

MODELOS PREDICTIVOS Y MECANISMOS DE CORROSIÓN
ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO, ACERO GALVANIZADO
Y ALUMINIO PARA EL VALLE DE ABURRÁ

ANA CAROLINA SANTA CHALARCA



Institución Universitaria

Acreditada en Alta Calidad

FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN INGENIERÍA
MEDELLÍN

2024

MODELOS PREDICTIVOS Y MECANISMOS DE CORROSIÓN
ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO, ACERO GALVANIZADO
Y ALUMINIO PARA EL VALLE DE ABURRÁ

ANA CAROLINA SANTA CHALARCA

Tesis doctoral para optar al título de doctora en Ingeniería

Directora:

Ph.D. Libia Maria Baena Pérez

Codirector:

PhD. José Adrián Tamayo Sepúlveda

Asesores

PhD. Juan Guillermo Castaño

PhD. Maryory Astrid Gómez Botero

FACULTAD DE INGENIERÍA

MEDELLÍN

2024

MODELOS PREDICTIVOS Y MECANISMOS DE CORROSIÓN
ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO, ACERO GALVANIZADO
Y ALUMINIO PARA EL VALLE DE ABURRÁ

ANA CAROLINA SANTA CHALARCA

“Prohibida la reproducción sin la autorización expresa del autor”

INSTITUTO TECNOLÓGICO METROPOLITANO

MEDELLÍN

2024

Esta tesis Doctoral ha sido desarrollada en el Instituto Tecnológico Metropolitano y en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) de la Universidad de Antioquia, dentro de los proyectos P20243 y 2020–38770, respectivamente, titulado: **“Mapas de degradación de concreto y corrosión de materiales metálicos para la industria de la construcción en el área metropolitana del Valle de Aburrá”**

Un doctorado nos enseña más que conocimientos técnicos; nos imparte amor propio y autoconocimiento. Agradezco este tiempo que me ha enseñado sobre el valor que tengo como mujer.

AGRADECIMIENTOS

Hoy, al concluir esta tesis, me invade una profunda gratitud hacia aquellas personas que han sido fundamentales en este camino, y quiero expresar mi agradecimiento con el corazón lleno de emoción y amor.

Primero, a mis padres, Oscar Aníbal Santa López y Rosa Elena Chalarca Cano. Ustedes han sido el soporte inquebrantable que me ha permitido llegar hasta aquí. Con su apoyo incondicional, tanto emocional como económico, y con sus constantes palabras de aliento, han iluminado mi camino. A mis hermanos Cristiam, Laura y Oscar, que, incluso este último no estando ya en este mundo terrenal, ha sido mi guía y luz constante. Gracias por estar siempre ahí, mostrándome el camino a seguir y animándome a culminar este proyecto de vida.

A mi novio Santiago, mi compañero y pilar fundamental. Tu amor y comprensión han sido la base de todas mis acciones y emociones. Gracias por ser mi fuerza para avanzar sin buscar la aprobación de otros. Extiendo este agradecimiento a tu familia, que ahora también es la mía. Su amor y compañía han sido un refugio invaluable durante todo este tiempo. En especial, a Juan Martin, cuya llegada a este mundo me ha brindado una motivación y alegría que día a día me impulsaba a seguir adelante.

A toda la familia Santa y la familia Chalarca, incluyendo tíos y primos, gracias por su apoyo económico y ánimo constante. Sus palabras y gestos de cariño han sido un gran aliciente en este proceso. Y un agradecimiento muy especial a mi abuela Lilian. Tu motivación constante y tu presencia atenta en cada etapa de este viaje han sido fundamentales. Hacerte sentir orgullosa ha sido uno de mis mayores objetivos, y tu amor ha sido una fuente de inspiración inmensa.

De igual manera a los doctores Libia Maria Baena, Jose Adrián Tamayo, Maryory Astrid Gómez y Juan Guillermo Castaño, mis directores de tesis, quiero expresar mi más profundo agradecimiento. Su apoyo incondicional y confianza han sido fundamentales para la culminación de este proyecto. Especialmente, agradezco a la vida por haberme puesto en el camino del doctor Juan Guillermo, quien ha sido un ejemplo por seguir. Su respaldo,

dedicación y confianza, así como su disposición para compartir parte de su vasta experiencia y conocimientos, han sido invaluable. También quiero extender mi gratitud al doctor Daniel de La Fuente, quien fue mi asesor durante mi estancia de doctorado en Madrid, España. Gracias a él, tuve la oportunidad de conocer de primera mano la investigación en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Agradezco de igual manera a dicho centro y a su personal por su cálida acogida durante mi tiempo allí.

Esta tesis no hubiera sido posible sin la colaboración y el apoyo de los laboratoristas del ITM, mis amigos del grupo frailejones, mis compañeros del grupo CIDEMAT, y Brayan del Colegio Mayor. Aunque no mencionaré todos sus nombres por temor a olvidar alguno, ellos siempre estuvieron dispuestos a conversar, enseñarme a manejar equipos, analizar resultados, darme consejos o simplemente escucharme. Agradezco profundamente haberlos encontrado en mi camino, ya que sin ellos, este logro no se hubiera materializado.

También quiero agradecer el soporte económico recibido por el proyecto P20243 "Mapas de degradación de concreto y corrosión de materiales metálicos para la industria de la construcción en el área metropolitana del Valle de Aburrá" dentro de las convocatorias de los proyectos de alto impacto del ITM. Y a sapiencia por su beca para la pasantía en España.

No puedo olvidar expresar mi agradecimiento a los profesores del grupo CIDEMAT, cuyos aportes y consejos fueron fundamentales. Asimismo, agradezco a todos los profesores del ITM que me formaron durante las asignaturas del doctorado. Su esmero y dedicación para que los doctores egresados de esta institución sobresalgamos a nivel local e internacional ha sido inspirador. Especialmente, agradezco al profesor Juan Felipe Santa, cuyas sabias palabras y consejos nunca olvidaré. Sin su guía, dudo que hubiera podido concluir este proceso.

A todos ustedes, les agradezco desde el fondo de mi corazón por estar a mi lado y ser parte de este logro. Esta tesis es tanto mía como suya, y no habría sido posible sin su apoyo y amor incondicional.

RESUMEN

La contaminación atmosférica puede desencadenar procesos corrosivos acelerados en metales, lo que resulta en pérdidas económicas y riesgos de seguridad significativos. Este estudio se centra en la corrosión atmosférica de metales en el Valle de Aburrá, lugar situado en el departamento de Antioquia- Colombia y dentro del cual se ubica una de las ciudades más importante de este país (Medellín), donde se requiere una comprensión más profunda de este fenómeno y su impacto en la infraestructura. Además, existe una necesidad en industrias clave, como la construcción, el transporte y la energía, de entender el efecto de la atmósfera en la conservación de partes e instalaciones.

A pesar de que estudios similares se han realizado en muchos países, en Colombia, especialmente en el Valle de Aburrá, la investigación sobre la corrosión atmosférica es limitada y desactualizada, puesto que la atmósfera está sujeta a continuos cambios derivados principalmente de la actividad antropogénica y los fenómenos asociados al cambio climático. Este trabajo de investigación busca llenar este vacío al desarrollar modelos predictivos y comprender los mecanismos de corrosión de metales específicos como el acero al carbono, el acero galvanizado y el aluminio en el contexto del Valle de Aburrá.

El estudio implicó el análisis de la cinética del proceso de corrosión mediante técnicas gravimétricas, la caracterización de los productos de corrosión, y la evaluación de parámetros meteorológicos y la agresividad de los contaminantes atmosféricos. Para ello, se instalaron cinco estaciones de corrosión en diferentes áreas del Valle de Aburrá, con el fin de realizar ensayos de campo durante 24 meses, con retiros cada tres meses.

Los resultados de este estudio proporcionaron una comprensión más sólida de la corrosión atmosférica en el Valle de Aburrá y permitieron el desarrollo de estrategias para mitigar sus efectos sobre los materiales de estudio. Además, los modelos predictivos desarrollados van a servir como herramientas útiles para la selección de materiales y el diseño de infraestructuras más resistentes a la corrosión en esta región.

Entre las principales conclusiones se destacan las diferencias entre la categoría de corrosividad encontrada con los parámetros medioambientales en comparación con la cinética de los metales. La categoría de corrosividad de acuerdo con los parámetros medioambientales fueron C3 y C4, mientras que de acuerdo con la cinética de corrosión del acero al carbono la categoría de corrosividad fue C2 y C3. Para el caso del acero galvanizado, se obtuvieron categorías C3 y C4, mientras que para el aluminio fue categoría C1. Sin embargo, es importante evaluar tanto los parámetros ambientales como la tasa de corrosión para una mejor evaluación de la susceptibilidad de los materiales.

La transformación de los productos de corrosión del acero al carbono fue evidente desde los tres meses de exposición, con la formación inicial de oxihidróxidos γ -FeOOH y α -FeOOH. A los nueve meses, se detectó maghemita (γ -Fe₂O₃) y, entre el primer y segundo año, coexistieron fases de lepidocrocita, goetita, maghemita y magnetita, con predominancia de Fe(OH)₃. En el acero galvanizado, el zinc se oxidó formando ZnO y Zn(OH)₂, confirmados mediante XPS y SEM, y se observó la formación de hidroxisulfato de zinc (Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O), aunque no se encontraron otros productos de corrosión significativos. Para el aluminio, los productos de corrosión principales fueron Al₂O₃ y AlO(OH), junto con pequeñas cantidades de AlCl₃, sin presencia significativa de productos de corrosión de sulfatos.

Se propusieron modelos de predicción de la pérdida de masa para el acero al carbono y galvanizado basados en variables ambientales como el tiempo de humectación, la deposición de sulfatos, cloruros, y compuestos de nitrógeno, con funciones de regresiones lineales y logarítmicas que mostraron buen ajuste ($R^2 > 0,9$), aunque no se pudieron utilizar modelos de machine learning debido a la cantidad limitada de datos.

ABSTRACT

Atmospheric pollution can trigger accelerated corrosive processes in metals, resulting in significant economic losses and safety risks. This study focuses on atmospheric corrosion of metals in the Valle de Aburrá, located in the Antioquia department of Colombia, which includes one of the country's most important cities, Medellín. There is a need for a deeper understanding of this phenomenon and its impact on infrastructure. Moreover, industries such as construction, transportation, and energy need to understand the atmospheric effects on the preservation of parts and installations.

Despite similar studies conducted in many countries, research on atmospheric corrosion in Colombia, particularly in the Valle de Aburrá, is limited and outdated, mainly due to the continuous changes in the atmosphere driven by anthropogenic activities and phenomena associated with climate change. This research aims to fill this gap by developing predictive models and understanding the corrosion mechanisms of specific metals such as carbon steel, galvanized steel, and aluminum in the context of the Valle de Aburrá.

The study involved analyzing the kinetics of the corrosion process using gravimetric techniques, characterizing the corrosion products, and evaluating meteorological parameters and the aggressiveness of atmospheric pollutants. Five corrosion stations were installed in different areas of the Valle de Aburrá to conduct field tests over 24 months, with samples taken every three months.

The results of this study provided a more robust understanding of atmospheric corrosion in the Aburrá Valley and enabled the development of strategies to mitigate its effects. Additionally, the predictive models developed will serve as useful tools for selecting materials and designing infrastructure more resistant to corrosion in this region.

Among the main conclusions, the differences between the corrosivity category found with environmental parameters compared to the kinetics of the metals stand out. The corrosivity

category according to environmental parameters was C3 and C4, while according to the corrosion kinetics of carbon steel, the category was C2 and C3. For galvanized steel, categories C3 and C4 were obtained, while for aluminum, it was category C1. However, it is important to evaluate both environmental parameters and the corrosion rate for a better assessment of material susceptibility.

The transformation of corrosion products on carbon steel was evident from three months of exposure, with the initial formation of oxyhydroxides γ -FeOOH and α -FeOOH. At nine months, maghemite (γ -Fe₂O₃) was detected, and between the first and second year, phases of lepidocrocite, goethite, maghemite, and magnetite coexisted, with a predominance of Fe(OH)₃. In galvanized steel, zinc oxidized to form ZnO and Zn(OH)₂, confirmed through XPS and SEM, and the formation of zinc hydroxy sulfate (Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O) was observed, although no other significant corrosion products were found. For aluminum, the main corrosion products were Al₂O₃ and AlO(OH), along with small amounts of AlCl₃, without a significant presence of sulfate corrosion products.

Predictive models of mass loss for carbon and galvanized steel were proposed based on environmental variables, with linear and logarithmic regression functions showing good fit ($R^2 > 0,9$), although machine learning models could not be used due to the limited amount of data.

PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE EL PERIODO DE DOCTORADO

ARTÍCULOS PUBLICADOS

- i. **Artículo de investigación (Q1):** Atmospheric corrosion maps as a tool for designing and maintaining building materials: A review. Ana C. Santa, José A. Tamayo, Cristian D. Correa, Maryory A. Gómez, Juan G. Castaño, Libia M. Baena. *Heliyon*. (2022).e10438
- ii. **Artículo de investigación (Q1):** Atmospheric deterioration of ceramic building materials and future trends in the field: a review. Ana C. Santa, Maryory A. Gómez, Juan G. Castaño, José A. Tamayo a, Libia M. Baena. *Heliyon*. 2023.e15028
- iii. **Artículo de investigación (Q1):** Atmospheric corrosion of carbon steel: Results of one-year exposure in an andean tropical atmosphere in Colombia. Ana C. Santa, Diego A. Montoya, José A. Tamayo, Maryory A. Gómez, Juan G. Castaño, Libia M. Baena. *Heliyon*. 2024.e29391
- iv. **Artículo en revista de divulgación:** Mapas de Corrosión Atmosférica: poniendo la corrosión en su sitio. Ana C. Santa, José A. Tamayo, Maryory A. Gómez , Juan G. Castaño, Libia M. Baena. *La Tekhné* (2021) No. 109 ISSN 1692-7451.
- v. **Capítulo de libro de divulgación:** Vigilancia tecnológica de mapas de corrosión atmosférica de materiales metálicos para la industria de la construcción. Ana C. Santa, José A. Tamayo, Maryory A. Gómez , Juan G. Castaño, Libia M. Baena. *Fondo editorial Pascual Bravo* (2021) ISBNe: 978-958-53606-3-1
- vi. **Artículo en revista de divulgación:** Investigadores del ITM desarrollan proyectos de alto impacto: la caracterización de materiales y la corrosión atmosférica. Ana C. Santa, José A. Tamayo, Maryory A. Gómez , Juan G. Castaño, Libia M. Baena. *La Tekhné* (2024) No. 113 ISSN 1692-7451

PONENCIAS EN EVENTOS INTERNACIONALES

- i. Atmospheric corrosion of carbon steel and galvanized steel: one year exposure in Valle de Aburrá, Colombia. Ana C. Santa, Libia M. Baena, José A. Tamayo, Maryory A. Gómez, Diego A. Montoya, José F. Aguirre, Juan G. Castaño. Eurocorr 2023. Bruselas (Bélgica) agosto 27-31 de 2023.
- ii. Estudio de corrosión atmosférica en algunos materiales de construcción en el Valle de Aburrá. Ana C Santa. Congreso Internacional de Ingeniería – IC EXPOI 2022. Octubre 27 -29 de 2022 Medellín (Colombia).

PONENCIAS EN EVENTOS NACIONALES

- i. Mapas de degradación de concreto y corrosión de materiales metálicos para la industria de la construcción en el Valle de Aburrá. Ana Carolina Santa Ch, Adrián Tamayo, Juan Castaño, Maryory Gómez, Cristian Correa, Diego Montoya, José Aguirre, Libia Baena. Primer encuentro de ingeniería, innovación y sostenibilidad. Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid. Noviembre 24-26 de 2022. Medellín (Colombia)
- ii. Modelos predictivos de corrosión atmosférica en el Valle de Aburrá. Ana C. Santa. Conversatorio virtual. Centro de ciencias, museo CNS, ITM. 6 de marzo 2024. <https://www.youtube.com/watch?v=TWWFj81szF0>.

Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS.....	5
3. OBJETIVOS	5
3.1. Objetivo General.....	5
3.2. Objetivos Específicos	5
4. CAPÍTULO I: CARACTERIZACIÓN DE LOS METALES DE ESTUDIO	7
4.1. Introducción.....	7
4.2. Procedimiento experimental	8
4.3. Resultados y discusión.....	11
4.3.1. Análisis microestructural y composicional del acero al carbono.....	11
4.3.2. Análisis de la capa de galvanizado y composición del acero base del acero galvanizado	12
4.3.3. Análisis de composición química del aluminio	14
5. CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA EN ZONAS REPRESENTATIVAS DEL VALLE DE ABURRÁ.....	16
5.1. Introducción.....	16
5.1.1. Humedad crítica relativa del ambiente	17
5.1.2. Contaminantes atmosféricos	18
5.1.3. Monitoreo y evaluación de las tasas de depósito de los contaminantes y datos meteorológicos.	21
5.2. Procedimiento experimental	22
5.2.1. Elección de sitios para la toma de datos meteorológicos y evaluación del contenido de los contaminantes más influyentes en el deterioro (dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y cloruros).	22
5.2.2. Medición de parámetros meteorológicos y evaluación de las tasas de depósito de contaminantes de la atmósfera en sitios seleccionados.	24

5.3.	Resultados y discusión.....	25
6.	CAPÍTULO III: CINÉTICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN MEDIANTE LA EVALUACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA.....	34
6.1.	Introducción.....	34
6.2.	Procedimiento experimental	37
6.2.1.	Fabricación del bastidor	37
6.2.2.	Preparación de muestras	37
6.2.3.	Montaje de muestras metálicas en los sitios de exposición	38
6.2.4.	Determinación de velocidades de corrosión	39
6.3.	Resultados y discusión.....	40
6.3.1.	Acero al Carbono AISI-SAE 1006	40
6.3.2.	Acero galvanizado	46
6.3.3.	Aluminio.....	50
7.	CAPÍTULO IV: MECANISMOS DE CORROSIÓN DE LOS METALES DE ESTUDIO	53
7.1.	Introducción.....	53
7.1.1.	Mecanismo de corrosión atmosférica del Acero al carbono	53
7.1.2.	Mecanismo de corrosión atmosférica del Acero galvanizado	55
7.1.3.	Mecanismos de Corrosión atmosférica del Aluminio	57
7.1.4.	Caracterización de los productos de corrosión.....	59
7.2.	Procedimiento experimental	61
7.3.	Resultados y discusión.....	64
7.3.1.	Acero al carbono	64
7.3.2.	Acero galvanizado	112
7.3.3.	Aluminio.....	136
8.	CAPITULO V: MODELOS DE PREDICCIÓN DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO Y ACERO GALVANIZADO	156

8.1.	Introducción.....	156
8.2.	Procedimiento experimental	158
	8.2.1 Análisis de correlación de las variables.....	158
	8.2.2. Desarrollo de los Modelos de Predicción de Velocidad de Corrosión Atmosférica.....	159
8.3.	Resultados y discusión.....	160
	8.3.1 Análisis de correlación	160
	8.3.2 Modelos de Predicción de pérdida de masa	162
9.	CONCLUSIONES	170
10.	TENDENCIAS FUTURAS	173

Lista de figuras

Figura 1. Corrosión atmosférica de piezas metálicas expuestas en un ambiente urbano, escultura dentro del parque nacional Chicamocha, Colombia (fotografía propia).	2
Figura 2. Preparación de las muestras para los ensayos de caracterización.	10
Figura 3. Medidor de espesor utilizado para las muestras de acero galvanizado.	10
Figura 4. Metalografía del acero al carbono.	11
Figura 5. Imágenes SEM del acero galvanizado: a) Sección transversal 1, b) Sección transversal 2.	12
Figura 6. Mapas SEM-EDS de Fe, Zn y C para la sección transversal del acero galvanizado.	13
Figura 7. Composición elemental de la muestra de aluminio obtenido por SEM / EDS.	14
Figura 8. Efecto de la humedad relativa en la corrosión en el primer año del Zinc expuesto a la atmósfera en el proyecto MICAT [34].	17
Figura 9. Valores típicos de corrosión versus tiempo de exposición para distintos tipos de atmósfera [40].	18
Figura 10. Disposición de los sitios de exposición en el Valle de Aburrá.	23
Figura 11. Proceso de instalación y recolección de captadores.	24
Figura 12. Proceso para la determinación de contaminantes.	25
Figura 13. Tiempo de humectación en cada uno de los sitios de exposición del Valle de Aburrá. .	26
Figura 14. Velocidad del viento en cada sitio de exposición del Valle de Aburrá.	28
Figura 15. Comportamiento de la precipitación en los diferentes sitios de exposición del Valle de Aburrá.	29
Figura 16. Tasa de deposición de los contaminantes durante un año de evaluación en todos los sitios de exposición a) Tasa de deposición de Cl^- , b) Tasa de deposición de SO_2	30
Figura 17. Tasa de deposición de NO_2 durante un año de evaluación en los sitios de exposición dentro del Valle de Aburrá.	32
Figura 18. Tasa de deposición de NO durante un año de evaluación en la atmósfera del Valle de Aburrá.	33
Figura 19. Bastidor para exposición en campo de placas metálicas: Sitio 1.	34
Figura 20. Tasa de corrosión real comparada con los resultados simulados en 7 sitios de exposición en Tailandia para el acero al carbono [64].	35
Figura 21. Pasos empleados en la fabricación de los bastidores.	37
Figura 22. Preparación de muestras antes de la exposición al ambiente.	38

Figura 23. Instalación de estaciones en cada uno de los sitios de exposición.....	39
Figura 24. Pérdida de masa del acero al carbono después de dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá.	41
Figura 25. Velocidad de corrosión del acero al carbono en dos años de exposición.	43
Figura 26. Tasas de corrosión vs deposición de sulfatos para las estaciones investigadas en esta tesis y las reportadas por otros autores en atmósferas urbanas e industriales-urbanas [5],[71 - 77].	45
Figura 27. Pérdida de masa acero galvanizado después de dos años de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá.	47
Figura 28. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero galvanizado después de dos años de exposición.	49
Figura 29. Micrografía óptica obtenida para la medición de densidad de picadura en el aluminio.	51
Figura 30. Densidad de picadura del aluminio en 24 meses de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá.....	52
Figura 31. Recubrimiento afectado por defectos de integridad: a) poro, b) elevación capilar de agua en un poro de recubrimiento, c) poros cerrados por productos de corrosión del zinc [89].	56
Figura 32. Productos de corrosión del acero galvanizado en Karachi, Pakistán [99].	60
Figura 33. Productos de corrosión del acero al carbono en Karachi, Pakistán [100].....	61
Figura 34. Evaluación superficial de las placas de acero al carbono antes de su exposición en campo (256 μm).	65
Figura 35. Microscopía óptica superficial del acero al carbono después de 3 meses de exposición en los diferentes sitios.	66
Figura 36. Microscopía óptica superficial del acero al carbono después de 6 meses en los diferentes sitios de exposición.	67
Figura 37. Microscopía óptica superficial del acero al carbono después de 9 meses de exposición.	68
Figura 38. Microscopía óptica superficial del acero al carbono después de 12 meses de exposición.	69
Figura 39. Microscopía óptica superficial del acero al carbono escala 256 μm , después de 24 meses de exposición.....	70
Figura 40. Espectros Raman del acero al carbono después de 3 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	72
Figura 41. Espectros Raman del acero al carbono después de 6 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	74

Figura 42. Espectros Raman del acero al carbono después de 9 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	75
Figura 43. Espectros Raman del acero al carbono después de 12 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	76
Figura 44. Espectros Raman del acero al carbono después de 18 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	78
Figura 45. Espectros Raman del acero al carbono después de 24 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	79
Figura 46. Espectro infrarrojo de los productos después de 3 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	81
Figura 47. Espectro infrarrojo de los productos después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	83
Figura 48. Espectro infrarrojo de los productos después de 9 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	84
Figura 49. Espectro infrarrojo de los productos después de 12 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	85
Figura 50. Espectro infrarrojo de los productos después de 18 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	86
Figura 51. Espectro infrarrojo de los productos después de 24 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	88
Figura 52. Espectros XPS sitio 4 después de 6 meses de exposición.	89
Figura 53. Espectros XPS sitio 4 después de 12 meses de exposición.	91
Figura 54. Difractogramas de los productos de corrosión del acero al carbono después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	93
Figura 55. Difractogramas de los productos de corrosión del acero al carbono después de 1 año de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	95
Figura 56. Difractogramas de los productos de corrosión del acero al carbono después de 2 años de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5. L: lepidocrocita, G: goetita, M: magnetita, H: hematita, FH: ferrihidrita, Fe: ferrita.	97
Figura 57. Curvas de potenciales de corrosión por espectroscopia Kelvin después de 6 meses de exposición para el acero al carbono.	99
Figura 58. Curvas de potenciales de corrosión por espectroscopia Kelvin después de 12 meses de exposición para el acero al carbono.	100

Figura 59. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 1 después de 6 meses de exposición.....	102
Figura 60. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 2 después de 6 meses de exposición.....	102
Figura 61. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 3 después de 6 meses de exposición.....	102
Figura 62. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.....	103
Figura 63. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 5 después de 6 meses de exposición.....	103
Figura 64. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 1 después de 1 año de exposición.....	104
Figura 65. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 2 después de 1 año de exposición.....	104
Figura 66. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 3 después de 1 año de exposición.....	105
Figura 67. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 4 después de 1 año de exposición.....	105
Figura 68. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 5 después de 1 año de exposición.....	105
Figura 69. Espesor de la capa de productos de corrosión del acero al carbono después de 1 año de exposición.	106
Figura 70. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 1 después de dos años de exposición.	107
Figura 71. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 2 después de dos años de exposición.	108
Figura 72. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 3 después de dos años de exposición.	108
Figura 73. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 5 después de dos años de exposición.	109
Figura 74. Espesor de la capa de productos de corrosión después de 2 años de exposición.....	110
Figura 75. Microscopia óptica superficial del acero galvanizado después de 6 meses de exposición.	113

Figura 76. Microscopia óptica superficial del acero galvanizado después de un año de exposición.	113
Figura 77. Microscopia óptica superficial del acero galvanizado después de dos años de exposición.	114
Figura 78. Espectros XPS sitio 4 después de 6 meses de exposición.	115
Figura 79. Espectros XPS sitio 4 después de 1 año de exposición.	117
Figura 80. Difractogramas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.....	119
Figura 81. Difractogramas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 1 año de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.	120
Figura 82. Difractogramas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 2 años de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.....	121
Figura 83. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del acero galvanizado después de 6 meses de exposición por espectroscopia Kelvin.	122
Figura 84. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del acero galvanizado después de 1 año de exposición por espectroscopia Kelvin.	124
Figura 85. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 1 después de 6 meses de exposición.	125
Figura 86. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 2 después de 6 meses de exposición.	125
Figura 87. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 3 después de 6 meses de exposición.	126
Figura 88. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.	126
Figura 89. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 5 después de 6 meses de exposición.	126
Figura 90. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 1 después de 12 meses de exposición.	127
Figura 91. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 2 después de 12 meses de exposición.	127
Figura 92. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 3 después de 12 meses de exposición.	128

Figura 93. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 4 después de 12 meses de exposición.....	128
Figura 94. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 5 después de 12 meses de exposición.....	128
Figura 95. Espesor de la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 1 año de exposición.....	129
Figura 96. EDS en la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 12 meses de exposición sitio 1.....	130
Figura 97. EDS en la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 12 meses de exposición sitio 2.....	130
Figura 98. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 1 después de 2 años de exposición.....	131
Figura 99. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 2 después de 2 años de exposición.....	131
Figura 100. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 3 después de 2 años de exposición.....	131
Figura 101. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 4 después de 2 años de exposición.....	132
Figura 102. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 5 después de 2 años de exposición.....	132
Figura 103. Espesor de la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 2 años de exposición.....	134
Figura 104. EDS secciones transversales de acero galvanizado en el sitio 1, punto 1.....	134
Figura 105. Microscopia óptica superficial del aluminio después de 6 meses de exposición.....	137
Figura 106. Microscopia óptica superficial del aluminio después de un año de exposición.....	137
Figura 107. Microscopia óptica superficial del aluminio después de dos años de exposición.....	138
Figura 108. Espectros XPS del aluminio en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.....	139
Figura 109. Espectros XPS del aluminio en el sitio 4 después de 1 año de exposición.....	141
Figura 110. Difractogramas de los productos de corrosión del aluminio después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5. Al: Aluminio, D: diasporita, A: alumina, B: bohemita, Y: bayerita, C: AlCl ₃	143

Figura 111. Difractogramas de los productos de corrosión del aluminio después de 1 año de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5. Al: Aluminio, D: diasporita, A: alumina, B: bohemita, Y: bayerita, C: AlCl_3	144
Figura 112. Difractogramas de los productos de corrosión del aluminio después de 2 años de exposición. a) sitio 1, b) sitio 3, c) sitio 4 y d) sitio 5. Al: Aluminio, D: diasporita, A: alumina, B: bohemita, Y: bayerita, C: AlCl_3	145
Figura 113. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del aluminio después de 6 meses de exposición por espectroscopia kelvin.....	146
Figura 114. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del aluminio después de 1 año de exposición por espectroscopia Kelvin.....	147
Figura 115. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 1 después de 6 meses de exposición.	148
Figura 116. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 2 después de 6 meses de exposición.	148
Figura 117. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 3 después de 6 meses de exposición.	148
Figura 118. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.	149
Figura 119. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 5 después de 6 meses de exposición.	149
Figura 120. Espesor de la capa de productos de corrosión del aluminio después de 1 año de exposición.	150
Figura 121. EDS en la capa de productos de corrosión del aluminio después de 12 meses de exposición sitio 1.....	151
Figura 122. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 1 después de 2 años de exposición.	151
Figura 123. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 2 después de 2 años de exposición.	152
Figura 124. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 3 después de 2 años de exposición.	152
Figura 125. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 4 después de 2 años de exposición.	152

Figura 126. Micrograffias SEM de la superficie del aluminio en el sitio 5 después de 2 años de exposición.	153
Figura 127. Espesor de la capa de productos de corrosión del aluminio después de 2 años de exposición.	154
Figura 128. Análisis de correlación de las variables por sitio. CS_MLOSS: pérdida de masa de acero al carbono, GS_MLOSS: pérdida de masa del acero galvanizado, CL: contenido de cloruros, SO ₂ : contenido de sulfatos, TDH: tiempo de humectación, SIATA_NO ₂ : contenido de NO ₂ , SIATA_NO: contenido de NO.	161
Figura 129. Análisis de correlación de las variables por tiempo. CS_MLOSS: pérdida de masa de acero al carbono, GS_MLOSS: pérdida de masa del acero galvanizado, CL: contenido de cloruros, SO ₂ : contenido de sulfatos, TDH: tiempo de humectación, SIATA_NO ₂ : contenido de NO ₂ , SIATA_NO: contenido de NO.	162
Figura 130. Predicciones vs valores reales para el modelo de regresión lineal del acero al carbono que incluye Cl, NO y NO ₂	165
Figura 131. Predicciones vs valores reales para el modelo de regresión lineal del galvanizado, incluyendo Cl, SO ₂ , NO y NO ₂	167

Lista de tablas

Tabla 1. Composición química del acero al carbono por espectrometría de emisión óptica.....	12
Tabla 2. Composición química del acero base del acero galvanizado.	14
Tabla 3. %WT para el aluminio obtenida por SEM / EDS.....	15
Tabla 4. Tiempo de humectación para los 5 sitios de estudio evaluado por un año, categoría asignada de acuerdo con la norma ISO 9223.	27
Tabla 5. Parámetros medioambientales a partir de las medidas de los factores climáticos y medioambientales.....	31
Tabla 6. Velocidades de corrosión para el primer año de acuerdo con las categorías de corrosión de diferentes metales [54].	36
Tabla 7. Categoría de corrosividad de acuerdo con los resultados obtenidos en la velocidad de corrosión obtenida en el acero al carbono durante la exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá durante un año.	42
Tabla 8. Categoría de corrosividad de acuerdo con la velocidad de corrosión calculada para el acero galvanizado durante un año en cada estación de corrosión atmosférica en el Valle de Aburrá.	48
Tabla 9. Nombre y composición de los productos de corrosión más comunes del acero al carbono.	53
Tabla 10. Nombre y composición de los productos de corrosión más comunes del acero galvanizado o zinc.....	56
Tabla 11. Posición de las bandas de óxidos y oxihidróxidos en los espectros Raman después de 6 meses de exposición.	72
Tabla 12. Bandas y fases encontradas por espectroscopia Raman después de dos años de exposición. G:goetita, L: lepidocrocita, A: akaganeita, F: ferroxihita, H: hematita, MH: maghemita, MT: magnetita, N: Na-jarosita, HF: Hidróxido férrico.	80
Tabla 13. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p _{3/2}	89
Tabla 14. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s.....	90
Tabla 15. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p _{3/2} después de 12 meses de exposición.....	91
Tabla 16. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s después de 12 meses de exposición.	91

Tabla 17. Cuantificación de óxidos y oxihidróxidos de acero al carbono obtenido a partir de DRX por el método de refinamiento Rietveld después de seis meses de exposición.....	94
Tabla 18. Fases encontradas mediante difracción de rayos X después de 1 año de exposición.....	94
Tabla 19. Porcentajes de cada una de las fases encontradas por DRX después de 12 meses de exposición.	95
Tabla 20. Posición de picos e información de deconvoluciones del Zn 2p para el acero galvanizado después de 6 meses de exposición en el sitio 4.	116
Tabla 21. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el acero galvanizado después de 6 meses de exposición en el sitio 4.	116
Tabla 22. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p para el acero galvanizado después de 6 meses de exposición en el sitio 4.	116
Tabla 23. Posición de picos e información de deconvoluciones del Zn 2p para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición en el sitio 4.	117
Tabla 24. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición en el sitio 4.	117
Tabla 25. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición en el sitio 4.	118
Tabla 26. Posición de picos e información de deconvoluciones del Al 2p para el aluminio después de 6 meses de exposición en el sitio 4.....	140
Tabla 27. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el aluminio después de 6 meses de exposición en el sitio 4.....	140
Tabla 28. Posición de picos e información de deconvoluciones del Al 2p para el aluminio después de 12 meses de exposición en el sitio 4.....	141
Tabla 29. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el aluminio después de 12 meses de exposición en el sitio 4.....	142
Tabla 30. Funciones de daños de tipo regresión lineal para la predicción de la pérdida de masa del acero al carbono.	163
Tabla 31. Funciones de daños de tipo regresión lineal para la predicción de la pérdida de masa del acero galvanizado.....	166
Tabla 32. Funciones de daño con modelos de tipo logarítmico para la predicción de la pérdida de masa del acero al carbono.	168
Tabla 33. Funciones de daño con modelos de tipo logarítmico para la predicción de la pérdida de masa del acero galvanizado.....	168

1. INTRODUCCIÓN

La interacción entre la contaminación atmosférica, el cambio climático y la corrosión de materiales representa un desafío significativo en la actualidad. La corrosión atmosférica, provocada por la presencia de agentes contaminantes en el aire, afecta una amplia gama de materiales utilizados en diversas industrias, incluidos metales, vidrios y concreto reforzado [1]. Se estima que, en países desarrollados, los costos asociados con la corrosión representan entre el 3% y el 5% del producto nacional bruto anual, superando incluso las pérdidas ocasionadas por desastres naturales y accidentes [2]. La adopción de prácticas adecuadas de control de la corrosión podría reducir significativamente estos costos, lo que resalta la importancia de comprender y gestionar este fenómeno [3].

El proceso de corrosión atmosférica tiene en cuenta numerosas variables, incluido el tiempo de humectación (TDH), el cual es influenciado por factores meteorológicos como la temperatura y la humedad relativa, además de la presencia de elementos contaminantes como el SO_2 y los cloruros, que aceleran la corrosión [4-6]. Es bien conocido que la velocidad de corrosión de los metales en la atmósfera puede variar considerablemente, incluso cientos de veces, dependiendo del lugar [7]. Por lo anterior evaluar el deterioro por corrosión de los materiales expuestos a condiciones ambientales que pueden ser agresivas es esencial, correlacionando el deterioro observado con las características meteorológicas y de contaminación particulares de cada lugar [8].

El conocimiento exhaustivo de los factores que afectan la corrosividad atmosférica es fundamental para diseñar medidas anticorrosivas efectivas para los metales en cada ambiente [9]. Comprender estos factores es crucial para establecer una clasificación de la agresividad de la corrosión y desarrollar estrategias eficaces para la protección y mantenimiento de materiales.

En un contexto climático tropical húmedo como el del Valle de Aburrá, caracterizado por una escasez de datos sobre corrosión atmosférica, la necesidad de investigaciones específicas

se vuelve aún más evidente. La corrosión atmosférica es un proceso gradual en el que un material se deteriora debido a reacciones electroquímicas con su entorno. Este proceso altera la morfología superficial del material, reduce su masa (espesor) y afecta su rendimiento con el tiempo.

En una atmósfera perfectamente seca, la corrosión atmosférica progresa a un ritmo extremadamente bajo, por lo que los efectos sobre el material pueden ser insignificantes. Sin embargo, en superficies húmedas, la corrosión puede ser bastante severa, dado que el proceso de corrosión atmosférica es la suma de los procesos de corrosión individuales que ocurren cada vez que se forma una capa de electrolito en la superficie del metal [10]. Para que la velocidad de corrosión sea realmente significativa es necesario que la atmósfera también esté contaminada [9], [11]. En la **Figura 1** se observa un ejemplo de la corrosión de un metal expuesto en un ambiente urbano, donde el metal toma diferentes colores desde amarillo hasta café, correspondiente a la aparición de diferentes óxidos formados en la superficie del metal.



Figura 1. Corrosión atmosférica de piezas metálicas expuestas en un ambiente urbano, escultura dentro del parque nacional Chicamocha, Colombia (fotografía propia).

El Valle de Aburrá está ubicado en el centro- sur del departamento colombiano de Antioquia, en el corazón de la Cordillera de los Andes Centrales. Es un área metropolitana con características geográficas, meteorológicas y de crecimiento urbano distintivas que exacerbaban los problemas de calidad del aire. Este valle se ve afectado por fuentes de contaminación tanto fijas como móviles en todo su territorio y está rodeado de imponentes montañas que impiden la circulación del aire durante determinadas épocas del año.

En el Valle de Aburrá, el incremento en la concentración de gases atmosféricos de efecto invernadero y los cambios climáticos asociados pueden exacerbar los procesos de corrosión y degradación de materiales, afectando la infraestructura urbana a mediano y largo plazo. En este contexto, es crucial investigar la corrosión atmosférica de metales clave en industrias como la construcción, petroquímica y eléctrica, considerando su alta producción y consumo.

Es importante destacar que el último estudio de corrosión atmosférica en la ciudad se llevó a cabo hace dieciséis años [5]. Por lo tanto, analizar la evolución de la corrosividad de la atmósfera del Valle en los últimos años y evaluar el impacto de diversos factores ambientales es crucial para estimar la vida útil de las estructuras y equipos de acero al carbono. Además, ayuda a desarrollar estrategias efectivas para controlar la corrosión.

Este estudio se enfocó en el estudio de la corrosión atmosférica de tres metales relevantes: acero al carbono, acero galvanizado y aluminio, cada uno con características únicas que los hacen fundamentales en diversas aplicaciones industriales. Sin embargo, a pesar de su importancia, aún existe una brecha de conocimiento en cuanto a los mecanismos de corrosión de estos metales en el Valle de Aburrá, así como su cinética y reacciones electroquímicas en respuesta a las condiciones atmosféricas locales.

En esta tesis, se pudo categorizar la atmósfera del Valle de Aburrá para cada uno de los metales en estudio, se establecieron las cinéticas de corrosión de los tres metales de acuerdo con su pérdida de masa, y se propusieron los mecanismos de corrosión para estos metales mediante los resultados del análisis de productos de corrosión. Los productos de corrosión se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman (RS).

Finalmente se propusieron modelos de predicción de la corrosión para el acero al carbono y el acero galvanizado. Los ensayos en campo se realizaron durante un período de dos años en cinco estaciones de prueba dentro del Valle de Aburrá.

La identificación de mecanismos de corrosión para estos metales permitió evaluar la agresividad de la atmósfera en el Valle de Aburrá, por medio de las características y parámetros medioambientales y de contaminación, y por la cinética del proceso de corrosión de cada uno de los metales. Los modelos de predicción de la velocidad de corrosión además de dar un conocimiento sobre la cinética del proceso de corrosión permitieron dar herramientas a las industrias de la zona para prevenir fallas estructurales, preservar la salud pública, proteger el medio ambiente y promover un desarrollo sostenible en la región. En este sentido, este estudio se presenta como una contribución significativa para el avance del conocimiento en el campo de la corrosión atmosférica y sus implicaciones en un entorno urbano específico como el Valle de Aburrá.

2. HIPÓTESIS

Al proponer modelos predictivos y mecanismos de corrosión atmosférica del acero al carbono, acero galvanizado y aluminio en el Valle de Aburrá, basados en la cinética del proceso en los primeros meses, la caracterización de los productos de corrosión, y parámetros meteorológicos y contaminantes, tales como dióxido de azufre (SO₂), cloruros (Cl⁻), y dióxido de nitrógeno (NO₂), es posible determinar la velocidad de corrosión de estos metales y la estimación de la vida útil del material en condiciones de servicio específicas. Esto permite un diseño y selección óptima, así como la realización de mantenimiento controlado de estos materiales para su funcionamiento en la atmósfera del Valle de Aburrá.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Proponer modelos predictivos y mecanismos de corrosión atmosférica del acero al carbono, acero galvanizado y aluminio en base a la caracterización de los productos de corrosión, los parámetros meteorológicos y los contaminantes para determinar la velocidad de corrosión de estos metales y la estimación de la vida útil del material en condiciones de servicio particulares en la atmósfera del Valle de Aburrá.

3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar la agresividad atmosférica en zonas representativas del Valle de Aburrá, con base en los parámetros meteorológicos (temperatura (T), humedad relativa (HR), dirección y velocidad del viento, precipitación (P) y tiempo de humectación (TOW)) y de contaminación (dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y cloruros).

- Determinar la cinética del proceso de corrosión de los metales en estudio, mediante ensayos de exposición en campo y mediciones gravimétricas.
- Establecer mecanismos de corrosión en base a la fenomenología del deterioro y la caracterización de los productos de corrosión.
- Proponer modelos de predicción de la corrosión atmosférica de los metales de interés a partir de la agresividad atmosférica, la cinética y los mecanismos de corrosión en el Valle de Aburrá.

4. CAPÍTULO I: CARACTERIZACIÓN DE LOS METALES DE ESTUDIO

4.1. Introducción

La corrosión atmosférica es un fenómeno que conduce al deterioro de estructuras, máquinas y materiales expuestos al ambiente. Se trata de un proceso electroquímico que involucra al metal, sus productos de corrosión, un electrolito (una fina película húmeda en la superficie) y la atmósfera circundante. La composición de estos electrolitos varía dependiendo de la velocidad de deposición de los contaminantes atmosféricos y se modifica en función de las condiciones de humedad presentes en la atmósfera [12].

Los contaminantes del aire, junto con la humedad, son elementos clave en la corrosión atmosférica. En consecuencia, la corrosividad depende en gran medida del espesor de la capa de humedad y de la tasa de depósito de los contaminantes en la superficie del material [13]. Cuando un material se expone a la atmósfera, su superficie se cubrirá con una fina capa de agua resultante de la humedad atmosférica. Esta capa disuelve los contaminantes y permite el depósito de las especies corrosivas en la superficie [14].

El acero al carbono se usa ampliamente en aplicaciones de ingeniería, debido a su bajo costo, facilidad de fabricación, y propiedades que satisfacen diversos requisitos de diseño, particularmente cuando las condiciones ambientales y de resistencia no son severas [15-16].

El acero galvanizado consiste en acero que se recubre con una capa de zinc que le brinda protección frente a la corrosión atmosférica [17]. El zinc le confiere al acero protección frente a la corrosión atmosférica mediante los siguientes mecanismos: (i) Efecto “barrera”: al recubrirse el acero con zinc, se evita el contacto directo de este con las especies agresivas del medio; (ii) Acción galvánica: cuando hay discontinuidades, poros, grietas o roturas en el recubrimiento, el zinc ejerce una protección catódica o galvánica en esos sitios formando una película de productos de corrosión densa y adherente que “rellena” las discontinuidades. (iii)

pH de sus productos de corrosión: los productos de corrosión del zinc son alcalinos y tienden a proporcionar una protección adicional porque neutralizan la acidez de la capa de humedad formada en la superficie [18-20].

El aluminio y sus aleaciones se utilizan ampliamente en la industria automotriz, de la construcción y en otros campos donde el consumo de energía y la seguridad ambiental son una alta prioridad, debido a su alta relación resistencia/peso, sus propiedades de reciclaje y la alta resistencia a la corrosión [21-22]. Su resistencia a la corrosión se debe a películas de alúmina hidratada altamente adherentes formadas bajo exposición atmosférica.

Estas películas continuas fuertemente pasivantes, y no solubles en agua, actúan como una barrera contra los agentes corrosivos [23]. La corrosión del aluminio generalmente es localizada, particularmente en ambientes que contienen cloruros [24]. La corrosión atmosférica de las aleaciones de aluminio ha sido ampliamente investigada, principalmente mediante pruebas de exposición de campo [25].

4.2. Procedimiento experimental

Se realizó una caracterización inicial sobre cada material (acero al carbono, acero galvanizado y aluminio) para conocer su composición y definir el tipo de acero y aluminio a utilizar. Adicionalmente, para el acero galvanizado se realizó la medida del espesor del recubrimiento por técnicas microscópicas y mediante un medidor ultrasónico.

- Acero al carbono: Se efectuó una caracterización metalográfica. Para esto, se montó un pedazo pequeño 1 x 1 cm de sección la transversal obtenida de una placa plana del material en resina epóxica y luego fue pulida desde lija 600 a 2000, seguido de un pulido con paño y pasta de diamante. Para revelar la microestructura se usó Nital al 3%, tal y como se observa en la **Figura 2**. Luego se procedió a analizar cada una de las fases presentes en el acero por medio de microscopía óptica de luz transmitida

(MOLT) Microscopio Nikon Eclipse E200. Para el análisis de la composición química del acero se utilizó un espectrómetro de emisión óptica (EEO), marca Bruker modelo Q8 MAGELLAN, con lo cual se pudo determinar exactamente los porcentajes de carbono, hierro y trazas de otros metales. En este caso no se realizó ninguna preparación a la muestra.

- Acero galvanizado: Para determinar el espesor del recubrimiento se montó una sección transversal del material en resina. Esta sección fue pulida con las mismas especificaciones mencionadas para los otros dos materiales, como se muestra en la **Figura 2**. Para conocer la composición química del recubrimiento de zinc del acero galvanizado se hicieron mapas por SEM / EDS y se complementaron con espectrometría de emisión óptica (EEO) para conocer la composición química del acero base. La **Figura 3** muestra el medidor de espesor ELCOMETER 456 empleado para la medida del recubrimiento de todas las muestras de este metal que fueron expuestas.
- Aluminio: Para conocer la composición química del aluminio se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM / EDS) en un Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 7100F, de forma semicuantitativa. Se montó un pedazo de 1 x 1 cm del material en resina y se pulió con lijas desde 600 hasta 2000, seguido de un pulido con paño y pasta de diamante. Posteriormente se realizó un recubrimiento con oro mediante la técnica de evaporación y se llevó al SEM.

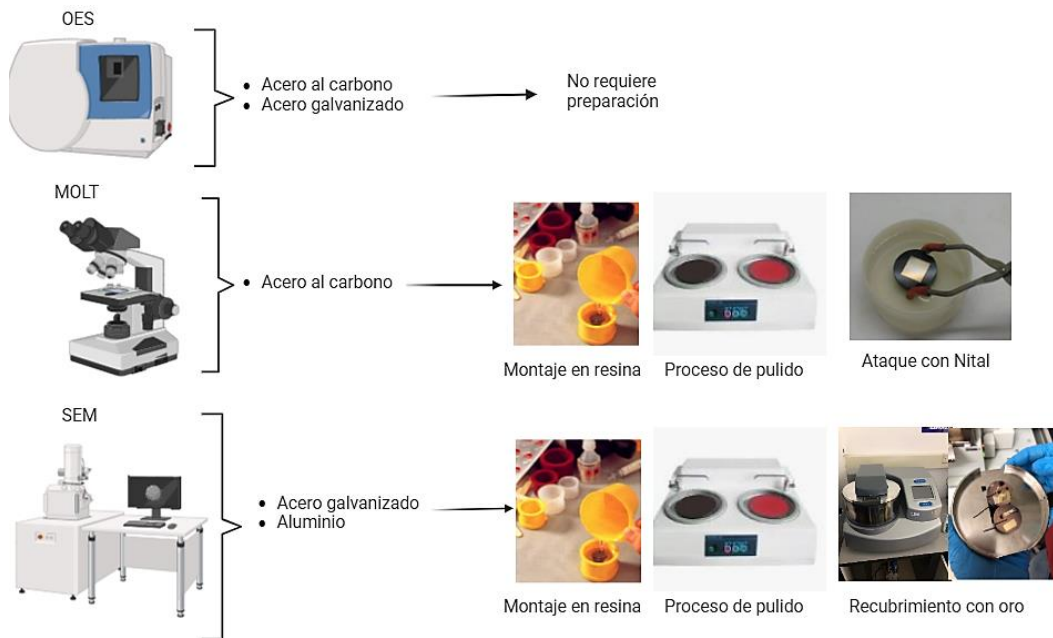


Figura 2. Preparación de las muestras para los ensayos de caracterización.



Figura 3. Medidor de espesor utilizado para las muestras de acero galvanizado.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Análisis microestructural y composicional del acero al carbono

El análisis microestructural se hizo por medio de metalografía, como se muestra en la **Figura 4**, donde se revela la microestructura evidenciando granos de ferrita, mientras que las partes más oscuras corresponden a defectos superficiales. La presencia predominante de granos de ferrita en toda la muestra permite identificar el acero como de bajo contenido de carbono.

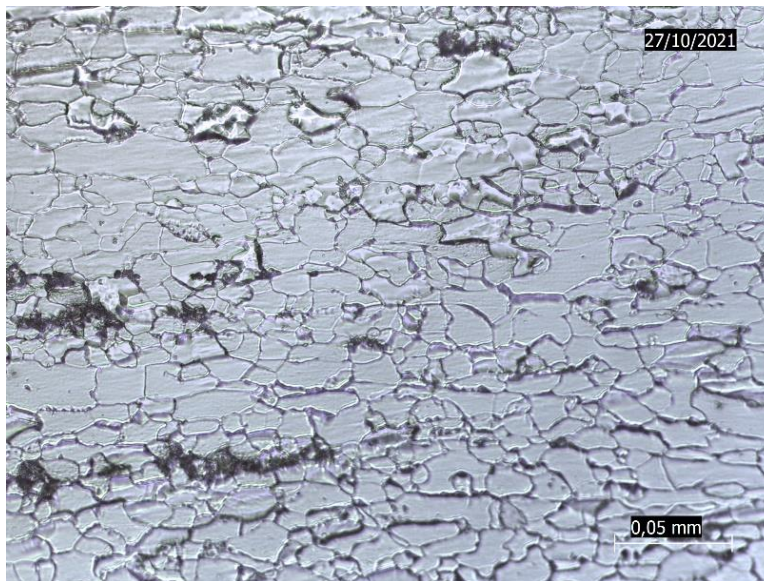


Figura 4. Metalografía del acero al carbono.

Para definir el tipo de acero de bajo carbono, se completó el análisis con espectrometría de emisión óptica, como se muestra en la **Tabla 1**, donde se observa que el contenido promedio de carbono de la muestra es de 0,054%. De acuerdo con Matweb (base de datos web integrada con información sobre composición de materiales) [26], la composición se ajusta tanto a un acero al carbono 1006.

Tabla 1. Composición química del acero al carbono por espectrometría de emisión óptica.

Composición química%							
Fe	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Al
99,55	0,054	0,0034	0,0083	0,0051	0,023	0,0032	0,051

4.3.2. *Análisis de la capa de galvanizado y composición del acero base del acero galvanizado*

En ensayos de corrosión, es de suma importancia conocer el espesor de la capa de zinc que tiene el acero debido a que esta es la que interactúa principalmente con los agentes corrosivos, disminuyendo su espesor con el pasar del tiempo. En la **Figura 5** se muestra el espesor de la capa zinc para dos secciones transversales diferentes. Se puede observar que esta capa varía aproximadamente entre 11-16 μm , que corresponde a una capa usual, puesto que normalmente para estos estudios se reportan capas de entre 60-40 μm como capas de clase aumentada, ente 40-18 μm capas clase alta y 18-10 μm capas clase usual [27]. A partir del espesor inicial de la muestra y de su disminución con el tiempo es posible determinar la tasa de corrosión.

