19483690	21823690	26164690
23,98833	16284960	17284960	19624960	23965960
33,11311	11983690	12983690	15323690	19664690
38,40451	10279380	11279380	13619380	17960380
45,70882	8817610	8917610	9151610	9585710
63,09573	6487967	6587967	6821967	7256067
74,13102	5565234	5665234	5899234	6333334
87,09636	4773710	4873710	5107710	5541810
120,22640	3512334	3612334	3846334	4280434
165,95870	2584221	2684221	2918221	3352321
194,98450	2216639	2316639	2550639	2984739
269,15350	1630882	1730882	1964882	2398982
371,53520	1199904	1299904	1533904	1968004
512,86140	882810	892810	916210	959620
707,94580	649509	659509	682909	726319
831,76380	557112	567112	590512	633922
1148,15400	477859	487859	511259	554669
1348,96300	409878	419878	443278	486688
1862,08700	351568	361568	384968	428378
2570,39600	258651	268651	292051	335461
3019,95200	190288	200288	223688	267098
4897,78800	163214	173214	196614	240024
5754,39900	102986	112986	136386	179796

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
7943,28200	88331	89331	91671	96012
9332,54300	64978	65978	68318	72659
10964,78000	55730	56730	59070	63411
15135,61000	47797	48797	51137	55478
20892,96000	35157	36157	38497	42838
28840,32000	25858	26858	29198	33539
39810,72000	19017	20017	22357	26698
46733,51000	13985	14985	17325	21666
54954,09000	11993	12993	15333	19674
75857,76000	10285	11285	13625	17966
89125,09000	7565	7665	7899	8333
104712,90000	6489	6589	6823	7257
144544,00000	5567	5667	5901	6335
234422,00000	4102	4202	4436	4870
323593,70000	3524	3624	3858	4292
524807,50000	2608	1285	1519	1953
616595,00000	1944	1132	1366	1800

Nota: Datos obtenidos de la simulación del sistema S1 en cámara salina.

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
0,10075	1982286000	2067893000	2299117000	2432338000
0,26303	1313741000	1747841000	1847841000	1947841000
0,58884	557379200	600789200	624189200	634189200
0,81283	425140900	468550900	491950900	501950900
1,12202	323814800	367224800	390624800	400624800
1,54882	247436300	290846300	314246300	324246300
2,13796	190416800	233826800	257226800	267226800
2,51189	167669100	211079100	234479100	244479100
3,46737	131151800	174561800	197961800	207961800
4,67380	90667200	95008200	97348200	98348200
5,62341	67557810	71898810	74238810	75238810
7,76247	50509300	54850300	57190300	58190300
9,12011	43749190	48090190	50430190	51430190
12,58925	33178010	37519010	39859010	40859010
14,79108	28695350	33036350	35376350	36376350
17,37801	25029220	29370220	31710220	32710220
20,41738	21383690	25724690	28064690	29064690
23,98833	19184960	23525960	25865960	26865960
33,11311	14883690	19224690	21564690	22564690

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
38,40451	13179380	17520380	19860380	20860380
45,70882	9107619	9541719	9775719	9875719
63,09573	6777967	7212067	7446067	7546067
74,13102	5865234	6299334	6533334	6633334
87,09636	5063710	5497810	5731810	5831810
120,22640	3802334	4236434	4470434	4570434
165,95870	2874221	3308321	3542321	3642321
194,98450	2506639	2940739	3174739	3274739
269,15350	1920882	2354982	2588982	2688982
371,53520	1489904	1924004	2158004	2258004
512,86140	911810	955220	978620	988620
707,94580	678509	721919	745319	755319
831,76380	586112	629522	652922	662922
1148,15400	506858	550268	573668	583668
1348,96300	438879	482289	505689	515689
1862,08700	380568	423978	447378	457378
2570,39600	287651	331061	354461	364461
3019,95200	220288	263698	287098	297098
4897,78800	192313	235723	259123	269123
5754,39900	131986	175396	198796	208796
7943,28200	91331	95672	98012	99012
9332,54300	67878	72219	74559	75559
10964,78000	58630	62971	65311	66311
15135,61000	50697	55038	57378	58378
20892,96000	38057	42398	44738	45738
28840,32000	28758	33099	35439	36439
39810,72000	22007	26348	28688	29688
46733,51000	16885	21226	23566	24566
54954,09000	14893	19234	21574	22574
75857,76000	13185	17526	19866	20866
89125,09000	7855	8289	8523	8623
104712,90000	6789	7223	7457	7557
144544,00000	5867	6301	6535	6635
234422,00000	4401	4835	5069	5169
323593,70000	3824	4258	4492	4592
524807,50000	2908	3342	3576	3676
616595,00000	2043	2477	2711	2811

Nota: Datos obtenidos de la simulación del sistema S4 en cámara salina.

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
0,10075	1773386000	1811298000	1976592000	2097841000
0,26303	1103731000	1537831000	1637831000	1737831000
0,58884	538379200	581789200	605189200	628589200
0,81283	406040900	449450900	472850900	496250900
1,12202	304714800	348124800	371524800	394924800
1,54882	227436300	270846300	294246300	317646300
2,13796	170416800	213826800	237226800	260626800
2,51189	148669100	192079100	215479100	238879100
3,46737	111251800	154661800	178061800	201461800
4,67380	88677200	91017200	92017200	94357200
5,62341	65657710	67997710	70337710	72677710
7,76247	48609300	50949300	53289300	55629300
9,12011	41749190	44089190	46429190	48769190
12,58925	31178010	33518010	35858010	38198010
14,79108	26795350	29135350	31475350	33815350
17,37801	23129220	25469220	27809220	30149220
20,41738	19484690	21824690	24164690	26504690
23,98833	17285060	19625060	21965060	24305060
33,11311	12983690	15323690	17663690	20003690
38,40451	11269380	13609380	15949380	18289380
45,70882	8917510	9351610	9451610	9685610
63,09573	6587867	7021967	7121967	7355967
74,13102	5664235	6098335	6198335	6432335
87,09636	4872710	5306810	5406810	5640810
120,22640	3613334	4047434	4147434	4381434
165,95870	2685222	3119322	3219322	3453322
194,98450	2317640	2751740	2851740	3085740
269,15350	1731883	2165983	2265983	2499983
371,53520	1300005	1734105	1834105	2068105
512,86140	892911	936321	946321	969721
707,94580	659608	703018	713018	736418
831,76380	567222	610632	620632	644032
1148,15400	488879	532289	542289	565689
1348,96300	429879	473289	483289	506689
1862,08700	362569	405979	415979	439379
2570,39600	269652	313062	323062	346462
3019,95200	201289	244699	254699	278099
4897,78800	174215	217625	227625	251025
5754,39900	113987	157397	167397	190797
7943,28200	89432	93773	94773	97113
9332,54300	66079	70420	71420	73760

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
10964,78000	56831	61172	62172	64512
15135,61000	48898	53239	54239	56579
20892,96000	36258	40599	41599	43939
28840,32000	26959	31300	32300	34640
39810,72000	20118	24459	25459	27799
46733,51000	15086	19427	20427	22767
54954,09000	13094	17435	18435	20775
75857,76000	11386	15727	16727	19067
89125,09000	7676	8110	8210	8444
104712,90000	6591	7025	7125	7359
144544,00000	5678	6112	6212	6446
234422,00000	4213	4647	4747	4981
323593,70000	3635	4069	4169	4403
524807,50000	1296	1730	1830	2064
616595,00000	1143	1577	1677	1911

Nota: Datos obtenidos de la simulación del sistema S7 en cámara salina.