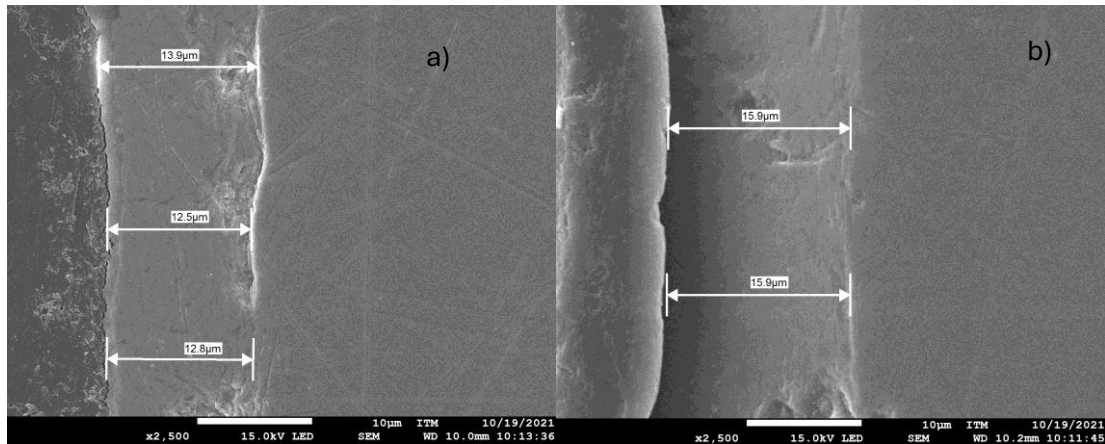


Figura 5. Imágenes SEM del acero galvanizado: a) Sección transversal 1, b) Sección transversal 2.

Para determinar el tipo de galvanizado de la muestra, se realizó un mapeo mediante SEM / EDS, que se evidencia en la **Figura 6**. Este procedimiento se repitió en diferentes secciones transversales, identificando hierro correspondiente al acero base, zinc correspondiente al recubrimiento y carbono proveniente de la resina epóxica en la que se montó la muestra. Esto confirma que se realizó un galvanizado convencional en un baño de zinc. El galvanizado por inmersión en caliente o convencional se realiza en varias fases. Primero, la superficie se limpia de grasa, luego se graba y se enjuaga. Finalmente, la lámina de acero se introduce en un baño de zinc fundido. Se emplean grados de zinc C0 y C1, y al baño se le añaden aluminio, plomo y otros metales. La velocidad del proceso, la temperatura y la calidad del zinc son controladas mediante dispositivos específicos.

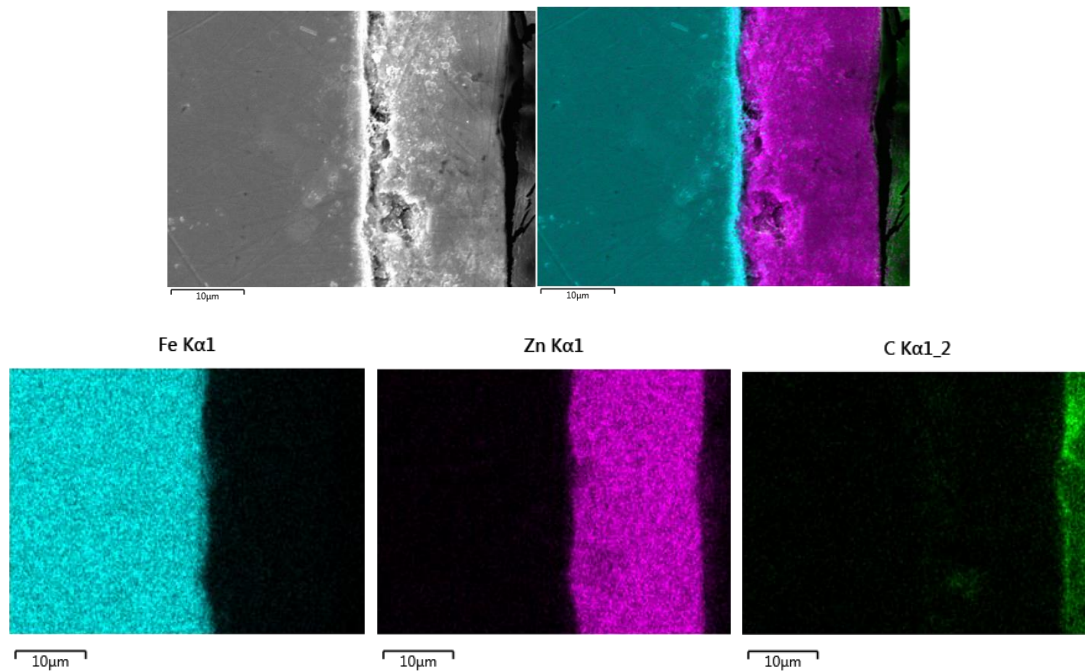


Figura 6. Mapas SEM-EDS de Fe, Zn y C para la sección transversal del acero galvanizado.

La composición química del acero del sustrato de las muestras galvanizadas se analizó mediante espectrometría de emisión óptica (ver **Tabla 2**) y corresponde a un acero 1005

Tabla 2. Composición química del acero base del acero galvanizado.

Composición química %							
Fe	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Al
99,62	0,036	0,0017	0,19	0,014	0,023	0,0041	0,057

4.3.3. *Análisis de composición química del aluminio*

Mediante de SEM / EDS se obtuvo la composición química del aluminio como se muestra en la **Figura 7**, dando como resultado una muestra con un contenido de aluminio aproximado de 97,22% de aluminio, 1,91% de silicio y 0,87% de hierro, como se detalla en la

Tabla 3; donde se hace el recálculo del porcentaje debido a que el contenido de carbono era procedente de la resina en la que se había montado la muestra.

De acuerdo con estos resultados se determinó que el aluminio en este estudio pertenece a la serie 4000, debido a su contenido de silicio; y después de hacer una búsqueda detallada de los diferentes aluminios de la serie 4000 se concluyó que es un aluminio 4007 [26].

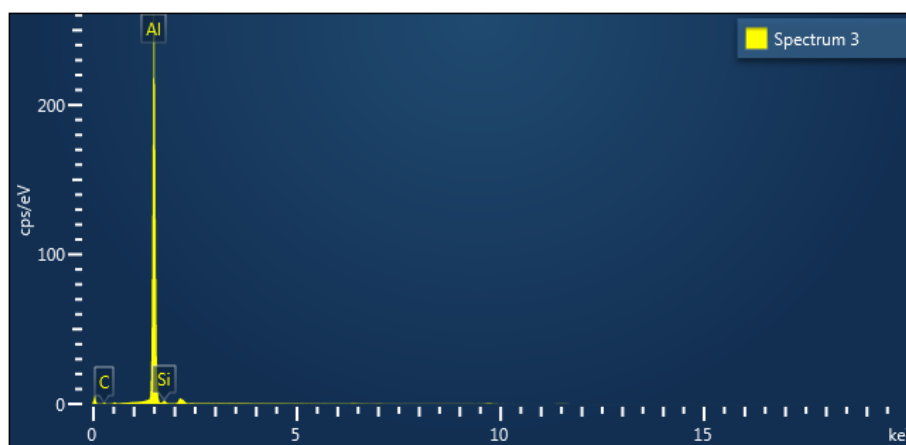


Figura 7. Composición elemental de la muestra de aluminio obtenido por SEM / EDS

Tabla 3. %WT para el aluminio obtenida por SEM / EDS.

Elemento	%WT	Desviación	%Real
C	6,90	0,38	-
Al	90,51	0,38	97,22
Si	1,78	0,05	1,91
Fe	0,81	0,04	0,87

5. CAPÍTULO II: CARACTERIZACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA EN ZONAS REPRESENTATIVAS DEL VALLE DE ABURRÁ

5.1. Introducción

Existen numerosos elementos climáticos y características topográficas que influyen en la categorización del clima. Sin embargo, algunas combinaciones específicas de estos elementos se encuentran de manera recurrente en diversas regiones del mundo, lo que hace útil identificar y diferenciar cada tipo de clima mediante designaciones específicas. La región tropical se localiza en ambos hemisferios entre las latitudes 23° 28' al norte y 23° 28' al sur. Se caracteriza por su clima cálido, con una temperatura media de 18°C. Esta área alberga bosques tropicales que son reconocidos por poseer la mayor diversidad biológica del planeta [28].

Colombia está ubicada en la zona intertropical de la Tierra. Los climas de las distintas regiones del país se ven influenciados por factores como los vientos alisios, la humedad y los diversos pisos térmicos. A diferencia de otras zonas, Colombia no experimenta las cuatro estaciones tradicionales. Su régimen de estaciones es bimodal, lo que significa que se caracteriza por la presencia de dos períodos de lluvias: de abril a junio y de agosto a noviembre, intercalados con dos períodos de sequía [29].

Los pocos estudios en Latinoamérica en áreas no costeras indican que la corrosión está principalmente influenciada por parámetros atmosféricos, en particular la humedad relativa (o el tiempo de humedad) y la lluvia, si el nivel de contaminantes es bajo [29-31].

5.1.1. Humedad crítica relativa del ambiente

La humedad relativa del medio ambiente tiene una gran incidencia sobre la corrosión atmosférica. Numerosos estudios han mencionado que la velocidad de corrosión aumenta cuando incrementa la humedad relativa [32]. El concepto de humedad relativa crítica indica el punto por encima del cual se inicia la corrosión del metal en cuestión [31]. No obstante, es importante determinar si esto se refiere a una superficie de metal limpia o cubierta con productos de corrosión. En el último caso, se suele encontrar una humedad crítica secundaria en la que la velocidad de corrosión aumenta notablemente [33], fenómeno atribuido a la naturaleza higroscópica de algunos productos de corrosión.

Diferentes estudios han destacado la influencia de la humedad relativa en la corrosión de los metales. Así, de acuerdo con la información suministrada por el proyecto MICAT, se observa un efecto de la humedad relativa (HR) en la corrosión del zinc (ver **Figura 8**), aunque con un coeficiente de correlación lineal relativamente bajo de 0,52 [34]. A pesar de conocerse datos de esta interacción, algunos autores sugieren la importancia de comparar con la humedad crítica relativa. En el mismo estudio, no se encontró relación de la corrosión con el porcentaje de humedad relativa para el acero al carbono, lo cual subraya la relevancia del material y las características del lugar de estudio.

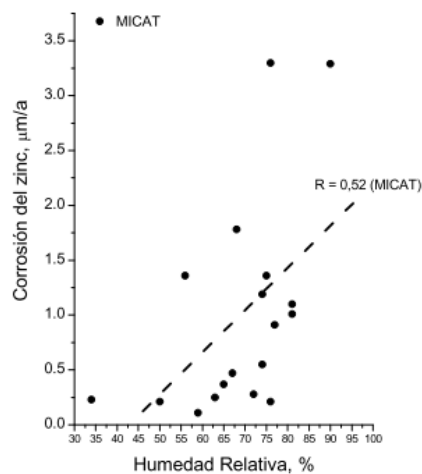


Figura 8. Efecto de la humedad relativa en la corrosión en el primer año del Zinc expuesto a la atmósfera en el proyecto MICAT [34].

La capa de humedad está profundamente influenciada por las características ambientales de la atmósfera. Estas características constituyen lo que se conoce como "macroclima" (oxígeno, humedad, agentes atmosféricos, viento y radiación global del sol) y "microclima" (formación de rocío, tiempo de humectación y acumulación de iones ácidos naturales en la capa de humedad) [35]. El tiempo de humectación (TDH) es definido como la fracción o porcentaje de tiempo (mensual o anual) durante el cual la temperatura supera los 0 °C mientras que la humedad relativa es igual o supera el 80 %. Este es uno de los parámetros más utilizados, ya que bajo estas condiciones se configura una capa de humedad con el espesor mínimo requerido para las reacciones electroquímicas que determinan el proceso de corrosión en el metal [36].

5.1.2. Contaminantes atmosféricos

De acuerdo con los niveles de contaminantes, y las características de agresividad atmosféricas, los ambientes atmosféricos se pueden clasificar como rural, urbano, industrial, marino o combinaciones de estos [37-38]. La **Figura 9** ilustra la importancia de seleccionar adecuadamente el tipo de atmósfera, debido a que la velocidad de corrosión varía significativamente según este factor. Por ejemplo, la corrosión es más acelerada para ciertos metales en ambientes marinos debido a la presencia de cloruros, seguido por ambientes industriales donde los sulfatos tienen un impacto significativo en otros metales [39].

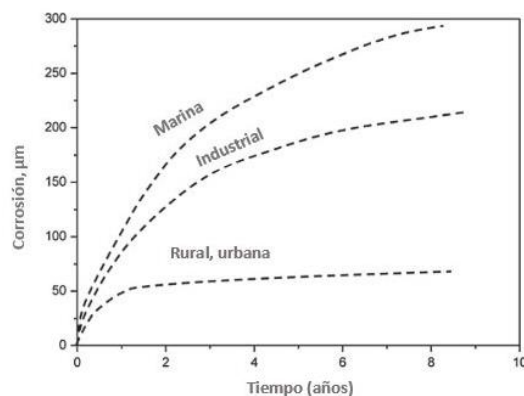


Figura 9. Valores típicos de corrosión versus tiempo de exposición para acero resistente a la intemperie en distintos tipos de atmósfera [40].

En los ambientes urbanos hay poca o moderada actividad industrial, y se caracterizan por una contaminación compuesta principalmente por la variedad de SO_x y NO_x , que en su mayoría son provenientes de vehículos de motor y emisiones de combustibles domésticos que, con la adición de rocío o niebla, generan una película húmeda altamente corrosiva. Las tasas de depósito de SO_2 son superiores a $15 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ y las de NaCl inferiores a este valor [37-38].

En entornos industriales los contaminantes de mayor incidencia en la corrosión son los óxidos de azufre (SO_x) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), generados principalmente por la quema de combustibles de automoción y combustibles fósiles en centrales eléctricas.

5.1.2.1. Cloruros

Los iones cloruro son el agente corrosivo atmosférico más común e importante, según han reportado diferentes autores en todo el mundo [36], [41]. La salinidad atmosférica influye significativamente en el aumento de las tasas de corrosión atmosférica. Además de la formación de electrolitos por sales higroscópicas como NaCl y MgCl_2 , es probable la participación directa de iones cloruro en las reacciones de corrosión electroquímica [33].

En ambientes marinos contaminados con cloruros, no se forman fácilmente capas protectoras de productos de corrosión. En caso de formarse, los cloruros pueden penetrar estas capas, especialmente cerca de la orilla, donde la tasa de corrosión puede ser alta. Esto se aplica especialmente a las superficies protegidas de la lluvia, donde la tasa de corrosión puede ser muy alta debido a la acumulación de cloruros que nunca se eliminan por lavado [42].

5.1.2.2. Compuestos de azufre

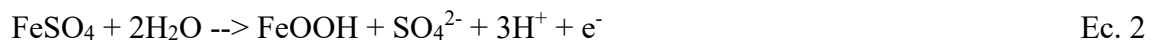
El principal causante de corrosión entre los compuestos de azufre es el dióxido de azufre. Este es producto de la combustión de fósiles que contienen azufre y juega un papel importante en la corrosión atmosférica en atmósferas urbanas e industriales [38], [43]. Se adsorbe en

superficies metálicas, tiene una alta solubilidad en agua y tiende a formar ácido sulfúrico en presencia de películas de humedad superficial. Los iones de sulfato se forman en la capa de humedad superficial mediante la oxidación del dióxido de azufre de acuerdo con la Ec. 1 [33]:



Los electrones requeridos se originan de la reacción de disolución anódica y de la oxidación de iones ferrosos a férricos. La formación de iones sulfato se considera el principal acelerador de la corrosión provocada por del dióxido de azufre.

Para el hierro y el acero, la presencia de estos iones sulfato finalmente conduce a la formación de sulfato de hierro (FeSO_4) [33]. Se sabe que el sulfato de hierro es un componente de los productos de corrosión en atmósferas industriales y se encuentra principalmente en capas en la superficie del metal. El sulfato de hierro se hidroliza mediante la reacción representada por la Ec. 2. Los iones sulfato estimulantes de la corrosión se liberan por esta reacción, que conduce a un tipo de ataque auto catalítico sobre el hierro.



5.1.2.3. Compuestos de nitrógeno

Las emisiones de óxido de nitrógeno se originan en procesos de combustión distintos a los que emiten SO_x [33]. El tráfico rodado y la producción de energía son las fuentes primarias. La mayoría de los óxidos de nitrógeno se emiten como NO en los procesos de combustión. En la atmósfera, la oxidación a NO_2 tiene lugar con éxito según la Ec. 3 [44]:



A medida que el contaminante se aleja de la fuente, se oxida más por la influencia del ozono así Ec. 4 :



Cerca de la fuente de emisión, se considera que el dióxido de nitrógeno es el principal contaminante. La relación NO_2/NO en la atmósfera varía con el tiempo y la distancia desde la fuente. Si se deja suficiente tiempo, el NO_x puede oxidarse aún más de acuerdo con la reacción representada en la Ec. 5 [33].



A pesar de que los compuestos de nitrógeno no son tan agresivos como los compuestos de azufre, se ha encontrado que con el paso de los años los niveles de este contaminante van en aumento [33], [38]. El incremento en las concentraciones atmosféricas de NO_x y también de otro compuesto como lo es el ácido nítrico (HNO_3) se debe al aumento de las emisiones de la combustión a alta temperatura.

Aunque la mayoría de los estudios coinciden en que no hay un efecto claro de los óxidos de nitrógeno sobre los metales, si existe evidencia de que tienen un efecto sinérgico cuando actúan en conjunto con el dióxido de azufre [45-46].

5.1.3. Monitoreo y evaluación de las tasas de depósito de los contaminantes y datos meteorológicos.

Al realizar un análisis de corrosión de materiales, el proceso inicial consiste en monitorear los contaminantes para categorizar el tipo de atmósfera a la cual se tiene expuesto el material; es decir, la agresividad de la atmósfera correspondiente a cada lugar de ensayo [47], mediante el uso de la norma ISO 9223 [37].

La determinación de la salinidad en el aire representada por la tasa de depósito de cloruros en la atmósfera se realiza comúnmente mediante el método de la vela húmeda [48] de acuerdo con la norma NBR 6211 o de acuerdo con la norma ISO 9225. Los resultados se expresan en mg de Cl^-/m^2 al día [49].

Por otra parte, la determinación de la tasa de depósito de sulfato en la atmósfera se obtiene por la oxidación o fijación de sustancias que contienen azufre (SO_2 , SO_3 , H_2S y SO_4^{2-}) sobre una superficie reactiva, de acuerdo con la norma NBR 6921. Los resultados se expresan en mg de SO_2/m^2 por día. Su determinación cuantitativa también puede ser obtenida por la técnica de cromatografía iónica, en lugar de la indicada en la propia norma, [48], [50-52].

Los parámetros meteorológicos utilizados en los diferentes estudios de corrosión atmosférica generalmente incluyen: temperatura, velocidad y dirección del viento, precipitación, radiación y humedad relativa. Estos datos pueden ser proporcionados por universidades o estaciones meteorológicas cercanas, y pueden ser monitoreados mediante la instalación de sistemas como termo higrómetros, para la evaluación de datos de temperatura y humedad relativa en intervalos de tiempos determinados.

Los datos promedio de humedad relativa y temperatura se toman de los registros capturados cada hora en diferentes estaciones definidas inicialmente, o de otra forma estaciones pertenecientes a la red de monitoreo de la calidad del aire en cada ciudad [53].

5.2. Procedimiento experimental

5.2.1. Elección de sitios para la toma de datos meteorológicos y evaluación del contenido de los contaminantes más influyentes en el deterioro (dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y cloruros).

Se seleccionaron 5 sitios dentro del Valle de Aburrá de la ciudad de Medellín, con diferentes grados de agresividad y disponibilidad de espacio, así como permisos especiales para el

montaje de los ensayos. Además, estos sitios contaban con áreas restringidas para de esta manera asegurar el control del ensayo.

En estos puntos (**Figura 10**) se midieron los datos meteorológicos, las concentraciones de contaminantes ambientales y se llevaron a cabo los ensayos de corrosión en campo (en CAÍTULO III) de las muestras de los tres materiales (acero al carbono, acero galvanizado y aluminio). Los sitios elegidos fueron:

Sitio 1 (S1): Barrio el Chagualo Medellín, zona occidental del Valle de Aburrá

Sitio 2 (S2): Barrio Robledo Medellín, zona centro del Valle de Aburrá

Sitio 3 (S3): Itagüí municipio ubicado al sur occidente del Valle de Aburrá

Sitio 4 (S4): Bello municipio ubicado al norte del Valle de Aburrá

Sitio 5 (S5): Sabaneta municipio ubicado al sur oriente del Valle de Aburrá

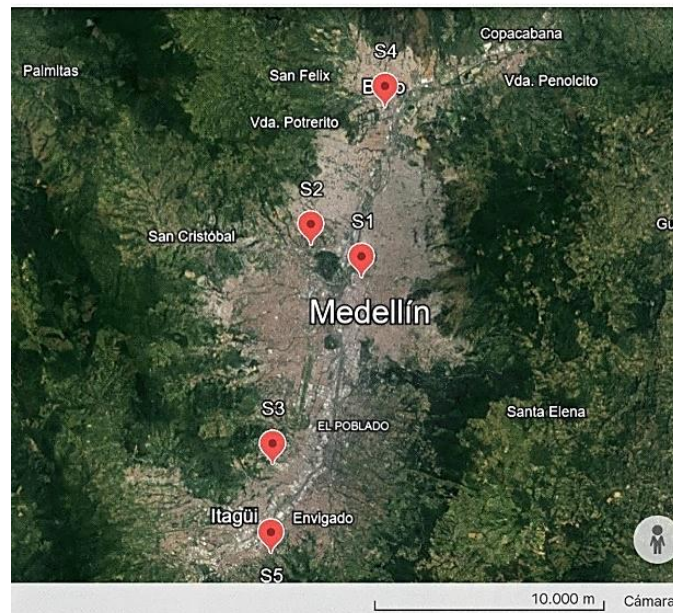


Figura 10. Disposición de los sitios de exposición en el Valle de Aburrá.

5.2.2. Medición de parámetros meteorológicos y evaluación de las tasas de depósito de contaminantes de la atmósfera en sitios seleccionados.

En los 5 sitios seleccionados se realizaron las mediciones de algunos parámetros meteorológicos. En cada sitio se instaló un termohigrómetro para la medición continua de temperatura y humedad relativa, y se tomaron datos para análisis cada dos o tres meses. Otros factores como la velocidad del viento y la precipitación fueron obtenidos de registros meteorológicos entregados por el Sistema de Alerta Temprana de Medellín y el Valle de Aburrá (SIATA), entidad ambiental de la zona.

Las tasas de depósito de sulfatos y de cloruros se cuantificaron trimestralmente durante 12 meses mediante cromatografía de intercambio iónico. Para los NO₂ y NO se usaron datos trimestrales de lugares cercanos a los sitios de monitoreo reportados por el SIATA. Con los resultados obtenidos se logró clasificar la agresividad de los ambientes con base en la norma ISO 9223.

El proceso de instalación y ubicación de captadores se muestra en la **Figura 11**, mientras que el proceso seguido para la preparación de captadores y muestras para el ensayo de cromatografía se detalla en la **Figura 12**.



Figura 11. Proceso de instalación y recolección de captadores.

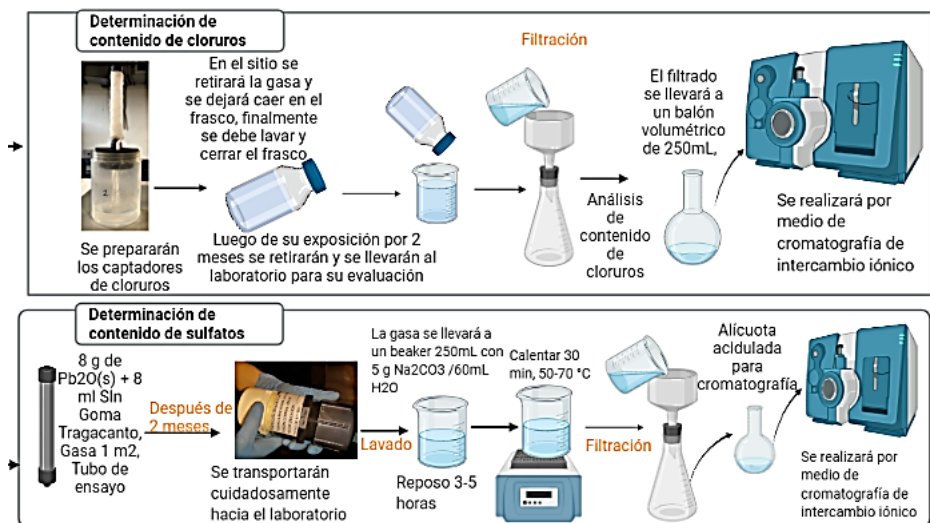


Figura 12. Proceso para la determinación de contaminantes.

5.3. Resultados y discusión

Los resultados de variables medio ambientales que se muestran a continuación fueron medidos durante un año, de mayo de 2022 a mayo de 2023, tomando mayo como el mes 1 para este estudio. En los sitios de exposición S1, S2, S3 y S4, el tiempo de humectación (TDH) corresponde a una categoría (4) y el sitio S5 se clasificó en una categoría (5), según la norma ISO 9223 como se observa en la **Figura 13** [54]. Ambas categorías de tiempo de humectación son altos, lo que permite que se presenten procesos de precipitación y condensación para la ocurrencia de los procesos de corrosión.

De acuerdo con J. Morales et. al [8] en cuanto mayor sea el tiempo de humectación, mayor será el efecto corrosivo, esto en combinación con la deposición de contaminantes. Según los resultados obtenidos, la tasa de deposición de cloruros es baja, por lo que no tiene mayor influencia en el proceso, y la deposición de sulfatos es mayor, lo cual ayuda a acelerar el proceso de corrosión en combinación con las demás variables.

En otro estudio realizado en zonas tropicales, condición que se da en la atmósfera del Valle de Aburrá, se han encontrado tiempo de humectación altos [55], en ese estudio los tres sitios de estudios presentan categoría 4, mientras que las concentraciones de sulfatos en uno de los sitios nuestros concuerdan con lo encontrado en ese estudio en St John's Island (16,9mg/m²d) [57]. Por otro lado, Vidal et al. [56] reportan, para un estudio, realizado entre 2017 y 2018 en ambientes urbanos, valores de humedad relativa altos, donde la categoría en ambos sitios fue de (4), similar a lo encontrado en esta investigación.

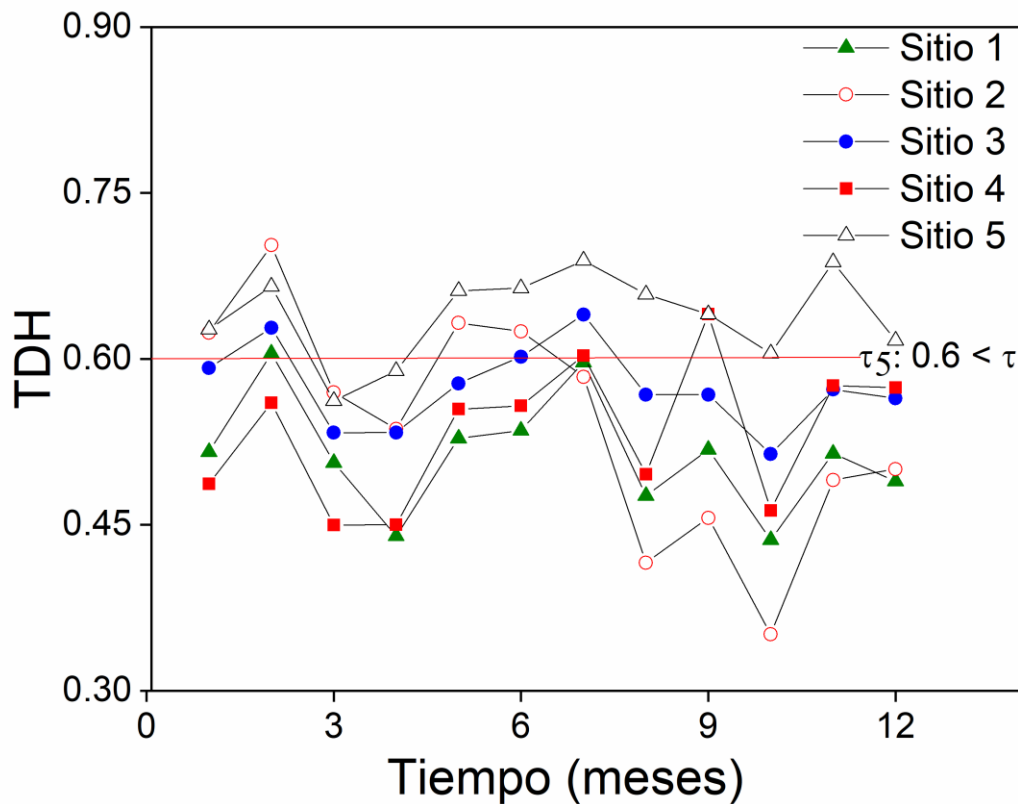


Figura 13. Tiempo de humectación en cada uno de los sitios de exposición del Valle de Aburrá.

De acuerdo con la **Tabla 4** en todos los sitios de prueba el tiempo de humectación fue mayor a 4500 horas/año. El comportamiento de TDH se muestra en la **Figura 13**, estos tiempos de humectación son esperados en zonas tropicales [6], como se mencionó anteriormente. El Valle de Aburrá se encuentra categorizado como una zona tropical húmeda y ha experimentado aumentos inesperados en las lluvias en los últimos años.

Según la **Figura 13**, los meses con menores tiempos de humectación se dieron entre el mes 8 y 10 correspondientes a los meses de diciembre, enero y febrero. Esto concuerda con diferentes investigaciones [57-59] que indican que la temporada de menos lluvias ocurre en estos meses seguido de una segunda temporada seca de julio a agosto (meses 2,3,4). En la misma figura se observa que estos meses presentan valores relativamente menores de TDH.

Asimismo, se aprecia que las zonas con mayor tiempo de humectación son las ubicadas al sur del Valle de Aburrá, mientras que las zonas del centro y al norte son las de menor tiempo de humectación.

Tabla 4. Tiempo de humectación para los 5 sitios de estudio evaluado por un año, categoría asignada de acuerdo con la norma ISO 9223.

Sitio	Tiempo de humectación (horas/año)	Categoría
S1	4499,23	4
S2	4743,13	4
S3	5032,28	4
S4	4588,35	4
S5	5595,54	5

Con información recogida a través del Sistema de información de alerta tempranas del Valle de Aburrá (SIATA) se logró establecer cinco estaciones cercanas a las cinco estaciones de corrosión de esta investigación para hacer el análisis de vientos y precipitaciones. La **Figura 14** muestra la variación de la velocidad del viento en cada uno de los sitios durante un año de medición (mayo 2023-abril 2024).

Se observa que la velocidad del viento es mayor en los sitios 1, 2 y 4, mientras que el sitio con menor velocidad es el sitio 3. La variación de esta velocidad de viento es alta, como se evidencia con la desviación estándar de los resultados mes a mes. Sin embargo, se observa que los valores máximos se registran en el sitio 1, correspondiente con el centro del Valle de Aburrá, y las menores velocidades se presentan en el sitio 3, seguido del 5, ambos ubicados al sur del Valle de Aburrá.

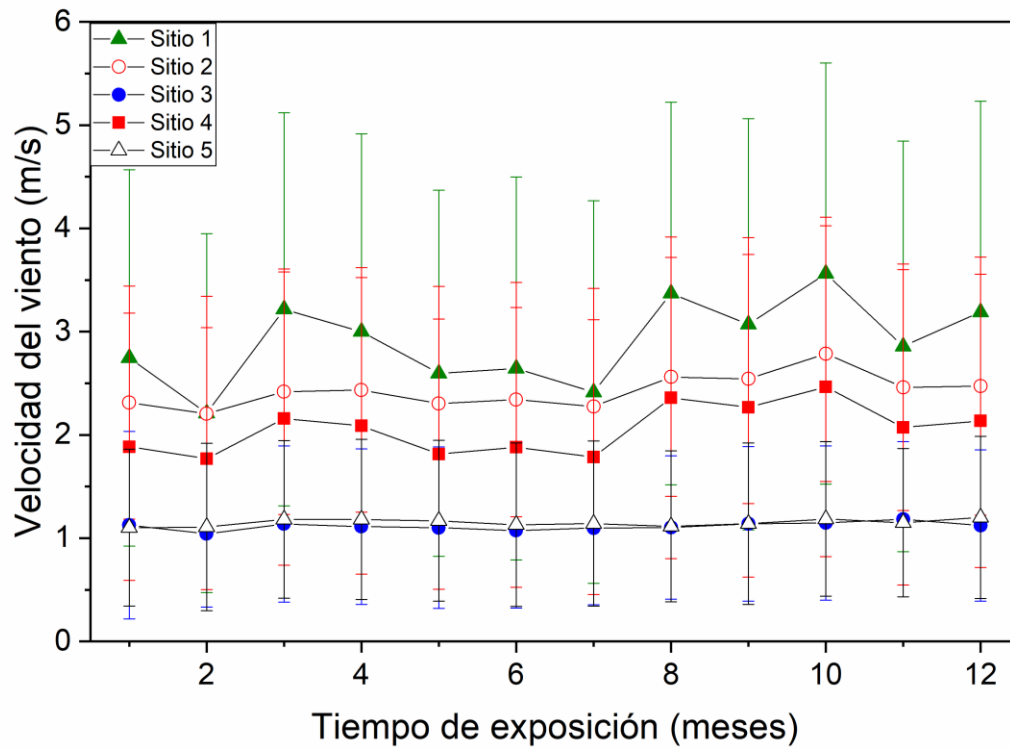


Figura 14. Velocidad del viento en cada sitio de exposición del Valle de Aburrá.

La **Figura 15** muestra los acumulados de precipitación mensual medidos durante 12 meses, correspondientes a los meses estudiados en esta investigación en sitios cercanos a las estaciones de corrosión. El sitio 4 presenta una menor cantidad de precipitación a partir del mes 3. Por otro lado, se observa una tendencia en los meses 3, 8, 10 y 12 donde la cantidad de mm de precipitación disminuye en todos los sitios y en los meses 9 y 11 aumenta para todos los sitios. La precipitación ha sido un parámetro relacionado con la velocidad de corrosión especialmente para materiales como el zinc y el aluminio donde se reportan algunos modelos de predicción que incluyen esta variable [60].

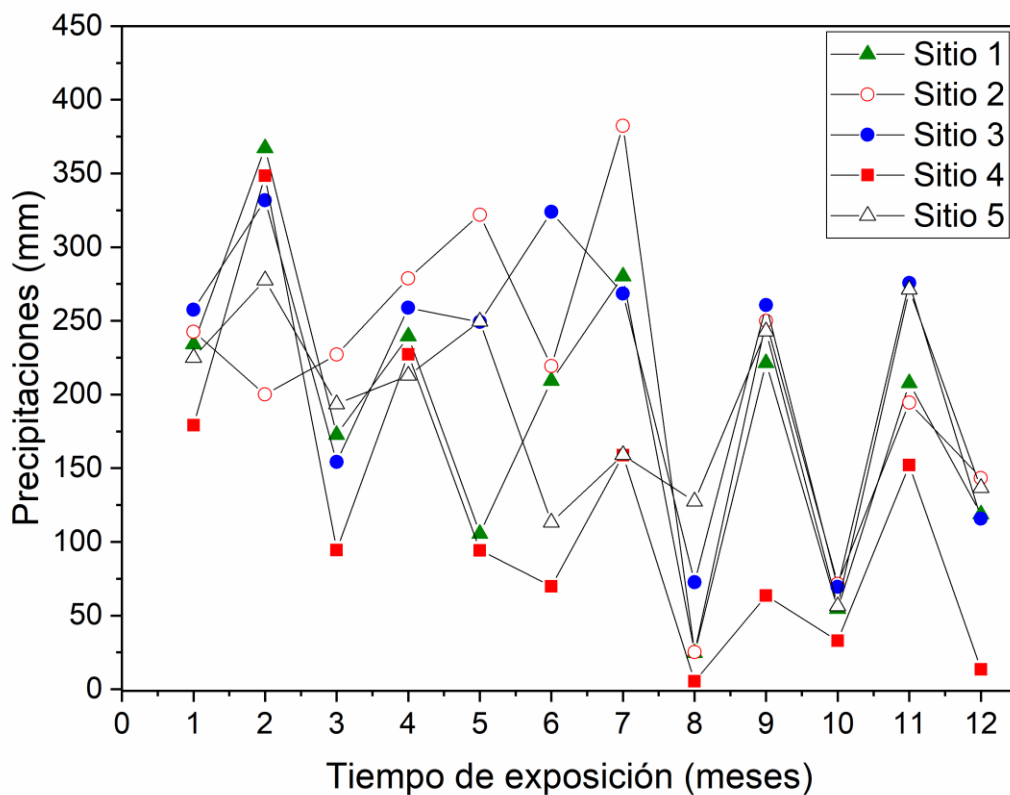


Figura 15. Comportamiento de la precipitación en los diferentes sitios de exposición del Valle de Aburrá.

La deposición de cloruros mes a mes se muestra en la **Figura 16a**. Ésta no sigue ninguna tendencia clara, aunque los sitios con mayor cantidad de deposición de cloruros fueron el sitio 3 ($0,5\text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$) y sitio 4 ($0,3843\text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$). Sin embargo, la deposición de este contaminante en todos los sitios fue baja, y en ningún sitio se obtuvo un valor mayor a $0,5 \text{mg/m}^2 \cdot \text{d}$. Por otra parte, la deposición de sulfatos mes a mes (**Figura 16b**) se encontró estable aunque se observó un pico en el mes 9 de exposición, correspondiente con el mes de enero. Para este contaminante los sitios con mayor tasa de deposición fueron, consecuentemente, los sitios 4 y 3.

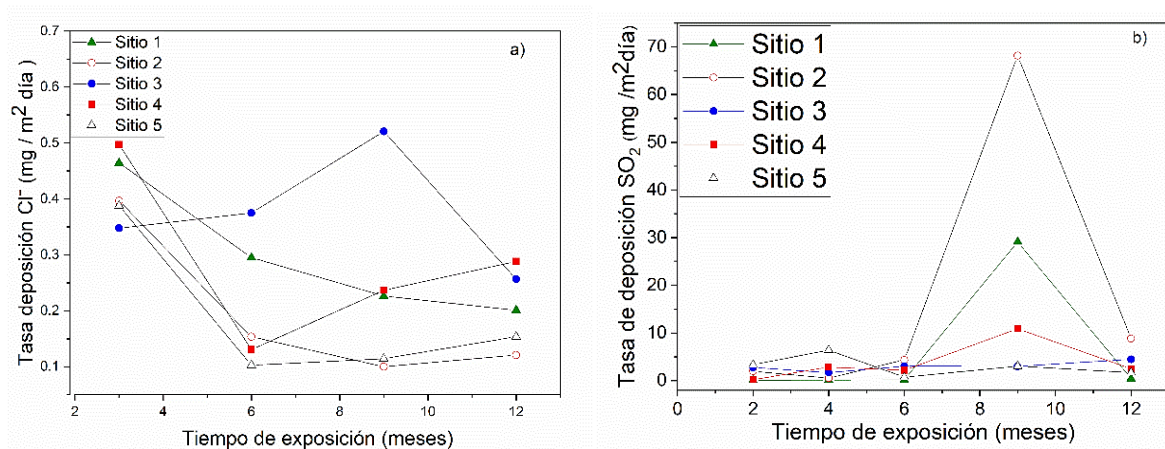


Figura 16. Tasa de deposición de los contaminantes durante un año de evaluación en todos los sitios de exposición a) Tasa de deposición de Cl⁻, b) Tasa de deposición de SO₂.

La **Tabla 5** incluye las variables de contaminación ambiental medidas en las cinco estaciones o sitios de exposición, así como una categorización atmosférica basada en ISO 9223 para los 12 meses de exposición. La norma ISO divide las condiciones ambientales en categorías de sulfatos (SO₂) clase P y cloruros clase S. La categoría S0 corresponde a una tasa de deposición de cloruros menor que 3 mg/m²·día, mientras que la categoría P0 corresponde a una deposición de sulfatos menor que 10 mg/m²·día, y la categoría P1 a deposiciones de sulfato entre 10 mg/m² y 25 mg/m² [54]. Según esta clasificación, los cinco sitios de exposición en el Valle de Aburrá corresponden a atmósferas S0 en contenido de cloruros, ya que mostraron características industriales moderadas.

Las tasas de deposición de SO₂ obtenidas en los sitios S1, S2, S3 y S5 corresponden a una categoría P0 de acuerdo con la norma ISO 9223 mientras que el sitio S4 se clasifica en la categoría P1 (16,78 mg/m²·d). Por lo tanto, el sitio con la mayor deposición de SO₂ fue el Sitio 4, seguido por el Sitio 5 y el sitio 3, todos ellos con una alta presencia de empresas industriales. De acuerdo con lo anterior, se puede ver que la atmósfera de los cinco sitios estudiados en el Valle de Aburrá presenta bajos contenidos de cloruros y niveles moderados de sulfatos moderados. Inclusive desde la clasificación utilizada para las atmósferas se ha comprendido que una deposición de sulfatos menor a 10 mg/m²·día ocurre en atmósferas

rurales, entre 10 y 100 mg/m². día en atmósferas urbanas y mayor a 100 mg/m². día en atmósferas industriales [61-62].

Tabla 5. Parámetros medioambientales a partir de las medidas de los factores climáticos y medioambientales.

Sitio	Tasa de deposición (mg/m ² . d)	de SO ₂ P	Tasa de deposición (mg/m ² . d)	de Cl ⁻ S	TDH (horas/año)	‡	CA
Sitio 1	2,3954	P0	0,2968	S0	4499,23	‡4	3
Sitio 2	2,4399	P0	0,1928	S0	4743,13	‡4	3
Sitio 3	3,7265	P0	0,4999	S0	5032,28	‡4	3
Sitio 4	16,7838	P1	0,3843	S0	4588,35	‡4	3
Sitio 5	5,9865	P0	0,1898	S0	5595,54	‡5	3 o 4

P, S, ‡: Categorías obtenidas para SO₂, Cl⁻ and TDH respectivamente, acorde a la norma ISO 9223. CA: Categoría de corrosividad de acuerdo con la ISO 9223 (parámetros medioambientales).

La **Figura 17** muestra el análisis de la tasa de deposición de NO₂, obtenida de estaciones cercanas a las ubicaciones de este estudio, reportadas por el SIATA. Se observa un aumento en los niveles de NO₂ en todos los sitios hasta el mes 6, (mayor en el sitio 4, seguido del sitio 1, luego el 5, el 2 finalmente el sitio 3), que corresponde a noviembre de 2022, seguido de una disminución en todos los sitios entre el mes 6 y el mes 9, correspondiente a febrero de 2023. Posteriormente, entre el mes 9 y el mes 12, se presenta un nuevo aumento en los niveles de NO₂ en los sitios 1, 3 y 5, mientras que los sitios 4 y 2 continúan disminuyendo.

Si el anterior resultado se compara con la deposición de sulfatos (**Figura 16**), se observa un efecto contrario en el mes 9, ya que en este mes se registra un aumento en la deposición. La

deposición de NO_2 para los diferentes sitios del Valle de Aburrá se mantuvo en el rango de 0,187 a 0,619 $\text{mg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$, correspondiente a tasas de deposición típicas de zonas urbanas de acuerdo con la norma ISO 9223, anexo B.

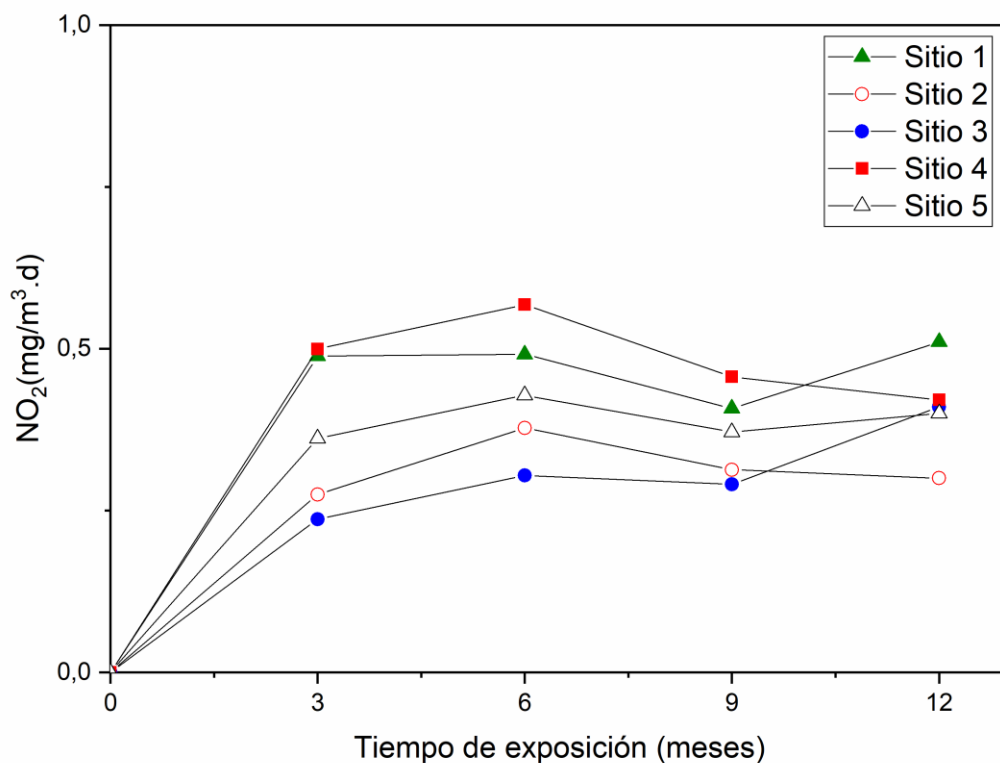


Figura 17. Tasa de deposición de NO_2 durante un año de evaluación en los sitios de exposición dentro del Valle de Aburrá.

En la **Figura 18** se muestra el comportamiento de la tasa de deposición de NO . Al igual que para NO_2 , el sitio con la mayor tasa de deposición fue el sitio 4 pero a los tres meses. Y el segundo sitio con mayor deposición fue el sitio 5. Con la excepción del sitio 3, los demás sitios muestran un comportamiento muy similar en el tiempo.

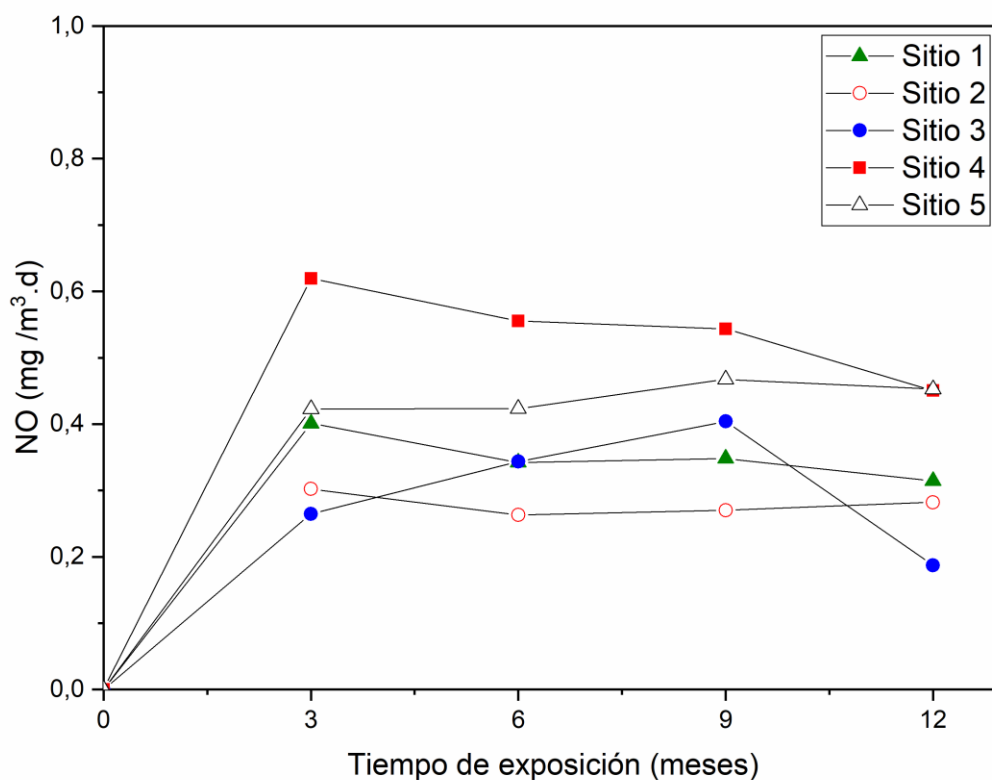


Figura 18. Tasa de deposición de NO durante un año de evaluación en la atmósfera del Valle de Aburrá.

De acuerdo con los parámetros ambientales, la categorización de la agresividad atmosférica en el Valle de Aburrá corresponde a la categoría C3, que indica una agresividad media. Sin embargo, en el sitio 4, debido al alto valor del TDH (Tiempo de Humectación), podría clasificarse como C3 o C4, categoría media alta. Esta clasificación se realizó siguiendo los estándares establecidos en la norma ISO 9223 y se basó en las mediciones ambientales y de contaminación, así como en los datos obtenidos del SIATA (Sistema de Alerta Temprana del Valle de Aburrá).

6. CAPÍTULO III: CINÉTICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN MEDIANTE LA EVALUACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA.

6.1. Introducción

Para la obtención de datos de corrosión atmosférica de materiales metálicos se pueden implementar pruebas en laboratorio (aceleradas) y evaluaciones en campo. Estas últimas consisten en exponer placas del material como lo indica la norma ISO/TC 156 en bastidores [2], como se muestra en la *Figura 19*. Se deben tener en cuenta los requisitos generales para realización de las pruebas de acuerdo con la norma ISO 8565 o norma ASTM G50 [63]. Otros requisitos se describen en diferentes normas, como los procedimientos de decapado en la norma ISO 8407, o el cálculo de tasas de corrosión en ISO 9226. Los primeros pasos para empezar las evaluaciones es la categorización del lugar, medida de contaminantes y datos meteorológicos como se presenta a continuación.



Figura 19. Bastidor para exposición en campo de placas metálicas: Sitio 1.

Las tasas de corrosión del acero y zinc son, en promedio, 2,5 a 5,5 veces mayor en sitios marinos o industriales marinos en comparación con los sitios rurales, debido a la acción de

los cloruros; los sitios rurales presentan principalmente una corrosividad de baja a media, mientras que los sitios marinos e industriales marinos presentan una corrosividad de alta a muy alta. Después de 3 a 4 años de exposición, las tasas de corrosión son considerablemente más bajas en comparación con la exposición del primer año [38].

La **Figura 20** muestra un estudio realizado en Tailandia donde se muestra la velocidad de corrosión en varios sitios. El aumento de velocidad de corrosión para estos sitios en Tailandia estuvo condicionado por la cantidad de Cl^- . En el centro, noreste y norte de Tailandia, la corrosión fue leve debido a la disminución de Cl^- . En contraste, la velocidad de corrosión fue alta en la parte sur de Tailandia (Estación 7) debido a la alta tasa de depósito de Cl^- , la influencia del monzón y la agresividad del sitio, que corresponde a la categoría C4 según la norma ISO 9223 [64].

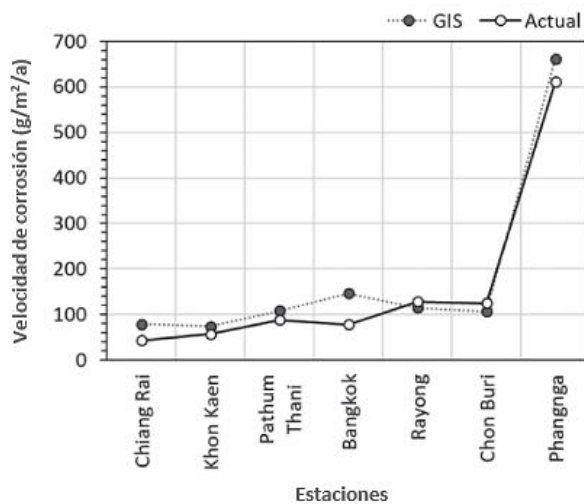


Figura 20. Tasa de corrosión real comparada con los resultados simulados en 7 sitios de exposición en Tailandia para el acero al carbono [64].

Los cálculos de velocidad de corrosión se realizan de acuerdo con la norma ISO 9226 [65] y ASTM G-1 [66]. Las placas del material metálico se pesan previamente y se exponen en la atmósfera a estudiar. Luego de la exposición, las placas se pesan de nuevo y se procede con un decapado para eliminar los productos de corrosión generados. Con estos dos pesos, es posible determinar la velocidad de corrosión de acuerdo con la Ec. 6 [67].

$$r_{corr} = \frac{\Delta m}{A \cdot t \cdot \rho}$$

Ec. 6

Donde

Δm : diferencia de masa(g)

A: área de muestra expuesta al medio corrosivo (m²)

t: tiempo de exposición de la muestra al medio corrosivo (años)

ρ : densidad del material (g/cm³)

Usar diferentes ángulos de exposición influye en la velocidad de corrosión. Esta aumenta a medida que disminuye el ángulo con la horizontal debido a un mayor tiempo de retención del agua y el espesor de la oxidación disminuye al aumentar los ángulos ya que las fuerzas gravitacionales dificultan la permanencia de la capa de humedad y el desarrollo de una capa de óxido [38]. Las velocidades de corrosión determinan la categoría de corrosividad del lugar de acuerdo con la clasificación dada por la ISO 9223, como se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Velocidades de corrosión para el primer año de acuerdo con las categorías de corrosión de diferentes metales [54].

Corrosividad	Categoría de corrosividad	Velocidad de corrosión (µm/a)		Velocidad de corrosión (g/m ² .a)
		Acero al carbono	Zinc	Aluminio
Muy bajo	C1	$r_{corr} \leq 1,3$	$r_{corr} \leq 0,1$	Despreciables
Bajo	C2	$1,3 < r_{corr} \leq 25$	$0,1 < r_{corr} \leq 0,7$	$r_{corr} \leq 0,6$
Medio	C3	$25 < r_{corr} \leq 50$	$0,7 < r_{corr} \leq 2,1$	$0,6 < r_{corr} \leq 2$
Alto	C4	$50 < r_{corr} \leq 80$	$2,1 < r_{corr} \leq 4,2$	$2 < r_{corr} \leq 5$
Muy alto	C5	$80 < r_{corr} \leq 200$	$4,2 < r_{corr} \leq 8,4$	$2 < r_{corr} \leq 10$
Severo	CX	$200 < r_{corr} \leq 700$	$8,4 < r_{corr} \leq 25$	$r_{corr} > 10$

6.2. Procedimiento experimental

6.2.1. Fabricación del bastidor

Para la exposición de muestras planas de materiales metálicos se obtuvieron superficies adecuadas de soporte que permitieron un correcto estudio de la interacción del material con los parámetros meteorológicos y de contaminación; así se fabricaron 5 estructuras metálicas conocidas como bastidores, con un ángulo de 30° y con capacidad de soportar 63 placas metálicas con un área de 10×15 cm cada una. Para el soporte de las placas sobre la estructura se adecuaron chaquiras (aislantes eléctricos) con el objetivo de evitar el contacto de las placas de estudio con el bastidor que fue fabricado a partir de varillas, platinas y ángulos, todas estas de acero al carbono. La **Figura 21** muestra el paso a paso que se llevó a cabo para la fabricación del bastidor.

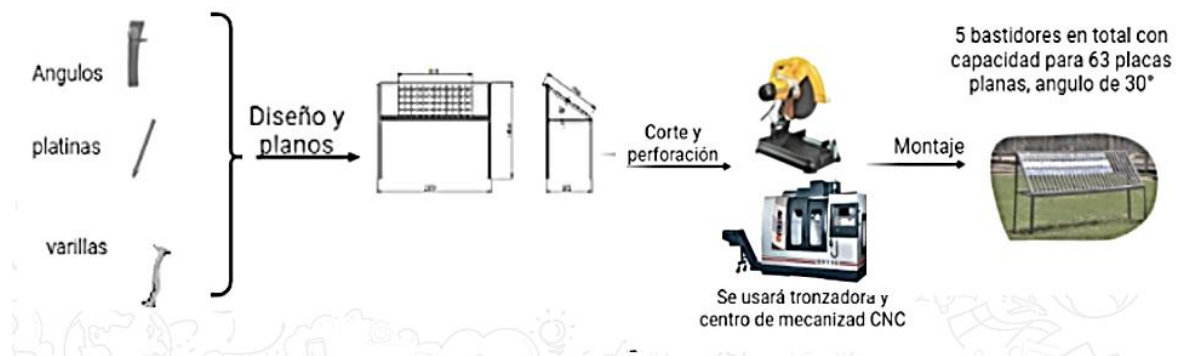


Figura 21. Pasos empleados en la fabricación de los bastidores.

6.2.2. Preparación de muestras

De cada uno de los metales mencionados se obtuvieron muestras de 10×15 cm, preparadas como se muestra en el esquema de la **Figura 22**. Las muestras de acero galvanizado y aluminio fueron limpiadas con etanol y las muestras de acero al carbono se sometieron a una

limpieza con sandblasting; luego de la respectiva limpieza se tomaron datos de peso y se almacenaron en bolsas herméticas de plástico que se llenaron con nitrógeno para ser trasladadas al sitio de exposición correspondiente.



Figura 22. Preparación de muestras antes de la exposición al ambiente.

6.2.3. Montaje de muestras metálicas en los sitios de exposición

En cada uno de los 5 sitios elegidos para la exposición en campo (sección 5.2.1), se llevó a cabo un montaje de los ensayos, que consistió en el armado del bastidor, acomodación de las chaquiras (aislantes eléctricos) y puesta de las 63 placas metálicas sobre el mismo. En un solo día se dejaba armado el bastidor, se montaban las placas y se instalaban en cada uno de los sitios un captador de cloruros, un captador de sulfatos y un termohigrómetro. Estas instalaciones fueron llevadas a cabo en la primera semana de mayo del año 2022. En la **Figura 23** se puede observar el procedimiento que se seguía por los diferentes investigadores para lograr dejar las estaciones de estudio de corrosión atmosférica en el mejor estado posible para el desarrollo de la experimentación.



Figura 23. Instalación de estaciones en cada uno de los sitios de exposición.

6.2.4. *Determinación de velocidades de corrosión*

La velocidad de corrosión se determinó con base en la pérdida de masa de las placas metálicas expuestas. Tres placas de cada metal fueron retiradas en cada uno de los sitios de estudio a los 3, 6, 9, 12, 18 y 24 meses de exposición para tener un control estadístico (promedio y desviación de la pérdida de masa). Las placas se colocaron en una bolsa plástica hermética y luego fueron llevadas al laboratorio. En el sitio 4 solo fue posible hacer los retiros hasta el mes 18 debido a un inconveniente técnico.

Para determinar la pérdida de masa del metal debida a la corrosión atmosférica se realizó la eliminación de los productos de corrosión por decaído químico de las muestras después de la exposición siguiendo los procedimientos descritos en la norma ASTM G1 (apartado 9) y se tomaron mediciones de peso de cada una de las muestras expuestas en los diferentes periodos de retiro. La velocidad de corrosión se calculó haciendo uso de dos ecuaciones con

el objetivo de comparar los resultados, La Ec. 7 muestra el cálculo de velocidad de corrosión de acuerdo con la norma ASTM G-1 [66].

$$velocidad\ de\ Corrosion = \frac{(KxW)}{(AxTxD)} \quad Ec. 7$$

Donde

K: es una constante ($8,76 \times 10^7 \mu\text{m}/\text{y}$)

T: tiempo de exposición de la muestra al medio corrosivo (horas)

A: área de muestra expuesta al medio corrosivo (cm^2)

W: pérdida de masa del material (g)

D: densidad del material (g/cm^3)

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Acero al Carbono AISI-SAE 1006

La **Figura 24** muestra la variación en la pérdida de masa del acero al carbono en los cinco sitios de estudio después de la exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá durante 24 meses. La pérdida de masa para el acero al carbono fue en el siguiente orden: $S4 > S3 > S1 > S5 > S2$. La mayor pérdida de masa se encontró en el Sitio 4 (norte) y se puede asociar con el alto contenido de SO_2 y alto TDH, ya que además de ser un sitio con atmósfera industrial, a su alrededor se encuentran fábricas de gran magnitud. Las capas de óxido se forman gracias a los ciclos de humectación y secado y a tiempos de humectación no muy prolongados [68].

En la **Figura 24**, además, se observa un aumento en la pérdida de masa con el tiempo para todos los sitios de estudio, en concordancia con lo que otros autores han encontrado en sus investigaciones [6], [69]. Para los sitios 3 y 4 se observa una estabilización en la pérdida de masa, lo que puede asociarse a la formación de capas protectoras a partir de los productos de corrosión formados sobre el metal.

También es evidente que para los sitios 3 y 4, la pérdida de masa fue mayor con respecto a los demás sitios, correspondientes a los sitios de estudio ubicados en el sureste y norte. En estos sitios además se hace evidente que hay mayor presencia de industrias que podrían aumentar la contaminación y presencia de partículas provenientes de cortes de metales y pinturas orgánicas, además de mostrar mayores tiempos de humectación. Es importante notar que el último dato (24 meses) del sitio 4 muestra una desviación muy alta, que puede deberse a que estas placas fueron sometidas a caída de concreto y material de la construcción sobre ellas, además de estar sometidas a un trato inapropiado en el lugar donde se encontraba la estación.

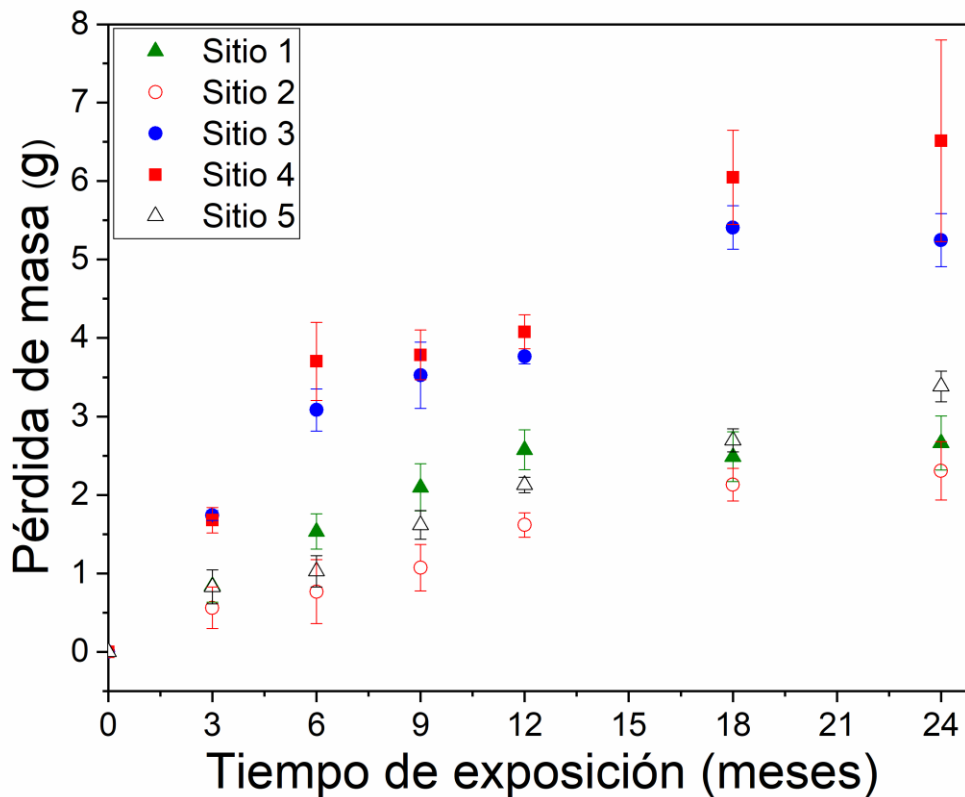


Figura 24. Pérdida de masa del acero al carbono después de dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá.

La **Tabla 7** muestra la velocidad de corrosión del acero al carbono después de un año de exposición, así como la correspondiente categoría de corrosividad. Las categorías de

corrosividad del acero al carbono de acuerdo con la norma ISO 9223 para el Valle de Aburrá fueron C2 y C3. Resultados similares se han encontrado en investigaciones en sitios de exposición urbanos e industriales [69].

Tabla 7. Categoría de corrosividad de acuerdo con los resultados obtenidos en la velocidad de corrosión obtenida en el acero al carbono durante la exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá durante un año.

Sitio	V _{corr} (µm/a)	CA
Sitio 1	12,69	C2
Sitio 2	7,35	C2
Sitio 3	23,23	C2
Sitio 4	25,02	C3
Sitio 5	10,38	C2

La **Figura 25** muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión durante los dos años de exposición. Durante los primeros meses se observa que la velocidad de corrosión aumenta, y posteriormente va decreciendo paulatinamente en todos los sitios. En concordancia con la pérdida de masa, el sitio que mayor velocidad de corrosión presentó fue el sitio 4, seguido del sitio 3.

Se observa que para el sitio 4 en el mes 6 se presenta un aumento en la velocidad de corrosión, mientras que en los demás sitios a partir del mes 3 la velocidad de corrosión comienza a decrecer. Para este sitio particular, se observa para ese período de tiempo un aumento en el tiempo de humectación (**Figura 13**).

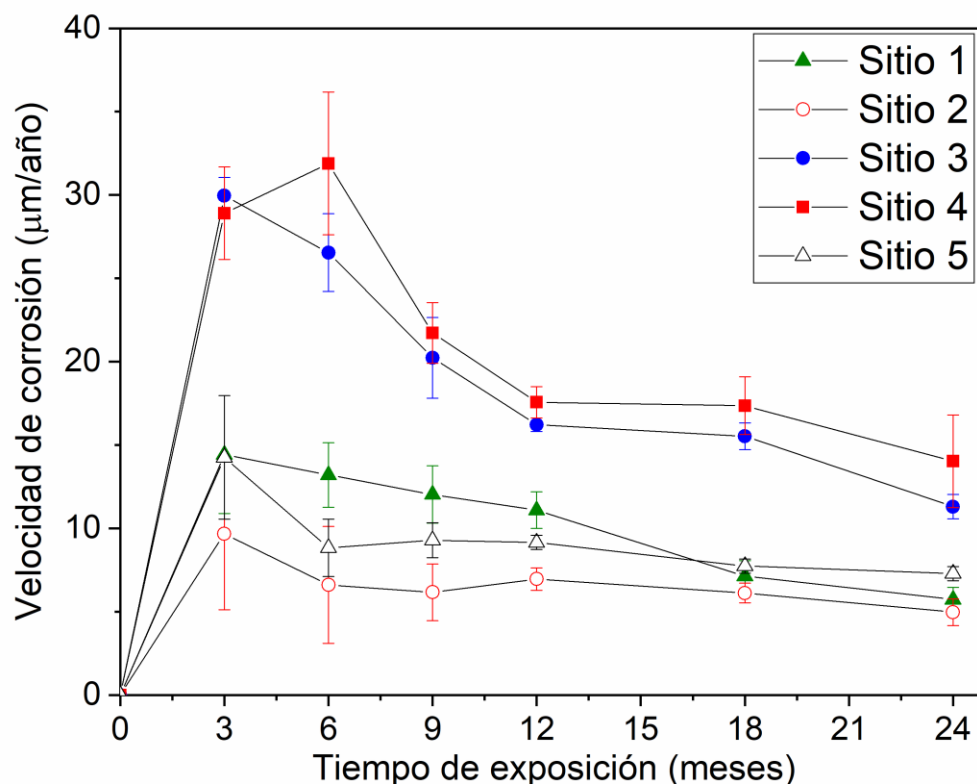


Figura 25. Velocidad de corrosión del acero al carbono en dos años de exposición.

Tras un año de estudio se observó una velocidad de corrosión de aproximadamente $17\mu\text{m/año}$ para los sitios 3 y 4, mientras que para los sitios 1, 2 y 5 parece haber una estabilización en la velocidad de corrosión en valores entre 11 y $7\mu\text{m/año}$. En un estudio realizado en el año 2010 de la corrosión atmosférica de acero al carbono en 6 sitios en Colombia [5], incluyendo a Medellín, se obtuvo una velocidad de corrosión de $25,93\mu\text{m/año}$, un valor mayor comparado con todos los sitios, mostrando así una disminución con respecto a los sitios de mayor agresividad del $32,2\%$.

Sin embargo, en ambos casos la categoría de agresividad del ambiente de Medellín para el acero al carbono sigue siendo C2 y C3 (moderada) de acuerdo con la clasificación de la norma ISO 9223. En la **Figura 25** se observa una caída pronunciada de la velocidad de corrosión, debido a que durante los primeros meses los constituyentes de los productos de corrosión van formando morfologías más compactas y protectoras que evitan que la capa se

desprenda fácilmente y propiciando a la vez que sea una barrera que retrasa la ocurrencia de las reacciones electroquímicas de corrosión y el ingreso de especies contaminantes.

Se han identificado hallazgos similares en estudios en sitios de exposición urbanos e industriales. Por ejemplo, Zafar et al [70], reportó que en lugares con categorías de corrosividad C3 correspondientes a zonas urbanas e industriales con contenidos de cloruros y sulfatos superiores a los encontrados en el presente estudio, el contenido de sulfato tenía valores mínimos de 88 mg/m².a, y valores máximos de 190 mg/m².a. Sin embargo, el tiempo de humectación promedio fue de 2000 h/año, lo cual es menor que el encontrado en esta investigación.

Se hicieron comparaciones entre las velocidades de corrosión obtenidas en este estudio y las reportadas por otros autores con resultados similares en sus categorías de corrosión (ver **Figura 26**). Es de destacar que todos estos sitios caen dentro de la clasificación de atmósferas urbanas o industriales-urbanas, [5], [71-77].

La **Figura 26** muestra que la tasa de corrosión del acero al carbono observada en este estudio se asemeja con los hallazgos de varios autores que documentan tasas de corrosión en otros sitios. Sin embargo, los niveles de deposición de sulfato encontrados en este estudio son notablemente más bajos en comparación con los reportados por diferentes autores para tasas de corrosión similares en sus respectivos sitios.

Según los datos de la **Figura 26**, el aumento del contenido de SO₂ tiene una influencia moderada en la velocidad de corrosión. Se ha reportado que esto puede deberse a la formación de una capa protectora de productos de corrosión [5]. Sin ignorar el efecto del SO₂, otros factores como TDH podrían tener un papel destacado en este tipo de atmósferas.

Al observar las condiciones atmosféricas categorizadas como industrial-urbanas y urbanas, se evidencia que los sitios 3 y 4 de este estudio exhiben tasas de corrosión similares a las de Zaragoza- España [73], Beijing -China [74], y Sendai- Japón [75]. Los sitios 2 y 5 exhiben tasas de corrosión en el extremo inferior del espectro informado para dichas atmósferas; sin embargo, vale la pena señalar que estos valores también han sido informados por otros autores [76-77].

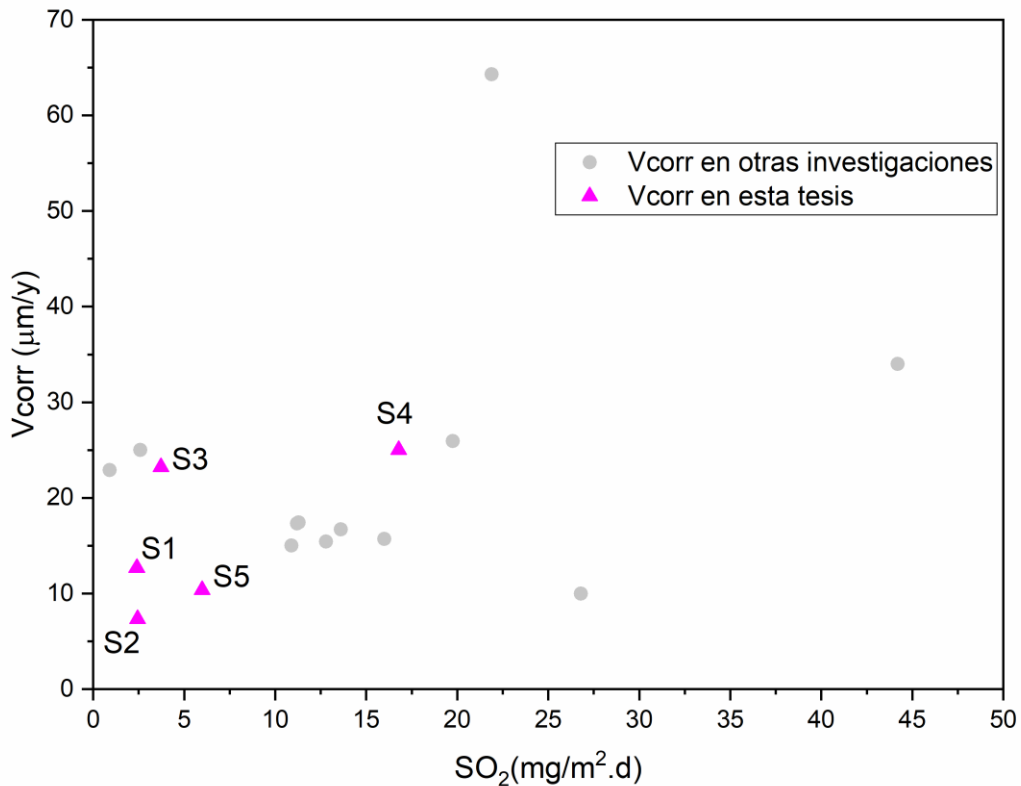


Figura 26. Tasas de corrosión vs deposición de sulfatos para las estaciones investigadas en esta tesis y las reportadas por otros autores en atmósferas urbanas e industriales-urbanas [5], [71-77].

Se puede apreciar una diferencia entre la categoría de corrosividad obtenida con los parámetros medioambientales y la obtenida con las velocidades de corrosión. Aunque no se observa una relación directa entre la deposición de cloruros, deposición de sulfatos, tiempo de humectación y la pérdida de masa.

Al parecer los porcentajes tan altos de humedad relativa tienen influencia en el proceso de corrosión, al mismo tiempo que la deposición de contaminantes es mayor en el sitio 4, donde se evidenció mayor pérdida de masa y congruentemente mayor velocidad de corrosión, lo que al parecer también influye en el proceso en la atmósfera del Valle de Aburrá. Las mayores pérdidas de masa en el sitio 4 y 3 se relacionan con la actividad industrial que hay en estos sitios.

6.3.2. Acero galvanizado

La *Figura 27* muestra la pérdida de masa de acero galvanizado después de 24 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá. En general hasta los 9 meses de exposición se ve una tendencia en el aumento de la pérdida de masa para todos los sitios de exposición donde el sitio 3 es el sitio con mayor pérdida de masa y el sitio 2 el de menor pérdida de masa. Luego, en los datos obtenidos a los 12 meses de exposición en algunos sitios se observa una estabilización de la pérdida de masa en algunos sitios como el sitio 3 y a la disminución en otros sitios como el sitio 5; sin embargo, esta tendencia no se repite con el tiempo ya que después de 18 meses de exposición la pérdida de masa aumenta en el sitio 3 y 5, y disminuye en los demás sitios; finalmente después 24 meses de exposición en todos los sitios aumenta la pérdida de masa, con una desviación alta sobre todo en los datos tomados en 18 y 24 meses. La desviación es alta entre las tres medidas tomadas, debido al comportamiento de la capa de zinc.

Las variaciones observadas en el comportamiento de pérdida de masa entre los cinco sitios resaltan la influencia de factores ambientales locales en la corrosión del acero galvanizado. Sitios con una disminución en la pérdida de masa (Sitio 1 y Sitio 4) podrían indicar un entorno más favorable para la protección del material contra la corrosión. Por otro lado, los sitios con un aumento en la pérdida de masa (Sitio 3) podrían sugerir condiciones más adversas o posibles factores que contribuyen a la aceleración de la corrosión. La estabilización de la pérdida de masa en el Sitio 2 indica que el material podría haber alcanzado un estado de equilibrio donde la tasa de corrosión se iguala con la tasa de procesos protectores.

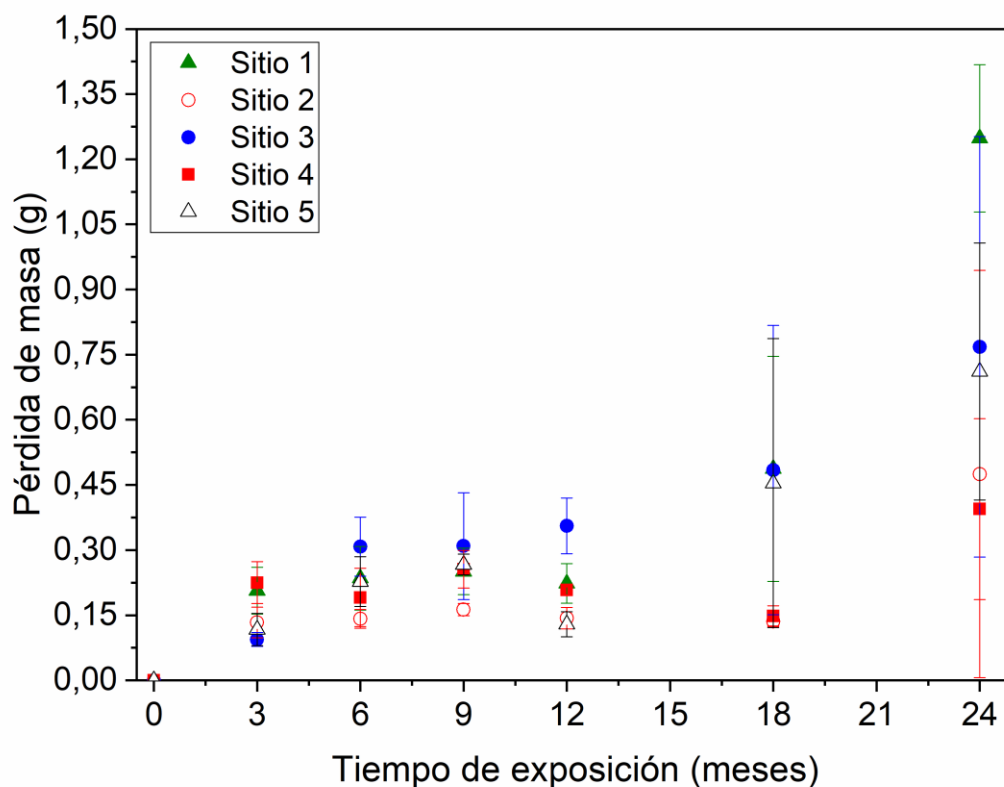


Figura 27. Pérdida de masa acero galvanizado después de dos años de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá.

Correa et al.[29] realizaron ensayos de corrosión atmosférica para este metal en el año 2007 donde incluían 3 estaciones ubicadas en Medellín encontrando que la pérdida de masa en estas tres estaciones se encontraba entre 0,09 y 0,18 μm . Comparando estos resultados los obtenidos en este estudio, puede verse que la corrosión atmosférica del acero galvanizado ha aumentado con el paso de los años, como consecuencia de los cambios en algunos factores que determinan la agresividad de la atmósfera hacia este material en el Valle de Aburrá

En la **Tabla 8** se muestra la velocidad de corrosión del acero galvanizado después de un año de exposición junto con sus respectivas categorías de corrosividad asignadas siguiendo las normas ISO 9323. Específicamente, los Sitios 1, 3 y 4 han sido categorizados como Alta C4 en términos de corrosividad, de acuerdo con la norma mencionada, mientras que los Sitios 2 y 5 entran en la categoría moderada C3.

En un estudio llevado a cabo en San José, Costa Rica, se observó una atmósfera tropical con deposición de sulfatos y tiempos de exposición similar y se informó que caía dentro de la categoría de corrosividad C2, con una tasa de corrosión de aproximadamente 0,4 μm por año [78]. Otra investigación se centró en tres estaciones en México con un clima tropical y húmedo similar, donde se asignó una categoría de corrosividad C3. Los autores atribuyeron esta categorización a la influencia sustancial del SO_2 en la atmósfera y consideraron la relativamente baja presencia de cloruros en la región [17].

Tabla 8. Categoría de corrosividad de acuerdo con la velocidad de corrosión calculada para el acero galvanizado durante un año en cada estación de corrosión atmosférica en el Valle de Aburrá.

Sitio	Vcorr ($\mu\text{m}/\text{y}$)	CA	Ambiente
Sitio 1	2,62	C4	Industrial
Sitio 2	1,66	C3	Urbano
Sitio 3	2,49	C4	Industrial
Sitio 4	2,59	C4	Industrial
Sitio 5	1,99	C3	Urbano

La **Figura 28** muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión del acero galvanizado en un tiempo de dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá. Se puede observar que hasta 12 meses de exposición hay una tendencia de disminución de la velocidad de corrosión, exceptuando el sitio tres, que muestra un incremento con el tiempo. Sin embargo, después de los 18 meses se observa que en todos de los sitios de exposición la velocidad de corrosión empieza de nuevo a incrementarse.

Después de dos años de exposición, los sitios con mayor velocidad de corrosión fueron 1, 3 y 5. La desviación en este caso es una desviación alta. Al igual que para el acero al carbono, la velocidad de corrosión no se pudo determinar con exactitud en el sitio 4 debido a alteraciones ocurridas en el lugar de exposición.

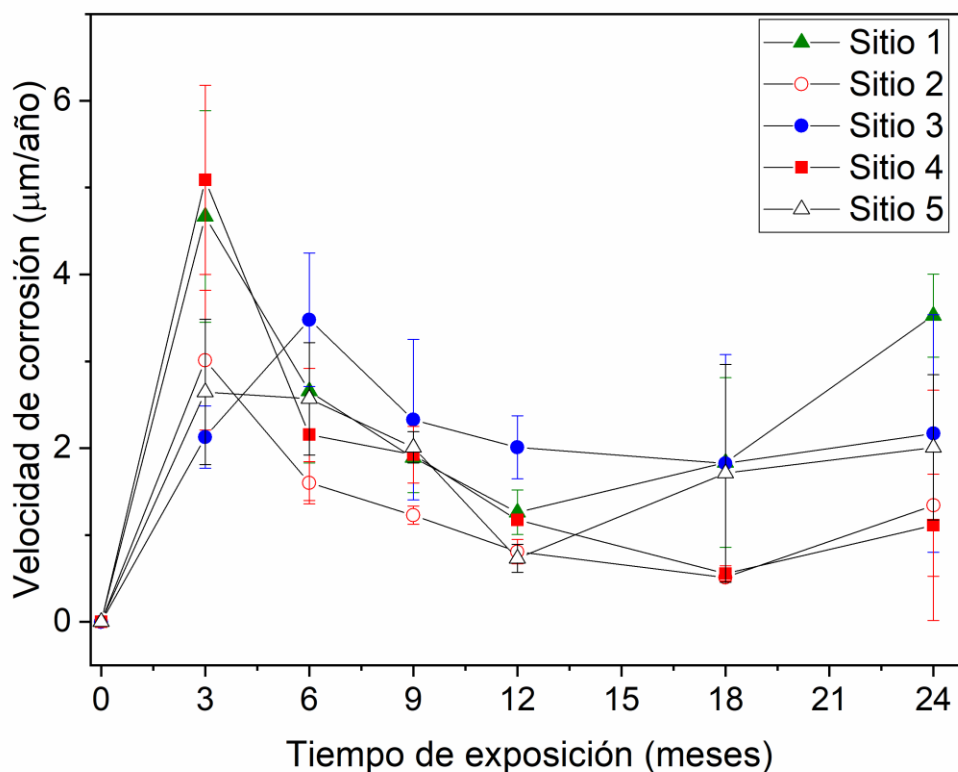


Figura 28. Comportamiento de la velocidad de corrosión del acero galvanizado después de dos años de exposición.

Al comparar las velocidades de corrosión del acero galvanizado en los 5 sitios de exposición de esta tesis con sitios estudiados en otras investigaciones en atmósferas tropicales se ha evidenciado velocidades de corrosión similares y mayores con respecto a las otras investigaciones; por ejemplo, Yañez et al. [78] obtuvieron, luego de dos años de exposición, una velocidad de corrosión de $0,4 \mu\text{m/año}$, con una categoría de corrosividad C2 para este lugar. En otras atmósferas con categoría P0 y S0 en India, equivalentes en categoría de agresividad a algunos sitios en esta tesis, se han encontrado velocidades de corrosión después de dos años de exposición de $1,15$ y $3,52 \mu\text{m/año}$ [80]. Es posible que las tasas de corrosión más altas halladas en este estudio se deban principalmente a tiempos de humectación mayores.

6.3.3. Aluminio

En atmósferas con bajos contenidos de contaminantes, el aluminio no presenta un ataque significativo por corrosión atmosférica, únicamente algunas zonas puntuales con ensuciamiento por partículas de polvo y algunas picaduras aisladas. En este estudio no se observó una corrosión significativa sobre el metal, por lo cual no se hizo ningún tipo de decapado, pues no se iban a obtener datos significativos. Se determinó la densidad de picadura a través de imágenes tomadas por microscopía óptica, donde se tomó un área determinada (ver **Figura 29**) y se hizo el conteo de las picaduras encontradas para esta área. Además, las placas fueron limpiadas con un paño humedecido y se volvieron a observar para evitar la confusión entre picadura y partículas de polvo o microorganismos.

Cabe la pena aclarar que este método utilizado presenta mucha desviación y no permite hacer conclusiones claras de la cinética de corrosión de este material. Sin embargo, es claro que, tras dos años de exposición, en ninguna de las estaciones se presenta una corrosión significativa para el aluminio.

La **Figura 29** muestra un ejemplo de las micrografías que se tomaron para medir la densidad de picadura de las diferentes placas extraídas de los diferentes sitios de exposición en los diferentes tiempos de estudio. Se toma un área definida por el círculo rojo, se hace esto en tres partes diferentes de la placa y se cuentan las picaduras. Luego se calcula un promedio y la desviación, teniendo en cuenta que de cada sitio y en cada tiempo se sacaron 3 placas de este metal. Para cada sitio, entonces, se tenían 9 medidas en total.

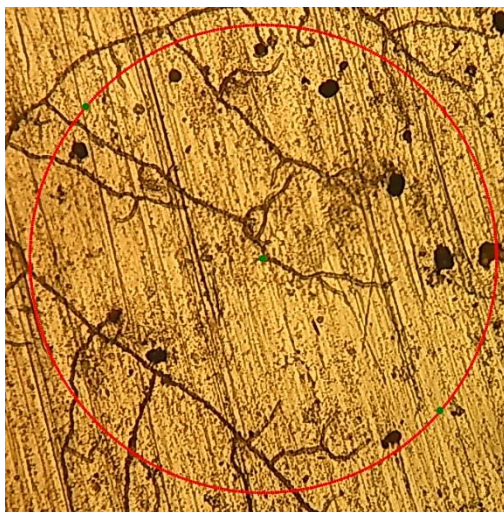


Figura 29. Micrografía óptica obtenida para la medición de densidad de picadura en el aluminio.

La **Figura 30** muestra el comportamiento de la densidad de picadura con el tiempo. Se puede observar que, para todos los sitios, en el mes 6 de exposición se tuvo una disminución en esta densidad, y a partir de este mes se aumenta la densidad de picadura hasta el mes 18 de exposición.

En el sitio 1 se evidenció una estabilización de la cantidad de picaduras, mientras que en los demás sitios se evidencia una disminución en la densidad de picaduras con el tiempo, lo cual no es posible en la práctica, pero que se explica porque en cada análisis se toma un área diferente. En los 18 meses de exposición únicamente se tomaron medidas a los sitios 3 y 4, que presentan la mayor agresividad atmosférica, observándose que para ambos sitios hubo un aumento en la densidad de picaduras.

Finalmente, después de los 2 años de exposición se puede observar que para los sitios 1 y 2 la densidad de picaduras es superior que para los demás sitios.

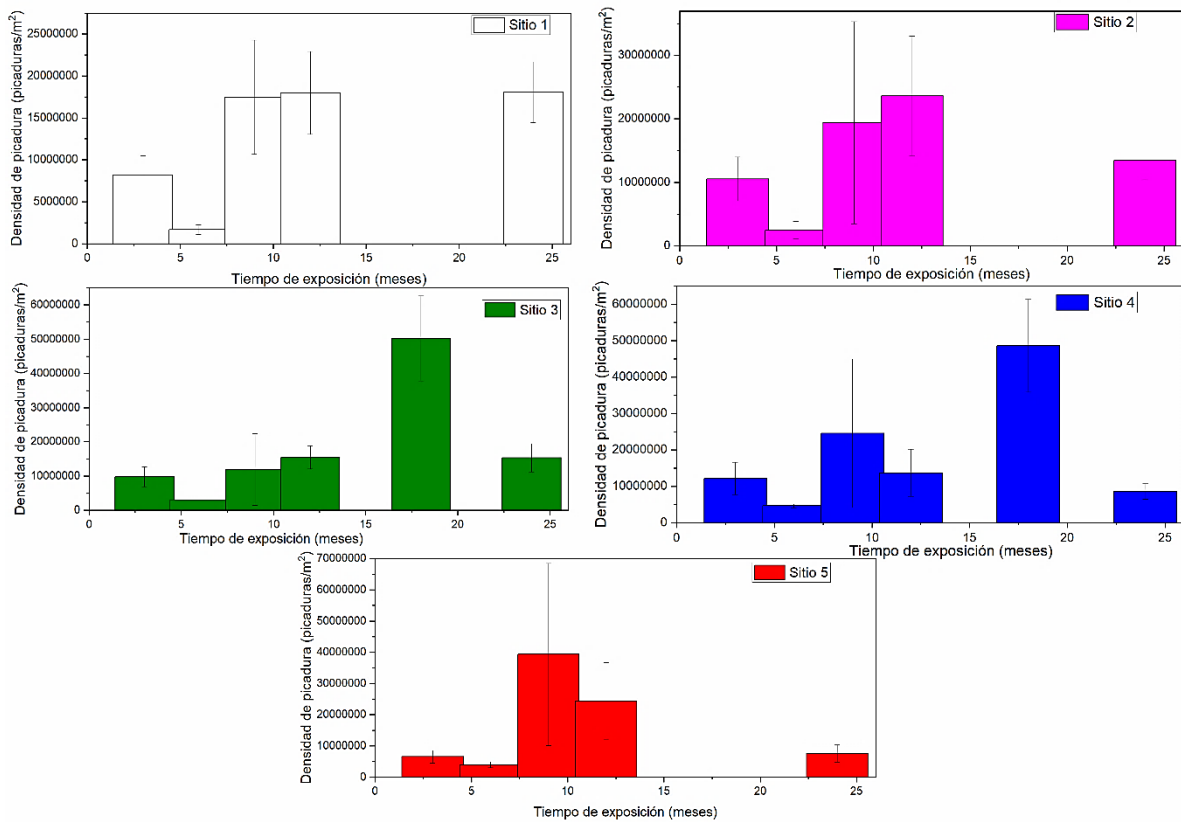


Figura 30. Densidad de picadura del aluminio en 24 meses de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede decir que la categoría de corrosividad de este metal en el Valle de Aburrá es C1, debido a que no se observa corrosión significativa sobre el metal en ninguno de los sitios de exposición.

7. CAPÍTULO IV: MECANISMOS DE CORROSIÓN DE LOS METALES DE ESTUDIO

7.1. Introducción

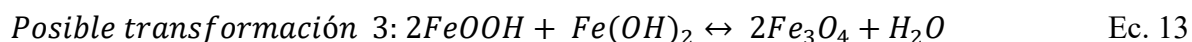
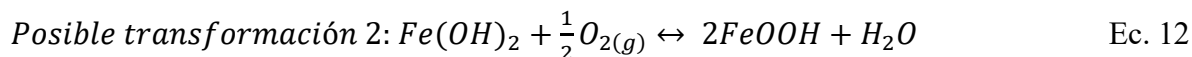
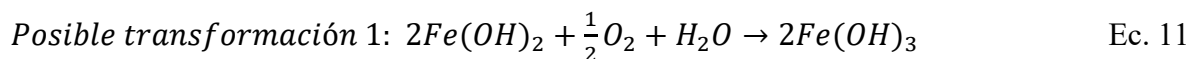
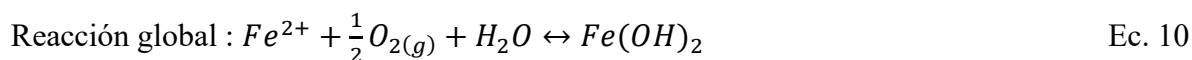
7.1.1. Mecanismo de corrosión atmosférica del Acero al carbono

La capa de óxido formada en aceros al carbono tiene una morfología compleja. Generalmente esta capa es porosa, de escasa adherencia y con fisuras en su parte exterior. Esta estructura da una pobre protección al acero contra la corrosión atmosférica, ya que no es una barrera para el paso de electrolitos y especies corrosivas hacia el sustrato metálico [81]. Los óxidos formados en el acero se conocen como pátina o herrumbre; la herrumbre está compuesta principalmente por lepidocrocita (γ -FeOOH), que suele ser el primer oxihidróxido que se forma, y goetita (α -FeOOH). Es común también encontrar maghemita (γ -Fe₂O₃). Por otra parte, en atmósferas marinas es común encontrar magnetita (Fe₃O₄) y akaganeita (β -FeOOH) [82]. Los productos de corrosión más comunes se presentan en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Nombre y composición de los productos de corrosión más comunes del acero al carbono.

Composición	Nombre
Fe ₃ O ₄	Magnetita
γ -Fe ₂ O ₃	Maghemita
α -Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ HO ₈ .4H ₂ O	Ferrihidrita
α -FeOOH	Goetita
γ -FeOOH	Lepidocrocita
β -FeOOH	Akaganeita
δ -FeOOH	Ferroxihita
γ -Fe.OH.OH	Lepidocrocita reducida
Fe (OH) ₂	Hidróxido ferroso
Fe (OH) ₃	Hidróxido férrico

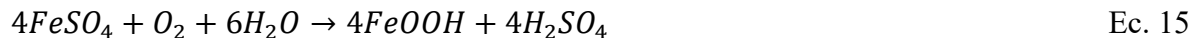
De acuerdo con el proceso de formación de herrumbre se conoce que la corrosión del acero en la atmósfera es un proceso electroquímico, por interacción con el agua que contiene oxígeno disuelto, dando lugar a las siguientes reacciones anódica Ec. 8 y Ec. 9 catódica, teniendo como ecuación global la Ec. 10 y ecuaciones de transformación: Ec. 11 – Ec. 13 [83-84].



El óxido se forma a continuación por la oxidación adicional de Fe (OH)₂ con agua. Algunos investigadores han concluido sobre los mecanismos de las composiciones de óxido. Por ejemplo, algunos trabajos indican que γ -FeOOH se forma primero y luego se transforma en α -FeOOH y Fe₃O₄. El óxido se vuelve rico en Fe₃O₄ pero bajo en γ -FeOOH en las regiones costeras, mientras que el óxido que se forma en las zonas urbanas o industriales es rico en α -FeOOH [85]. La formación del tipo de óxido depende directamente de las condiciones climáticas y de los contaminantes predominantes en la zona.

Algunos productos de corrosión contienen azufre y pueden desempeñar un papel importante en la corrosión en atmósferas urbanas e industriales. Dichos compuestos incluyen sulfuro de hierro (II) heptahidratado (melanterita), tetrahidratado (rozenita) o monohidratado; y sulfato de hierro (III) o sulfato ferroso Fe(SO₄) hidratado en un grado variable [42]. El sulfato ferroso es fácil de hidrolizar y libera iones sulfato, lo que promoverá la corrosión. La reacción de

corrosión del SO₂ tiene un efecto auto catalítico, [43], en el que una sola molécula de SO₂ puede reaccionar con muchos átomos de hierro del material. Se ilustran algunas de las reacciones de formación en ambientes con contenido de compuestos de azufre: Ec. 14 – Ec. 16.



7.1.2. Mecanismo de corrosión atmosférica del Acero galvanizado

Los productos de corrosión que se encuentran en el zinc presentan una equivalencia significativamente alta con los productos de corrosión del acero galvanizado. Se componen principalmente de sales básicas de zinc que incluyen aniones como carbonato, cloruro y sulfato, además de óxidos de zinc e hidróxidos de zinc [86]. La protección galvánica del acero es más efectiva en atmósferas industriales y marinas que en atmósferas rurales, sugiriendo que los contaminantes son beneficiosos para la protección galvánica del acero, aunque son muy dañinos para la corrosión normal del acero [87-88].

En el proceso de protección galvánica los iones de zinc se liberan del ánodo de zinc y son atraídos por el cátodo de hierro y se crean pozos por donde los contaminantes pueden penetrar, dañando la capa de galvanizado, y eventualmente llegan hasta el sustrato de acero. Así, el recubrimiento puede afectarse por los defectos de integridad que pueda presentar y poros a través de los cuales penetra la humedad en el sustrato (**Figura 31**). Por lo tanto, el efecto de la protección catódica es importante incluso sin interrupciones visibles del recubrimiento [89].

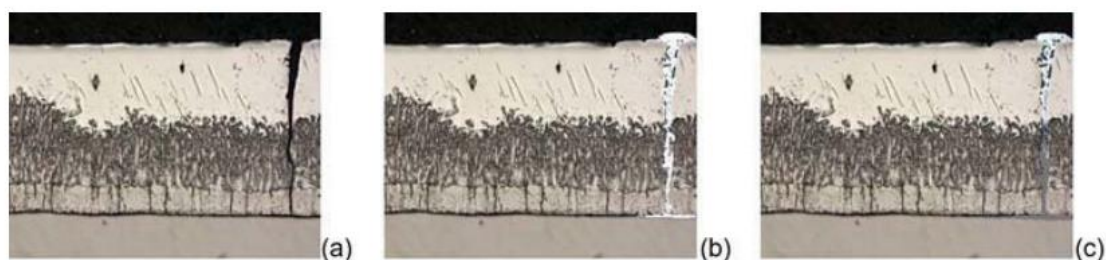


Figura 31. Recubrimiento afectado por defectos de integridad: a) poro, b) elevación capilar de agua en un poro de recubrimiento, c) poros cerrados por productos de corrosión del zinc [89].

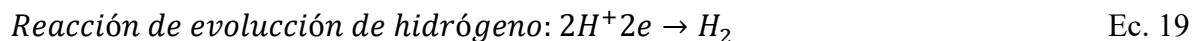
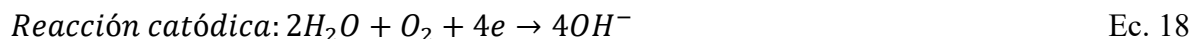
Los productos de corrosión que se encuentran en el zinc están compuestos en gran parte por sales básicas. En ambientes con contenidos importantes de CO_2 se ha encontrado que el $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, de carácter protector, es un constituyente habitual. Entre las sustancias amorfas que se forman se encuentran fases como ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [90]. El $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ se ha caracterizado como un producto de corrosión común en el entorno industrial después de años de exposición. Los productos de corrosión más comunes en acero galvanizado se presentan en la **Tabla 10** [19], [86].

Tabla 10. Nombre y composición de los productos de corrosión más comunes del acero galvanizado o zinc.

Composición	Nombre
ZnO	Zincita
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	Hidrocincita
$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	Hidroxi sulfato de zinc
ZnCO_3	Smithsonita
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Simonkoleita
$\text{NaZn}_4(\text{SO})_4(\text{OH})_6\text{Cl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$	Gordaita

El proceso de corrosión atmosférica del acero galvanizado se puede interpretar como un proceso de corrosión electroquímica del recubrimiento de zinc bajo humectación y secado

cíclico de una película delgada de electrolito. Las principales reacciones de los electrodos se pueden describir de acuerdo con las Ec. 17 – Ec. 19[90].



Bajo el efecto de un electrolito ácido débil, el ion Zn^{2+} puede reaccionar química o electroquímicamente con el ion OH^- para formar las fases iniciales de $Zn(OH)_2$ o ZnO como productos de corrosión. Con la presencia en el electrolito de CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y Cl^- más el proceso cíclico húmedo/seco, se pueden formar otros productos de corrosión como los mostrados en la Tabla 2: $ZnSO_4$, $Zn_4(OH)_6SO_4$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ y $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, teniendo en cuenta que la formación predominante de uno u otro compuesta es dependiente del contaminante que predomina en la atmósfera [90].

7.1.3. Mecanismos de Corrosión atmosférica del Aluminio

Cuando la superficie de aluminio entra en contacto con el aire, la oxidación directa forma espontáneamente una delgada película de óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), compacta, amorfa, tenaz e inerte (pasiva) que suministra gran protección al aluminio base. Según las condiciones de formación, el espesor de la película de alúmina varía entre 40 y 100 Å.

Esta película se compone a su vez de dos capas: una capa más compacta (capa barrera), próxima al aluminio base, de 20 - 25 Å de espesor, y otra capa más externa y porosa de bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) o bayerita (Al(OH)_3) cuyo espesor crece lentamente con la humedad de la atmósfera. Aniones tales como SO_4^{2-} , o Cl^- , depositados sobre la superficie del óxido natural, reaccionan con él dando lugar a sales solubles como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , entre otros, o

bien se incorporan a la red del óxido formando una variedad de complejos y sales básicas [91].

La corrosión atmosférica del aluminio se manifiesta a través de dos morfologías principales: empañamiento (deslustrado, moteado, pérdida de brillo) y formación de picaduras. La primera no es un ataque propiamente dicho y precede a la formación de picaduras. La formación de picaduras tiene lugar en zonas defectuosas de la película de óxido natural, tales como: adelgazamiento, rotura, presencia de vacantes, zonas de emergencia de dislocaciones, impurezas, elementos de aleación. Por tanto, se establecen pilas locales en la superficie del aluminio causadas por áreas microscópicas anódicas muy activas en las que el metal contiguo actúa de cátodo. La reacción global anódica se da como se muestra en la Ec. 20 [91]:



Sin ninguna especie inhibidora, las moléculas de agua favorecen la formación de una capa de óxido, responsable de la pasivación de un pozo activo Ec. 21.



Debido al ambiente ácido dentro de un pozo, la disolución de las películas de óxido se debe principalmente a los iones de hidrógeno, Ec. 22[92].



Los mecanismos de corrosión del aluminio en zonas industriales se han estudiado en menor medida, puesto que la tasa de corrosión del aluminio en estos ambientes es muy baja, debido principalmente a la protección de la capa pasiva. El daño principal del aluminio es producido por iones cloruro (Cl⁻), los cuales son absorbidos en los defectos de la capa pasiva y conducen a la formación de complejos que producen corrosión por picaduras, y estos se encuentran en mayor cantidad en atmósferas marinas [93]. La mayoría de los estudios presentan

mecanismos de corrosión para el aluminio y sus aleaciones en atmósferas marinas [91], [94-95].

En un trabajo reciente realizado en Irán [96] se estudiaron diferentes sitios de corrosión. En 12 sitios de los 15 estudiados la corrosión atmosférica del aluminio fue aproximadamente nula. En dos sitios hubo una pequeña cantidad de corrosión después de 1 año de exposición, lo que permitió clasificarlos como categoría C2. El comportamiento resistente a la corrosión del Aluminio en los otros sitios de prueba estuvo naturalmente relacionado con la existencia de alúmina como capa protectora en las superficies metálicas que actuó como barrera contra la corrosión. Incluso en circunstancias extremas solo se halló una capa delgada de película de óxido en la superficie después de 12 meses de exposición.

7.1.4. Caracterización de los productos de corrosión

La caracterización química de la capa de óxido formada en la superficie y la comprensión de sus mecanismos de formación son factores importantes para el desarrollo y mejora de la resistencia a la corrosión de los metales [97]. Los productos de corrosión que evolucionan gradualmente con la exposición del material en un ambiente atmosférico contienen una gran cantidad de compuestos que determinan el comportamiento general ante la corrosión y la apariencia del metal expuesto [47].

Los productos de corrosión generalmente se extraen del sustrato utilizando una cuchilla de afeitar o una espátula y posteriormente se caracterizan por medio de difracción de rayos X (DRX), Raman, FTIR, SEM (microscopía electrónica de barrido), EDS (espectroscopía de dispersión de energía) y TEM (microscopía electrónica de transmisión) [22]. DRX se utiliza para la identificación de fases cristalinas, SEM / EDS se usa para medir la morfología de la corrosión y para estudios de la composición química elementales en la superficie y en cortes transversales de la película del producto de corrosión [19]. Por otro lado, la espectroscopia

de impedancia electroquímica (EIS) y las técnicas de exploración de la sonda Kelvin (SKP), también permiten examinar el mecanismo de corrosión de los metales [98].

En la **Figura 32** se muestran imágenes SEM [99] de productos de corrosión formados para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición. Las imágenes proporcionan información útil sobre la morfología y la estructura de la capa de productos de corrosión. En este caso, no eran compactos y algunas veces contenían grietas. Se observaron compuestos de Zn como simonkolleita ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), hidrocincita ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) y zincita (ZnO). La simonkolleita se puede observar cómo capas de cristales hexagonales, mientras que la hidrocincita se observa como una superficie plana homogénea.

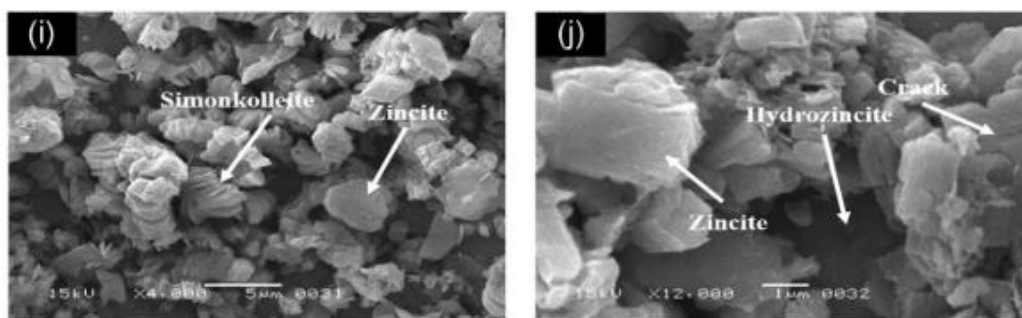


Figura 32. Productos de corrosión del acero galvanizado en Karachi, Pakistán [99].

En la **Figura 33** se muestra la morfología de los productos de corrosión sobre acero al carbono [100]. Los resultados del SEM mostraron que la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y la magnetita (Fe_3O_4) estaban presentes en los productos de corrosión de casi todos los sitios de exposición. La lepidocrocita tiene una morfología porosa que permite la penetración de electrolitos y especies corrosivas, particularmente SO_2 y NO_2 . La formación de magnetita tiene lugar cerca de la superficie de un metal cuando la lepidocrocita reacciona con los iones Fe^{+2} que se producen por la oxidación del hierro. La lepidocrocita es laminar con morfología tipo barra, la goetita es globular y magnetita se observa como una superficie plana y oscura.