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
0,10075	1682275000	1789654000	1998654000	2398711000
0,26303	1482286000	1582286000	1816286000	2250386000
0,58884	1014751000	1114751000	1348751000	1782851000
0,81283	517279200	527279200	550679200	594089200
1,12202	385040900	395040900	418440900	461850900
1,54882	283714800	293714800	317114800	360524800
2,13796	208326300	218326300	241726300	285136300
2,51189	151306800	161306800	184706800	228116800
3,46737	128559100	138559100	161959100	205369100
4,67380	102141800	112141800	135541800	178951800
5,62341	86766200	87766200	90106200	94447200
7,76247	63646810	64646810	66986810	71327810
9,12011	46598300	47598300	49938300	54279300
12,58925	39838190	40838190	43178190	47519190
14,79108	29057010	30057010	32397010	36738010
17,37801	24784350	25784350	28124350	32465350
20,41738	21118220	22118220	24458220	28799220
23,98833	17472690	18472690	20812690	25153690
33,11311	15273960	16273960	18613960	22954960
38,40451	10972690	11972690	14312690	18653690
45,70882	10068380	11068380	13408380	17749380

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
63,09573	8716510	8816510	9050510	9484610
74,13102	6386867	6486867	6720867	7154967
87,09636	5464134	5564134	5798134	6232234
120,22640	4672610	4772610	5006610	5440710
165,95870	3411234	3511234	3745234	4179334
194,98450	2483121	2583121	2817121	3251221
269,15350	2115539	2215539	2449539	2883639
371,53520	1529882	1629882	1863882	2297982
512,86140	1098804	1198804	1432804	1866904
707,94580	872710	882710	885050	928460
831,76380	659499	669499	671839	715249
1148,15400	547012	557012	559352	602762
1348,96300	467749	477749	480089	523499
1862,08700	399778	409778	412118	455528
2570,39600	341468	351468	353808	397218
3019,95200	248551	258551	260891	304301
4897,78800	180188	190188	192528	235938
5754,39900	153114	163114	165454	208864
7943,28200	100984	110984	113324	156734
9332,54300	87321	88321	90661	95002
10964,78000	63968	64968	67308	71649
15135,61000	54729	55729	58069	62410
20892,96000	46788	47788	50128	54469
28840,32000	34046	35046	37386	41727
39810,72000	24848	25848	28188	32529
46733,51000	18008	19008	21348	25689
54954,09000	12975	13975	16315	20656
75857,76000	10982	11982	14322	18663
89125,09000	10001	11001	13341	17682
104712,90000	7455	7555	7789	8223
144544,00000	6379	6479	6713	7147
234422,00000	5467	5567	5801	6235
323593,70000	4001	4101	4335	4769
524807,50000	3423	3523	3757	4191
616595,00000	2507	2607	2841	3275

Nota: Datos obtenidos de la simulación del sistema S1 en cámara ácida.

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
0,10075	1882185000	2334911000	2409082000	2687007000
0,26303	1781186000	2215286000	2315286000	2415286000
0,58884	1212641000	1646741000	1746741000	1846741000
0,81283	547269200	590679200	600679200	610679200
1,12202	415030900	458440900	468440900	478440900
1,54882	313704800	357114800	367114800	377114800
2,13796	237326300	280736300	290736300	300736300
2,51189	180306800	223716800	233716800	243716800
3,46737	157559100	200969100	210969100	220969100
4,67380	121041800	164451800	174451800	184451800
5,62341	89656200	93997200	94997200	95997200
7,76247	66546810	70887810	71887810	72887810
9,12011	49499300	53840300	54840300	55840300
12,58925	42738190	47079190	48079190	49079190
14,79108	32167010	36508010	37508010	38508010
17,37801	27684350	32025350	33025350	34025350
20,41738	24018220	28359220	29359220	30359220
23,98833	20372690	24713690	25713690	26713690
33,11311	18173960	22514960	23514960	24514960
38,40451	13872690	18213690	19213690	20213690
45,70882	12168380	16509380	17509380	18509380
63,09573	9006519	9440619	9540619	9640619
74,13102	6676967	7111067	7211067	7311067
87,09636	5764134	6198234	6298234	6398234
120,22640	4962610	5396710	5496710	5596710
165,95870	3701234	4135334	4235334	4335334
194,98450	2773121	3207221	3307221	3407221
269,15350	2405539	2839639	2939639	3039639
371,53520	1820882	2254982	2354982	2454982
512,86140	1388804	1822904	1922904	2022904
707,94580	901700	945110	955110	965110
831,76380	668499	711909	721909	731909
1148,15400	576002	619412	629412	639412
1348,96300	496748	540158	550158	560158
1862,08700	428779	472189	482189	492189
2570,39600	370468	413878	423878	433878
3019,95200	276651	320061	330061	340061
4897,78800	210178	253588	263588	273588
5754,39900	182312	225722	235722	245722
7943,28200	121986	165396	175396	185396
9332,54300	90231	94572	95572	96572