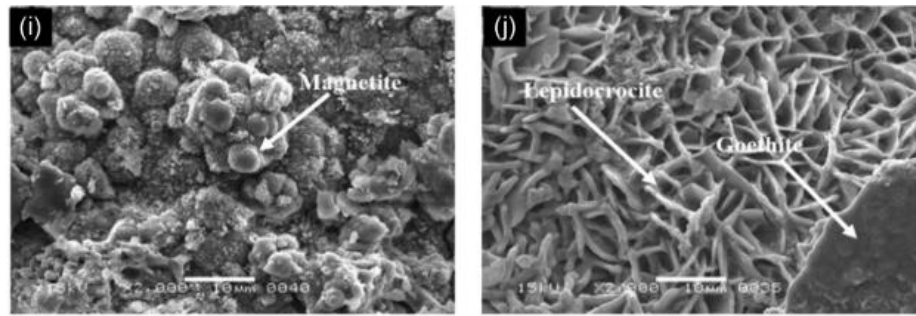


Figura 33. Productos de corrosión del acero al carbono en Karachi, Pakistán [100].

La capa de productos de corrosión se vuelve más densa con la exposición continua, proporcionando así una mayor protección [19], [91], siendo este un factor determinante en el tiempo de exposición y por el cual se encuentran estudios de largos periodos de tiempo de evaluación. Sin embargo, no se conoce una norma que exija la duración exacta de las evaluaciones en campo. No existe una duración de exposición ideal, ya que el deterioro los materiales dependen de varios factores que en muchos casos están interrelacionados entre sí.

7.2. Procedimiento experimental

Para determinar los mecanismos de corrosión se realizó la caracterización de los productos de corrosión para identificar los compuestos constituyentes, su morfología, cristalinidad, espesor de las capas, capacidad protectora y fenomenología del proceso. Esta caracterización se hizo a los 6, 12 y 24 meses, donde se retiró una placa adicional para esta caracterización.

Por medio de microscopía óptica se realizaron observaciones en microscopio óptico hasta 20 aumentos para comparar cambios de la muestra con el tiempo, igual que en cada retiro se tomaron registros fotográficos, ya que el color y algunas evidencias de corrosión eran notorias en el material. Se utilizó un Microscopio óptico marca Nikon Eclipse E200.

Se utilizó la técnica SEM y SEM / EDS para estudiar la morfología superficial, así como la distribución espacial de los ataques de corrosión, la porosidad y compacidad de la capa de

óxidos (por medio del estudio de la sección transversal de las muestras). Mediante SEM / EDS se estudiaron también la composición elemental de los productos de corrosión. Para realizar las pruebas de caracterización por SEM se cortaron pequeños trozos de 1x1 cm de las placas de prueba expuestas, teniendo cuidado de no afectar los productos de corrosión. Luego se recubrieron con oro y se llevaron al SEM. Para el estudio en sección transversal se realizó un corte, se montó en resina, se pulió y se pasó por paño para la observación en el microscopio.

Las microscopias presentadas superficialmente en los meses 6 y 12 se analizaron con un Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 7100F. La caracterización de las secciones transversales después de 12 meses de exposición se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido con campo pistola de emisiones (FEG-SEM), Hitachi S 4800 (Hitachi Ltd., Tokio, Japón), también equipado con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) (NanoAnalysis de Oxford Instruments, High Wycombe, REINO UNIDO) y las muestras evaluadas después de 24 meses de exposición se analizaron con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Dual Beam (FIB – FESEM), marca Thermo Fisher Scientific modelo Scios 2 LoVac con sistema de microanálisis EDS (UltraDry 129 eV 30 mm² modelo No: SDBX-30PM-B) y EBSD.

Para determinar y hacer un análisis semicuantitativo de las fases cristalinas de los óxidos formados se utilizó la técnica DRX. Para ello se utilizaron los productos de corrosión en polvo del acero al carbono y se cortaron placas de 2 x 2 cm de acero galvanizado y aluminio después de cada exposición. Las mediciones de las muestras de 6 y 12 meses de exposición por DRX se llevaron a cabo con un difractómetro Brukers AXS D8 equipado con un tubo de rayos X de cobalto y un monocromador de haz difractado. Los ajustes del generador fueron 40 kV y 30 mA. Los datos DRX se recopilaron en un rango de 2 θ de 10 a 80° con un ancho de paso de 0,03° y un tiempo de conteo de 3s/paso. En este estudio se empleó el programa MATCH para la identificación de fases en la oxidación, realizando un análisis semicuantitativo utilizando el método de refinamiento Rietveld. Las mediciones de las muestras de 24 meses de exposición fueron evaluadas con un Difractómetro de Rayos X

(DRX) Malvern-PANalytical Modelo Empyrean 2012, con detector Pixel 3D y fuente de Cu ($\lambda=1.541$) a 45kV y 40mA; Goniómetro: Omega/2 theta y configuración de la plataforma: Reflexión Transmisión Spinner. El paso fue de $0,05^\circ$ y un tiempo por paso de 50 s. En este caso se analizaron con el programa High Score Plus.

Para las mediciones por espectroscopia Raman se utilizó un espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución laser de 633nm y un filtro D 0,6. Se hicieron barridos para la identificación y localización de las fases consideradas activas en los procesos de corrosión del acero al carbono.

También se utilizó espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, enfocada en las muestras del sitio 4 de 6 y 12 meses. Los espectros de fotoelectrones se registraron utilizando un espectroscopio Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones hemisférico (CLAM2) y una fuente de rayos X no monocromática de Mg $K\alpha$ operada a 300 W. Las muestras se fijaron en pequeños discos planos sostenidos sobre un manipulador XYZ colocado en el cámara de análisis. La presión residual en esta cámara de análisis con bomba de iones se mantuvo por debajo de 10^{-9} torr durante la adquisición de datos. Los espectros se recogieron a una energía de paso de 20 eV, que es típica de condiciones de alta resolución. Los espectros se analizaron utilizando el software XPSPEAK41.

Adicionalmente, se llevó a cabo una caracterización superficial utilizando la técnica espectroscopia de sonda kelvin (SPK) para estudiar la distribución del potencial de corrosión superficial de los metales corroídos. Se utilizó un instrumento SPK de altura controlada de Wicinski & Wicinski GbR. El electrodo de referencia era una aguja de aleación de Ni-Cr con un diámetro de punta de 150 μm y la distancia a la superficie del electrodo de trabajo era cercana a 5 μm . Antes de las mediciones, el potencial de la sonda se calibró en relación con el electrodo de Cu/CuSO₄ (sulfato de cobre saturado, solubilidad en agua 1,26 M a 20 °C). Todos los potenciales se dieron frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE). Simultáneamente con el mapeo potencial se realizó un contorno de la superficie (perfil topográfico). En este trabajo, las mediciones de SPK se realizaron para superficies de acero

al carbono, acero galvanizado y aluminio después de la exposición de 6 y 12 meses, las medidas se realizaron a 90% RH y a 22 °C.

Aprovechando la cantidad de productos de corrosión del acero al carbono fue posible realizar Raman y FT-IR en los retiros de 3, 6, 9 y 18 meses, para tener un mejor entendimiento de la transformación de los productos de corrosión. Para la espectroscopia infrarroja se utilizaron muestras de productos de corrosión del acero al carbono el polvo las cuales fueron analizadas en mezclas con KBr mediante un IR Spectrum Two Perkin Elmer.

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Acero al carbono

a) Análisis óptico de la apariencia de las placas

Los óxidos y oxihidróxidos derivados del hierro exhiben una propiedad distintiva que facilita su caracterización preliminar: el color manifestado durante la exposición. La *Figura 34* presenta la caracterización preliminar de la superficie del acero al carbono mediante microscopía óptica. En este contexto, se observan claramente los granos constituyentes del acero, sin evidencia alguna de productos de corrosión. La representación inicial permite apreciar la estructura superficial del material, proporcionando una base esencial para entender el comportamiento inicial del acero al carbono y para interpretar los cambios tras la exposición.

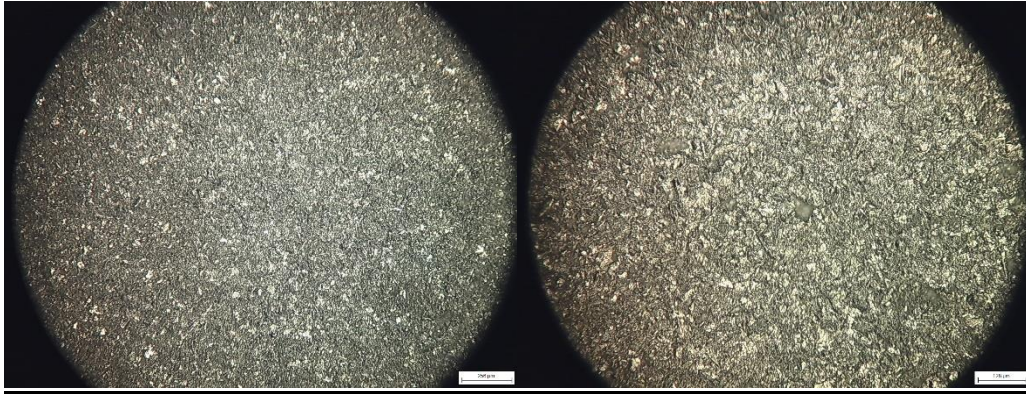


Figura 34. Evaluación superficial de las placas de acero al carbono antes de su exposición en campo (256 μm).

La **Figura 35** muestra la microscopía óptica del acero al carbono tras un período de tres meses de exposición, se pudo observar la presencia de una tonalidad anaranjada en los productos de corrosión que se depositaron sobre las placas, fenómeno característico de la lepidocrocita. No obstante, al analizar la imagen perteneciente al sitio 5, Se identificaron áreas con tonalidades amarillentas, atribuibles a la presencia de goetita y una corrosión que hasta este punto todavía no era uniforme en toda la placa, contrario a lo ocurrido en los demás sitios.

En sitio 2, se observa una corrosión que manifiesta un matiz verdoso, complementado con zonas de tonalidad anaranjada. Este fenómeno sugiere la coexistencia de diferentes compuestos de óxidos y oxihidróxidos de hierro en dicha localización, lo cual añade complejidad a la naturaleza de los productos de corrosión presentes.

Este hallazgo no solo resalta la diversidad de compuestos formados durante el proceso de corrosión, sino que también indica la posible variabilidad en las condiciones ambientales locales que influyen en la evolución de dichos productos.

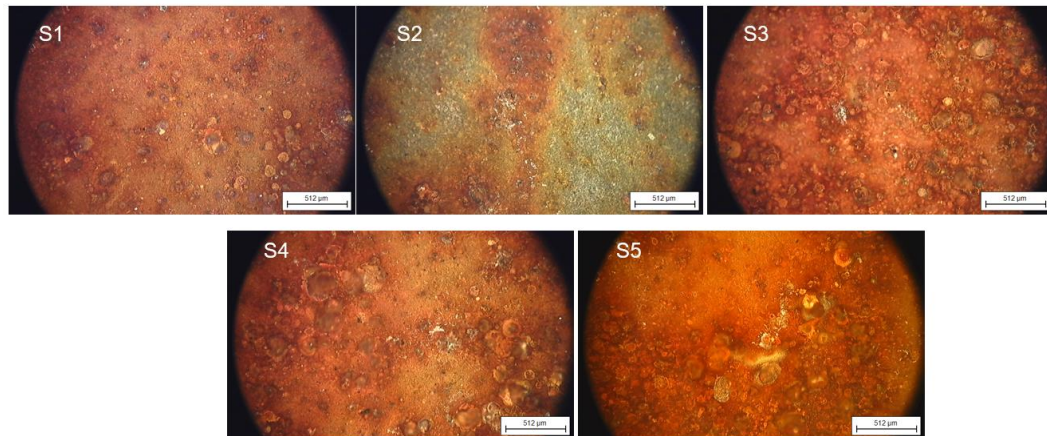


Figura 35. Microscopía óptica superficial del acero al carbono después de 3 meses de exposición en los diferentes sitios.

La **Figura 36** presenta micrografías superficiales obtenidas mediante microscopía óptica de los productos de corrosión del acero al carbono después de seis meses de exposición. En la observación de estas imágenes, se aprecia un discernible cambio en el color de los productos de corrosión del acero al carbono, pasados seis meses de exposición. Mientras que a los tres meses se manifestaba un tono anaranjado, con la prolongación del periodo de exposición a seis meses, se observa una transición hacia colores más tenues y oscuros, alcanzando una gama de tonalidades cafés.

Estos cambios cromáticos son consistentes con los resultados documentados por Schuwertmann et al. [101], quienes asociaron este matiz característico a la presencia de lepidocrocita y hematita en los productos de corrosión. La variación en la tonalidad puede ser indicativa de la evolución de los óxidos y oxihidróxidos de hierro a lo largo del tiempo de exposición, proporcionando una valiosa información sobre la progresión y la composición de la corrosión atmosférica de este metal en la atmósfera del Valle de Aburrá. Se puede apreciar una distinción en los colores de los productos de corrosión entre los sitios 1, 2 y 3, que muestran una tonalidad anaranjada, mientras que en los sitios 3 y 4 se observan tonos más oscuros, cercanos al café. En todos los sitios la capa de productos de corrosión parece superficialmente homogénea y uniforme, excepto en el sitio 2, donde se evidencia una capa heterogénea y fisurada.

Al comparar el cambio entre tres meses y seis meses de exposición, se percibe que la capa de corrosión adquiere un tono más oscuro en general. Específicamente en el sitio 2, ya no se observan los colores amarillos o verdosos que estaban presentes previamente. Este cambio en la tonalidad y la desaparición de ciertos colores pueden indicar una evolución en la composición química de la capa de corrosión y posiblemente una transformación en las especies minerales presentes en ella, que se presentara a continuación mediante el análisis por técnicas espectroscópicas, difracción de rayos X e imágenes SEM.

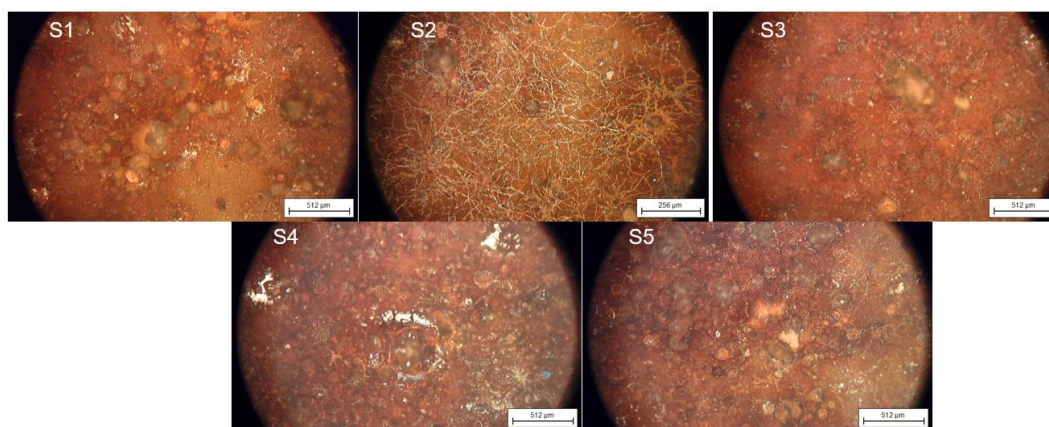


Figura 36. Microscopia óptica superficial del acero al carbono después de 6 meses en los diferentes sitios de exposición.

La **Figura 37** presenta las micrografías ópticas del acero al carbono después de 9 meses de exposición. En los sitios 1, 3 y 5, se aprecian óxidos anaranjados y café, se observa la diferencia con respecto a los 6 meses de exposición, donde se apreciaban de forma similar pero el color era mucho más anaranjado. En el sitio 2, la distribución de los productos de corrosión sigue mostrándose de una forma heterogénea, inclusive se ven partes más cafés, otras partes anaranjadas y otras partes verdosas. Por último, en el sitio 4 se observa una diferencia significativa con respecto al resto de los sitios y a las imágenes obtenidas después de 6 meses de exposición (ver **Figura 36**). Esto es congruente con lo obtenido cinéticamente en este sitio después de nueve meses de exposición fue el sitio con mayor pérdida de masa y

a los 9 meses se presentó un pico en la deposición de sulfatos. Después de 9 meses, se puede apreciar un óxido de color marrón oscuro, característico de la maghemita.

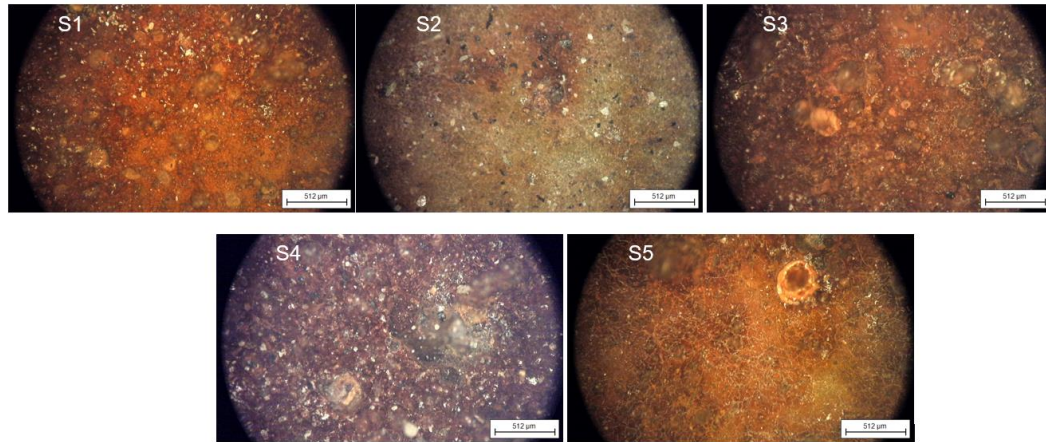


Figura 37. Microscopía óptica superficial del acero al carbono después de 9 meses de exposición.

La **Figura 38** presenta micrografías ópticas que ilustran la apariencia de los productos de corrosión en cada uno de los sitios de estudio después de un año de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá. Se observa que, para los sitios 1, 2 y 5, la apariencia es muy similar, exhibiendo tonos cafés y naranjas. Por otro lado, los sitios 3 y 4 muestran similitudes entre sí, pero a diferencia de los anteriores, presentan colores más oscuros y capas más homogéneas. En el sitio 5, se observa una capa externa fisurada en algunas partes. En comparación con lo observado después de nueve meses de exposición, estas micrografías muestran capas más uniformes, gruesas y con tonos más oscuros, lo que sugiere la transformación parcial de los oxihidróxidos en óxidos de hierro.

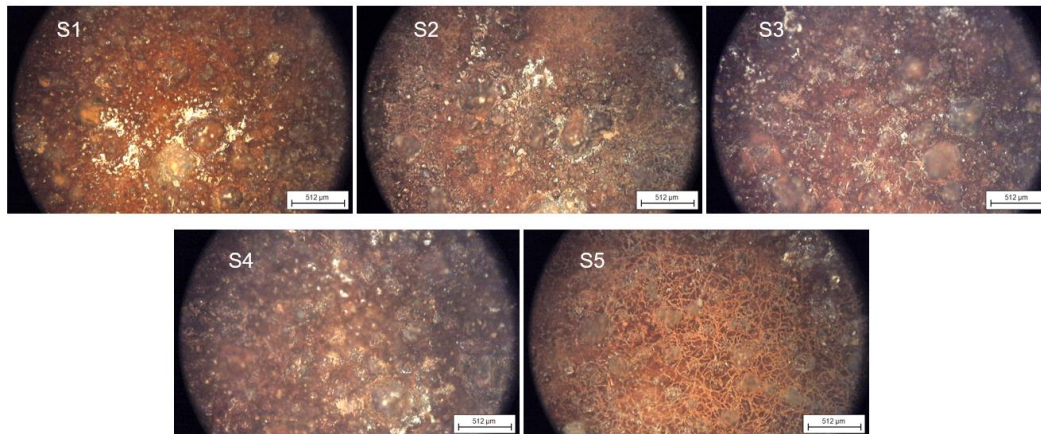


Figura 38. Microscopia óptica superficial del acero al carbono después de 12 meses de exposición.

La **Figura 39** presenta micrografías ópticas que ilustran la apariencia de los productos de corrosión en cada uno de los sitios de estudio después de dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá. Se observa un cambio notorio en relación en el retiro inicial después de 3 meses de exposición donde únicamente se observaban productos de corrosión superficiales de tonos claros y anaranjados **Figura 35**. Las placas presentan colores progresivamente más oscuros, lo cual indica la maduración del proceso de corrosión. En el sitio 1, se aprecia una capa más homogénea en comparación con las observaciones realizadas en el primer año de exposición **Figura 38**, donde los vacíos eran más prominentes. Actualmente, la superficie muestra un color marrón más uniforme.

En el sitio 2, se detecta un cambio significativo con una capa más uniforme; sin embargo, a diferencia de los demás sitios, los colores permanecen claros, similar a lo observado en otros sitios a los nueve meses de exposición, lo que indica que en el sitio 2 el proceso de corrosión fue más lento. Al correlacionar estas observaciones con la cinética del proceso, se observa que este sitio fue uno de los que presentó menor velocidad de corrosión. El sitio 3 experimenta una transformación notable hacia colores mucho más oscuros y una capa más uniforme. En el sitio 4, no se observa un cambio significativo entre lo registrado en el primer año y dos años después de la exposición. Esto se correlaciona con la cinética del proceso de corrosión, donde se ha evidenciado una estabilización en la velocidad de corrosión. Además,

la microscopía revela una capa gris sobre los productos de corrosión, atribuible a sustancias cementantes que cayeron sobre las probetas en este sitio.

Finalmente, en el sitio 5, en cuanto al color de los productos de corrosión, no se detecta un cambio significativo. No obstante, se obtiene una capa uniforme; mientras que en el primer año de exposición se observaba una capa superficial totalmente fisurada, actualmente se pueden ver capas compactas sobre el material. En general, se observan capas de colores más oscuros en los productos de corrosión de los sitios 1, 3 y 4, mientras que en los sitios 2 y 5 predominan tonos más claros y anaranjados.

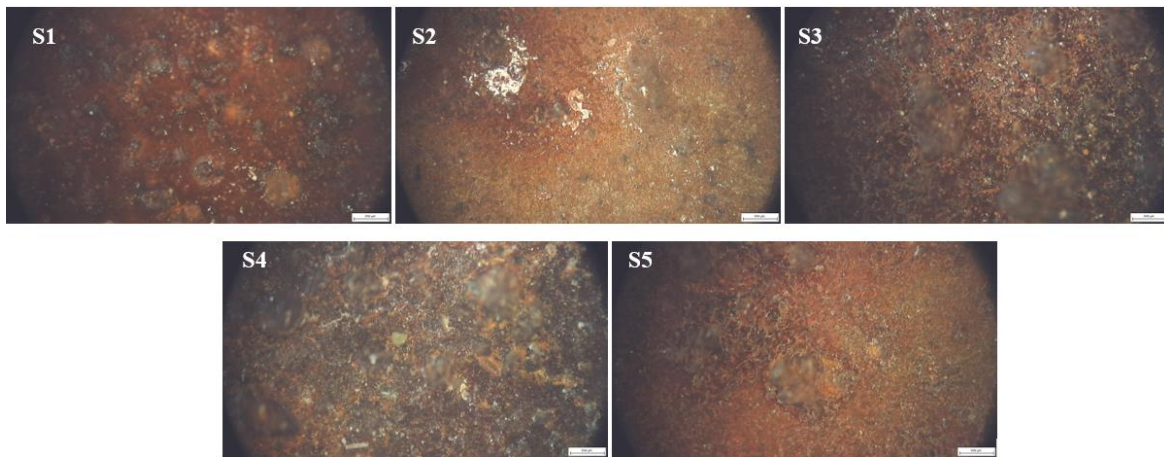


Figura 39. Microscopia óptica superficial del acero al carbono escala $256\mu\text{m}$, después de 24 meses de exposición.

- b) Análisis espectroscópico de la transformación de especies químicas durante el proceso de exposición

La **Figura 40** muestra los espectros Raman correspondientes a los productos de corrosión generados en el acero al carbono tras un período de exposición de tres meses en cada sitio designado. Al analizar los espectros Raman del acero al carbono, se identifican bandas espectrales que guardan similitud con las asociadas a los principales óxidos de hierro de los

productos de corrosión de dicho material, y además se observa una diferencia significativa con el Raman del blanco de acero al carbono, ensayo que se hizo antes de la exposición.

Se destacan bandas observadas en 252, 380, 650 y 1300 cm^{-1} , sugiriendo la presencia de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). Asimismo, se observan bandas a 300, 385 y 650 cm^{-1} , los cuales se vinculan a la presencia de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Es relevante señalar que la banda a 525 cm^{-1} también se visualiza y se asocia a ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Singh et. al [102], encontraron este mismo compuesto por Raman en 524 cm^{-1} , y es crucial destacar que en los espectros Raman de oxihidróxidos de hierro las bandas y frecuencias moleculares se superponen en la región de 600 a 200 cm^{-1} [102-103].

En el sitio 2, la ausencia de bandas en 528, 650 y 1296 cm^{-1} , así como la baja intensidad de las bandas en 303 y 383 cm^{-1} en comparación con otros lugares, sugieren la presencia predominante de goetita [103].

Es importante resaltar que la banda a 650 cm^{-1} presenta un desplazamiento con respecto a los valores reportados por otros autores, ya que la banda de lepidocrocita suele manifestarse en 660 cm^{-1} . Esto puede deberse a que los óxidos que se estudian se generan en condiciones atmosféricas no controladas, mientras que muchos de los estudios presentados son de óxidos sintetizados en el laboratorio. Por otro lado, este desplazamiento de no más de 10 cm^{-1} puede ser atribuido al error relativo del equipo.

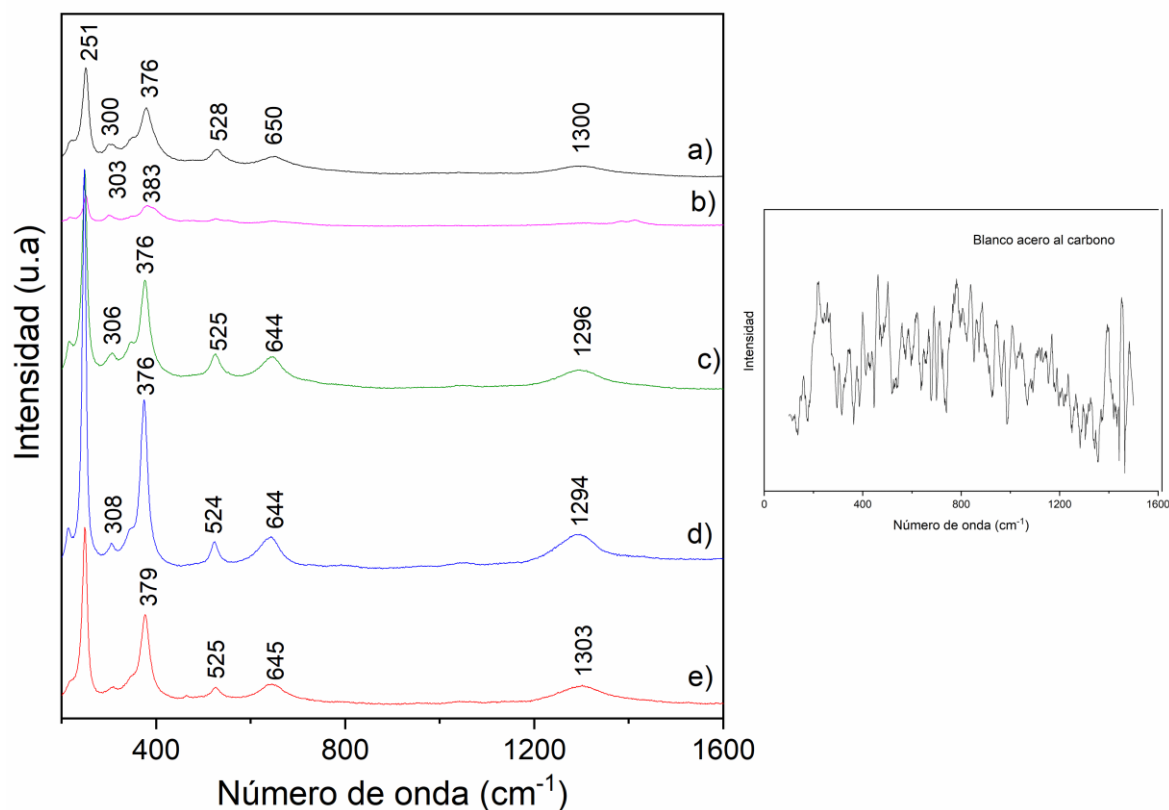


Figura 40. Espectros Raman del acero al carbono después de 3 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Tabla 11** muestra las bandas características de los óxidos y oxihidróxidos de hierro obtenidos por espectroscopia Raman de los productos de corrosión del acero al carbono después de 6 meses de exposición y en correlación con lo encontrado por otros autores.

Tabla 11. Posición de las bandas de óxidos y oxihidróxidos en los espectros Raman después de 6 meses de exposición.

Compuesto	Posición de las bandas (cm ⁻¹)	Ref.
α -FeOOH	644-650,	[102]
γ -FeOOH	251*, 311-315, 376-383, 530-534, 648-658, 1298-1305	[62], [102], [104]
Fe ₃ O ₄	530-534	[4]
γ -Fe ₂ O ₃	648-658,	[102]
α -Fe ₂ O ₃	221-225,	[4]

La **Figura 41** exhibe los espectros Raman del acero al carbono en los sitios de estudio después de seis meses de exposición. En cada uno de los cinco sitios de exposición analizados, se destaca la presencia predominante de lepidocrocita (γ -FeOOH), indicada por la intensidad notable de los picos a 250 y 377 cm^{-1} conforme a investigaciones previas [103], [105-107].

Por otro lado, se evidenciaron una combinación de lepidocrocita y goetita, como se aprecia en las bandas más representativas ubicadas en 245, 299, 385, 479 y 550 cm^{-1} . A pesar de la significativa superposición de bandas, los espectros permiten una clara distinción entre goetita y lepidocrocita, especialmente en los 245 cm^{-1} . Es relevante señalar que el pico a 530 cm^{-1} también se visualiza y se atribuye a (γ -Fe₂O₃). Singh et al. [102] encontraron este mismo compuesto por Raman en 524 cm^{-1} . Se distingue entonces la coexistencia de oxihidróxidos de hierro con la nueva aparición de un pico que se atribuye a óxido de hierro.

Comparando con los resultados obtenidos a los tres meses, se observa la aparición de la banda en 220-224 cm^{-1} atribuida a lepidocrocita, un corrimiento de la banda 300-308 cm^{-1} atribuido a goetita que ahora se sitúa entre 311 y 315 cm^{-1} propio de la lepidocrocita, así como un leve desplazamiento en el pico de 650 cm^{-1} . En todos los sitios de exposición los picos presentan mayor refinamiento en comparación con los resultados a los tres meses, y se destaca una mayor claridad en los picos, especialmente en el sitio 2, donde a los 3 meses la intensidad de los picos era muy leve.

Efectivamente, los resultados muestran que las especies minerales coexisten en los sitios analizados después de tres y seis meses de exposición. Al comparar los datos obtenidos después de tres meses de exposición con los obtenidos después de seis meses utilizando la misma técnica, se observa una similitud en el análisis, pero con bandas más definidos. Específicamente en el sitio 2, donde inicialmente solo se detectaban dos picos, ahora se pueden observar cinco, lo que indica la presencia de lepidocrocita además de goetita.

Aunque el comportamiento general es similar en todos los sitios, nuevamente se destaca el sitio 2, donde no se observan todas las señales presentes en los otros sitios. Este hallazgo se relaciona estrechamente con el comportamiento cinético del material, ya que, en este sitio,

después de seis meses de exposición, se registraron pérdidas de masa inferiores en comparación con los demás sitios, y la deposición de contaminantes también fue menor. Esto sugiere que las condiciones ambientales en el sitio 2 podrían estar influyendo en la transformación de las especies minerales y en la formación de la capa de corrosión de manera diferente en comparación con los otros sitios.

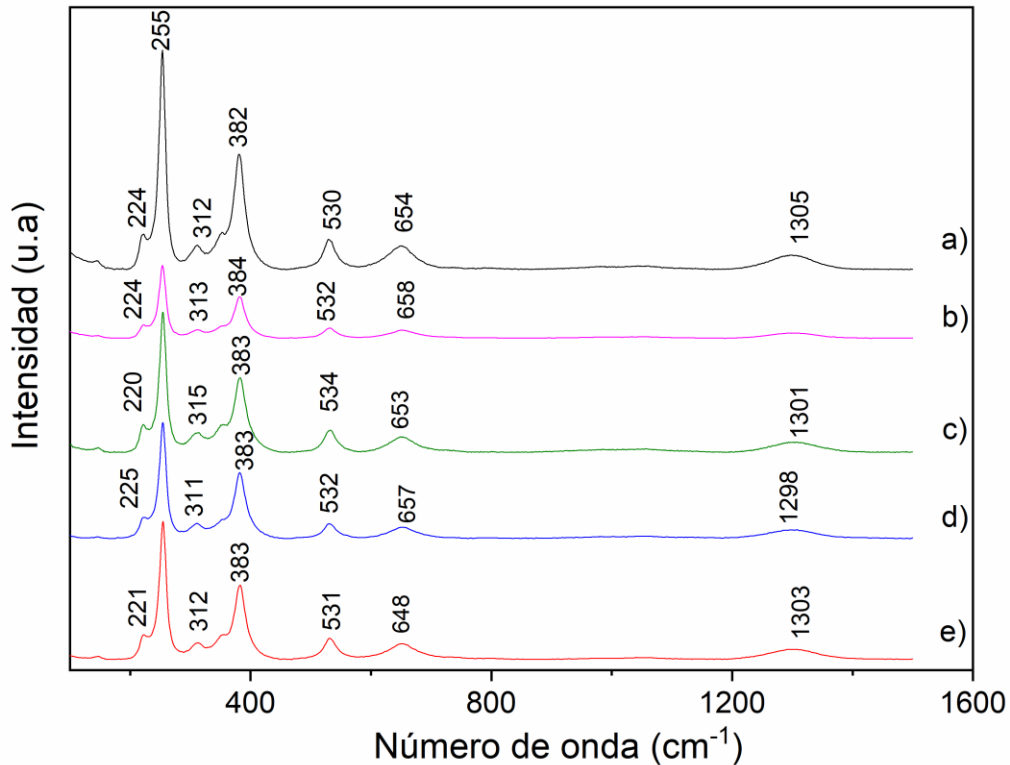


Figura 41. Espectros Raman del acero al carbono después de 6 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 42** muestra la espectroscopia Raman del acero al carbono después de 9 meses de exposición. Con respecto a los resultados reportados en la espectroscopia Raman después de 6 meses de exposición, se puede observar que todas las bandas se atenúan e intensifican. La banda inicial en 146 cm^{-1} ahora aparece visible en todos los sitios y las bandas alrededor de 306 , 530 y 650 cm^{-1} se presentan más anchas y atenuados. Por su parte, la banda en 250 cm^{-1} se presenta con mucha intensidad y menos ancho. No aparecen nuevas bandas ni desaparece ninguna al compararlo con la **Figura 41**.

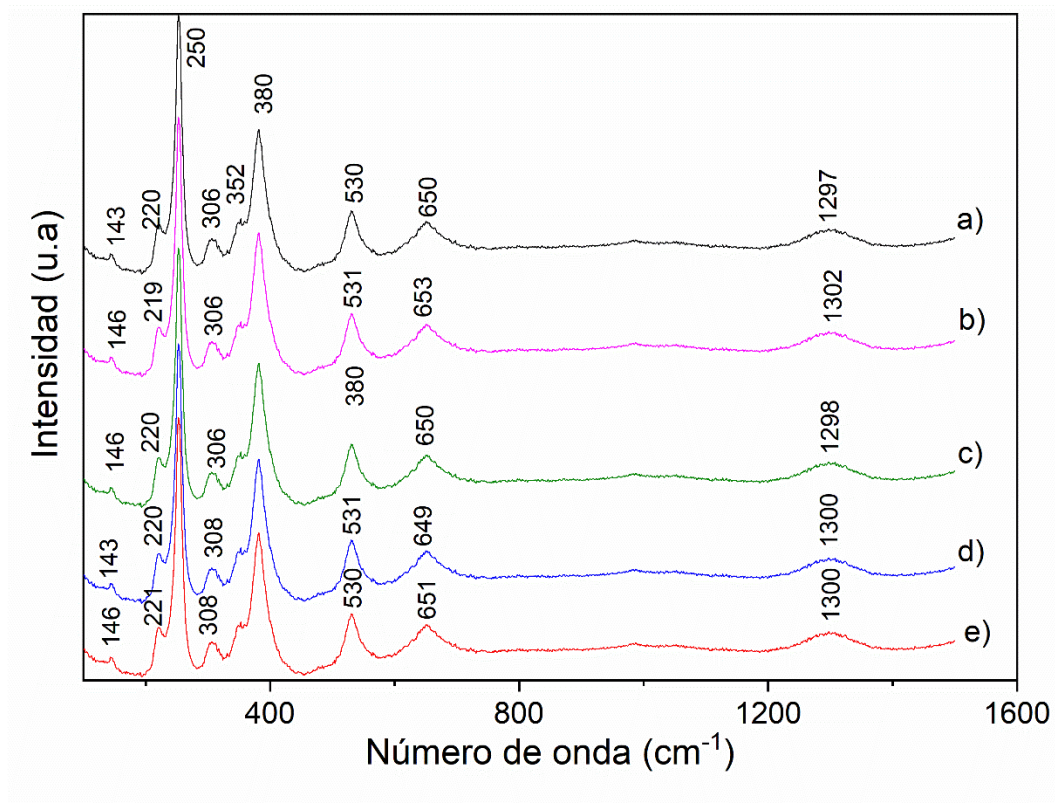


Figura 42. Espectros Raman del acero al carbono después de 9 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 43** muestra los espectros Raman del acero al carbono para los 5 sitios de estudio después de un año de exposición. En comparación con los espectros obtenidos después de 9 meses de exposición las bandas siguen siendo las mismas, sin embargo, se presenta una reducción de la intensidad de las bandas entre 143-146 cm^{-1} , 352 cm^{-1} , 529-530 cm^{-1} y 1303 cm^{-1} . Análogo a lo obtenido anteriormente se corrobora la coexistencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro después de un año de exposición.

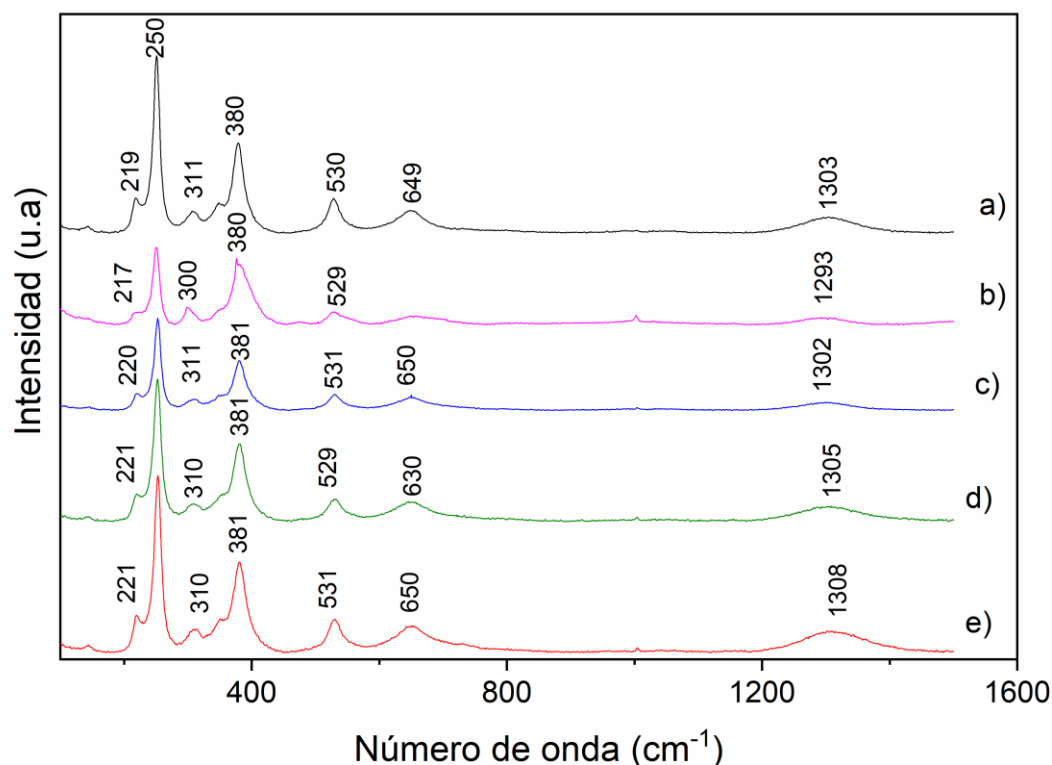


Figura 43. Espectros Raman del acero al carbono después de 12 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 44** muestra la espectroscopia Raman del acero al carbono después de 18 meses de exposición. Se observan variaciones significativas en los espectros Raman, indicativos de cambios en la composición y estructura de los materiales analizados. Con respecto a los espectros obtenidos después de 1 año de exposición se nota una diferencia respecto a los sitios 3 y 4, en estos dos las señales son menos intensas.

En el sitio 1 se ve una conservación de las señales de acuerdo con el último espectro Raman obtenido en un año de exposición, sin embargo, se ve un aumento en la señal de 380 cm^{-1} propio de la lepidocrocita y aparece un nuevo pico en 475 cm^{-1} atribuido a goetita [108].

Específicamente, en el sitio 2 se evidencia una transformación notable tras un año de exposición, caracterizada por la aparición de nuevas bandas y una mayor definición de los picos. Se destacan la presencia de bandas en 143 cm^{-1} y 347 cm^{-1} de lepidocrocita, 475 cm^{-1}

de goetita y 649 cm^{-1} lepidocrocita (también se han reportado la presencia de magnetita en 650 cm^{-1} y de maghemita en 645 cm^{-1} [106], [108]), así como una intensificación de las señales en 250 cm^{-1} y 218 cm^{-1} , entre otros. Este proceso se distingue por su lenta evolución, en contraste con otros sitios de estudio donde los picos aparecieron en seis meses; pero en este sitio específico, la observación del espectro Raman completo con una buena definición requirió unos 18 meses de exposición.

En el sitio 3 se obtiene un espectro de baja intensidad con respecto a los obtenidos desde los 3 meses hasta el año de exposición. Aparece una nueva banda en 474 cm^{-1} indicando la presencia de goetita, y hay un notorio cambio en la intensidad de la banda en 250 cm^{-1} que indica la presencia de la lepidocrocita, y la banda en 650 cm^{-1} se desplaza hasta 696 cm^{-1} , señal propia de ferrihidrita.

En el sitio 4, aunque las señales se conservan con respecto a lo obtenido en un año de exposición, se pueden ver dos nuevas bandas en 165 cm^{-1} , 476 cm^{-1} y 993 cm^{-1} , indicando la presencia de goetita [106], [108]. La señal de 250 cm^{-1} cambia drásticamente en intensidad y aumenta la señal de 380 cm^{-1} . En el sitio 5 se conservan las señales; sin embargo, es importante tener en cuenta que se obtiene un espectro con menos atenuación.

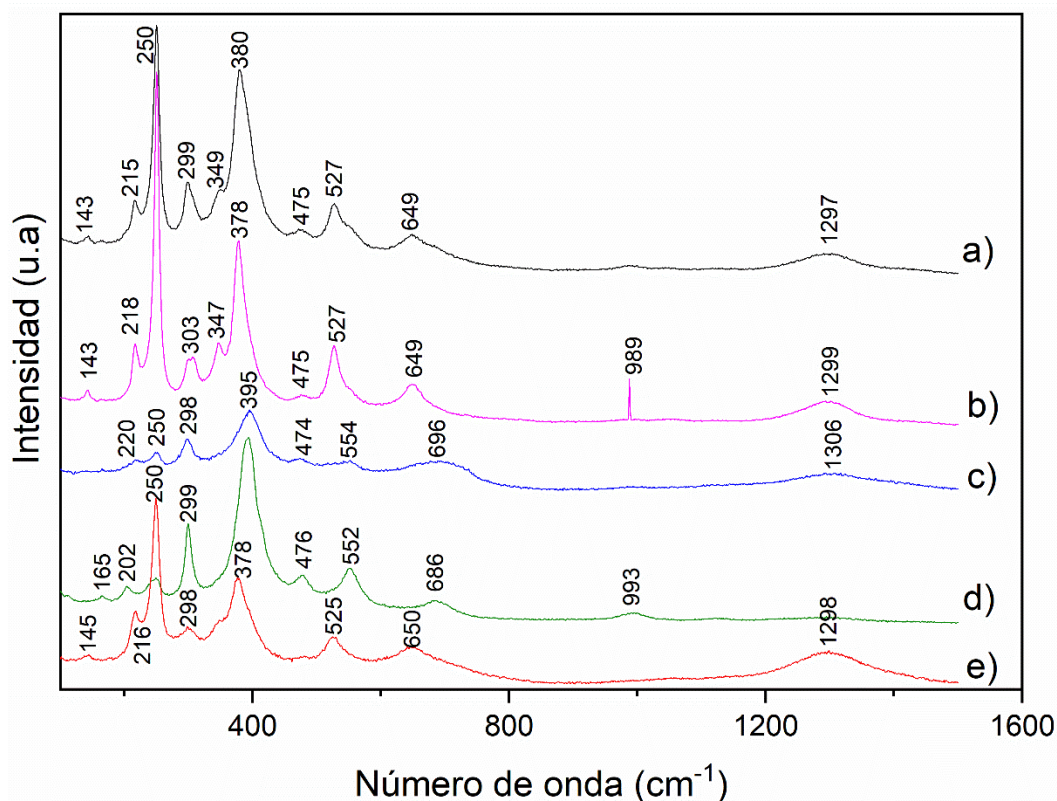


Figura 44. Espectros Raman del acero al carbono después de 18 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 45** presenta los espectros Raman del acero al carbono para los cinco sitios de estudio después de dos años de exposición. La **Tabla 12** detalla las bandas encontradas, ya que algunos de estos no son claramente visibles en la gráfica debido al solapamiento de las bandas en otros sitios.

Además, la tabla muestra la fase representada por cada banda, identificando la presencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro; como la goetita, [104], [109-110], akaganeita [108], [111-112], lepidocrocita [104], [109],[113], ferroxihita [114], hematita encontrada por diferentes autores a 225 cm^{-1} y entre $290\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ [108], [113], maghemita [110], [115], y magnetita con banda en 521 cm^{-1} y 673 cm^{-1} [104], [106]. Na-jarosita $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ [106], [108] e hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con bandas significativas en 395 cm^{-1} y 696 cm^{-1} [110].

En los sitios 1, 2, 3, 4 y 5 se detectaron diversas combinaciones de lepidocrocita, goetita, hematita, ferroxihita, magnetita, maghemita, hidróxido férrico, akaganeita y Na-jarosita. Se observa un cambio drástico en los espectros comparados con análisis anteriores, donde solo se detectaban lepidocrocita, goetita y algunos picos aislados de óxidos de hierro. En el espectro actual, se identificaron con mayor claridad otros oxihidróxidos y óxidos de hierro. Aunque el espectro Raman revela la aparición de jarosita su presencia solo se produce en ambientes con alto contenido de azufre y cloruros. Ahora bien teniendo en cuenta que el Valle del Aburrá el azufre es moderado y los cloruros muy bajos podría pensarse que en realidad el espectro nos está indicando la presencia de goetita ya que los picos de ambos compuestos se solapan en algunas bandas.

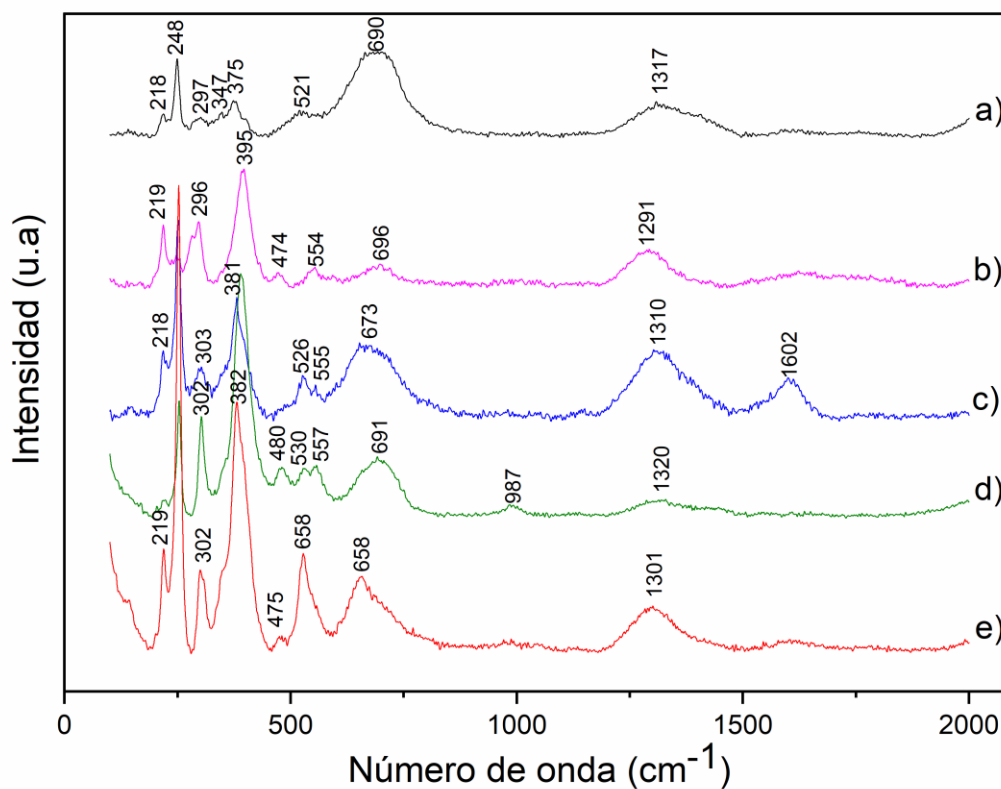


Figura 45. Espectros Raman del acero al carbono después de 24 meses de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

Tabla 12. Bandas y fases encontradas por espectroscopia Raman después de dos años de exposición. G:goetita, L: lepidocrocita, A: akaganeita, F: ferroxihita, H: hematita, MH: maghemita, MT: magnetita, N: Na-jarosita, HF: Hidróxido férrico.

Sitio 1		Sitio 2		Sitio 3		Sitio 4		Sitio 5	
Banda (cm ⁻¹)	Fase	Banda (cm ⁻¹)	Fase	Banda (cm ⁻¹)	Fase	Banda (cm ⁻¹)	Fase	Banda (cm ⁻¹)	Fase
218	L	219	L	218	L	252	L	219	L
248	G, L	247	G, L	225	H	302	G, L	253	L
297	G, F, H, MT	282	L	252	L	391	G, A	302	G, L
347	L	296	G, F, H	303	G, L	480	G, A	382	L, MH, A
375	L, MH	395	G, A, HF	381	L, MH, A	530	L	530	L
521	L, MT	554	G, MT	526	L	557	G	658	H, MT, MH
690	MT	696	HF	555	G, N	691	MT, HF	1301	L
				673	A, MT, MH	1320	MT, H		
				1310	L				

La **Figura 46** muestra los espectros infrarrojos de los productos de corrosión del acero al carbono después de tres meses de exposición para cada uno de los sitios de exposición.

Las bandas registradas en el rango de 3456-3469 cm⁻¹ se atribuyen a la presencia de agua molecular adsorbida (OH doblado a 1643 cm⁻¹ y OH estirado a 3454 cm⁻¹), así como a la existencia de grupos hidroxilos en la superficie de los oxihidróxidos de hierro. Las bandas identificadas a 836 y 704 cm⁻¹ se relacionan con el enlace OH (892 cm⁻¹ δ-OH, 795 cm⁻¹ γ-

OH) en la goetita y la lepidocrocita. Por otro lado, las bandas de 1208 y 1057 cm^{-1} se atribuyen a la lepidocrocita, mientras que la banda en 942 cm^{-1} se vincula a la presencia de goetita. La separación característica de las bandas de flexión OH, que en nuestro caso supera los 97 cm^{-1} , sugiere una baja cristalización de la goetita [104].

En los espectros se observaron bandas similares en los sitios 1, 3 y 4. En el sitio 5, la banda entre 3400 y 3500 cm^{-1} es amplia y débil, probablemente debido a la alta humedad de esta muestra. En el sitio 2, las bandas de oxihidróxidos de hierro tienen una intensidad reducida, ya que no hubo una gran pérdida de corrosión en comparación con los otros sitios. En tres meses de exposición, la corrosión en el sitio 2 no era uniforme y no se apreciaban colores naranjados en las placas expuestas.

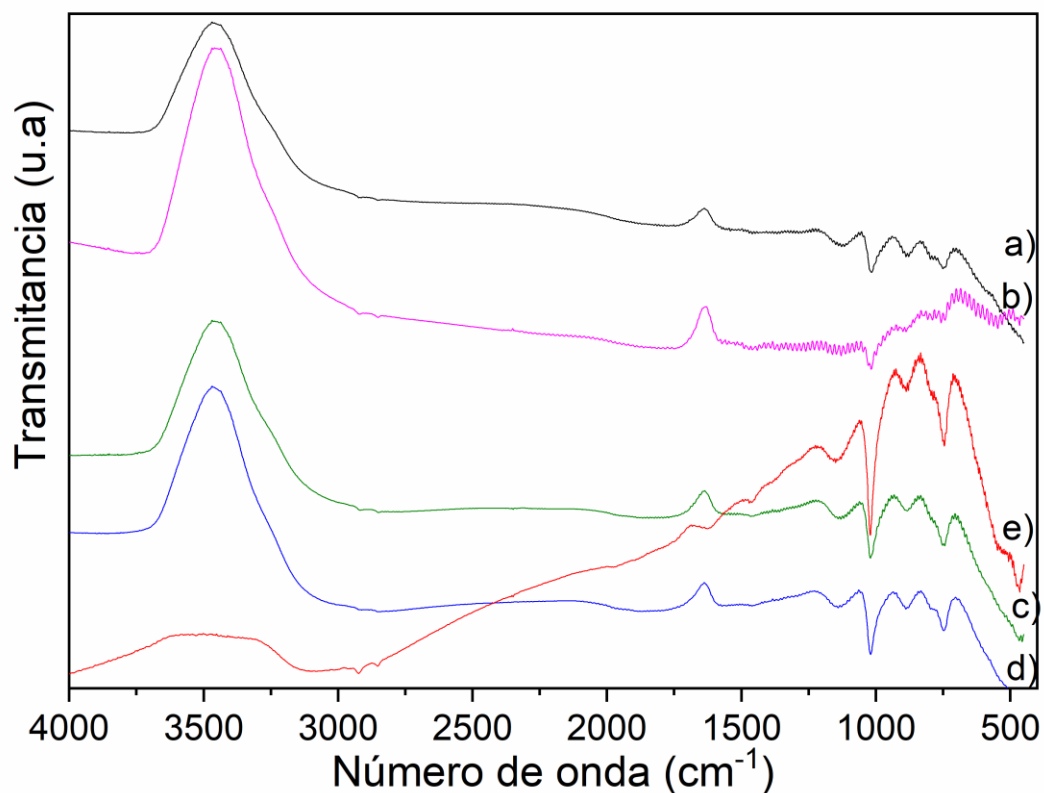


Figura 46. Espectro infrarrojo de los productos después de 3 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 47** presenta los espectros infrarrojos correspondientes a los productos de corrosión formados en el acero al carbono después de seis meses de exposición en los sitios (1-5).

Se destaca inicialmente una banda intensa y amplia entre 3400 y 3500 cm^{-1} , la cual se ha atribuido a la presencia de $\beta\text{-FeOOH}$ [27]. Asimismo, se observa la presencia de agua molecular adsorbida, evidenciada por las bandas de OH doblado a 1643 cm^{-1} y OH estirado a 3454 cm^{-1} . Se identifican bandas características de $\gamma\text{-FeOOH}$ en el rango de $1221\text{-}1229\text{ cm}^{-1}$ (presente únicamente en los sitios 3 y 4), así como en el intervalo de $772\text{-}781\text{ cm}^{-1}$.

En comparación con los resultados obtenidos a los tres meses, se observa la aparición de una nueva banda en $772\text{-}781\text{ cm}^{-1}$ atribuida a goetita [69], mientras que el resto de las bandas se mantiene. No obstante, se nota una mejora en la definición de las bandas en la zona entre $950\text{-}700\text{ cm}^{-1}$.

Por lo general, se observa que la intensidad de la banda correspondiente a la lepidocrocita es más alta que las bandas asociadas a la goetita, lo que sugiere que la lepidocrocita era la fase principal en el producto de corrosión. A pesar de que se detecta una gran similitud entre los espectros obtenidos de los cinco sitios analizados, en el caso del sitio 2, la intensidad de las bandas sigue siendo baja en comparación con los otros sitios.

Este hallazgo indica que, aunque la presencia de lepidocrocita se puede identificar en el sitio 2, su concentración relativa o su contribución a la composición de la capa de corrosión podría ser menor en comparación con los otros sitios. Esta diferencia en la intensidad de las bandas podría estar relacionada con las condiciones ambientales específicas del sitio 2, como la menor exposición a contaminantes o la velocidad de corrosión del metal que se reportó en el CAPÍTULO III, lo que podría influir en la formación y composición de la capa de corrosión de manera distinta a los otros sitios.

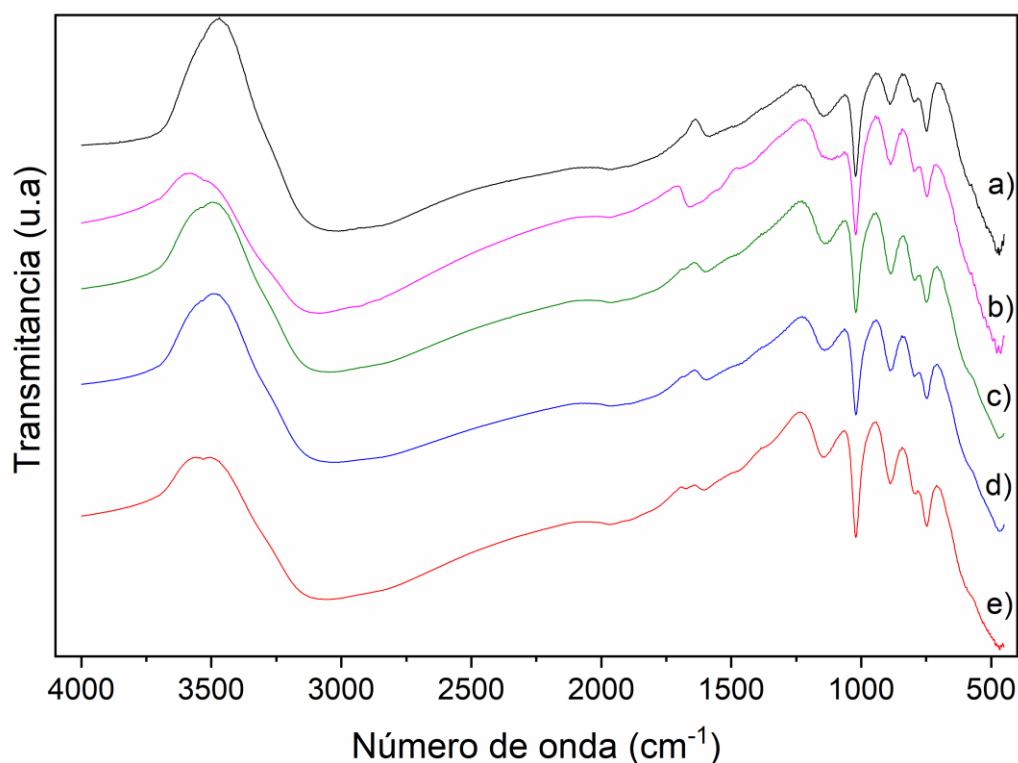


Figura 47. Espectro infrarrojo de los productos después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 48** presenta los espectros infrarrojos correspondientes a los productos de corrosión formados en el acero al carbono después de nueve meses de exposición en los sitios (1-5). Al compararlo con lo obtenido después de 6 meses de exposición, se puede notar que la banda en a 1643 cm^{-1} aumenta en intensidad. Pero se sigue presentando la coexistencia de las fases. Además, se identifica una banda que no se distinguía claramente. Se observan bandas características de $\gamma\text{-FeOOH}$ en el rango de $1221\text{-}1229\text{ cm}^{-1}$, así como en el intervalo de $772\text{-}781\text{ cm}^{-1}$ esta última atribuida a $\alpha\text{-FeOOH}$ [69]. Sin embargo, en comparación con lo obtenido después de 6 meses de exposición, estas bandas presentan una intensidad muy baja. Los espectros infrarrojos obtenidos después de 9 meses de exposición son muy similares en los 5 sitios de exposición .

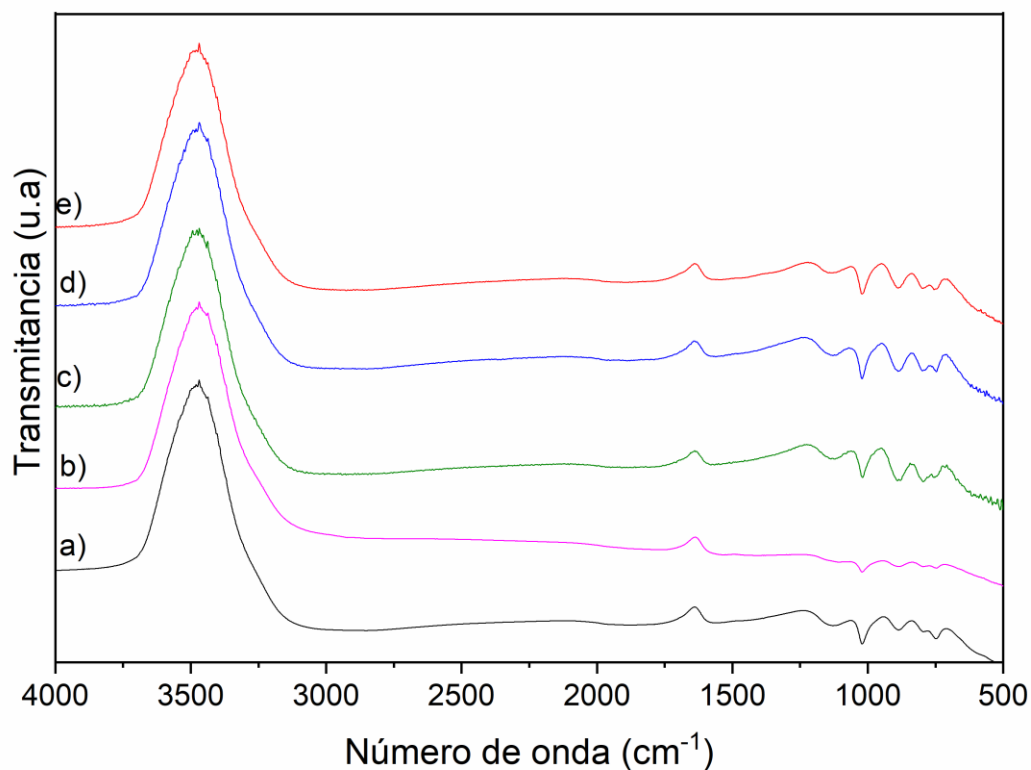


Figura 48. Espectro infrarrojo de los productos después de 9 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 49** muestra el espectro infrarrojo de los 5 sitios de exposición después de un año sometido a la acción de la atmósfera del Valle de Aburrá. En comparación con lo observado después de 9 meses de exposición no se observan cambios significativos. Por el contrario, se tiene una conservación de las señales, no se evidencian nuevas transformaciones del acero.

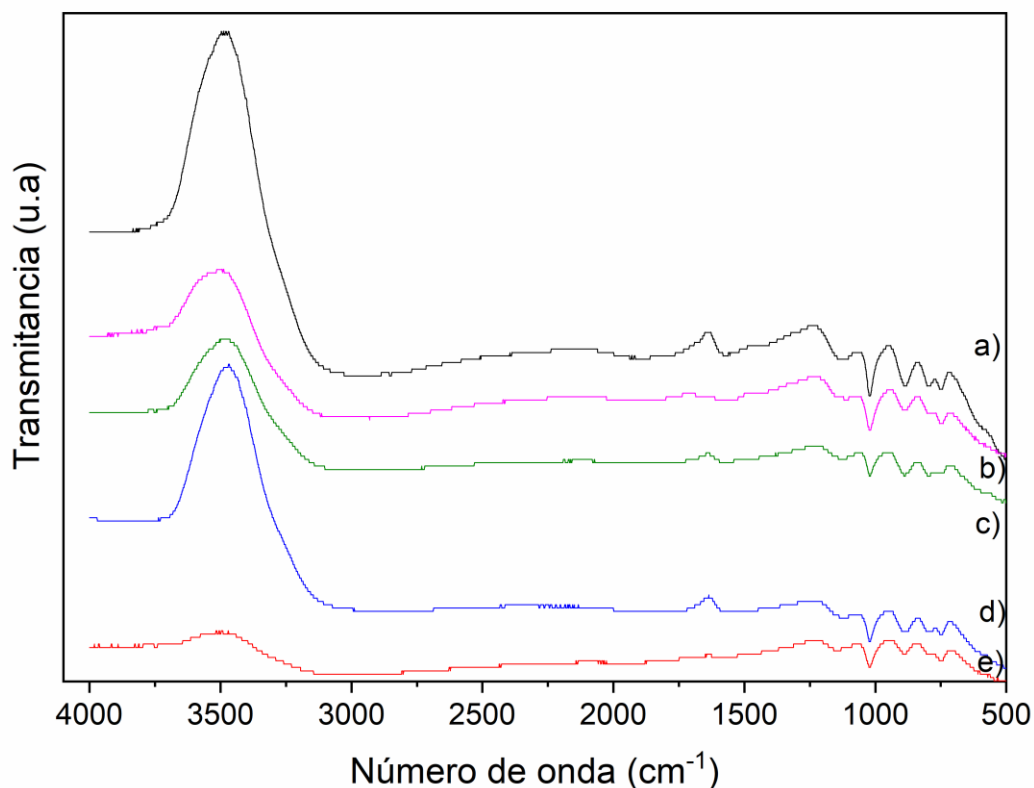


Figura 49. Espectro infrarrojo de los productos después de 12 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 50** presenta los espectros infrarrojos correspondientes a los productos de corrosión formados en el acero al carbono después de 18 meses de exposición en los sitios (1-5). Se observa una diferencia entre la banda intensa y amplia entre 3400 y 3500 cm^{-1} , la cual se ha atribuido a la presencia de $\beta\text{-FeOOH}$ [27]. Para los sitios 1, 3, 4 y 5 esta banda reduce su intensidad. Asimismo, se observa la presencia de agua molecular adsorbida, evidenciada por las bandas de OH doblado a 1643 cm^{-1} y OH estirado a 3454 cm^{-1} . Se identifican bandas características de $\gamma\text{-FeOOH}$ en el rango de $1221\text{-}1229\text{ cm}^{-1}$ (presente este caso en todos los sitios, y a comparación de los obtenido después del año de exposición se intensifican y son muy apreciables) así como en el intervalo de $772\text{-}781\text{ cm}^{-1}$.

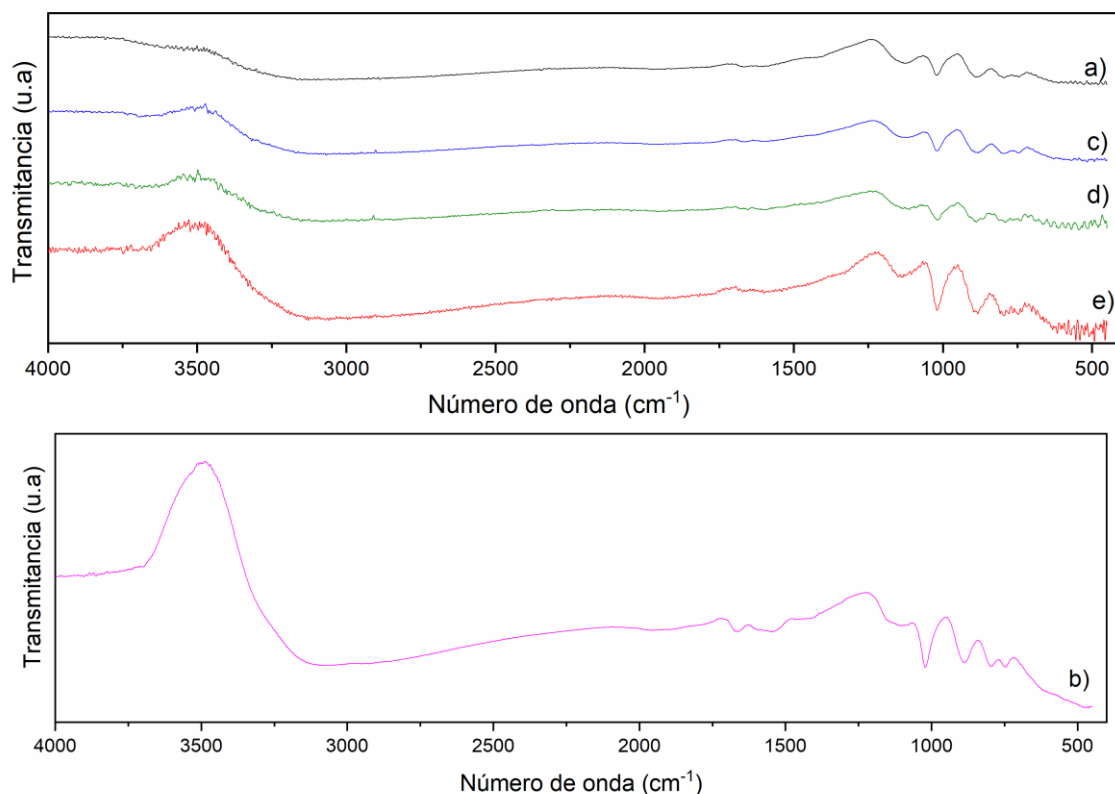


Figura 50. Espectro infrarrojo de los productos después de 18 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 51** presenta el espectro infrarrojo de los cinco sitios de exposición tras dos años de estar sometidos a la atmósfera del Valle de Aburrá. En todos los sitios se detectó la presencia de lepidocrocita, identificada por sus bandas a 746 y 1021 cm^{-1} , y goetita, observada en 795 y 885 cm^{-1} , [115-117].

En el sitio 1, se identificó un pico a 1118 cm^{-1} atribuido a la absorción de un complejo formado entre Fe-SO_2 , ferroxihita o lepidocrocita; así como un pico a 1600 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión del agua [115]. Adicionalmente, se observaron picos a 1633 y 3399 cm^{-1} propios de akaganeita [118].

El sitio 2 fue el único sitio donde se evidenció una banda en 2925 cm^{-1} asignada a óxidos verdes (“green rust”). La oxidación verde es un complejo intermedio de Fe(OH)_2 , que se forma como resultado de la oxidación por el aire. El óxido verde es altamente inestable y se

transforma en otras formas como goetita, magnetita o akaganeita a través de la oxidación [119-120]. Además, se detectó una banda en 1537 cm^{-1} asignada a oxihidróxidos. Por último, se obtuvieron bandas en 1634 y 3410 cm^{-1} que confirman la presencia de akaganeita en este sitio [118].

En el sitio 3 se evidenció una banda en 1129 cm^{-1} propia de la ferroxihita [116], otra en 1590 cm^{-1} banda perteneciente al agua, y dos bandas en 1630 y 3397 cm^{-1} correspondientes a akaganeita [118].

El sitio 4 presenta además de las bandas propias de lepidocrocita y goetita; una banda en 1108 cm^{-1} perteneciente a ferroxihita amorfa proveniente de la flexión del enlace Fe-OH [115], otra banda en 1449 cm^{-1} asignada a oxihidróxidos y finalmente una banda en 3400 cm^{-1} asignada a la akaganeita [118].

Finalmente para el sitio 5 se encontró una banda en 1575 cm^{-1} propia de oxihidróxidos y una banda final en 3380 cm^{-1} , atribuida a la akaganeita [118]. Mediante esta técnica no se detectaron bandas de magnetita, que suelen aparecer en un rango inferior a 700 cm^{-1} . Tampoco fue posible evidenciar presencia de hematita ni maghemita.

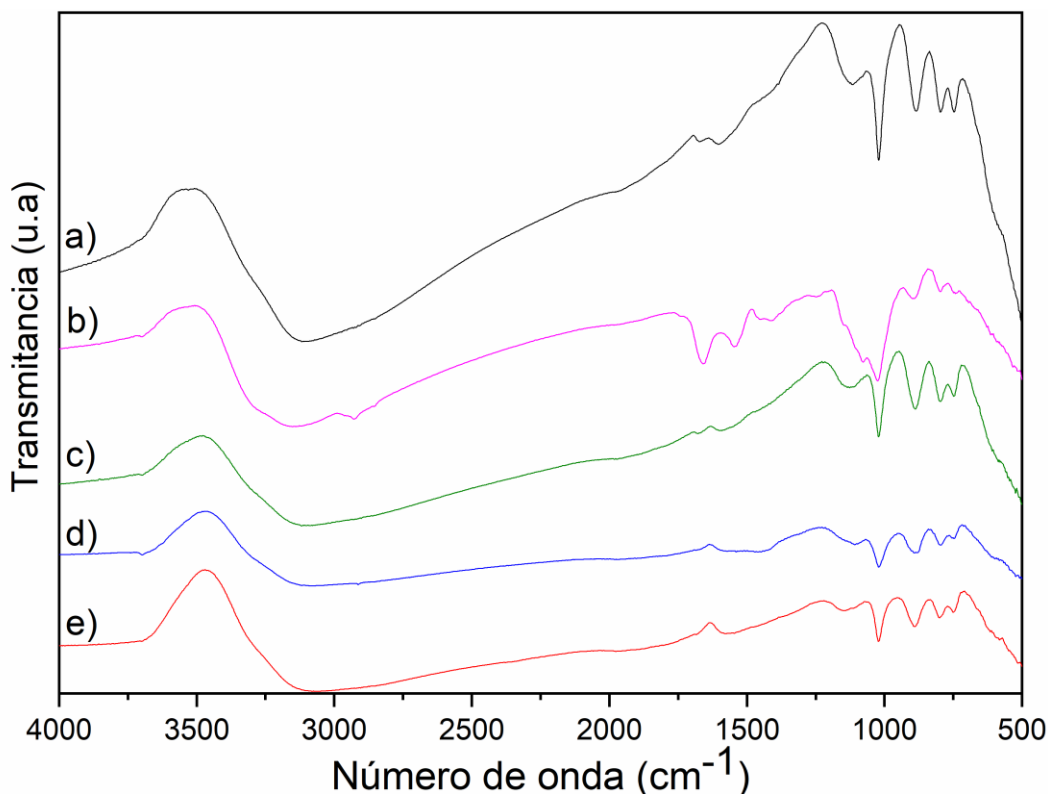


Figura 51. Espectro infrarrojo de los productos después de 24 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La **Figura 52** exhibe espectros de alta resolución correspondientes a los niveles de Fe2p3/2 y O1s, respectivamente, obtenidos mediante el análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) de las muestras del sitio 4 después de seis meses de exposición. Se escogió solo un sitio para la realización de esta técnica de caracterización, por tener una limitada disponibilidad del equipo.

Los espectros fueron sometidos a diversas metodologías de análisis. En el caso de los espectros de Fe, se procedió a la deconvolución en tres picos de Fe³⁺. El pico ubicado en 726,26 eV se atribuye a Fe₂O₃, mientras que el pico en 712,71 eV se asigna a FeOOH (consultar **Tabla 13**). En relación con el espectro de O, los detalles de los picos se presentan en la **Tabla 14**, revelando una congruencia con los resultados obtenidos en el espectro de Fe. Es particularmente notable que el pico en 531,23 eV puede atribuirse tanto a FeOOH como a Fe(OH)₃. Tras el análisis de los espectros de alta resolución, y considerando la

deconvolución de los picos característicos de Fe^{3+} , se llega a la conclusión de que la sustancia predominante en la muestra es FeOOH . Esta inferencia se sustenta en la atribución específica de los picos en los espectros de Fe a FeOOH , respaldada por la coherencia encontrada en los espectros de O, que también señalan la presencia de FeOOH . Estos resultados son coherentes con lo encontrado por Raman e IR donde se observa la presencia de agua y de FeOOH . Sin embargo, no se observa la presencia de Fe_2O_3 , debido posiblemente a que las dos técnicas enmascaran esta señal, o a que puede estar en cantidades muy pequeñas.

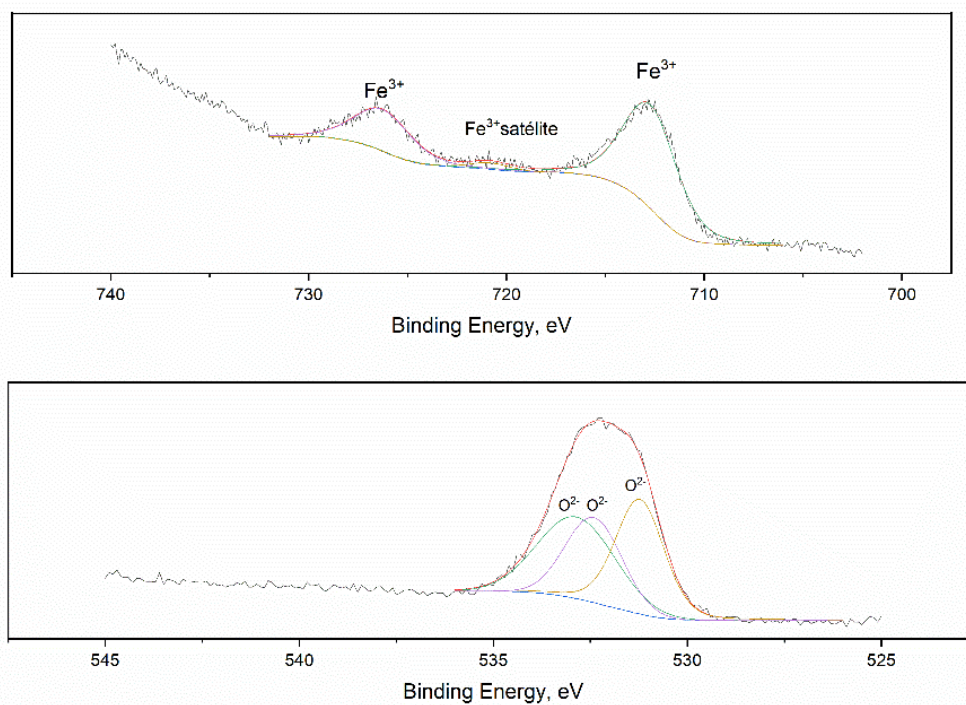


Figura 52. Espectros XPS sitio 4 después de 6 meses de exposición.

Tabla 13. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p_{3/2}.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
712,705eV	12545,960	3,238eV	30	FeOOH
720,809eV	594,697	3,392eV	30	Fe ³⁺ satélite
726,260eV	5291,534	2,423eV	30	Fe ₂ O ₃

Tabla 14. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana- Lorentziana	Compuesto atribuido
531,228eV	5450,653	1,478eV	22	FeOOH
532,411eV	4236,587	1,710eV	0	Fe ₂ O ₃
532,860eV	5582,832	2,353eV	0	H ₂ O

La **Figura 53** muestra los espectros obtenidos por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), después de un año de exposición en el sitio 4. Estos fueron espectros de alta resolución correspondientes a los niveles de Fe 2p_{3/2} y O 1s, respectivamente.

Se observaron tres deconvoluciones para el Fe, pertenecientes a Fe³⁺ y una de ellas mostrada como un pico satélite y para el oxígeno tres deconvoluciones atribuidas a FeOOH, Fe₂O₃ y H₂O respectivamente. En comparación con los espectros obtenidos para este mismo sitio, pero en 6 meses de exposición, se observa un corrimiento hacia la derecha de las bandas de Fe³⁺. Por otro lado, se observa un incremento en el área del pico de Fe₂O₃ tanto en la deconvolución del Fe³⁺ como en la de O²⁻ y una leve disminución en los mismos pero atribuidos a FeOOH. En las **Tabla 15** y **Tabla 16** se muestran los parámetros para cada una de las deconvoluciones.

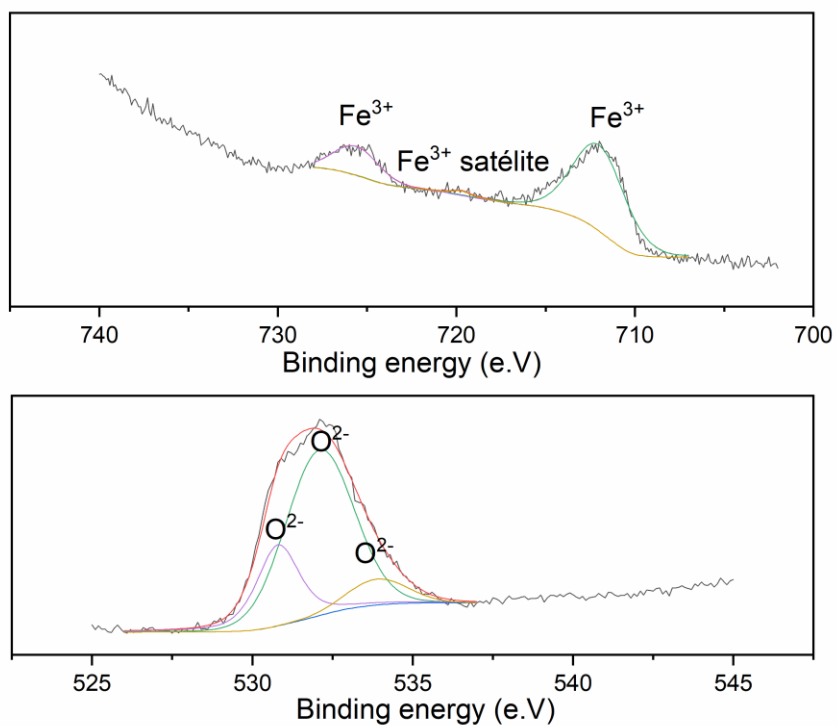


Figura 53. Espectros XPS sitio 4 después de 12 meses de exposición.

Tabla 15. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p_{3/2} después de 12 meses de exposición.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
712,004eV	11974,420	3,447eV	13	FeOOH
719.701eV	300,472	2,963eV	0	Fe ³⁺ satélite
725.701eV	3253,682	1,239eV	80	Fe ₂ O ₃

Tabla 16. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s después de 12 meses de exposición.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
-------------------	---------------	------	------------------------	---------------------

530,800eV	4489,211	1,56eV	49	FeOOH
532,100eV	122500,810	2,500eV	6	Fe ₂ O ₃
533,900eV	1648,541	2,213eV	0	H ₂ O

c) Análisis cristalográfico de los productos de corrosión mediante Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X para el acero al carbono se realizó a los 6, 12 y 24 meses. Aunque el Raman es una técnica que es muy utilizada para la identificación de los óxidos de hierro y en corrosión atmosférica, no permite el análisis cuantitativo, mientras que el DRX es una técnica semicuantitativa que además permite visualizar algunos polimorfos que por solapamiento no se pueden diferenciar por Raman e IR. La **Figura 54** exhibe los difractogramas correspondientes a los cinco sitios después de seis meses de exposición, donde L representa la lepidocrocita, M la magnetita, G la goetita y F la ferrita (siendo esta una fase del sustrato y no un producto de corrosión).

A partir de los difractogramas, se evidencia de manera inequívoca que el óxido formado en el acero al carbono consistentemente presenta picos intensos de γ -FeOOH (lepidocrocita) y α -FeOOH (goetita) en los sitios 1, 3, 4 y 5. Sin embargo, se evidencian picos de ferrita y magnetita pocos y de baja intensidad. Se destacan picos más pronunciados de ferrita en el sitio 2. Lo que nos muestra la poca transformación del acero después de 6 meses en este sitio en otros óxidos u oxihidróxidos, recordando que este sitio hasta este tiempo de exposición presenta menor velocidad de corrosión y bajas tasas de deposición. Este hallazgo concuerda con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman [76], [121].

Se observa que en los sitios 1, 3 y 4, los picos son notablemente similares, indicando la presencia de lepidocrocita, goetita, ferrita y algunos picos leves de magnetita. En el sitio 2, se evidencian dos picos de alta intensidad atribuidos a la ferrita, junto con otros cuatro de lepidocrocita y solo uno de goetita. En el sitio 5, en contraste con los sitios 1, 3 y 4, se registran apariciones menos pronunciadas de picos atribuidos a la goetita.

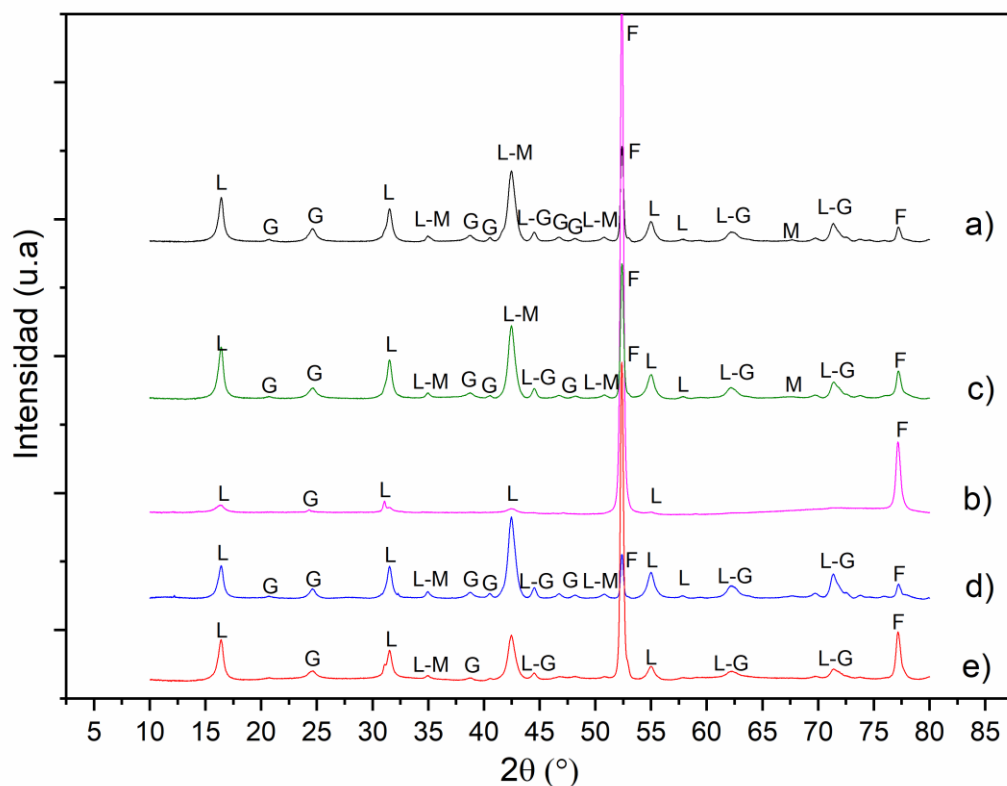


Figura 54. Difractogramas de los productos de corrosión del acero al carbono después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

Este tipo de técnica permitió realizar una caracterización cuantitativa del porcentaje de fases para cada uno de los sitios de exposición después de 6 meses de exposición que se determinaron por esta técnica (lepidocrocita, goetita, magnetita y ferrita) utilizando el método Rietveld. En la **Tabla 17** se detallan las cantidades cuantificadas de los distintos óxidos y oxihidróxidos identificados en los cinco sitios después de un periodo de exposición de seis meses. De acuerdo con este análisis, aunque aparecían picos de baja intensidad de magnetita, no se consideraban significativos, puesto que su porcentaje es inferior al 5 %.

Tabla 17. Cuantificación de óxidos y oxihidróxidos de acero al carbono obtenido a partir de DRX por el método de refinamiento Rietveld después de seis meses de exposición.

Producto de corrosión / Sitio	S1	S2	S3	S4	S5
Magnetita	2,65	0	1,03	1,61	0,5
Ferrita	13,77	88,93	22,37	9,96	44,97
Lepidocrocita	44,22	8,60	44,25	38,70	23,14
Goetita	39,36	1,49	32,34	49,73	30,78

La **Figura 55** muestra los difractogramas del acero al carbono en los 5 sitios después de un año de exposición. Según el DRX, la lepidocrocita fue el principal producto de corrosión, y un pico de difracción amplio a $21,3^\circ$ también indica la existencia de goetita, aunque en cantidades muy modestas, que también aparece en $34,6^\circ$ en el sitio 3. En la **Tabla 18** se muestran los picos atribuidos a cada una de las fases.

Tabla 18. Fases encontradas mediante difracción de rayos X después de 1 año de exposición.

Fase	Picos (2θ)	Sitio
Lepidocrocita	$16^\circ, 31^\circ, 35^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 55^\circ, 57^\circ$	1, 2, 3, 4, 5
Lepidocrocita	$59^\circ, 62^\circ$	4
Goetita	$21^\circ, 39^\circ, 41^\circ, 47^\circ, 48^\circ, 50^\circ$	1, 3 y 4
Goetita	25°	2 señal muy leve
Magnetita	35°	1, 3, 4 y 5
Ferrita	52°	1, 2*, 3*, 4 y 5*

Los picos típicos de la lepidocrocita se observan a los valores de 2θ : $14^\circ, 37^\circ, 53^\circ, 60^\circ$, siendo el de 27° su pico principal. Para la goetita se encuentran varios picos consecutivos en 34° y entre 38° y 41° [27-28]. De acuerdo con algunos estudios previos [5], [69], [76], [122], [123] las muestras de los cinco sitios de estudio incluyen los mismos componentes principales, que son los oxihidróxidos (lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH)).

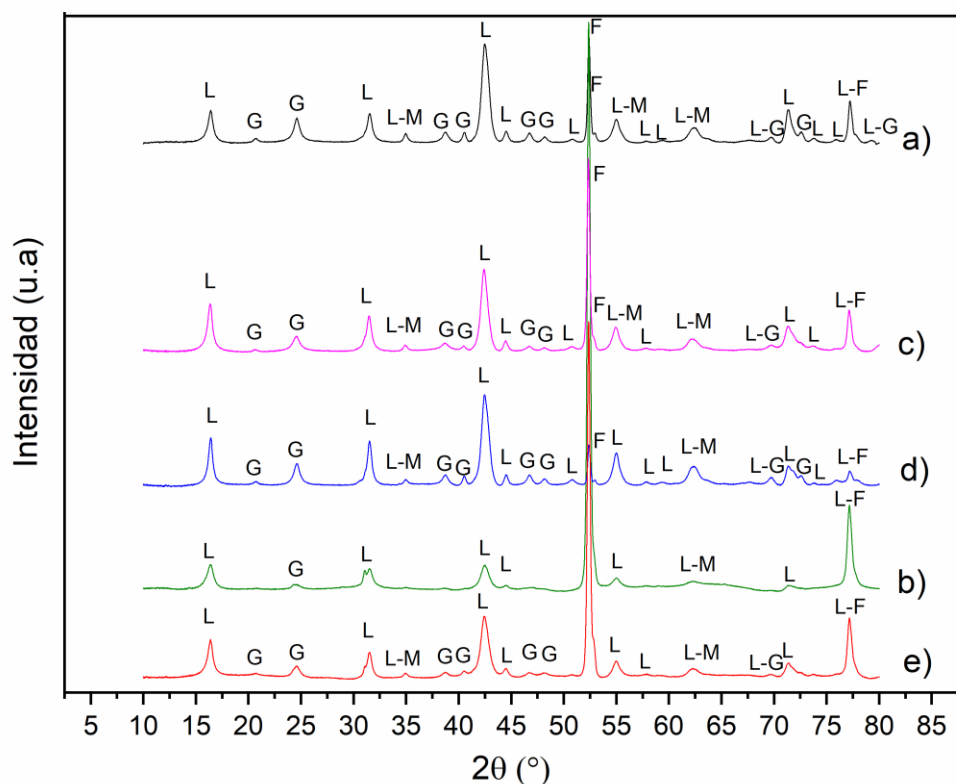


Figura 55. Difractogramas de los productos de corrosión del acero al carbono después de 1 año de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

La caracterización por medio de DRX, se llevó a cabo de manera cuantitativa, determinando el porcentaje de cada fase usando el método Rietvelt, En la **Tabla 19** se presentan las cantidades de los diferentes óxidos y oxihidróxidos obtenidos para los 5 sitios después de 12 meses de exposición.

Tabla 19. Porcentajes de cada una de las fases encontradas por DRX después de 12 meses de exposición.

Producto de corrosión / Sitio	S1	S2	S3	S4	S5
Magnetita	0,77	0	0,98	0,89	0,59
Ferrita	8,12	72,98	27,29	5,76	30,70
Lepidocrocita	52,69	15,72	34,47	32,42	27,86

Goetita	38,42	10,83	37,26	60,93	40,43
----------------	-------	-------	-------	-------	-------

Se hace evidente la disminución de la magnetita en todos los sitios, inclusive recordando que mediante este análisis cuantitativo las fases con un porcentaje menor al 5% no se toman en cuenta. El porcentaje de ferrita también disminuyó en todos los sitios exceptuando el sitio tres donde se vio un leve aumento. En el caso de la lepidocrocita este aumento en los sitios 1, 2 y 5. La goetita aumentó en los sitios 2, 3, 4 y 5. En los sitios 4 y 5 se tuvo un aumento considerable de goetita y en el sitio 2 se observa un mayor porcentaje de estos oxihidróxidos teniendo en cuenta que en una exposición de 6 meses únicamente se tenía (8,6% de lepidocrocita y 1.49% de goetita).

La **Figura 56** muestra los difractogramas del acero al carbono en los 5 sitios de estudios después de unos dos años de exposición. Se puede observar un cambio significativo en los espectros pues se ve la transformación de la ferrita (Hierro Alpha) en especies de óxidos y oxihidróxidos de hierro.

Se observa la presencia de la goetita y lepidocrocita en todos los sitios, además se observa un pico de alta intensidad de magnetita que se repite para todos los sitios, en los sitios 3, 4 y 5 se obtuvieron picos de baja intensidad de hematita, y en los sitios 1 y 2 se obtuvieron picos de ferrihidrita [124-125].

Además para todos los sitios a ángulos 2θ menores a 15° se observa presencia de óxidos de hierro magnetita/maghemita [126].

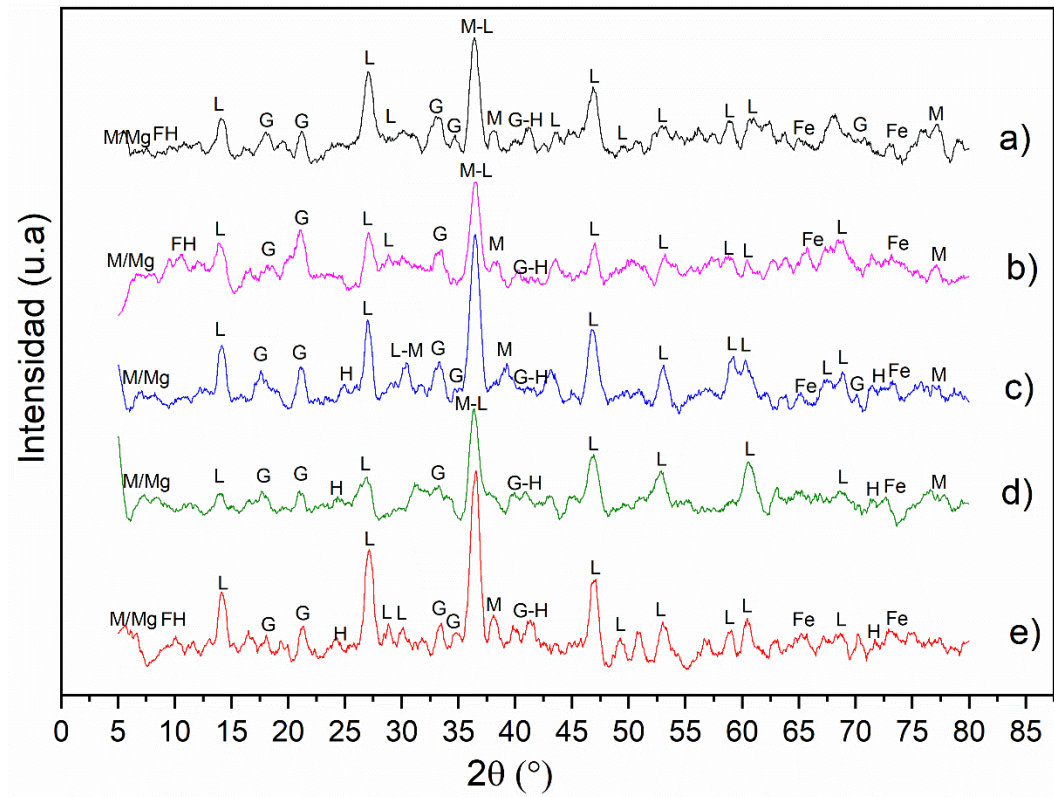


Figura 56. Difractogramas de los productos de corrosión del acero al carbono después de 2 años de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5. L: lepidocrocita, G: goetita, M: magnetita, H: hematita, FH: ferrihidrita, Fe: ferrita.

d) Caracterización Superficial de los productos de corrosión mediante Espectroscopia de Sonda Kelvin (SKP)

La **Figura 57** muestra los resultados de mapas de potencial de corrosión obtenidos mediante la técnica de espectroscopia Kelvin para cada uno de los sitios después de 6 meses de exposición. Las áreas con menores potenciales de corrosión corresponden a zonas más activas de la superficie que pueden ser potenciales sitios anódicos. Estas zonas pueden estar indirectamente relacionadas con acumulación de contaminantes como sulfatos o cloruros. En otras palabras, desde la distribución superficial de los potenciales de corrosión en un área

específica es posible inferir la distribución superficial de estos iones. La técnica SKP es capaz de detectar si una superficie metálica (por ejemplo, una zona específica en comparación con la circundante) es activa (por ejemplo, comportándose como un ánodo) o pasiva comparando sus valores de potencial.

Se puede observar de manera general que los potenciales en el área barrida para cada sitio no presentan descenso en el potencial, lo que muestra la homogeneidad de la corrosión sobre toda la superficie (superficies equipotenciales) [127].

El valor potencial medio de la superficie es bastante alto para los sitios 4, 2 y 1 (0,3-0,5 V) y no parece indicar que se esté produciendo corrosión activa (en general se esperan valores negativos). A pesar de que el potencial para los sitios 5 y 3 es más bajo, este valor sigue siendo alto, por lo que no es posible decir que se trata de corrosión activa. De este análisis se puede concluir que es más probable tener capas pasivas para todos los sitios después de 6 meses de exposición [127-128].

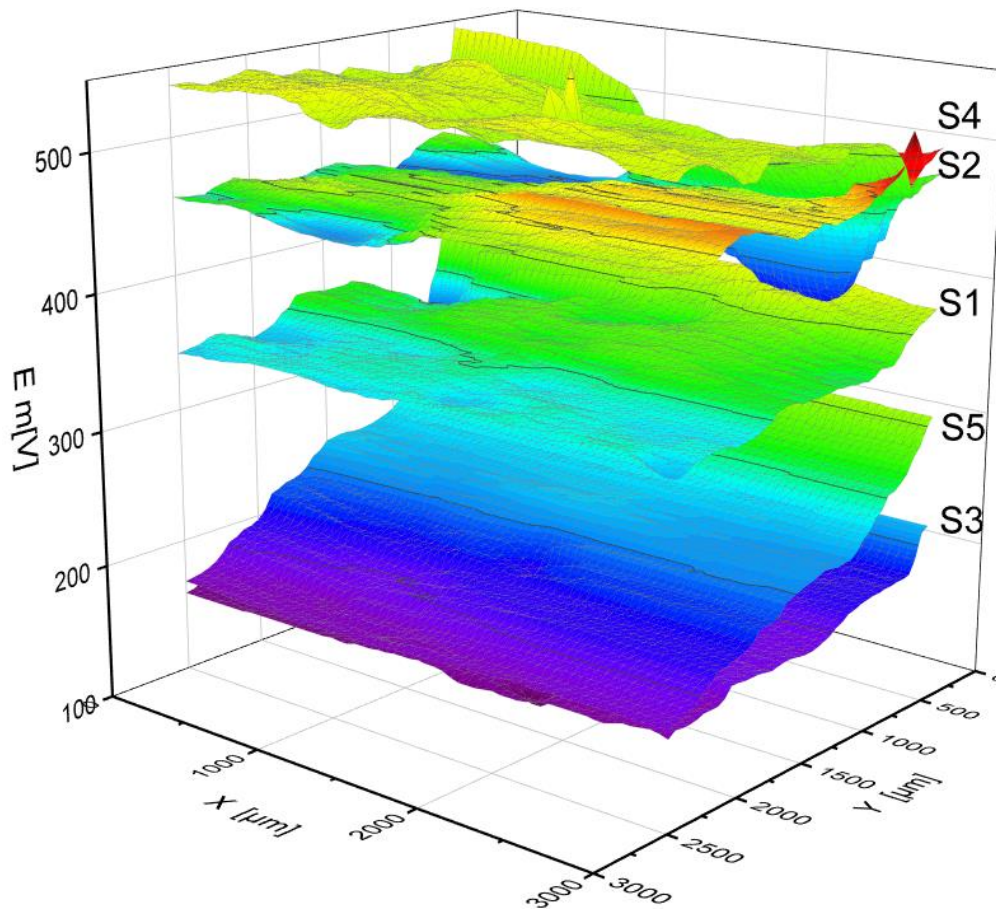


Figura 57. Curvas de potenciales de corrosión por espectroscopia Kelvin después de 6 meses de exposición para el acero al carbono.

La **Figura 58** muestra las curvas de potenciales de corrosión SKP para el acero al carbono después de 12 meses de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá. Con respecto a las curvas obtenidas después de 6 meses de exposición se observa que el potencial superficial se ha reducido después de un año, lo que indica que hubo corrosión de la superficie del acero. Se ve una disminución del potencial de corrosión en los sitios 4, 5 y 3, mientras que para los sitios 1 y 2 los potenciales siguen siendo altos ($> 0,2$ V). Sin embargo también disminuyen respecto a lo obtenido en 6 meses, lo que muestra que son capas pasivas sobre el metal.

Además, los potenciales mas negativos nos indica la posible presencia de zonas activas de corrosión. Para este caso no se observan puntos de picaduras, ya que no se evidencian saltos bruscos de potencial [127-128]. A pesar de que el sitio 4 fue el sitio con mayor velocidad de corrosión, también se ve la tendencia de la estabilización de la capa. Esto concuerda con los obtenido por SKP, pues este sitio se encuentra posiblemente con una capa pasiva, por lo cual no se registran potenciales negativos. Se observa que, en general, para este material las capas que se forman son pasivas, y no se presentan picaduras.

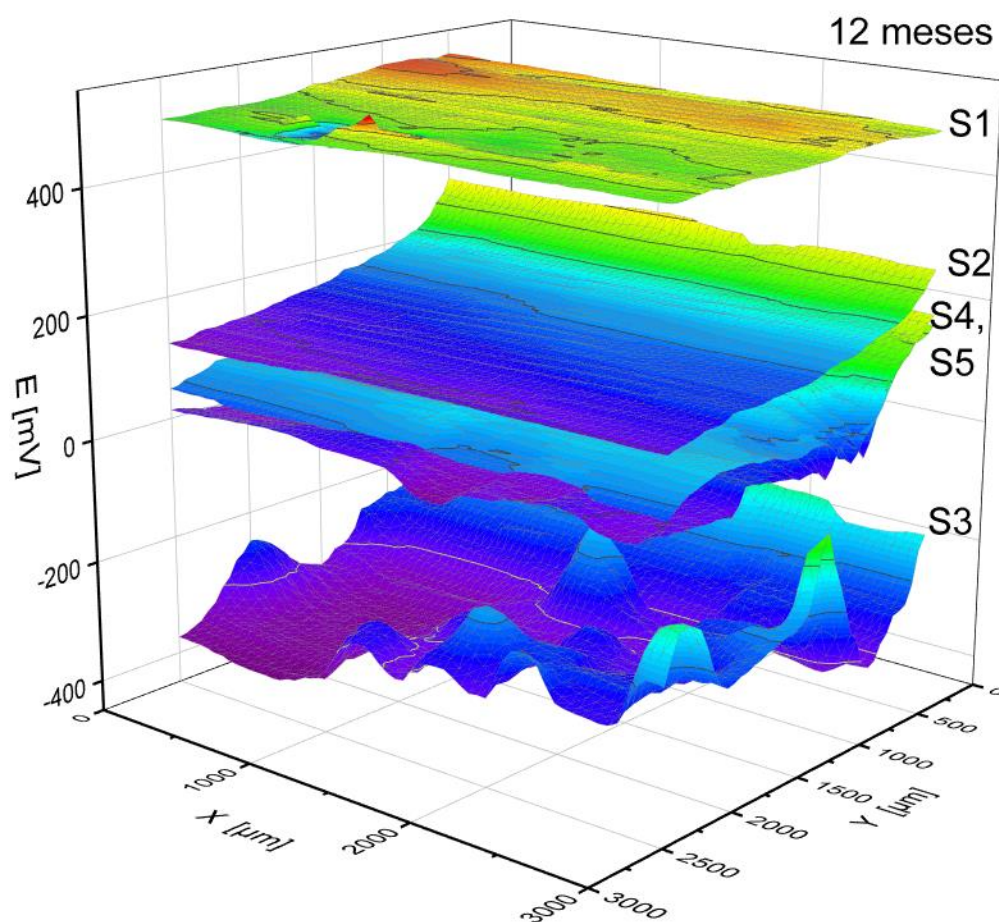


Figura 58. Curvas de potenciales de corrosión por espectroscopia Kelvin después de 12 meses de exposición para el acero al carbono.

e) Análisis morfológico de los productos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las **Figura 59- Figura 63** presentan micrografías SEM de los productos de corrosión del acero al carbono tras seis meses de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá. En estas imágenes, se destaca la presencia particular de lepidocrocita laminar con una morfología en forma de barra, estructuras globulares de goetita y superficies planas de magnetita. Además, se observa la presencia de magnetita en forma de donas.

En el sitio 1, la lepidocrocita se presenta en forma de pétalos de flor con estructuras tipo barra, junto con la presencia de goetita en forma de esferas globulares y estructuras de magnetita en forma de donas, así mismo la magnetita fue evidenciada en un pequeño porcentaje en cada uno de los sitios mediante DRX. En el sitio 2, la goetita globular y en bolas de algodón es predominante.