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
10964,78000	66778	71119	72119	73119
15135,61000	57530	61871	62871	63871
20892,96000	49696	54037	55037	56037
28840,32000	37047	41388	42388	43388
39810,72000	27748	32089	33089	34089
46733,51000	21002	25343	26343	27343
54954,09000	15877	20218	21218	22218
75857,76000	13793	18134	19134	20134
89125,09000	12085	16426	17426	18426
104712,90000	7755	8189	8289	8389
144544,00000	6685	7119	7219	7319
234422,00000	5737	6171	6271	6371
323593,70000	4300	4734	4834	4934
524807,50000	3724	4158	4258	4358
616595,00000	2810	3244	3344	3444

Nota: Datos obtenidos de la simulación del sistema S4 en cámara ácida.

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
0,10075	1767335000	2234511000	8100141000	8467118000
40,26303	1572286000	1672286000	7971931000	8205931000
0,58884	1002631000	1102631000	7015889200	7249889200
0,81283	528269200	538269200	581679200	605079200
1,12202	396990900	406990900	450400900	473800900
1,54882	294604800	304604800	348014800	371414800
2,13796	217326400	227326400	270736400	294136400
2,51189	160306800	170306800	213716800	237116800
3,46737	138559100	148559100	191969100	215369100
4,67380	101141800	111141800	154551800	177951800
5,62341	87666200	88666200	93007200	95347200
7,76247	64646610	65646610	69987610	72327610
9,12011	47699300	48699300	53040300	55380300
12,58925	40738190	41738190	46079190	48419190
14,79108	30167010	31167010	35508010	37848010
17,37801	25784350	26784350	31125350	33465350
20,41738	22118220	23118220	27459220	29799220
23,98833	18473690	19473690	23814690	26154690
33,11311	16274060	17274060	21615060	23955060
38,40451	11972690	12972690	17313690	19653690
45,70882	10258380	11258380	15599380	17939380
63,09573	8816410	8916410	9350510	9584510

Frecuencia	Tiempo 4	Tiempo 3	Tiempo 2	Tiempo 1
74,13102	6486767	6586767	7020867	7254867
87,09636	5563123	5663123	6097223	6331223
120,22640	4771610	4871610	5305710	5539710
165,95870	3512234	3612234	4046334	4280334
194,98450	2584122	2684122	3118222	3352222
269,15350	2216540	2316540	2750640	2984640
371,53520	1630783	1730783	2164883	2398883
512,86140	1200900	1300900	1735000	1969000
707,94580	882801	892801	936211	959611
831,76380	649599	659599	703009	726409
1148,15400	557112	567112	610522	633922
1348,96300	478769	488769	532179	555579
1862,08700	419769	429769	473179	496579
2570,39600	351469	361469	404879	428279
3019,95200	259542	269542	312952	336352
4897,78800	191179	201179	244589	267989
5754,39900	164105	174105	217515	240915
7943,28200	103877	113877	157287	180687
9332,54300	88421	89421	93762	96102
10964,78000	65068	66068	70409	72749
15135,61000	55820	56820	61161	63501
20892,96000	47878	48878	53219	55559
28840,32000	35247	36247	40588	42928
39810,72000	25948	26948	31289	33629
46733,51000	19107	20107	24448	26788
54954,09000	14075	15075	19416	21756
75857,76000	12083	13083	17424	19764
89125,09000	11375	12375	16716	19056
104712,90000	7565	7665	8099	8333
144544,00000	6480	6580	7014	7248
234422,00000	5567	5667	6101	6335
323593,70000	4102	4202	4636	4870
524807,50000	3524	3624	4058	4292
616595,00000	1185	1285	1719	1953

Nota: Datos obtenidos de la simulación del sistema S7 en cámara ácida.