En el sitio 3, se destacan las estructuras de lepidocrocita en forma de pétalos de rosa, así como la presencia de goetita globular. En el sitio 4, prevalecen las estructuras laminares de lepidocrocita organizadas en pétalos de flor, además de seguir estructuras en forma de "gusanos". En el sitio 5, se evidencia la presencia de lepidocrocita y goetita en forma de esferas similares a "bolas de algodón" , [5], [69], [124-125]. En el sitio 1, 3 y 4 prevalecen las estructuras típicas de lepidocrocita con pequeñas formaciones globulares atribuidas a la goetita.

En el sitio 2 se evidencian goetita y ferrita, mientras que en el sitio 5 se observa en mayor cantidad las formaciones de goetita con algunas morfologías asociadas a la lepidocrocita. De cada uno de los sitios se presentan tres micrografías SEM con el objetivo de ver las diferentes morfologías en diferentes escalas. En **Figura 59** se observan las micrografías de los extremos con una escala de $1\mu\text{m}$ con formas de lepidocrocita, mientras que la imagen del centro muestra formación de donas y una escala de $100\mu\text{m}$. Las micrografías de los demás sitios muestran en los extremos micrografías con una escala de $1\mu\text{m}$, y las del centro son micrografías con una escala de $10\mu\text{m}$.

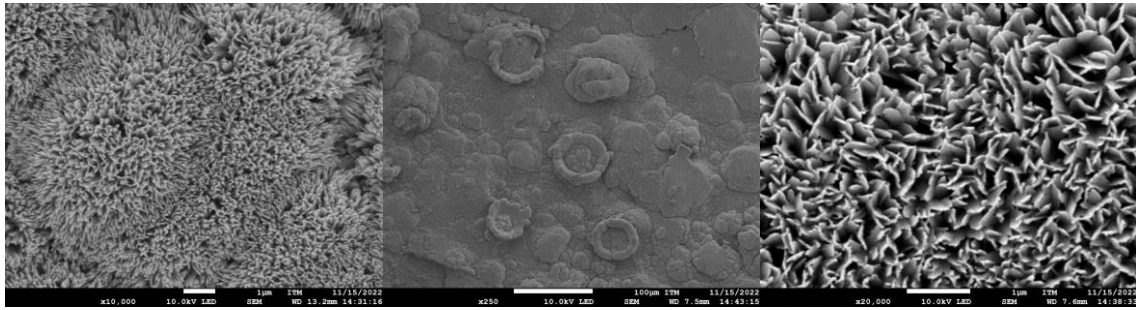


Figura 59. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 1 después de 6 meses de exposición.

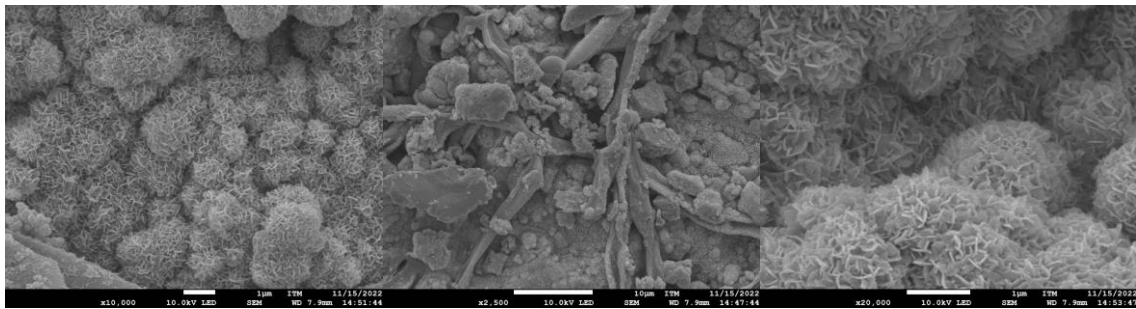


Figura 60. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 2 después de 6 meses de exposición.

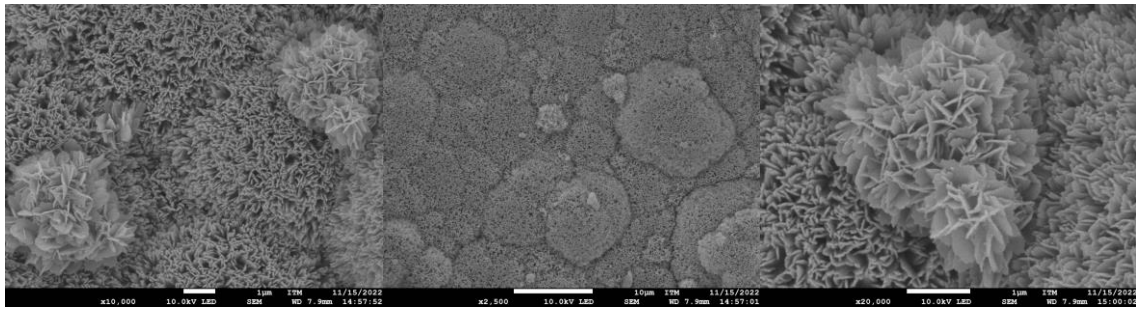


Figura 61. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 3 después de 6 meses de exposición.

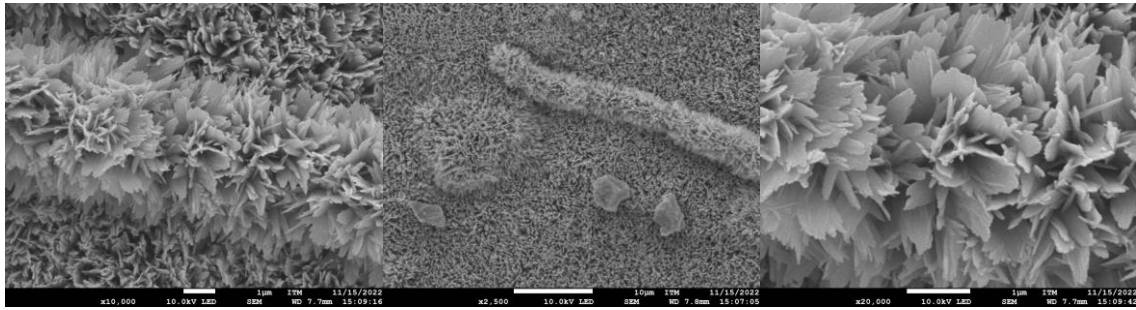


Figura 62. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.

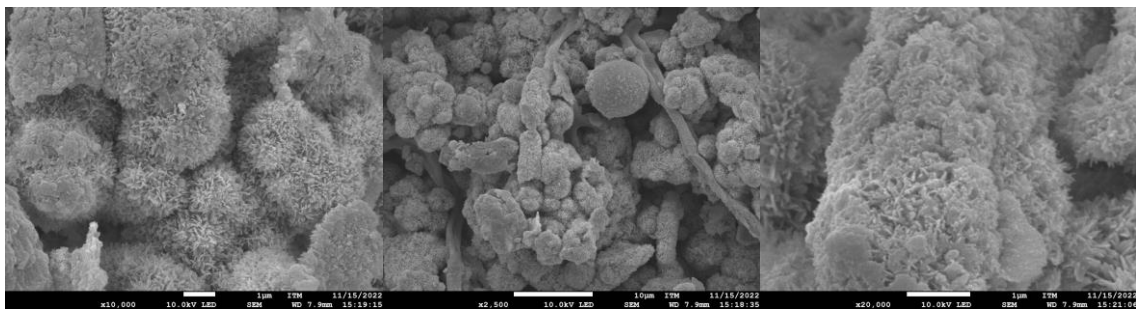


Figura 63. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 5 después de 6 meses de exposición.

Las **Figura 64-Figura 68** muestran imágenes SEM de la morfología de los productos de corrosión después de un año de exposición. La **Figura 64a** muestra la presencia de lepidocrocita sobre acero en el sitio 1. Se observaron características morfológicas específicas de la lepidocrocita y, en algunos casos, de la goetita para todos los sitios, incluyendo cristales en forma de flores y placas típicas de lepidocrocita y estructuras de bolas de algodón asociadas a muestras de goetita semicristalinas [5], [69]. Ninguna de las muestras mostró evidencias morfológicas de la magnetita.

Las **Figura 64a y b** muestran lepidocrocita en forma de placas. Según Seechurn et al. [124] estas placas de lepidocrocita emulan la forma de raíces de árboles y tentáculos. De manera similar, se observan placas de lepidocrocita en la **Figura 65a y c**. Además, según la **Figura 65b**, se pueden observar las bolas de algodón típicas de la goetita con bajos aumentos.

En las **Figura 66(a-c)**, la estructura característica de la lepidocrocita es evidente, aunque con un aumento de 10.000x, donde su apariencia es notablemente más fina. La lepidocrocita finamente estructurada también se puede discernir en la **Figura 66a y b**, junto con formaciones globulares de goetita (**Figura 67c**).

Las “estructuras de gusano” observadas en S5 en la **Figura 68a y b** corresponden a cristales de lepidocrocita, semejantes a cuerdas, que habían sido detectadas previamente en atmósferas colombianas [29]. La **Figura 68c** muestra lepidocrocita en forma de placas. El predominio de goetita y lepidocrocita con las morfologías observadas corresponde a estados iniciales de corrosión atmosférica.

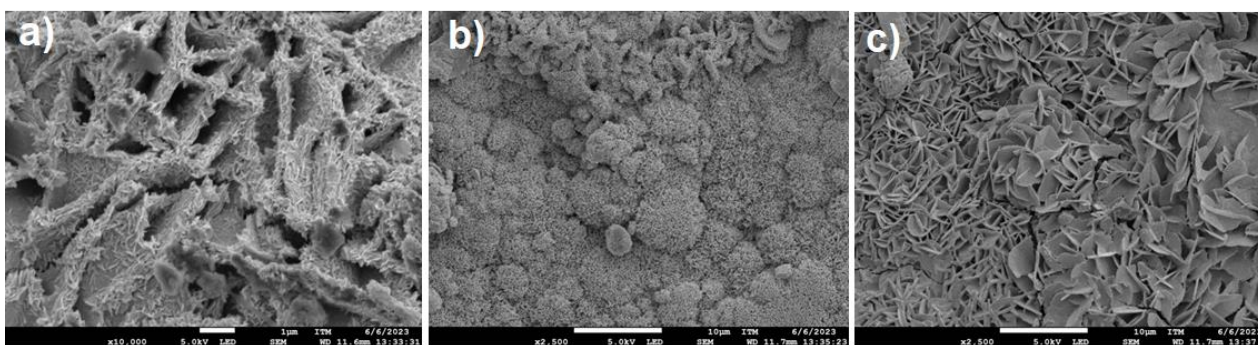


Figura 64. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 1 después de 1 año de exposición.

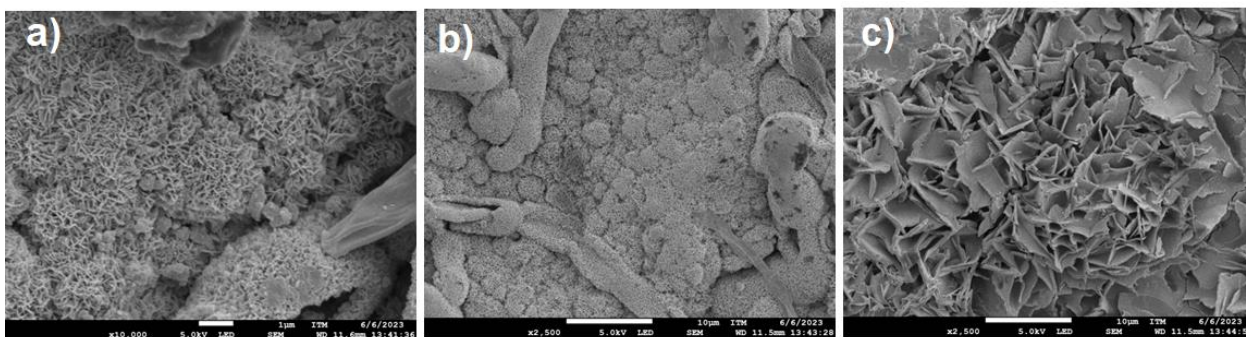


Figura 65. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 2 después de 1 año de exposición.

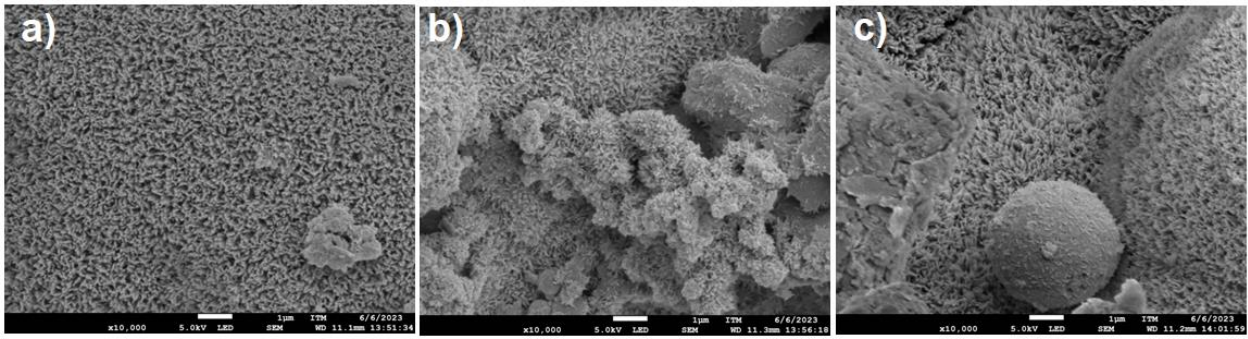


Figura 66. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 3 después de 1 año de exposición.

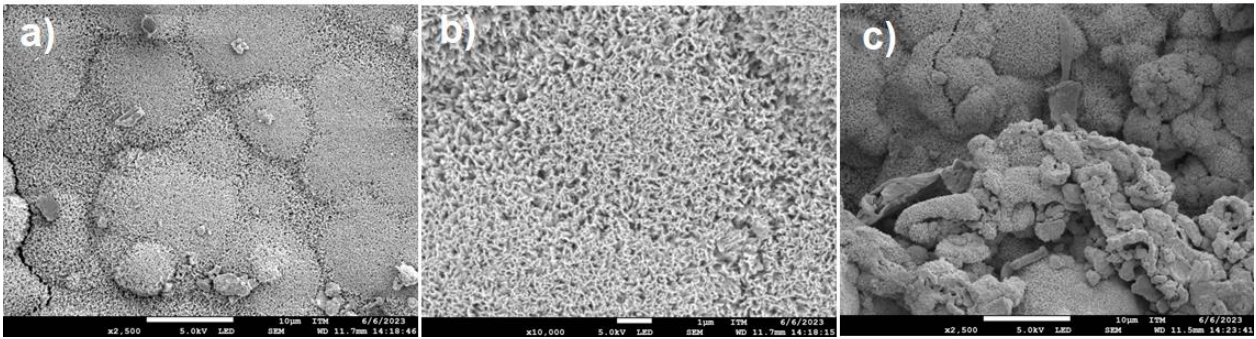


Figura 67. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 4 después de 1 año de exposición.

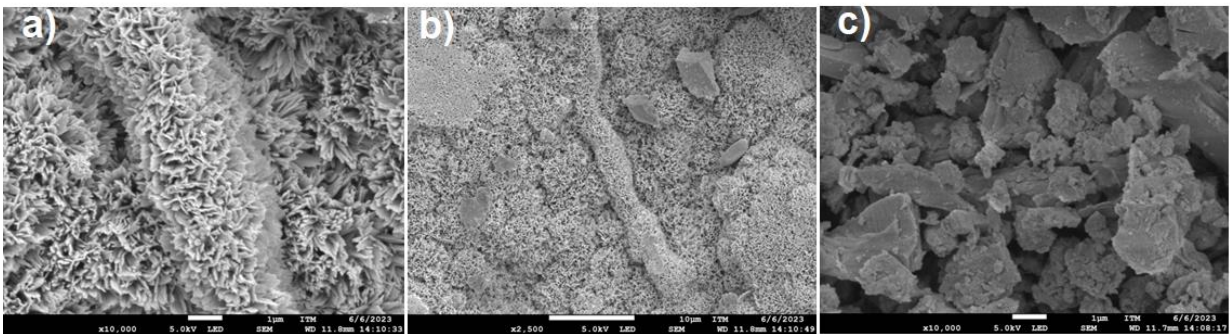


Figura 68. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido para acero al carbono en el sitio 5 después de 1 año de exposición.

La **Figura 69** muestra micrografías SEM de la sección transversal del acero al carbono para los 5 sitios de exposición después de un año de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá.

Se puede observar que las capas son uniformes y no se observa presencia de picaduras. En los sitios 1, 3 y 4 las capas de productos son frágiles, comportamiento que es posible observar por la separación de la misma capa de productos de corrosión, mientras que para los sitios 2 y 5 se obtuvieron capas de productos de corrosión muy uniformes y homogéneas.

Los espesores mayores se obtuvieron en los sitios 4 y 3, congruente con lo obtenido en el proceso de cinética de corrosión para el acero al carbono, ya que en estos dos sitios se presentaron las mayores tasas de corrosión. Además, en la capa del sitio 2 se pueden observar grietas transversales, un fenómeno ausente en los otros sitios. Aunque en los demás sitios también se observan grietas, estas son horizontales y corresponden a desprendimientos de capa. En contraste, las grietas observadas en el sitio 2 no son de desprendimiento de capa; más bien, pueden ser fisuras por las que podría ingresar el electrolito o contaminantes.

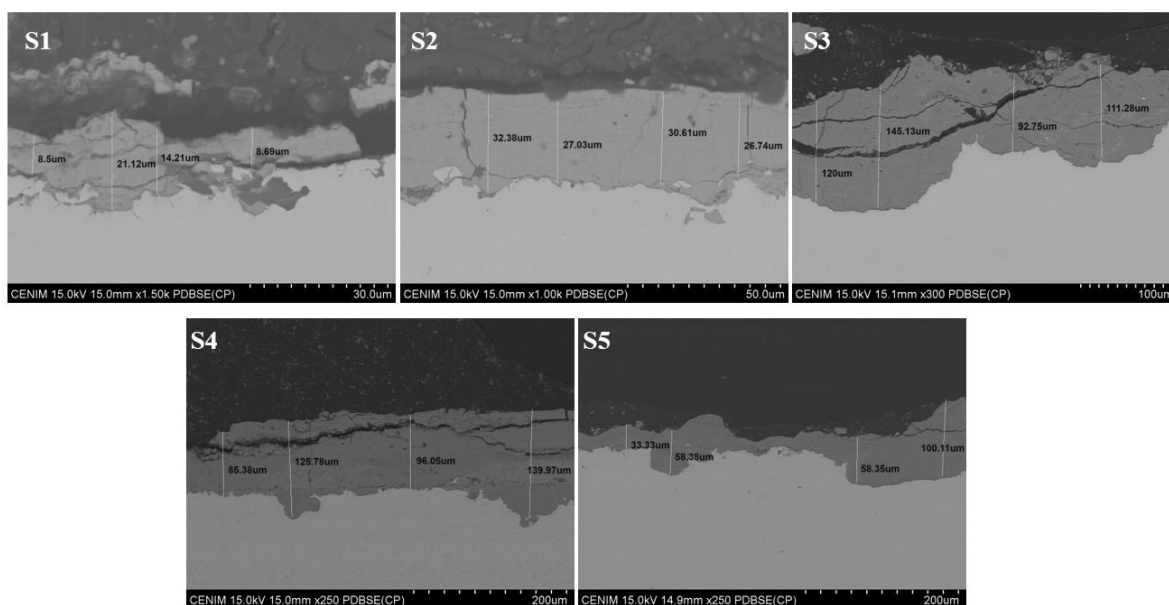


Figura 69. Espesor de la capa de productos de corrosión del acero al carbono después de 1 año de exposición.

Las **Figura 70-Figura 73** muestran imágenes SEM de la morfología de los productos de corrosión después de dos años de exposición.

En la **Figura 70a** se observa la formación de lepidocrocita en forma de nidos, así como formaciones de bolas de algodón y arreglos de cristales florales de lepidocrocita, en el interior

del nido. En la **Figura 70b** se observa la estructura de los cristales de goetita y en la **Figura 70c** y d los cristales de lepidocrocita.

En la **Figura 71a** se observan formaciones de lepidocrocita en forma de petalo de flor, acompañado de estructuras en formas de cigarros propios de la akaganeita que se hace mas evidente en la **Figura 71c**. Las figuras **Figura 71 b** y **d** son ampliaciones de las anteriores, donde se puede observar la formación de los cristales de lepidocrocita [129]. En la **Figura 71a** tambien se observan unas estructuras mas grandes en la parte inferior central, que pueden asociarse a la magnetita [69].

En la **Figura 72a** se observan formaciones de lepidocrocita. A diferencia de los demás sitios, en el sitio 3 se encuentra una lepidocrocita mucho mas fina, y de un tamaño inferior. Además, la capa superficial se observa compacta, y en la **Figura 72d** se puede ver la lepidocrocita en forma de pluma. En la **Figura 73a** se pueden observar estructuras “cotton balls” típicas de la goetita interconectados con formaciones de nido [105], la **Figura 73b** muestra la ampliación de estas estructuras. De igual forma se puede ver la **Figura 73c** las bolas de algodón pero sin formaciones en nido, y la **Figura 73d** corresponde a su ampliación.

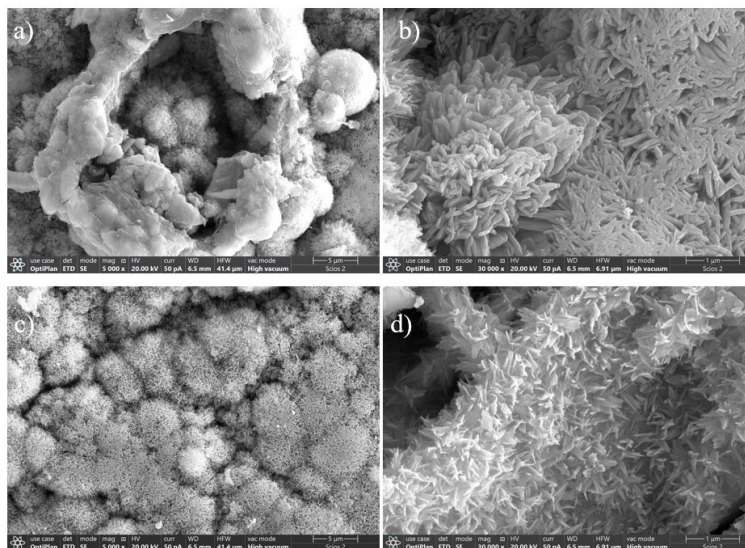


Figura 70. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 1 después de dos años de exposición.

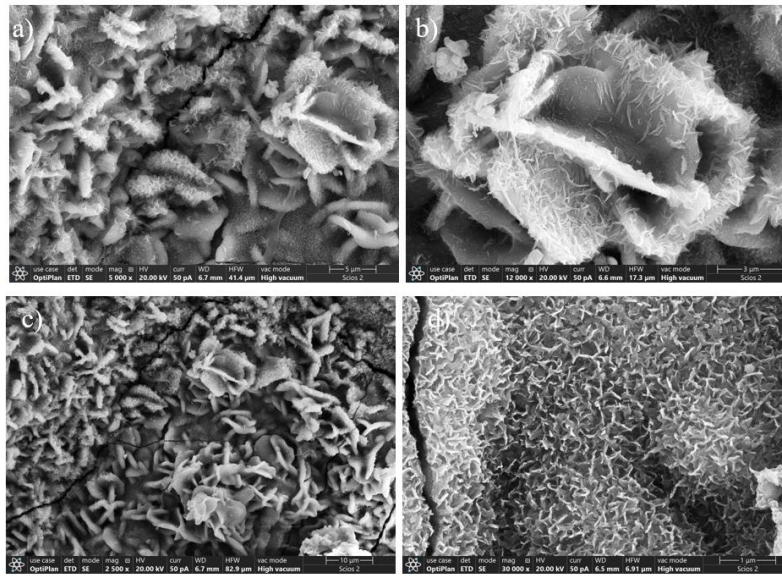


Figura 71. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 2 después de dos años de exposición.

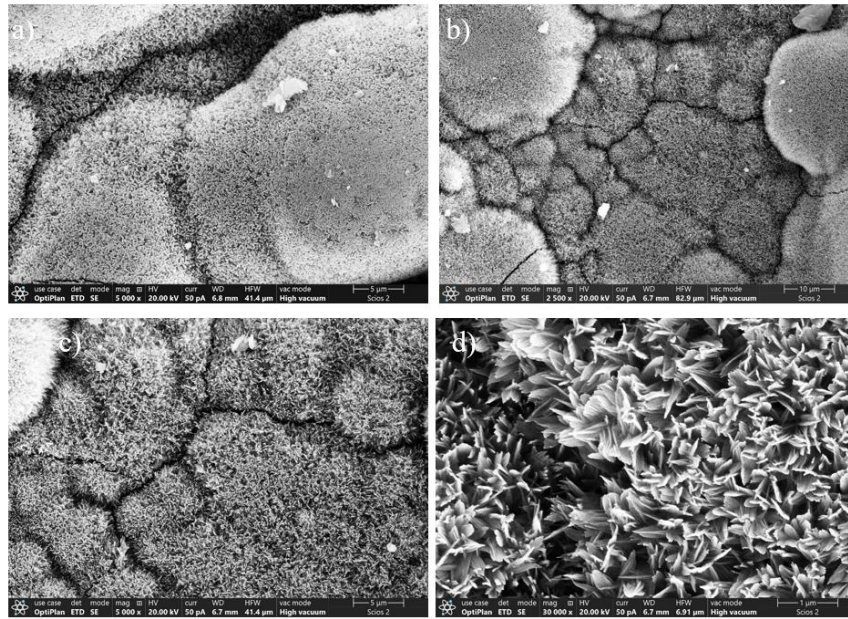


Figura 72. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 3 después de dos años de exposición.

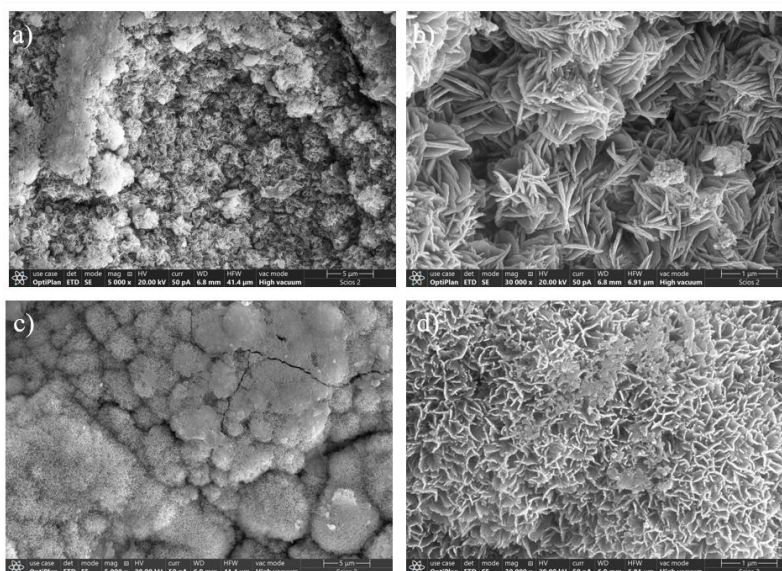


Figura 73. Micrografía SEM de las capas superficiales de óxido sobre acero al carbono en el sitio 5 después de dos años de exposición.

La **Figura 74** muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la sección transversal del acero al carbono expuesto en 4 de los sitios del Valle de Aburrá durante dos años. No fue posible analizar el sitio 4 debido a la pérdida de la muestra en dicho lugar. Se observa que la capa de mayor espesor se formó en el sitio 3, con un espesor promedio de $54,4 \mu\text{m}$, significativamente superior al de los otros sitios. Los espesores promedio para los demás sitios fueron: sitio 1: $9,2 \mu\text{m}$, sitio 2: $19,4 \mu\text{m}$ y sitio 5: $8,5 \mu\text{m}$.

Las capas son heterogéneas y varían su espesor a lo largo de la muestra. En los sitios 2, 3 y 5 se observaron variaciones considerables en el espesor en diferentes áreas de la muestra. Por ejemplo, en el sitio 2 se registraron espesores de $60, 19,8$ y $30,6 \mu\text{m}$, mientras que en el sitio 5 se identificó un pozo con un espesor de $11,9 \mu\text{m}$. En el sitio 3, los espesores variaron entre $28 \mu\text{m}$ y $60 \mu\text{m}$. Estos hallazgos son consistentes con las tasas de corrosión, donde las capas más gruesas se correlacionan con mayores velocidades de corrosión (ver **Figura 25**).

Además, se observaron capas con fisuras que facilitan la filtración de contaminantes y humedad hacia el metal, promoviendo así el proceso de corrosión. Tras un año de exposición, no se observó un aumento significativo en el espesor de las capas en los sitios estudiados (ver

Figura 69). Sin embargo, se identificó una mayor compacidad de las capas, lo que le confiere una mayor cohesión y resistencia al desprendimiento durante el proceso de pulido, con la excepción del sitio 3.

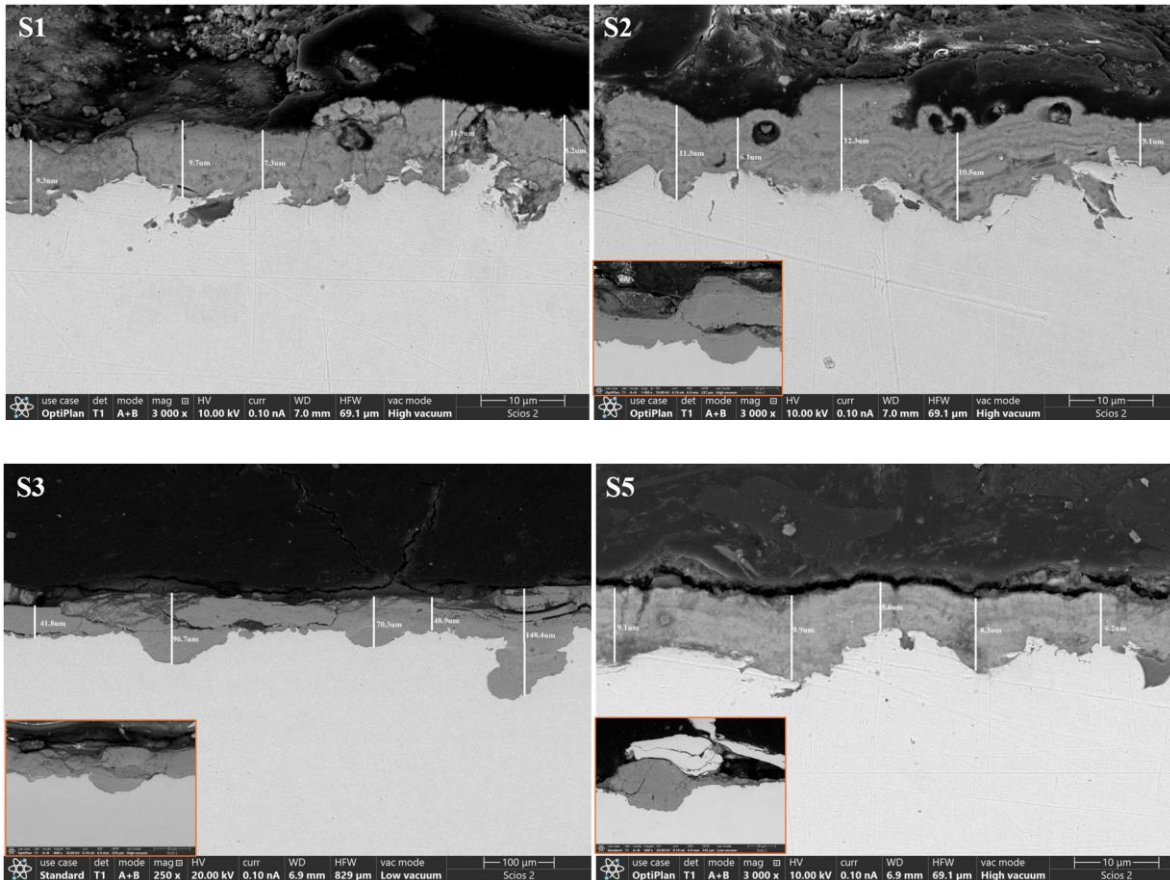


Figura 74. Espesor de la capa de productos de corrosión después de 2 años de exposición.

f) Elucidación del mecanismo de corrosión

Según la información derivada de la caracterización de los productos de corrosión del acero al carbono tras la exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá, los primeros oxihidróxidos generados en el proceso de corrosión del acero corresponden a las herrumbres verdes (Ec. 8 y Ec. 9); no obstante, su formación se manifiesta en etapas tempranas, y a los tres meses de exposición en este entorno, no se pudo observar su presencia.

A temperatura ambiente el Fe^{2+} se transforma en $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que a su vez exhibe una inestabilidad termodinámica y tiende a transformarse en Fe_2O_3 , agua e hidrógeno gaseoso [130-131]. Seguidamente en presencia de oxígeno y un electrolito ácido que generalmente se obtiene en consecuencia de la contaminación en ambientes urbanos e industriales, el Fe^{2+} en las proximidades de la superficie del acero sufre un proceso de conversión, transformándose en $\gamma\text{-FeOOH}$. Además, el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ puede sufrir una oxidación rápida, lo que resulta en la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 y FeOOH cuando hay suficiente oxígeno disponible, siguiendo lo que se muestra en la ecuación Ec. 12 [130].

Se puede afirmar que hasta los 9 meses de exposición los oxihidróxidos $\gamma\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ coexistieron en los sitios 1, 3, 4 y 5. Contrariamente, en el sitio 2, la caracterización de los productos de corrosión indicó una presencia mayor de $\alpha\text{-FeOOH}$. En el transcurso de tres, seis y nueve meses de exposición en el sitio 2, se registra una de las pérdidas de masa más reducidas para este metal (ver **Figura 24**). Además, se observan tasas de deposición de contaminantes notablemente bajas.

Este fenómeno arroja luz sobre las posibles razones por las cuales no se alcanzó la transformación de la lepidocrocita en este sitio, sino que únicamente se evidenció la conversión a goetita. La baja exposición a contaminantes y la pérdida de masa limitada podrían haber actuado como factores determinantes en la estabilidad de la lepidocrocita, impidiendo su transformación y favoreciendo la predominancia de la goetita en este entorno específico.

Después de nueve meses se pudo identificar la presencia de un pico característico de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la espectroscopia Raman, que ha demostrado una alta tasa de corrosión, cuando es magnética. Sin embargo pocos estudios reportan el comportamiento de este producto de corrosión [132].

Después de un año de exposición y hasta los 18 meses se pudo observar una coexistencia de las fases lepidocrocita y goetita, así como un pequeño porcentaje de óxidos de hierro, más exactamente maghemita y magnetita, que se encontraron mediante las técnicas de Raman y DRX, respectivamente. Sin embargo, cabe mencionar que para estos tiempos de exposición

los productos de corrosión de FeOOH en sus polimorfos alfa y beta siguen siendo predominantes, así como la notoria aparición de Fe(OH)₃.

Finalmente, en los dos años de exposición se lograron encontrar mediante las diferentes técnicas de caracterización diferentes fases de óxidos y oxihidróxidos de hierro, con lo que se puede confirmar la coexistencia de las diferentes fases, con una notoria disminución en los oxihidróxidos alfa y beta.

Estos resultados revelan una dinámica de transformación diferencial de los productos de corrosión en los distintos sitios de exposición, destacando la complejidad de los procesos corrosivos y la influencia de factores ambientales locales en la formación y evolución de los compuestos oxihidróxidos de hierro [133-134]. Finalmente, el mecanismo de corrosión del acero al carbono en la atmósfera del Valle de Aburrá se puede describir con su transformación en óxidos y oxihidróxidos de hierro de la manera descrita en las ecuaciones Ec. 8 – Ec. 13.

7.3.2. Acero galvanizado

a) Análisis óptico de la apariencia de las placas

La **Figura 75** muestra micrografías ópticas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de seis meses de exposición, la **Figura 76** presenta micrografías ópticas después de un año de exposición, y la **Figura 77** presenta micrografías ópticas después de dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá, para cada uno de los sitios evaluados.

En el acero galvanizado, no se observa un cambio significativo en el color después de la exposición; sin embargo, se nota una pérdida de brillo, haciendo que el material parezca más opaco. Al examinarlo mediante microscopía óptica, se pueden identificar los granos del proceso de galvanizado en caliente, algunas rayas características del material y puntos negros correspondientes a impurezas depositadas sobre la placa. Además, se observan algunos puntos blancos que, bajo el microscopio, aparecen como nubes grises sobre las placas, indicando la formación de productos de corrosión. Para el zinc, estos productos de corrosión

suelen ser de color blanco. La opacidad del material sugiere la formación de una capa de corrosión, y los puntos blancos representan cúmulos de estos productos de corrosión.

Estas formaciones fueron observadas en todos los tiempos de exposición. Adicionalmente, en los sitios 3 y 4 (**Figura 76**), se identificaron puntos muy esféricos y coloridos, característicos de partículas de material orgánico, las cuales se depositan sobre las placas debido a la intensa actividad industrial en estas áreas.

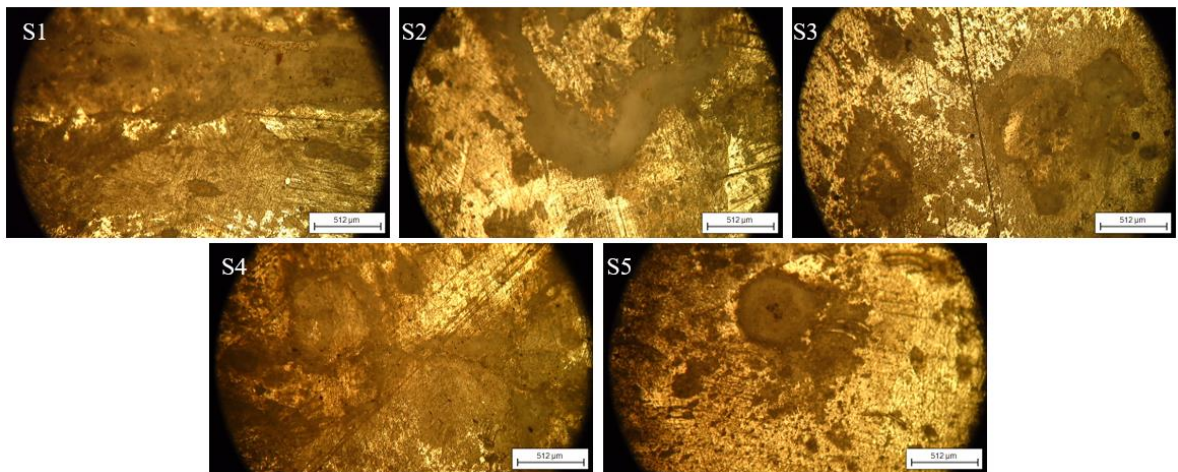


Figura 75. Microscopia óptica superficial del acero galvanizado después de 6 meses de exposición.

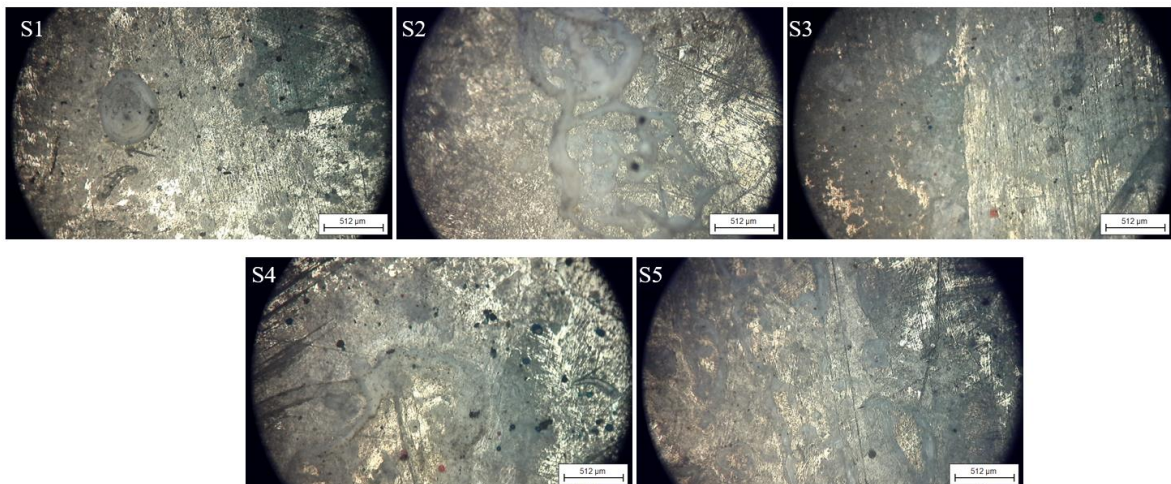


Figura 76. Microscopia óptica superficial del acero galvanizado después de un año de exposición.

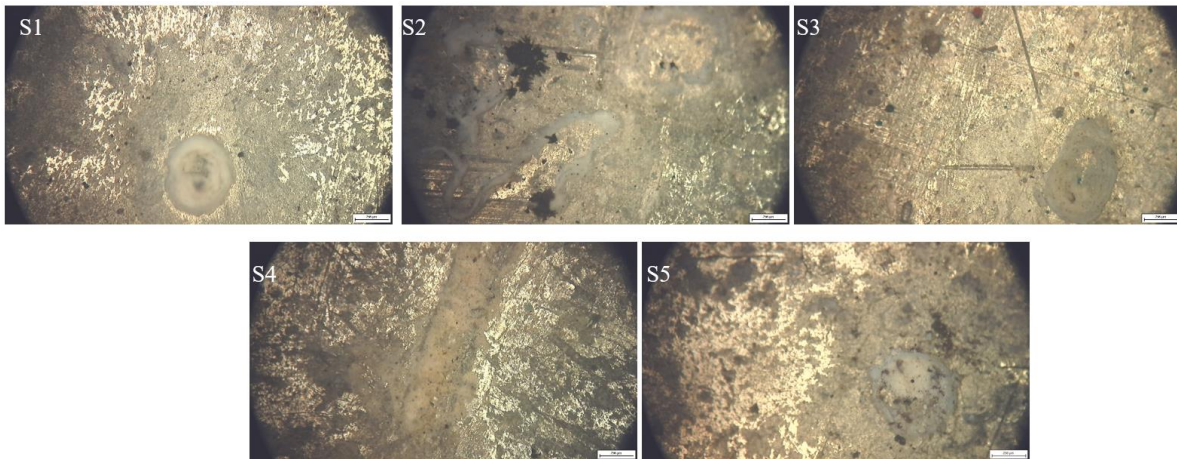


Figura 77. Microscopia óptica superficial del acero galvanizado después de dos años de exposición.

- b) Análisis espectroscópico de la transformación de especies químicas durante el proceso de exposición

La **Figura 78** y la **Figura 79** exhiben espectros de alta resolución correspondientes a los niveles de Zn2p, O1s y Fe2p, después de seis meses y un año de exposición respectivamente, obtenidos mediante el análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) en las muestras del sitio 4 de acero galvanizado. Éste análisis únicamente se llevó a cabo en el sitio 4, por temas de disponibilidad de la técnica. La energía de enlace C1s (284,3 eV) del ZnO prístino se utiliza como referencia de carga.

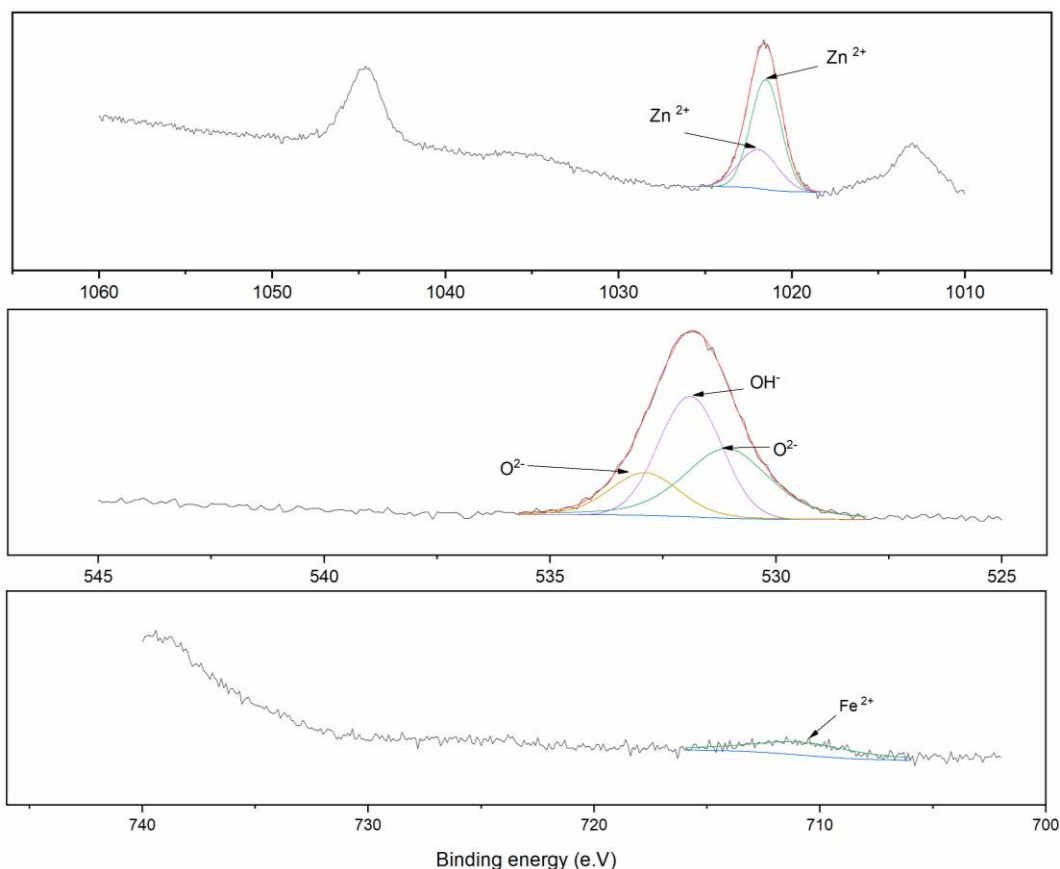


Figura 78. Espectros XPS sitio 4 después de 6 meses de exposición.

En el caso de los espectros de Zn 2p, se procedió a la deconvolución en dos picos de Zn^{2+} . El pico ubicado en 1021,490eV se atribuye a ZnO, mientras que el pico en 1021,926eV se asigna tanto a $Zn(OH)_2$ como a Zn puro (consultar **Tabla 20**). En relación con el espectro de O1s, los detalles de los picos se presentan en la **Tabla 21**. El pico en 531,093 eV puede atribuirse a ZnO; las energías de enlace más altas ubicadas en 531,9 y 532,9 eV se pueden atribuir a la presencia de oxígeno, (OH^- y O^{2-} respectivamente) débilmente unidos [135-136]; estas sustancias pueden producirse por la interacción de las superficies de la muestra en condiciones atmosféricas. El pico en 531,903 eV también puede atribuirse a Fe_2O_3 . Finalmente, se presenta el espectro de Fe2p donde el pico a 710,795 eV se atribuye a Fe_2O_3 (**Tabla 22**), en concordancia con lo que se obtuvo en el espectro del oxígeno. Tras el análisis de los espectros de alta resolución, y considerando la deconvolución de los picos

característicos de Zn^{2+} , se llega a la conclusión de que el producto de corrosión predominante en el acero galvanizado hasta los 6 meses es ZnO.

Tabla 20. Posición de picos e información de deconvoluciones del Zn 2p para el acero galvanizado después de 6 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
1021,490eV	27868,530	2,049eV	0	ZnO
1021,926eV	12675,940	2,626eV	0	Zn(OH) ₂ o Zn puro

Tabla 21. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el acero galvanizado después de 6 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
531,093eV	10209,620	2,222eV	36	ZnO
531,903eV	11344,720	1,650eV	0	OH ⁻ o Fe ₂ O ₃
532,925eV	4604,103	1,792eV	20	H ₂ O

Tabla 22. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p para el acero galvanizado después de 6 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
710,795eV	4736,617	5,352eV	75	Fe ₂ O ₃

En la **Figura 79** se observaron dos deconvoluciones para el Zn, pertenecientes a Zn^{2+} , mientras que para la región O 1s se muestra principalmente un pico de O1s a 532,519 eV con pequeños hombros a aproximadamente 533,427 y 531,032 eV. El pico se asigna a los átomos de oxígeno unidos al Zn en ZnO, mientras que el hombro se asigna a la presencia de humedad, ya que su energía de unión se encuentra entre 531,032 eV (OH) y 533,427 eV (H₂O) debido al oxígeno quimisorbido [135], [137]. En las **Tabla 23**, **Tabla 24** y **Tabla 25** se muestran los parámetros para cada una de las deconvoluciones.

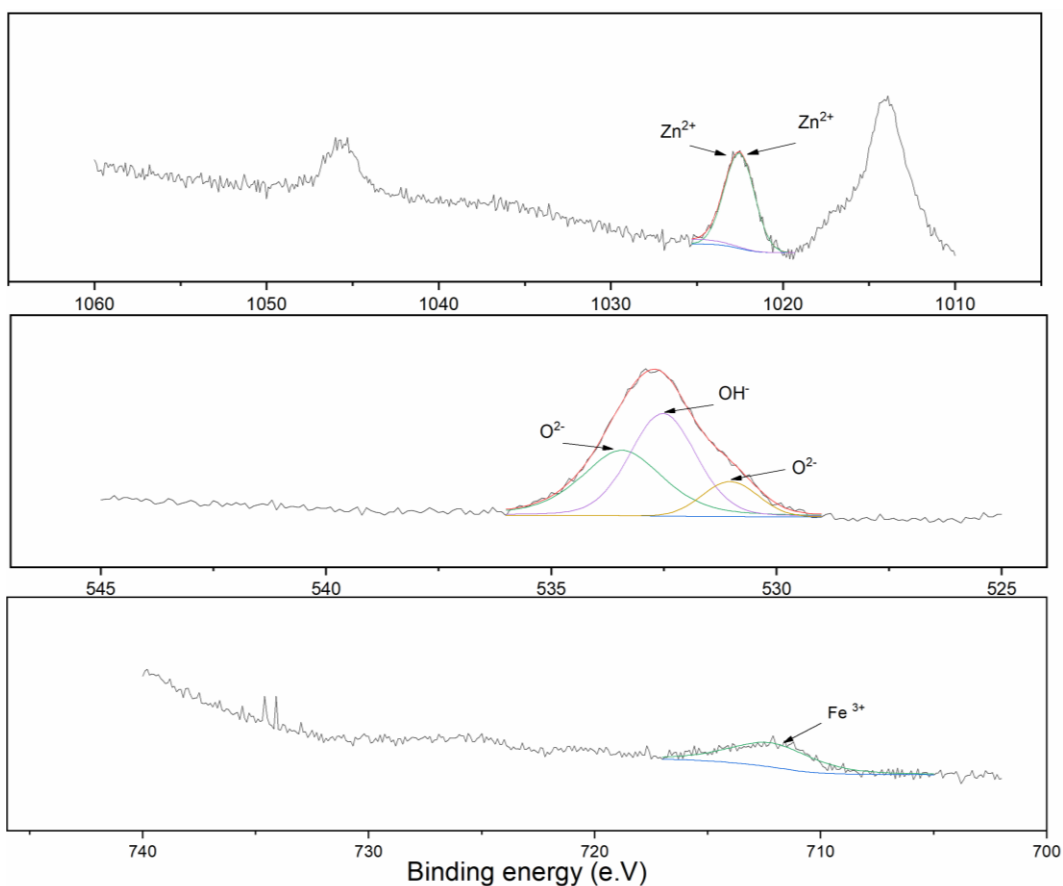


Figura 79. Espectros XPS sitio 4 después de 1 año de exposición.

Tabla 23. Posición de picos e información de deconvoluciones del Zn 2p para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
1022,531ev	11671,470	2,064eV	0	ZnO o Zn(OH) ₂
1024,833eV	965,080	3,518eV	0	

Tabla 24. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
531,032eV	2379,929	1,454eV	0	ZnO

532,519eV	8960,397	1,733eV	17	H ₂ O
533,427eV	7900,534	2,134eV	45	OH ⁻

Tabla 25. Posición de picos e información de deconvoluciones del Fe 2p para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
712,215ev	5710,939	4,346eV	41	-

c) Análisis cristalográfico de los productos de corrosión mediante Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura 80**, **Figura 81** y **Figura 82** se muestran los difractogramas correspondientes a los cinco sitios de exposición del acero galvanizado después de seis meses, 12 meses y dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá, respectivamente. De acuerdo con los DRX, las fases encontradas en los productos de corrosión fueron hierro metálico (Fe), zinc y zincita (ZnO) principalmente. No se observaron picos de varios componentes, que suelen ser bajos porque son lavados por el agua de lluvia según [135-136]. Aparte del ZnO, se observaron picos muy pequeños entre 15° y 35° atribuidos a hidroxisulfato de zinc ($Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$).

Hidroxisulfato de zinc $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 5H_2O$ se encontró en las muestras tomadas en todos los sitios y durante todos los tiempos de exposición. Se sabe que la nucleación de este producto de corrosión está respaldada por altos valores de TDH (ver **Figura 13**) como los reportados en esta tesis [137]. El hidroxisulfato de zinc tiene picos a 9,2° y 8,2°, respectivamente. Sin embargo, en muchas muestras el pico en esta región es muy amplio, lo que indica que está desordenado y, por lo tanto, es difícil la asignación a un sulfato específico muy correlacionado a lo que Persson et al.[138] reportaron.

En los DRX no se identificaron $ZnCO_3$ ni $Zn(OH)_2$, esto sugiere que $ZnCO_3$ y $Zn(OH)_2$ pueden formarse en estado amorfo. No hubo picos para los compuestos de hierro, que

también probablemente existían en forma amorfa [139]. Esta anotación es importante ya que estos productos de corrosión se han reportado por otros autores en épocas tempranas de corrosión [140-141]. Vale la pena resaltar que mediante XPS se identificó la presencia de $Zn(OH)_2$.

En la **Figura 80** se pueden observar diferencias entre los diferentes sitios, ya que para el sitio 4 a diferencia de los demás se evidencian menos picos de Fe y Zn, mientras que en el sitio 1 y 3 se tienen varios picos indicativos de estos dos metales. A diferencia de lo hallado a uno año y dos años (**Figura 81** y **Figura 82**) de exposición, se observa la disminución de los picos a medida que aumenta el tiempo de exposición. Estos picos que desaparecen con el tiempo son respectivamente, los picos de Zn y Fe metálico indicando así el progreso de la capa de productos de corrosión.

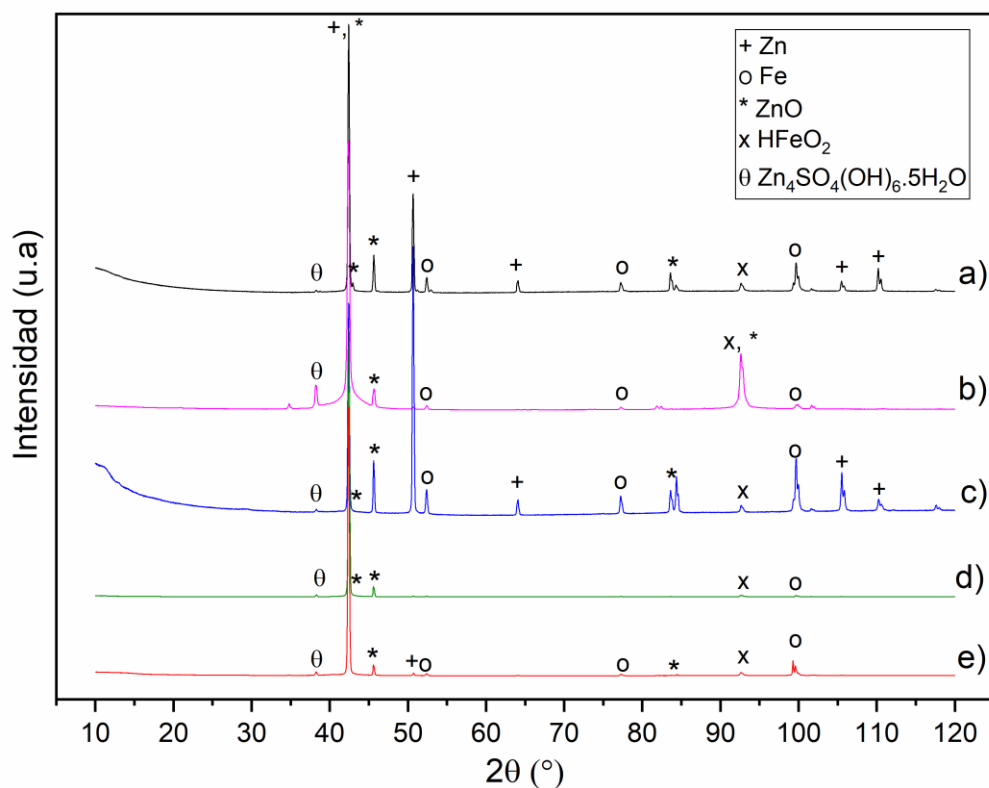


Figura 80. Difractogramas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

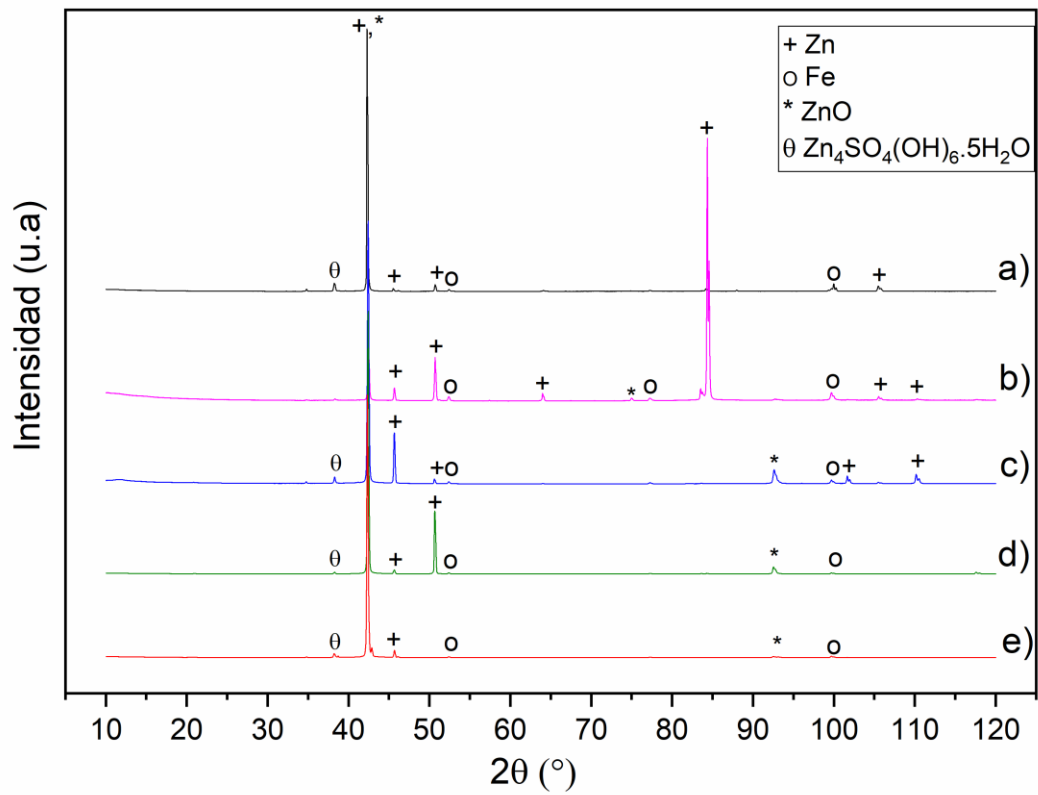


Figura 81. Difractogramas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 1 año de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

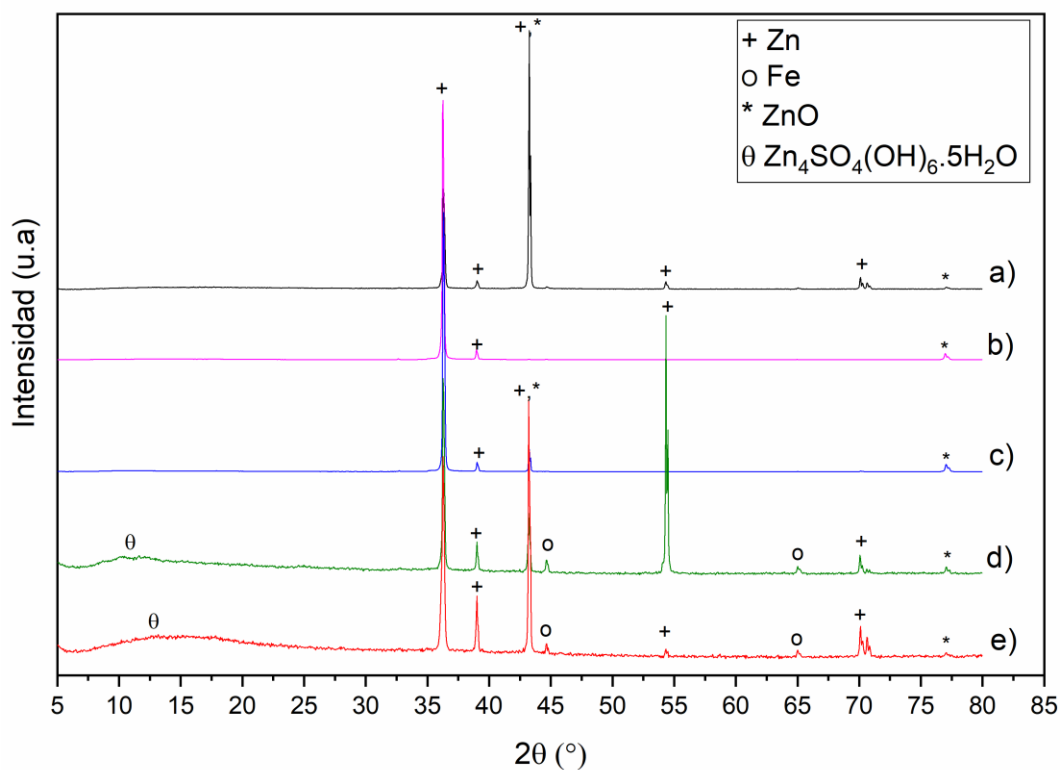


Figura 82. Difractogramas de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 2 años de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5.

d) Caracterización Superficial de los productos de corrosión mediante Espectroscopia de Sonda Kelvin (SKP)

Las **Figura 83** y **Figura 84** muestran los resultados de mapas de potencial de corrosión de la superficie del acero galvanizado corroído obtenidos mediante la técnica de espectroscopia Kelvin para cada uno de los sitios después de 6 meses y 12 meses de exposición respectivamente.

La **Figura 83** muestra los potenciales de los 5 sitios ubicados por debajo de 0 V; los potenciales ubicados entre 0 y -0,3 V corresponden a los productos de corrosión del acero galvanizado en un estado pasivo, potenciales menores a estos nos indican el estado activo de la película de zinc. De acuerdo con lo anterior, en los sitios 1 y 4 la capa está en estado pasivo

y el SKP indica la presencia de productos de corrosión. Lo que se observa para los demás sitios es una actividad en la capa, donde todavía no se ha logrado llegar a una pasividad. La corrosión atmosférica y la formación de productos de corrosión adherentes desplazan el potencial a valores más positivos [142].

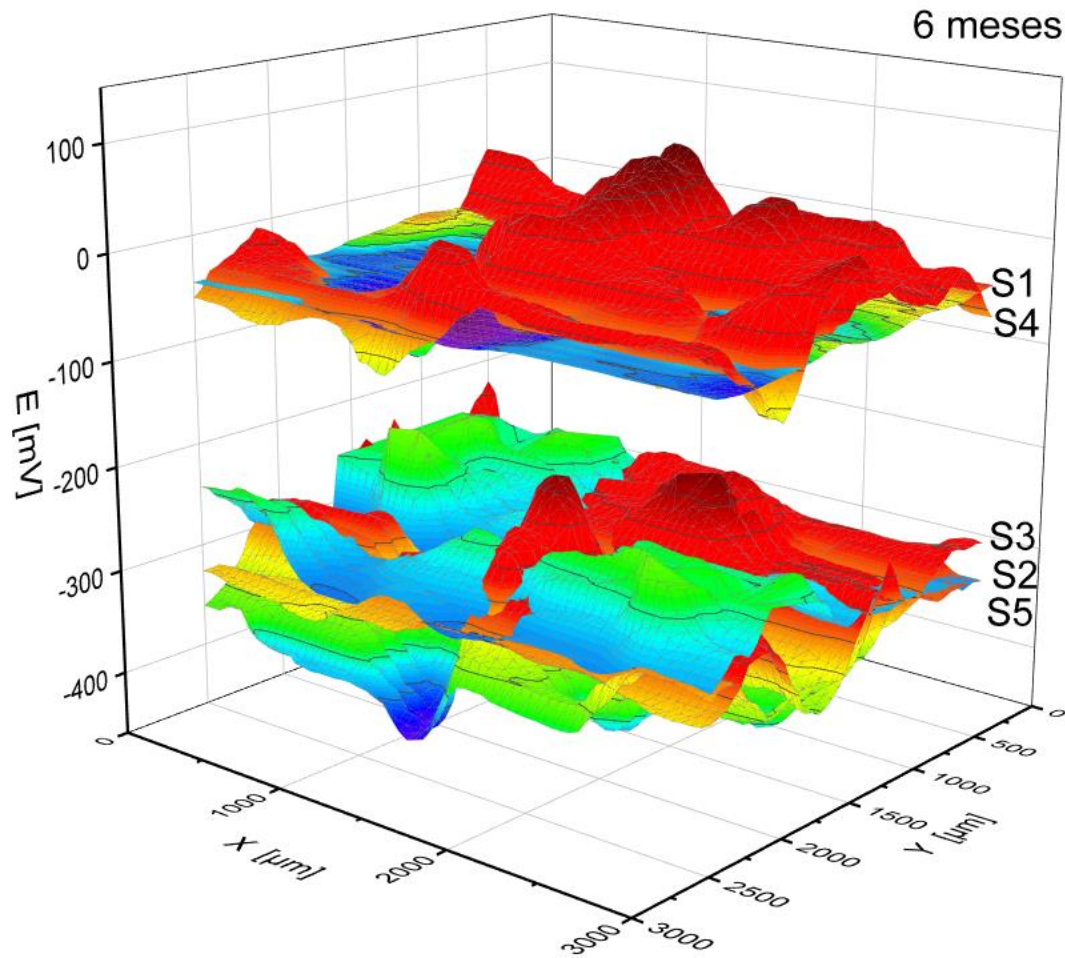


Figura 83. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del acero galvanizado después de 6 meses de exposición por espectroscopia Kelvin.

La **Figura 84** muestra los potenciales de corrosión para el acero galvanizado después de 12 meses de exposición, lo que se puede observar para todos los sitios excepto el sitio 4, es la

formación de la capa de ZnO. De acuerdo con Nazarov et al. [143] la deposición de ZnO disminuye el potencial de los sustratos a 0,16 – 0,2 V, sin importar el tipo de sustrato.

Cuando la capa de óxidos de zinc es más gruesa el potencial tiende a moverse a valores más negativos, estando determinado principalmente por el potencial del sustrato de zinc [143]. Lo anterior permite inferir que el potencial más negativo en el sitio 4 se debe a la presencia de una capa mayor de productos de corrosión

A diferencia de las curvas obtenidas después de 6 meses de exposición, en las obtenidas después de un año de exposición, la diferencia entre los valores máximos y mínimos del potencial Kelvin disminuyó, lo que se debió a que los productos de corrosión se volvieron cada vez más planos a medida que avanzaba la prueba de exposición. Esto también ayuda a conocer que la capa se vuelve de alguna u otra forma más uniforme con el tiempo. Es importante mencionar que para ninguno de los dos análisis se obtuvieron defectos, por lo cual no hay indicios de picaduras hasta los 12 meses de exposición para el acero galvanizado

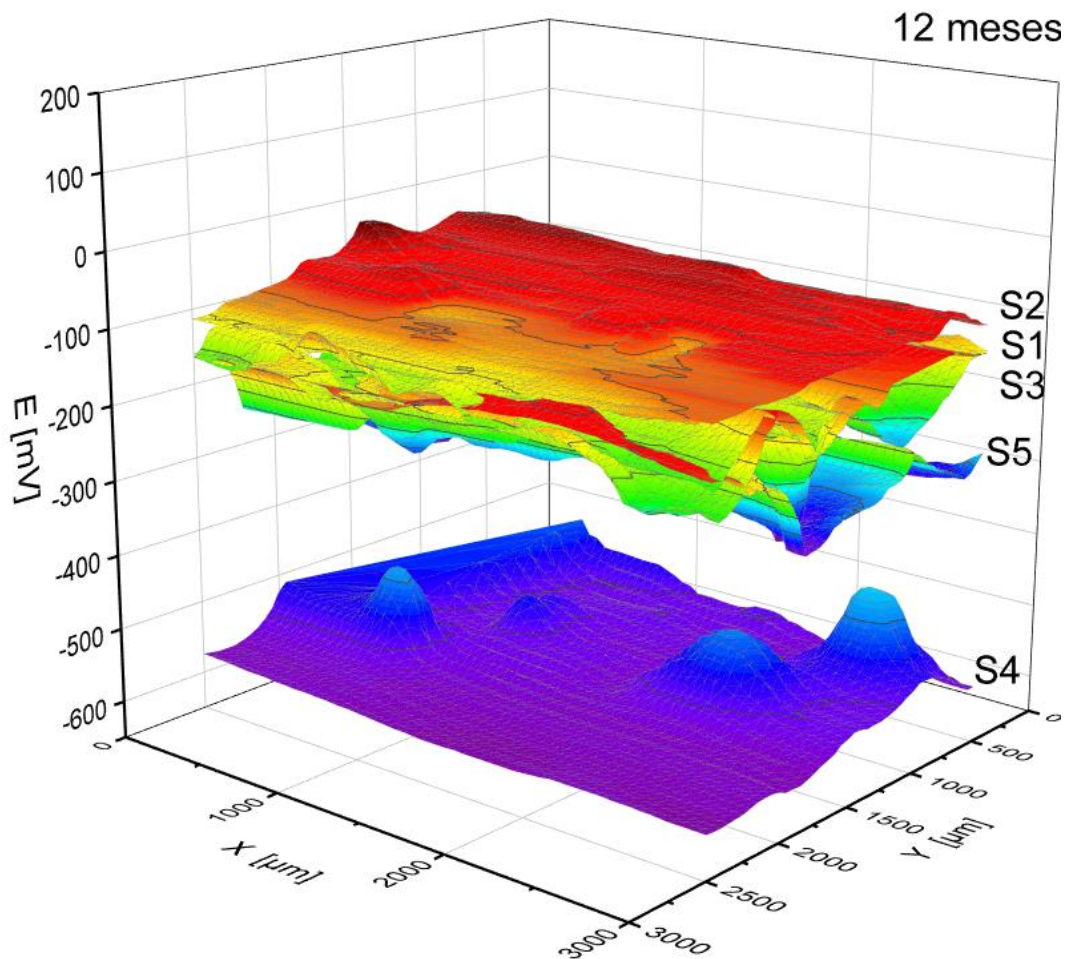


Figura 84. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del acero galvanizado después de 1 año de exposición por espectroscopia Kelvin.

- e) Análisis morfológico de los productos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las **Figura 85 - Figura 89** presentan las micrografías SEM de la superficie corroída del acero galvanizado tras seis meses de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá para los diferentes sitios de exposición. En todas las figuras se observa la presencia de una capa de

productos de corrosión que para este caso se puede atribuir a óxido de zinc. Además, se observan algunos vacíos dentro de la capa, haciéndose más evidente en las **Figura 87** y **Figura 88** [144]. La **Figura 85** muestra una capa más compacta, con unos pequeños huecos, en las **Figura 86** y **Figura 88** los productos de corrosión presentan una morfología de pequeños aglomerados redondeados parecido a lo informado por De la Fuente et al. [145]. La apariencia aplanada que se observa en la **Figura 87** puede deberse a la presencia de hidrosulfato de zinc. En congruencia con lo encontrado por la técnica de DRX. Para todos los sitios se presentan tres micrografías SEM con el objetivo de mostrar la morfología superficial de la capa, la imagen ubicada a la izquierda presenta una escala de 10µm, las otras dos muestran aún más el detalle teniendo una escala de 1µm.

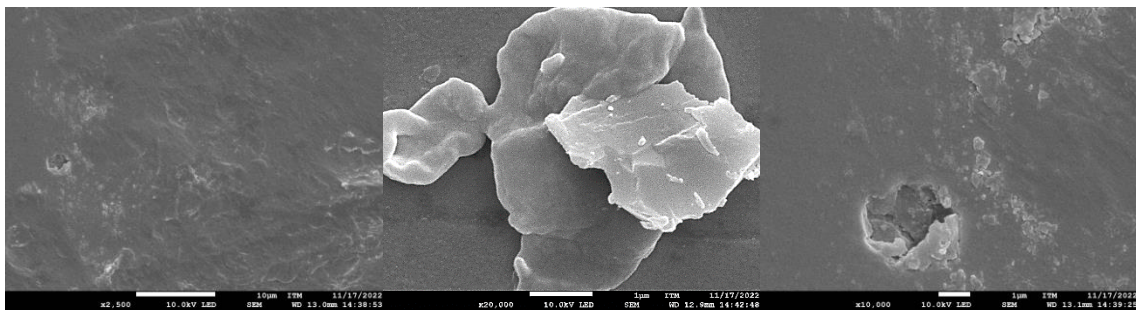


Figura 85. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 1 después de 6 meses de exposición.

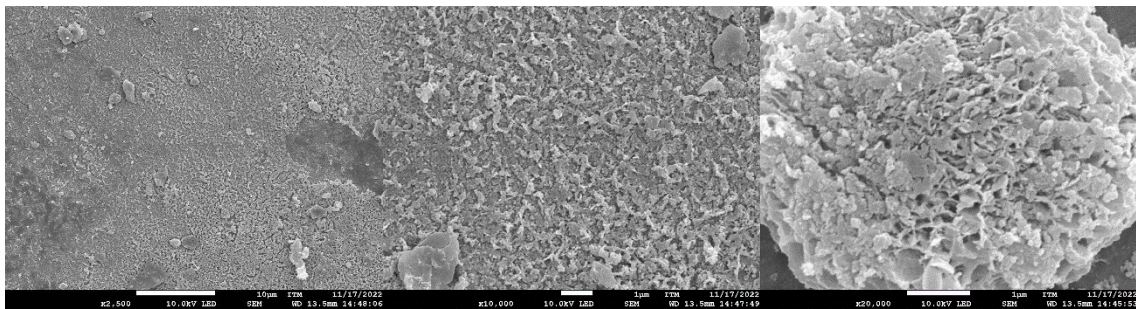


Figura 86. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 2 después de 6 meses de exposición.

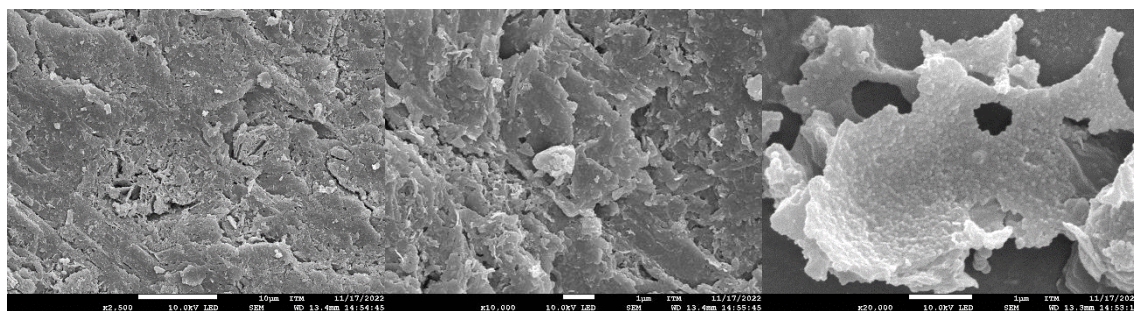


Figura 87. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 3 después de 6 meses de exposición.

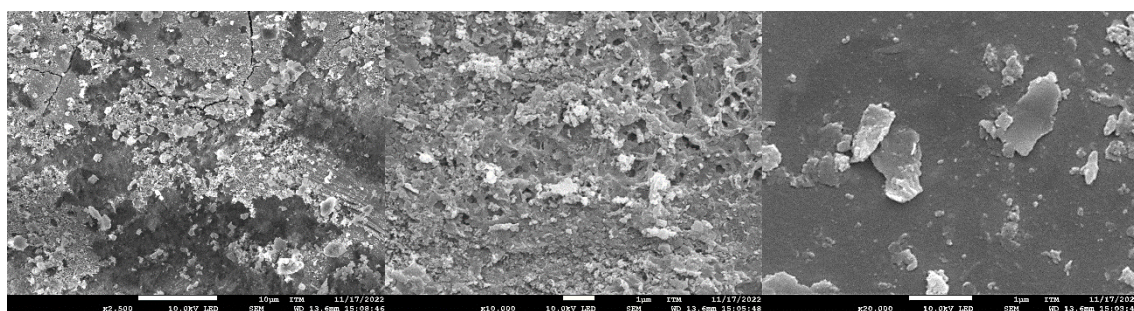


Figura 88. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.

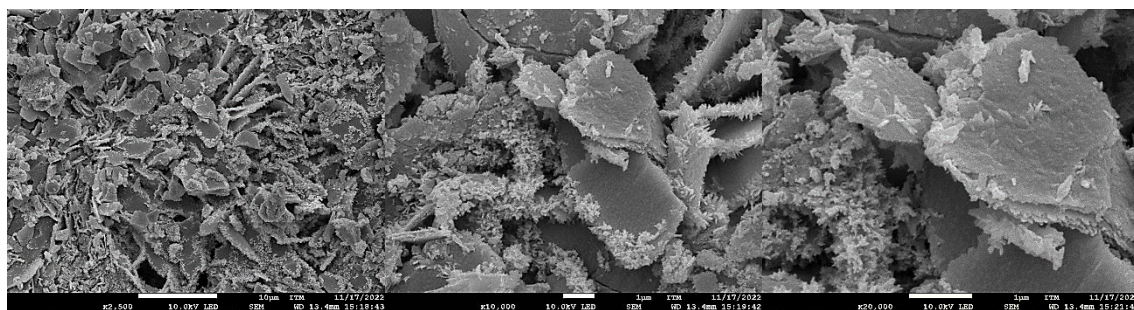


Figura 89. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 5 después de 6 meses de exposición.

Las **Figura 90 - Figura 94** muestran las imágenes SEM de la morfología de los productos de corrosión después de un año de exposición. Los productos de corrosión de todos los lugares de prueba contenían pequeñas escamas de zincita e hidrozincita. Después de un año de exposición, los productos de corrosión eran esféricos y estaban distribuidos de manera

desigual, lo que resultó en que el sustrato no estuviera completamente cubierto por los productos de corrosión [135]. Con la extensión del tiempo de exposición, los productos se acumularon gradualmente y se volvieron escamosos, cubriendo casi por completo la superficie del sustrato de zinc, como se muestra en las figuras mencionadas.

Es importante señalar que estas diminutas escamas solo aparecieron en cantidades muy pequeñas, lo que indica que estos productos de corrosión comenzaron a formarse recientemente. También se pudieron observar algunas formaciones de hongos (*Figura 92*). A diferencia de las micrografías obtenidas después de seis meses de exposición se pudieron obtener capas con mayor presencia de productos de corrosión como la zincita.

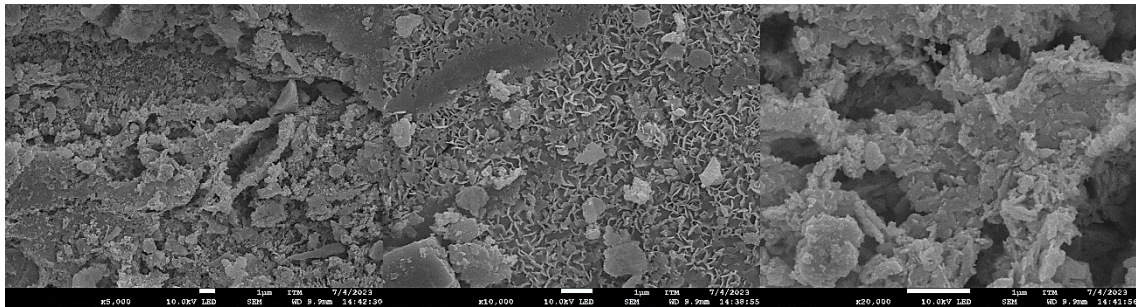


Figura 90. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 1 después de 12 meses de exposición.

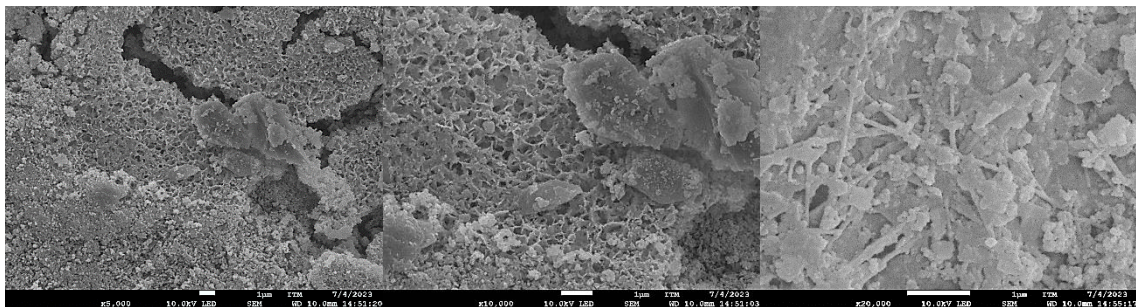


Figura 91. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 2 después de 12 meses de exposición.

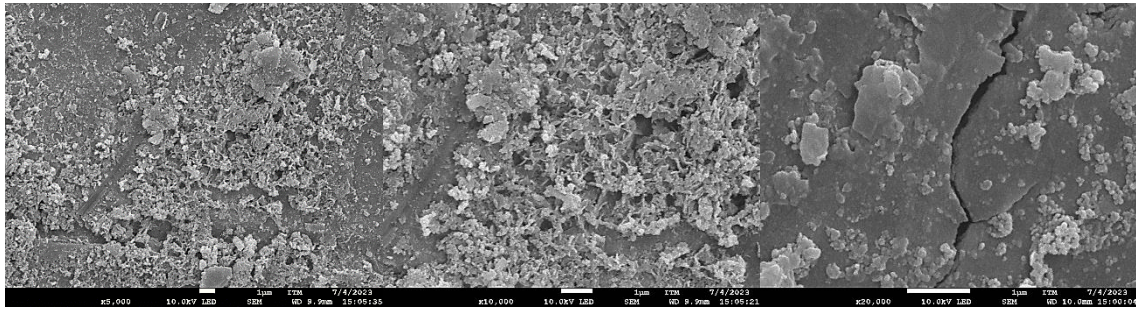


Figura 92. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 3 después de 12 meses de exposición.

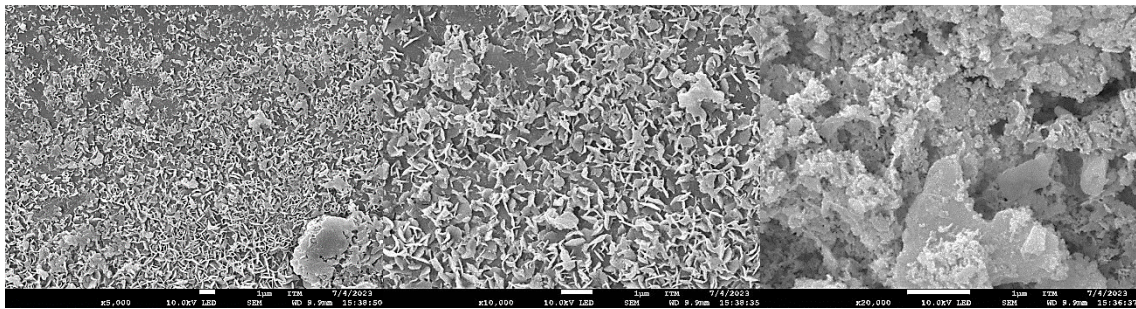


Figura 93. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 4 después de 12 meses de exposición.

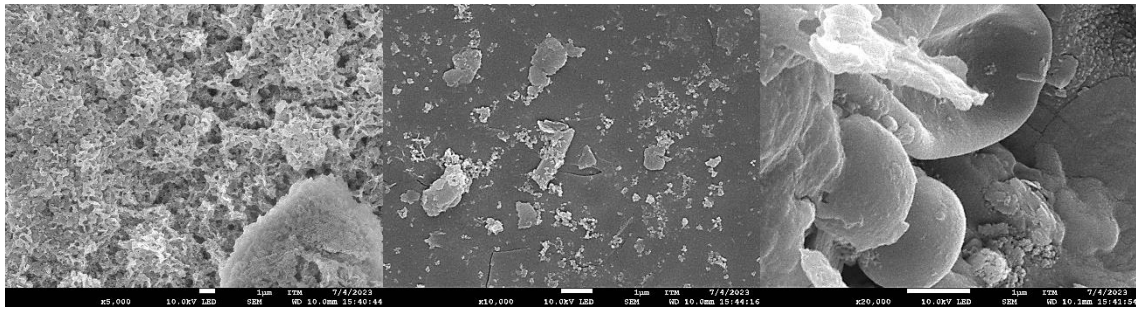


Figura 94. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 5 después de 12 meses de exposición.

La **Figura 95** muestra la sección transversal de las muestras de acero galvanizado después de un año de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá. En esta figura se pueden distinguir tres capas: la resina, la capa de productos de corrosión, la capa de galvanizado y la capa de acero, en ese orden de arriba hacia abajo.

Se observa que en todos los sitios la capa no presenta el mismo grosor en toda el área. En promedio, la capa del sitio 3 es la de mayor espesor, seguida por las de los sitios 4, 1, 2 y 5, se identifican capas homogéneas en general.

En el sitio 4, se aprecia una fisura que atraviesa toda la capa de galvanizado hasta llegar a la superficie del acero al carbono. En el sitio 5, se detecta una picadura de aproximadamente $6,83 \mu\text{m}$ en la capa de galvanizado.

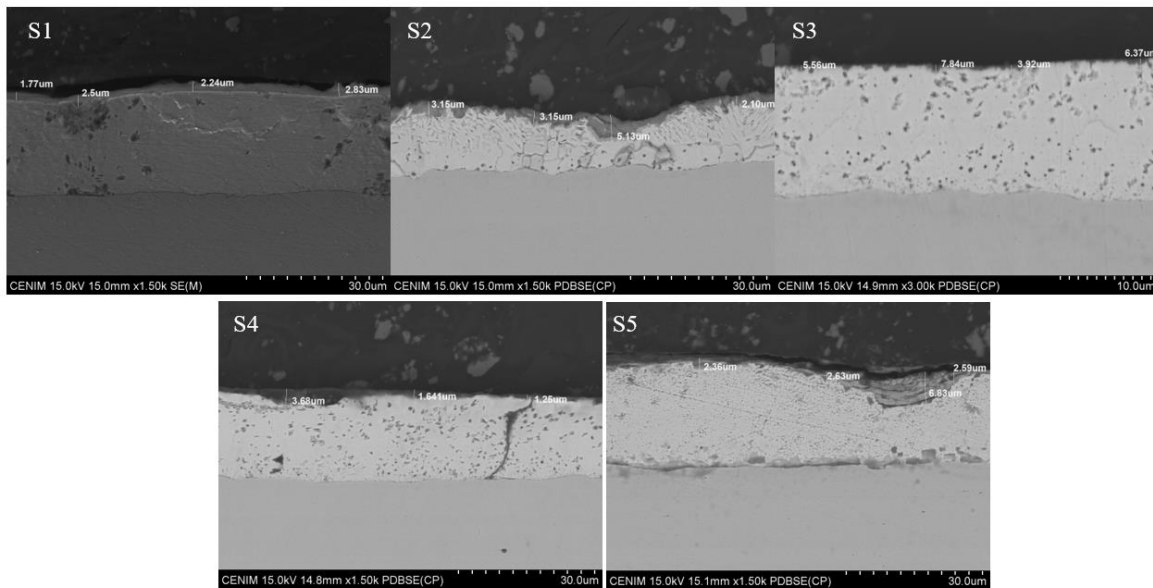


Figura 95. Espesor de la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 1 año de exposición.

Las **Figura 96** y **Figura 97** muestran los análisis SEM-EDS tomados a las muestras transversales de acero galvanizado después de un año de exposición. Aunque no se muestran todos los resultados, se detectó la presencia de azufre en los sitios 2, 4 y 5, en algunos puntos de la capa transversal de productos de corrosión estudiada. Los puntos analizados en los sitios 1 y 3 no mostraron presencia de azufre, pero sí de C, O, Fe, y Zn.

Este resultado se correlaciona con lo obtenido por la técnica de DRX, donde se obtuvieron productos de corrosión como la zincita y el hidroxisulfato de zinc.

Espectro/ (C O Fe Zn Total %peso)	C	O	Fe	Zn	Total
Spectrum 1	3,70	2,42		0,08	6,20
Spectrum 2	2,31	0,82	0,69	0,17	3,99
Spectrum 3	2,56	1,72		0,06	4,34

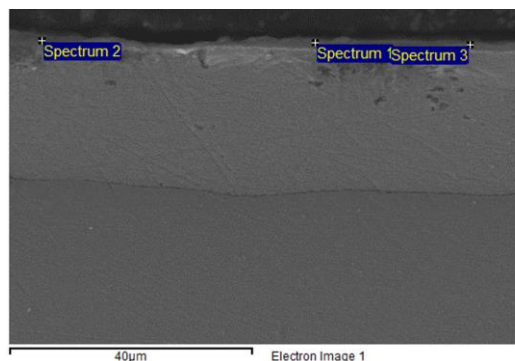


Figura 96. EDS en la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 12 meses de exposición sitio 1.

Espectro/ (C O S Fe Zn Total %peso)	C	O	S	Fe	Zn	Total
Spectrum 1	14,56	28,63	1,31	0,88	45,20	90,59
Spectrum 2	11,64	18,91	2,07		41,64	74,26

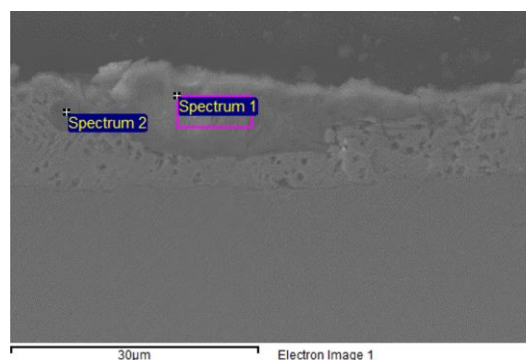


Figura 97. EDS en la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 12 meses de exposición sitio 2.

Las **Figura 98 - Figura 102** presentan las micrografías SEM de los productos de corrosión del acero galvanizado después de 2 años . En el sitio 1 **Figura 98** se pueden observar placas hexagonales de cristales de zincita además de una estructura fina en forma de aguja de hidrocincita. En el sitio 2 se pueden observar estructuras en forma de nidos asociadas a la zincita. La segunda imagen (**Figura 99**) muestra un aumento de la primera imagen, donde se aprecia mejor la morfología de este producto de corrosión. En las **Figura 100** y **Figura 101** se muestra la zincita y formas redondeadas y planas que muestran la presencia del

hidroxisulfato de zinc. Además, en la micrografía del sitio 3 se observan amplias grietas que dejan ver la fragilidad de la capa de productos de corrosión. Finalmente, en la **Figura 102** se observan forma de agujas de hidrocincita y cristales de zincita.

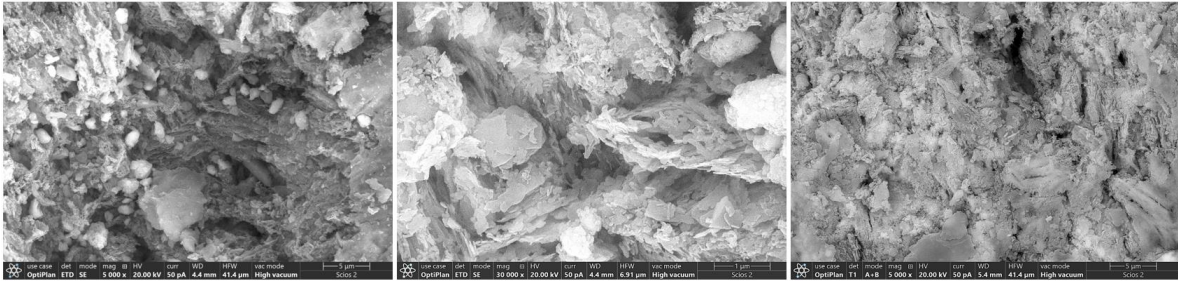


Figura 98. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 1 después de 2 años de exposición.

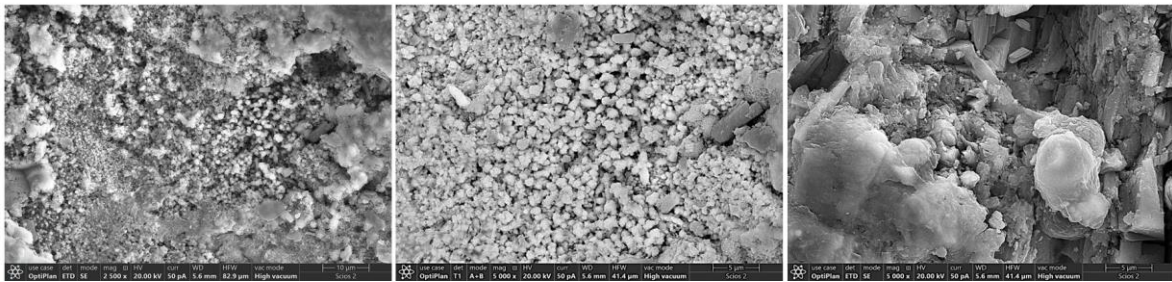


Figura 99. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 2 después de 2 años de exposición.

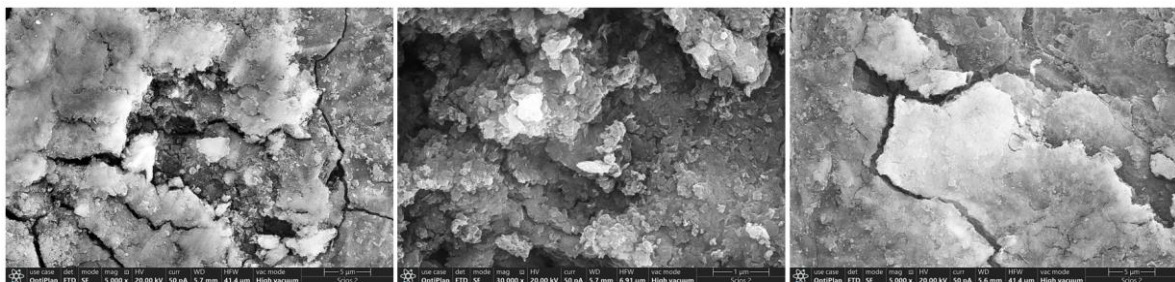


Figura 100. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 3 después de 2 años de exposición.

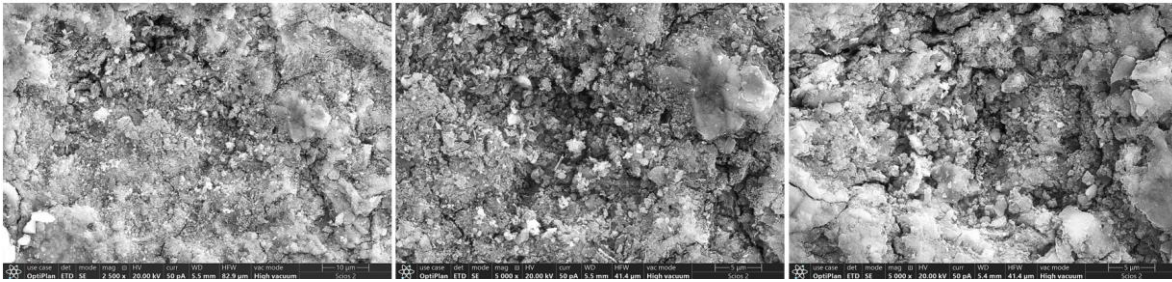


Figura 101. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 4 después de 2 años de exposición.

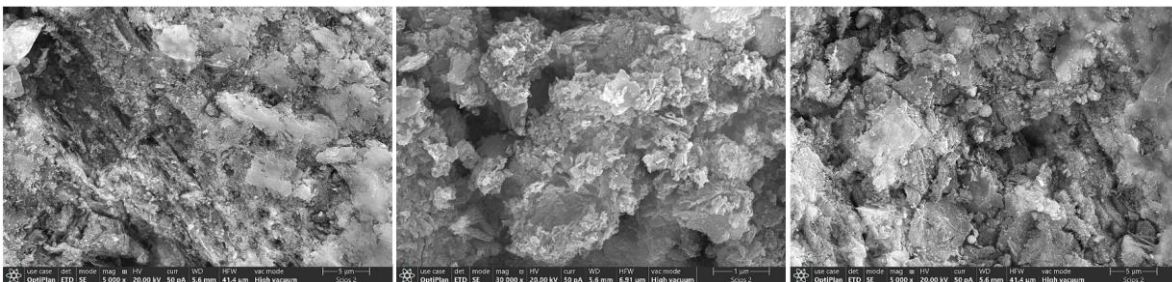


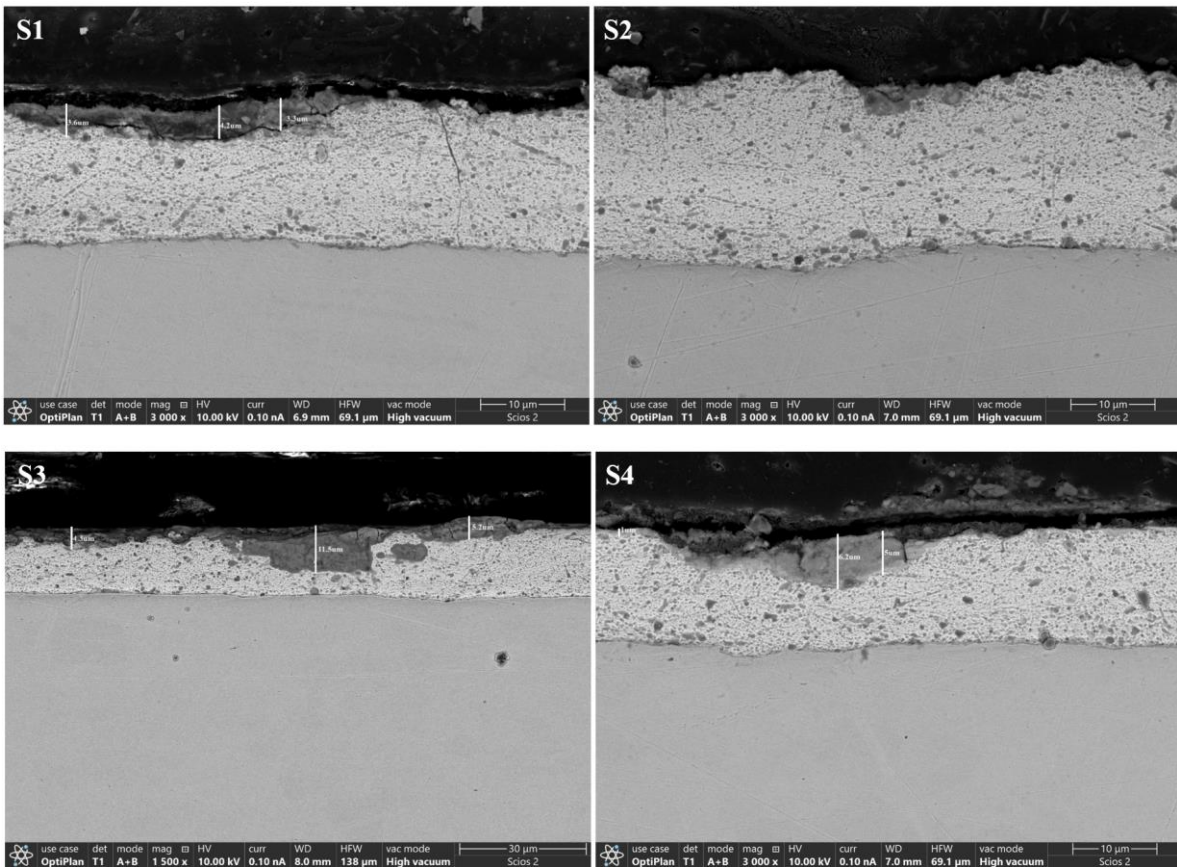
Figura 102. Micrografías SEM de la superficie del acero galvanizado en el sitio 5 después de 2 años de exposición.

La **Figura 103** ilustra el espesor de la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de dos años de exposición . En todos los sitios, esta capa resultó ser heterogénea, observándose incluso zonas sin productos de corrosión. Se presume que debido a la fragilidad de la capa, esta fue removida durante el proceso de pulido. Esta conclusión se basa en la observación de irregularidades en la capa de galvanizado, previamente plana (ver **Figura 6**).

En el sitio 1, el espesor promedio fue de 3,7 μm , con la capa de recubrimiento notablemente deteriorada y fisuras que alcanzan el sustrato. En el sitio 2 no fue posible medir el espesor de esta capa; sin embargo, se observó un daño considerable en el recubrimiento. En el sitio 3, el espesor promedio fue de 7 μm , con variaciones en diferentes zonas. En algunas áreas, se perdió hasta el 52% de la capa de recubrimiento. En el sitio 4, el espesor promedio fue de 4,1 μm . Al igual que en los otros sitios, se identificaron áreas con el recubrimiento más deteriorado, presentando socavaciones internas, así como zonas donde el recubrimiento permanecía en buen estado, reflejando una gran heterogeneidad. Finalmente, en el sitio 5, la

capa de productos de corrosión solo se observó en algunas áreas de la muestra, con un espesor promedio de 1,9 μm .

Comparando con los resultados obtenidos tras un año de exposición (ver **Figura 95**), se observa un incremento en el espesor de la capa de productos de corrosión en los sitios 1, 3 y 4, donde fue posible realizar mediciones. En contraste, en los sitios 2 y 5 no se evidenció este incremento, aunque se encontraron áreas con mayor deterioro. En todos los sitios se observó una reducción en el espesor del recubrimiento de acero galvanizado.



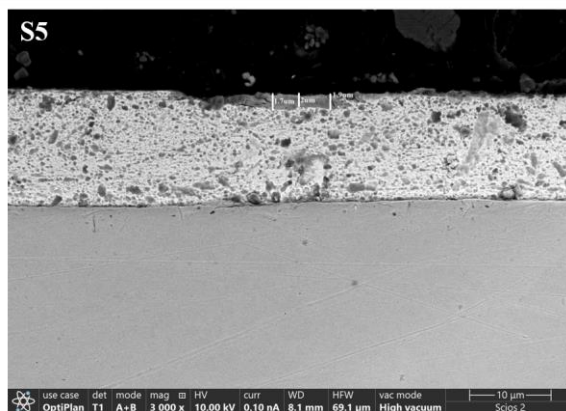


Figura 103. Espesor de la capa de productos de corrosión del acero galvanizado después de 2 años de exposición.

La **Figura 104** muestra el análisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) realizado en una de las secciones transversales del acero galvanizado del sitio 1. Este análisis es representativo de los resultados obtenidos en las diferentes secciones transversales examinadas por EDS. En todas las muestras se evidenció la presencia de zinc (Zn), hierro (Fe) y oxígeno (O). Además, en algunos puntos analizados, se detectaron trazas de cloro (Cl) y azufre (S). Específicamente en esta figura se observa presencia de azufre y cloro en el punto 1, mientras que en el punto 2, se detectó cloro; y en el punto 3 se identificó la presencia de azufre. Este patrón se repitió en todas las secciones transversales de acero galvanizado en los 5 sitios analizados.

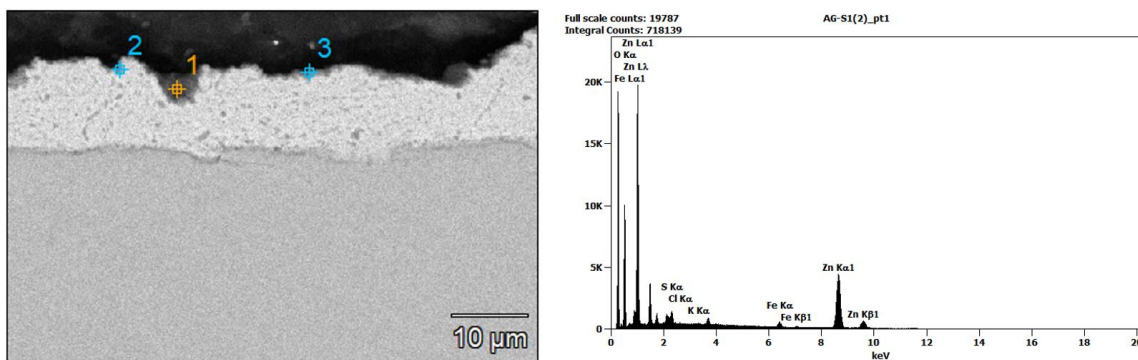


Figura 104. EDS secciones transversales de acero galvanizado en el sitio 1, punto 1.

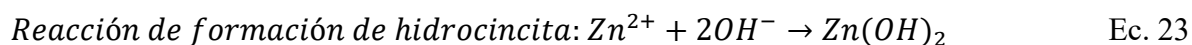
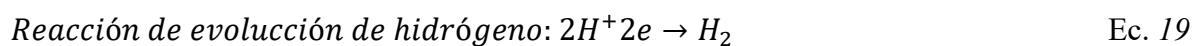
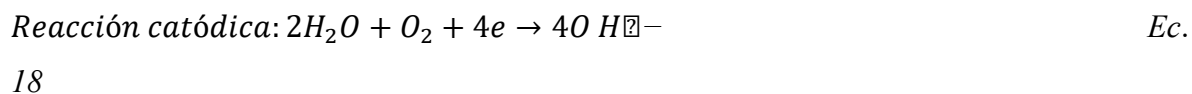
f) Elucidación del mecanismo de corrosión

Según los resultados de la caracterización de los productos de corrosión en diferentes tiempos de exposición y en distintos sitios, se puede concluir que el mecanismo de corrosión del acero galvanizado en la atmósfera del Valle de Aburrá se desarrolla de la siguiente manera: El zinc se oxida fácilmente al entrar en contacto con la atmósfera, generando inicialmente ZnO y Zn(OH)₂. Aunque el Zn(OH)₂ no se evidenció en el análisis por DRX, su presencia fue confirmada mediante XPS y su morfología observada en las micrografías SEM.

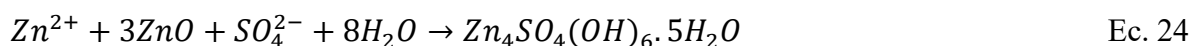
Posteriormente, en presencia de CO₂, el ZnO y el Zn(OH)₂ se transforman en Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, que puede ofrecer cierta protección al sustrato de zinc y reducir la velocidad de corrosión. Sin embargo, este producto de corrosión no se observó en esta tesis y tampoco se estudió la deposición de CO₂, por lo que no se pueden hacer consideraciones sobre este contaminante atmosférico.

A continuación, se forma una fina capa de electrolito en las superficies de la muestra debido a las variaciones de temperatura entre el día y la noche. Bajo esta capa de electrolito, los iones Cl⁻ y SO₄²⁻ se liberan y pueden causar una disolución localizada en la película de óxido alrededor de las partículas de polvo.

Luego, la actividad anódica comienza en el fondo del pozo, lo que provoca la migración de los iones Zn²⁺ fuera del pozo. Se espera que Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O y Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·5H₂O precipiten en las fosas a medida que se secan [135]. En nuestro caso, solo se evidenció el primer producto de corrosión, ya que el segundo se forma en atmósferas marinas o con alto contenido de cloruros, condiciones que no se observaron en la atmósfera del Valle de Aburrá. A pesar de que finalmente trazas de cloro fueron evidenciadas por EDS, no se encontraron productos de corrosión propios de formación con este contaminante, por lo cual no se puede decir que se formó en esta atmósfera. Finalmente, algunos elementos del suelo, como Si y Al, se mezclan con los productos de corrosión. Las siguientes reacciones anódicas y catódicas ocurrieron en el siguiente orden:



Reacción de formación de hidroxisulfato de zinc:



7.3.3. Aluminio

a) Análisis óptico de la apariencia de las placas

La **Figura 105** muestra micrografías ópticas de los productos de corrosión del aluminio después de seis meses de exposición, la **Figura 106** presenta micrografías ópticas después de un año de exposición, y la **Figura 107** presenta micrografías ópticas después de dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá, para cada uno de los sitios evaluados.

En la **Figura 105** no se observa una diferencia significativa entre cada uno de los sitios. En cada imagen se observan puntos negros y una especie de fisuras. Después de frotar la placa con un paño húmedo, estas grietas tienden a desaparecer, lo que sugiere que se tratan de formaciones microbianas, al igual que la mancha café observada en el sitio 1. Se puede observar un mayor número de puntos negros en los sitios 3, 4 y 5.

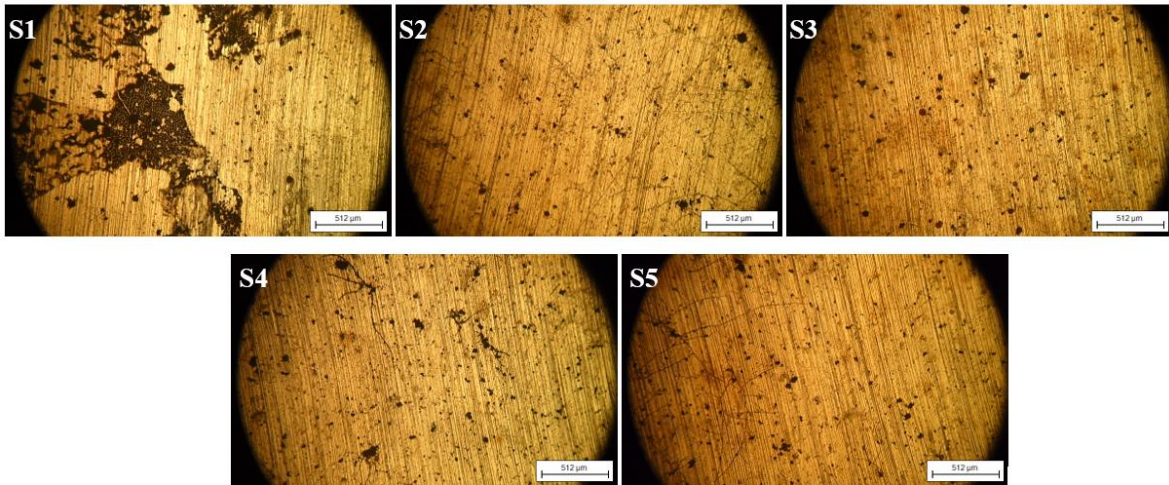


Figura 105. Microscopia óptica superficial del aluminio después de 6 meses de exposición.

En la **Figura 106** se puede observar la pérdida de brillo del material, lo cual indica la formación de una capa superficial de productos de corrosión. Las imágenes obtenidas a los seis meses y después de un año de exposición también muestran la presencia de puntos negros. Además, se observan dos particularidades nuevas: las estructuras en el sitio 2, que son características de hongos, y las manchas oscuras en casi todos los sitios, propias de partículas de suciedad que se depositan sobre la placa y se esparcen con la ayuda de la humedad. De manera general, los puntos negros más circulares se interpretan como picaduras en el material, ya que no desaparecen al ser frotados con un paño humedecido.

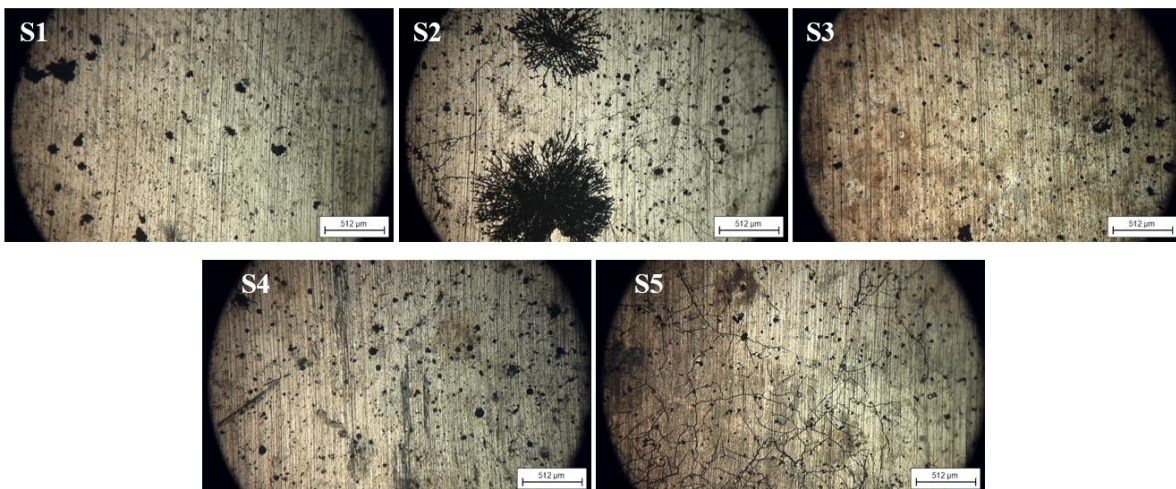


Figura 106. Microscopia óptica superficial del aluminio después de un año de exposición.

La **Figura 107**, a diferencia de las dos anteriores, se muestra una escala de 256 μm , lo cual explica por qué los puntos negros se ven más pequeños. Además, hay formaciones mucho más grandes que, después de un año de exposición, solo fueron observadas en el sitio 2, atribuidas a formaciones de hongos. A diferencia del acero al carbono y el acero galvanizado, el aluminio fue el material en el que se formaron más hongos y una mayor diversidad de estructuras de este tipo (en los otros dos materiales por SEM también se pudieron observar, pero no en la cantidad que se obtuvieron para el aluminio). Además, después de dos años de exposición, en el sitio 4 se observan estructuras grises propias de formaciones cementicias, ya que estas placas evidenciaban a simple vista la caída de este tipo de material sobre ellas. A pesar de esto, en el interior se pueden notar las picaduras.

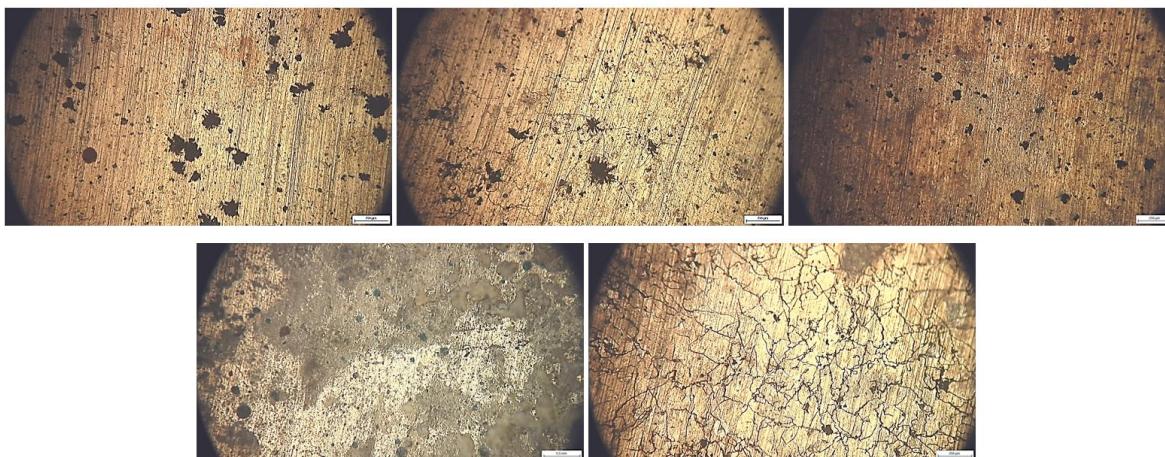


Figura 107. Microscopia óptica superficial del aluminio después de dos años de exposición.

- b) Análisis espectroscópico de la transformación de especies químicas durante el proceso de exposición

Las **Figura 108** y **Figura 109** exhiben espectros de alta resolución correspondientes a los niveles de Al 2p y O 1s, después de seis meses y un año de exposición respectivamente; obtenidos mediante el análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) de las

muestras de aluminio expuestas en el sitio 4. Este análisis únicamente se llevó a cabo en el sitio 4, por temas de disponibilidad de la técnica. La energía de enlace C1s (284,3 eV) se utiliza como referencia de carga.

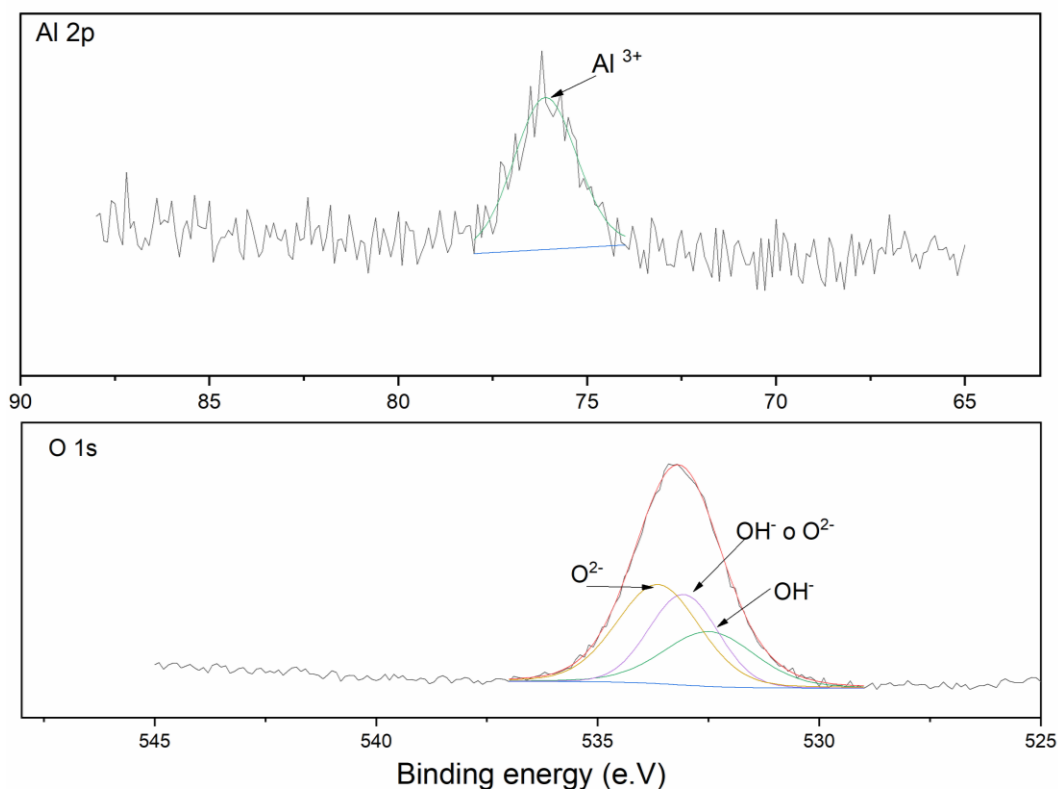


Figura 108. Espectros XPS del aluminio en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.

En el caso de los espectros de Al 2p después de 6 meses de exposición solo se dio la deconvolución en un pico atribuido a Al³⁺. El pico ubicado en 76,11 eV se atribuye a Al₂O₃, que aparece en un rango entre 74,8 – 76,2 eV (consultar **Tabla 26**) de acuerdo con lo encontrado por Olefjord I et al. [146]. En relación con el espectro de O1s, los detalles de los picos se presentan en la **Tabla 27**. El pico en 532,479 eV puede atribuirse a Al₂O₃, óxidos de aluminio o agua; las energías de enlace más altas ubicadas en, 533,061 eV se puede atribuir a Al(OH)₃ o H₂O [147] y 533,639eV a Al(OH)₃ o contaminación superficial o algunos subóxidos de aluminio o fases de transición que pueden tener picos ligeramente desplazados [148].

Tabla 26. Posición de picos e información de deconvoluciones del Al 2p para el aluminio después de 6 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
76,110eV	1157,770	1,960eV	12	Al ₂ O ₃ /Al o Al(OH) ₃

Tabla 27. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el aluminio después de 6 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
532,479eV	4738,900	2,430eV	20	Al ₂ O ₃ O H ₂ O
533,061eV	5564,683	1,840eV	6	Al(OH) ₃ o H ₂ O
533,639eV	7687,991	2,210eV	17	Al(OH) ₃

En la **Figura 109** se pueden observar las deconvoluciones de Al 2p y O 1s para la muestra después de 12 meses de exposición. Se observaron dos deconvoluciones para el Al pertenecientes a Al³⁺, el primero ubicado en 76,00 eV se atribuye a Al₂O₃, y el segundo en 76,7 eV se atribuye a AlOOH[149]. Para la región O 1s se muestran tres picos: el primero en 533,639 eV se atribuye a Al(OH)₃ o contaminación superficial o algunos subóxidos de aluminio o fases de transición que pueden tener picos ligeramente desplazados [148]. En cuanto a los otros dos con mayor energía de enlace: el de 534,035 eV se puede asociar a Al(OH)₃ [150], o H₂O [151] o inclusive Al₂O₃ y el de 534,064 eV se atribuye a Al₂O₃ (“bringing oxigen”) [152]. En la **Tabla 28** y **Tabla 29** se muestran los parámetros para cada una de las deconvoluciones.

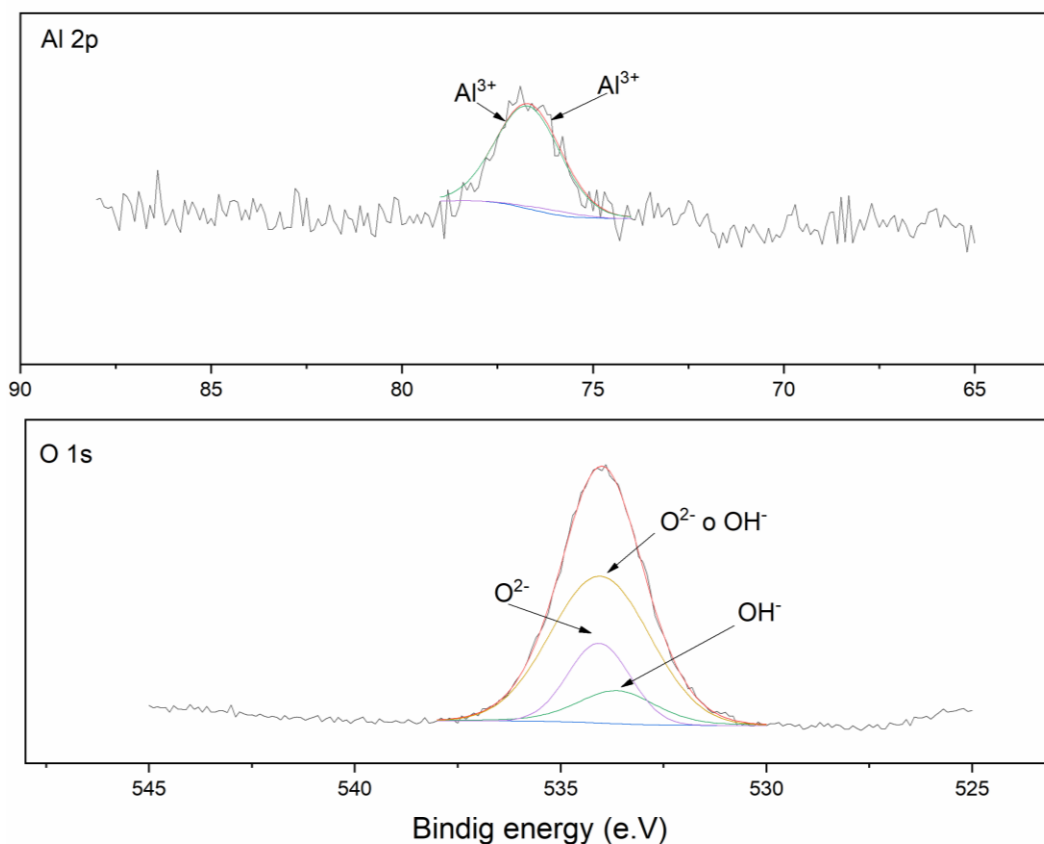


Figura 109. Espectros XPS del aluminio en el sitio 4 después de 1 año de exposición.

Tabla 28. Posición de picos e información de deconvoluciones del Al 2p para el aluminio después de 12 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
76,000ev	41,789	1,700eV	0	Al ₂ O ₃ /Al
76,700eV	1034,208	2,000eV	10	Al ₂ O ₃ /Al

Tabla 29. Posición de picos e información de deconvoluciones del O 1s para el aluminio después de 12 meses de exposición en el sitio 4.

Posición del pico	Área del pico	FMWH	%Gaussiana-Lorentziana	Compuesto atribuido
533,635eV	2855,884	2,238eV	27	Al(OH) ₃
534,035eV	14202,260	2,835eV	0	Al(OH) ₃ o H ₂ O
534,064eV	4828,608	1,773eV	0	Puente de oxígeno en Al ₂ O ₃ o H ₂ O

- c) Análisis cristalográfico de los productos de corrosión mediante Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura 110**, **Figura 111** y **Figura 112** se muestran los difractogramas correspondientes a los cinco sitios de exposición del aluminio después de seis meses, 1 año y dos años de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá, respectivamente. De acuerdo con la **Figura 110 a)** se puede observar que los tres picos de alta intensidad corresponden a aluminio metálico. Sin embargo, se detectaron señales a muy bajas intensidades (ver **Figura 110 b)** correspondientes a productos de corrosión como la alúmina Al₂O₃, bayerita Al(OH)₃, bohemita AlOOH, diasporita AlO(OH) y AlCl₃. Estos productos de corrosión se evidencian en todos los sitios, no se encuentra diferencia significativa entre un sitio y otro, y la baja intensidad nos habla de su pequeña cantidad en la muestra.

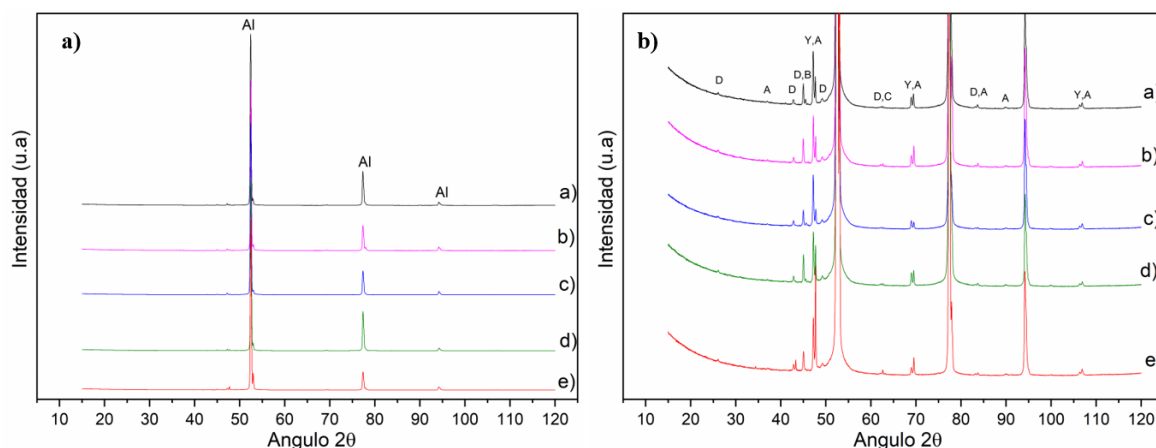


Figura 110. Difractogramas de los productos de corrosión del aluminio después de 6 meses de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5. Al: Aluminio, D: diasporita, A: alumina, B: bohemita, Y: bayerita, C: AlCl_3 .

La **Figura 111** muestra los DRX de las muestras de aluminio después de un año de exposición en los diferentes sitios. Al igual que en el difractograma obtenido después de 6 meses, solo se logran detectar tres picos de altas intensidades correspondientes a aluminio metálico. Sin embargo, después de hacer zoom se pueden detectar en bajas intensidades otros picos (ver **Figura 111 b**). Entre los diferentes sitios de exposición no se observa una diferencia significativa, con respecto a los seis meses de exposición se conservan las señales y se observa la aparición de nuevos picos, en 31° , 32° en todos los sitios y en 41° únicamente en el sitio 1 y en 100° en sitio 1 y 2. No se evidencian nuevos productos de corrosión. Los nuevos picos que aparecen son de diasporita y bayerita.

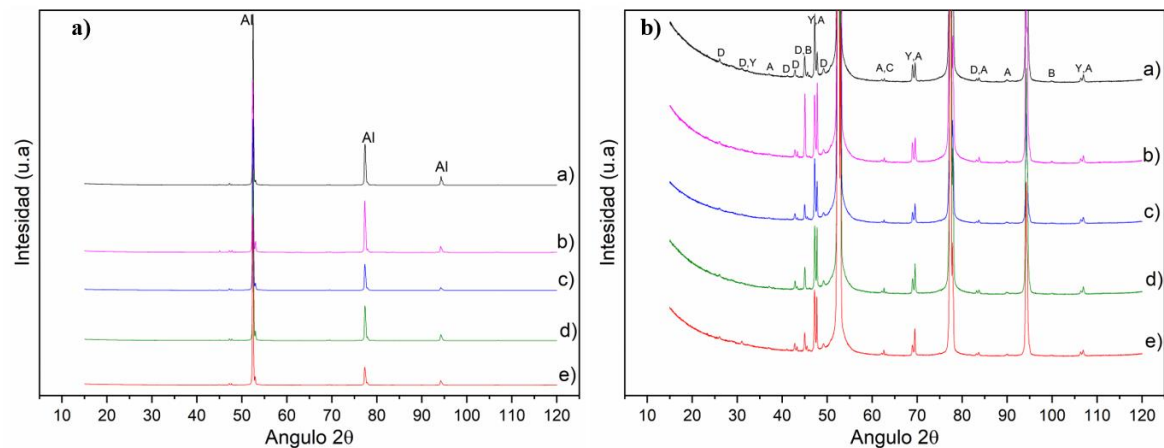


Figura 111. Difractogramas de los productos de corrosión del aluminio después de 1 año de exposición. a) sitio 1, b) sitio 2, c) sitio 3, d) sitio 4 y e) sitio 5. Al: Aluminio, D: diasporita, A: alumina, B: bohemita, Y: bayerita, C: $AlCl_3$.

La **Figura 112** presenta los difractogramas de rayos X (DRX) de los productos de corrosión del aluminio después de dos años de exposición. Aunque no se observan diferencias significativas en los patrones de difracción entre los cuatro sitios de exposición, se detectan variaciones al compararlos con los espectros obtenidos tras un año de exposición. Si bien los principales picos corresponden al aluminio metálico, se observa un desplazamiento en los picos indicando la presencia de productos de corrosión adicionales como diasporita, bohemita, bayerita y alumina. Además, se registra una disminución en el número de picos, acompañada de un incremento en su intensidad.

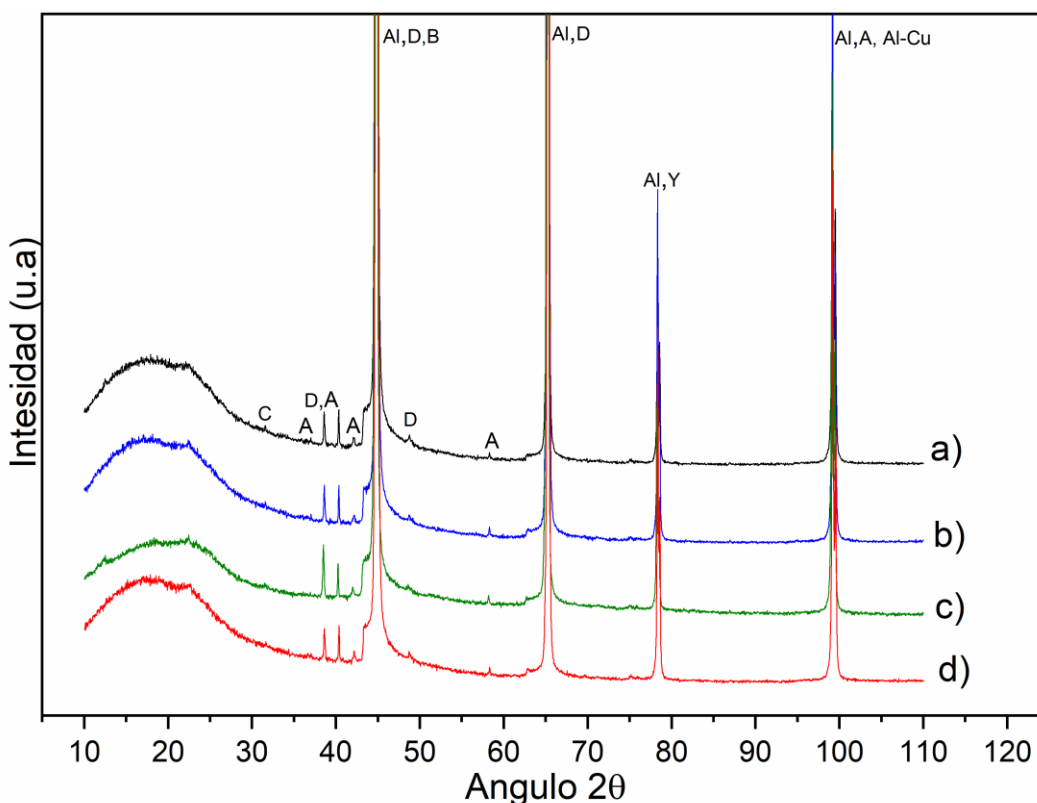


Figura 112. Difractogramas de los productos de corrosión del aluminio después de 2 años de exposición. a) sitio 1, b) sitio 3, c) sitio 4 y d) sitio 5. Al: Aluminio, D: diasporita, A: alumina, B: bohemita, Y: bayerita, C: AlCl_3 .

d) Caracterización Superficial de los productos de corrosión mediante Espectroscopia de Sonda Kelvin (SKP)

La **Figura 113** muestra los resultados de mapas de potencial de corrosión de la superficie del aluminio corroído obtenidos mediante SKP para cada uno de los sitios después de 6 meses de exposición. Lo que se puede observar en general es que sobre la superficie del metal se ha formado una capa de productos de corrosión que además es pasiva, ya que los potenciales son positivos. En este estudio no se analizó el estado inicial de los metales; sin embargo, el potencial del aluminio desnudo es negativo y alrededor de $-0.8 - 0.6$ V. Al ver el cambio se puede afirmar que se formó sobre el metal una capa pasiva. En este caso esta capa es pasiva en todos los sitios. Sin embargo, se observa que para el sitio 4 el voltaje es menos positivo.

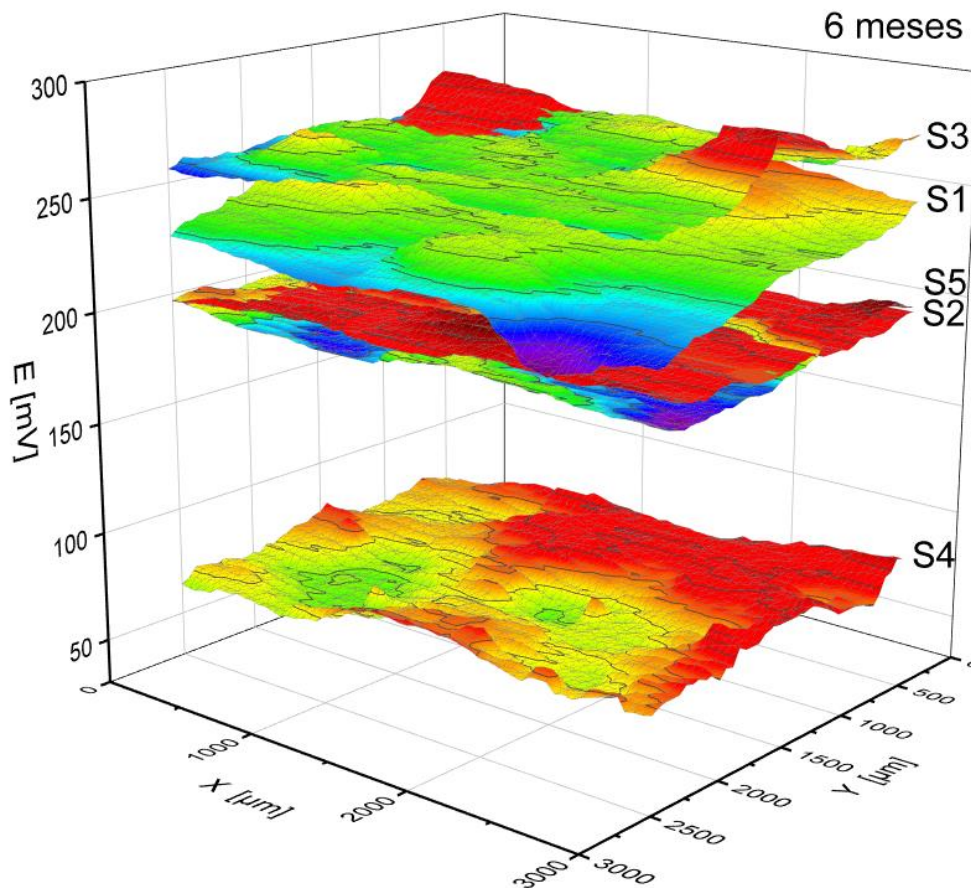


Figura 113. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del aluminio después de 6 meses de exposición por espectroscopia kelvin.

En **Figura 114** se pueden observar las curvas SKP para el aluminio después de 12 meses de exposición. Para los sitios 3 y 2 no hay un cambio significativo. Sin embargo, para los demás sitios hay una disminución en el potencial de corrosión, que en el caso del sitio 4 es un potencial mayor al obtenido en 6 meses, evidenciando la formación de una película mucho más estable y pasiva. Para los sitios 5 y 1, es posible que se estén formando zonas activas en el metal que hacen que la capa pierda su pasividad, debido al ingreso de algunos contaminantes, recordando que por DRX se evidenciaron picos representativos de $AlCl_3$.

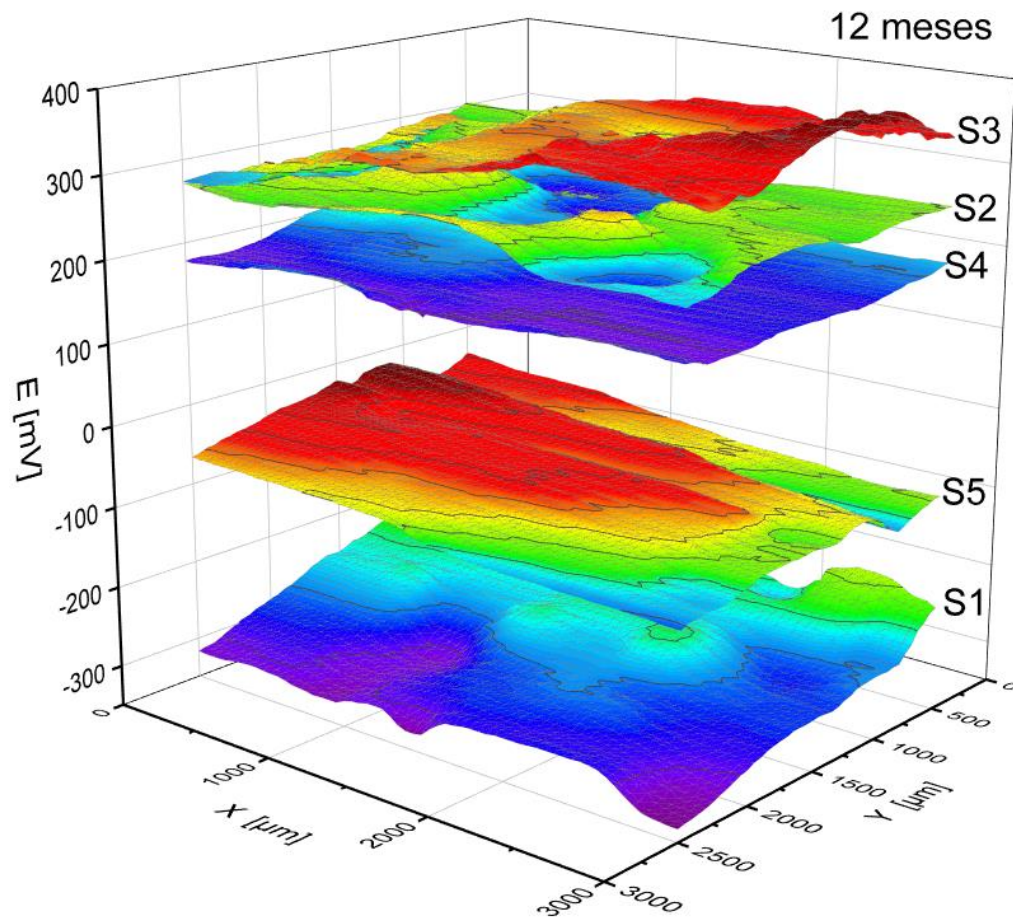


Figura 114. Curvas de potenciales de corrosión de la capa superficial de productos de corrosión del aluminio después de 1 año de exposición por espectroscopia Kelvin.

- e) Análisis morfológico de los productos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las **Figura 115 - Figura 119** presentan las micrografías SEM de la superficie corroída del aluminio tras seis meses de exposición en la atmósfera del Valle de Aburrá para los diferentes sitios de exposición. Se evidencia la formación de la capa de productos de corrosión sobre el metal, aunque es común ver sobre la superficie parte con capa y otras partes sin capa. En la **Figura 115 a**, se observa una capa quebradiza en algunos puntos. Para el resto de los sitios también se evidenciaron cúmulos de productos de corrosión que formaban a su vez una capa

que cubría al metal. A diferencia de los otros dos materiales estudiados en esta tesis, para este material fue posible evidenciar mucha mas suciedad adherida, además de microorganismos.

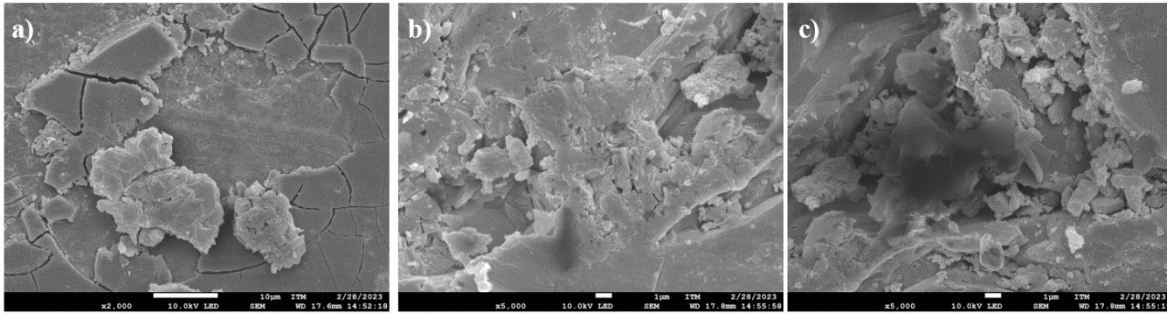


Figura 115. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 1 después de 6 meses de exposición.

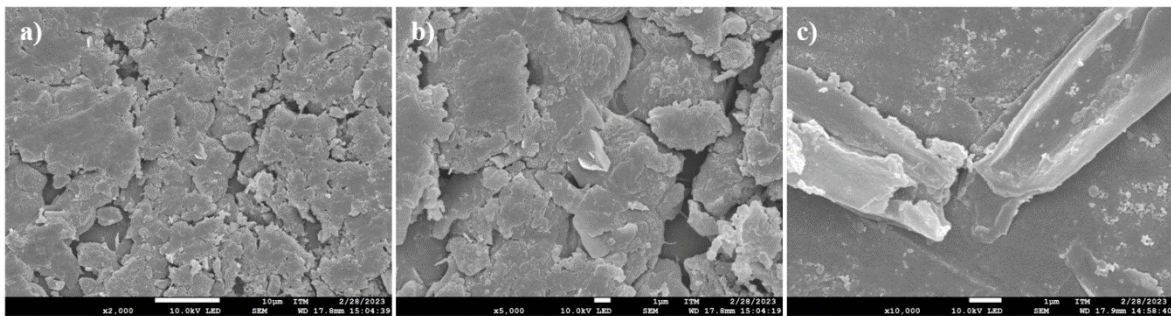


Figura 116. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 2 después de 6 meses de exposición.

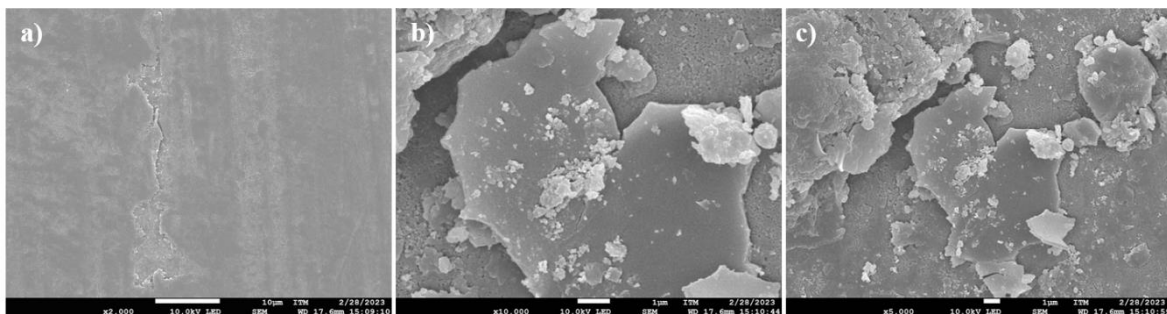


Figura 117. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 3 después de 6 meses de exposición.

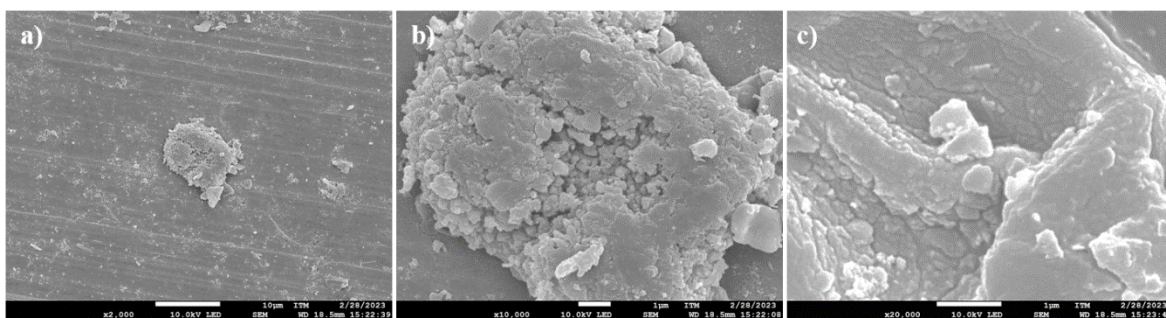


Figura 118. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 4 después de 6 meses de exposición.

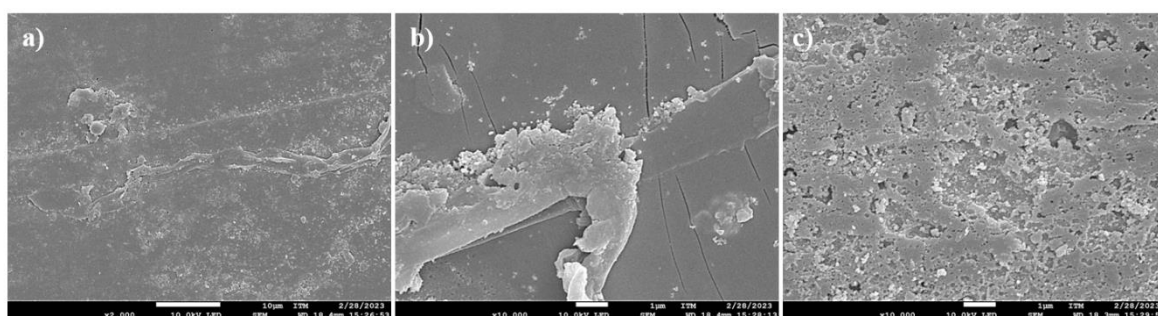


Figura 119. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 5 después de 6 meses de exposición.

Por motivos de disponibilidad del equipo, el SEM superficial después de 1 año de exposición no se realizó, y se dio prioridad al estudio de la sección transversal. En la **Figura 120** se muestra la sección transversal de las muestras de aluminio después de un año de exposición a la atmósfera del Valle de Aburrá, exceptuando el sitio 2, ya que la capa era tan pequeña que no se pudo evidenciar, o se evidenciaba en algunas partes y en otras no a lo largo de la sección.

Se puede observar que, tras un año de exposición, la capa de productos de corrosión es muy delgada, superando los 2 μm solo en el sitio 3. En el resto de los sitios, esta capa es aún más fina. Además, la capa se caracteriza por ser uniforme y homogénea, sin evidencia de picaduras en toda su extensión. Cabe destacar que el sitio con menor espesor de la capa es el sitio 5. Como era de esperarse, debido a la baja concentración de cloro en la atmósfera, no se presenta una corrosión acelerada.

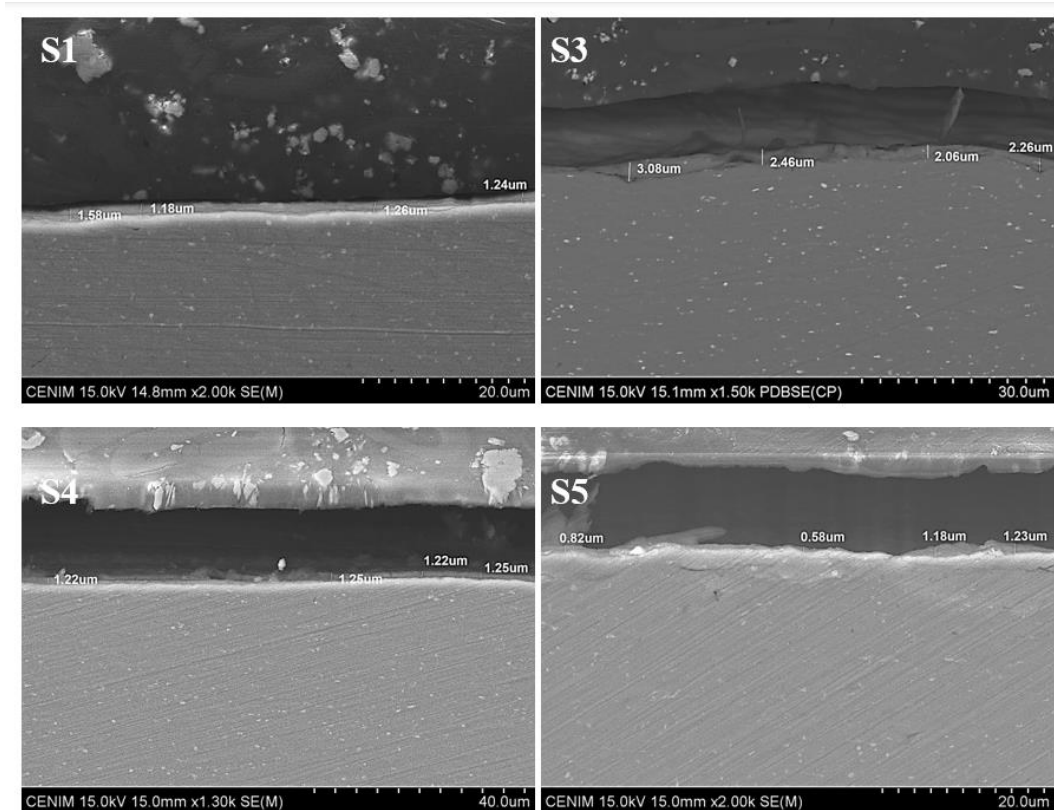


Figura 120. Espesor de la capa de productos de corrosión del aluminio después de 1 año de exposición.

La **Figura 121** presenta los análisis SEM-EDS realizados en la muestra transversal de aluminio del sitio 1 tras un año de exposición. En el análisis puntual de la composición de la capa, no se detecta la presencia de azufre ni cloro; únicamente se observan aluminio, oxígeno y otros elementos como el calcio, que es propio de las impurezas ambientales. Este análisis es representativo de todos los sitios, ya que se realizaron análisis EDS en cada uno de ellos y no se evidenció ninguna diferencia respecto a lo mostrado en este sitio.

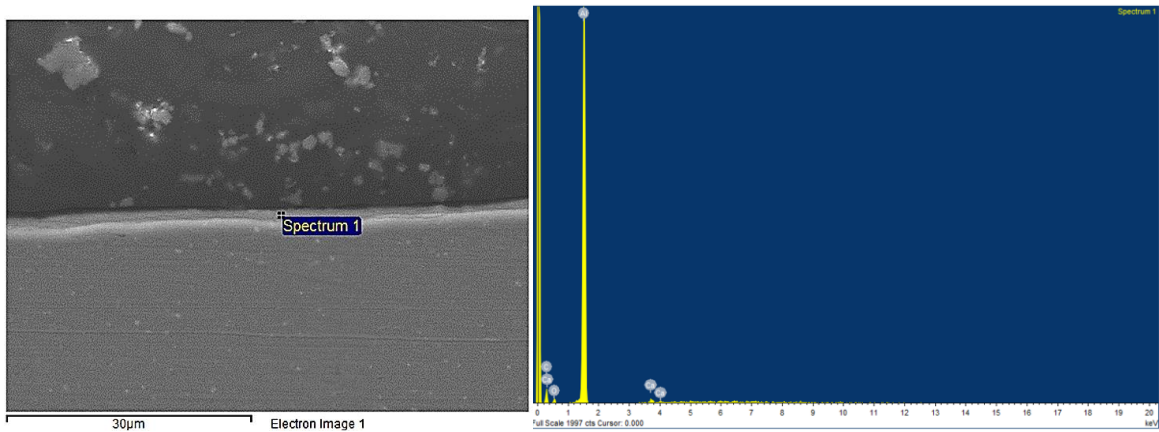


Figura 121. EDS en la capa de productos de corrosión del aluminio después de 12 meses de exposición sitio 1.

Las **Figura 122- Figura 126** presentan las micrografías SEM de los productos de corrosión del aluminio después de 2 años sometido a la acción de la atmósfera del Valle de Aburrá. No se observa una diferencia significativa entre los diferentes sitios de exposición, lo que sí es notable es la diferencia con las micrografías obtenidas a tiempos menores.

Después de 6 meses de exposición, los productos de corrosión son independientes y discretos, y el sustrato se puede ver en algunas de las imágenes. Además, se observaban grietas debajo de los productos de corrosión. Después de 24 meses de exposición, ya se puede ver algunos poros causados por corrosión por picadura (**Figura 122a, Figura 123b, Figura 124b**) y alrededor de ellos, se encuentra una gran cantidad de productos de corrosión.

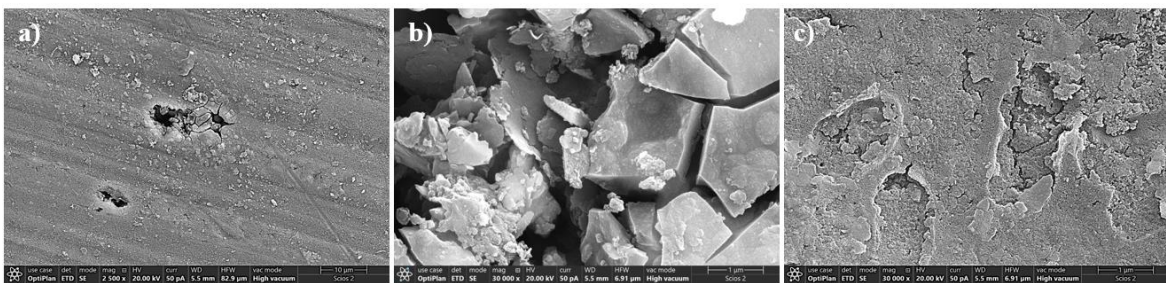


Figura 122. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 1 después de 2 años de exposición.

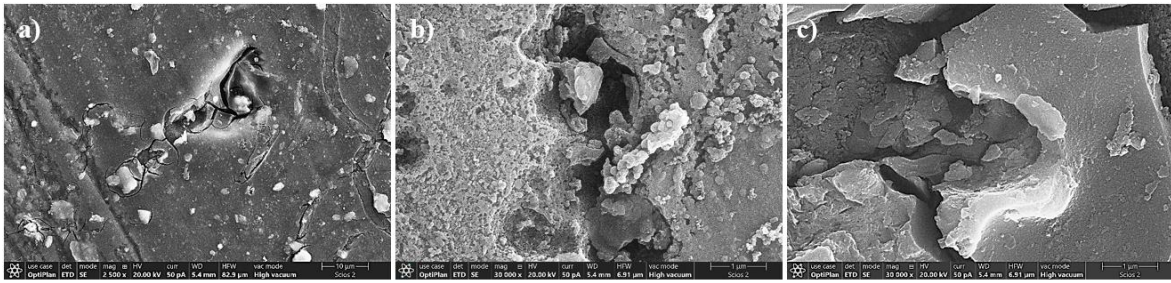


Figura 123. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 2 después de 2 años de exposición.

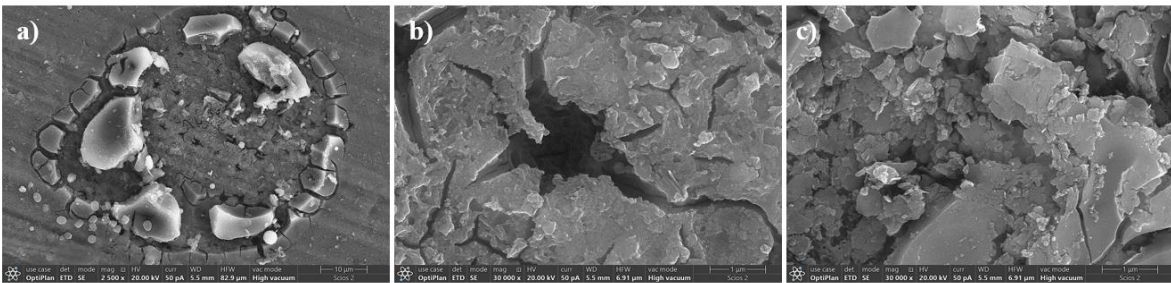


Figura 124. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 3 después de 2 años de exposición.

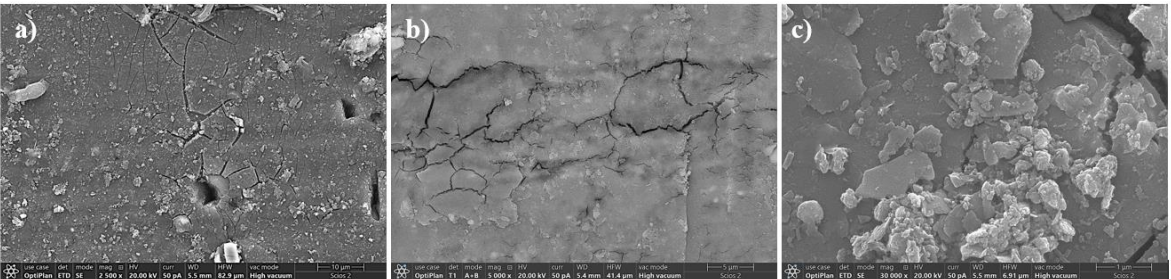


Figura 125. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 4 después de 2 años de exposición.

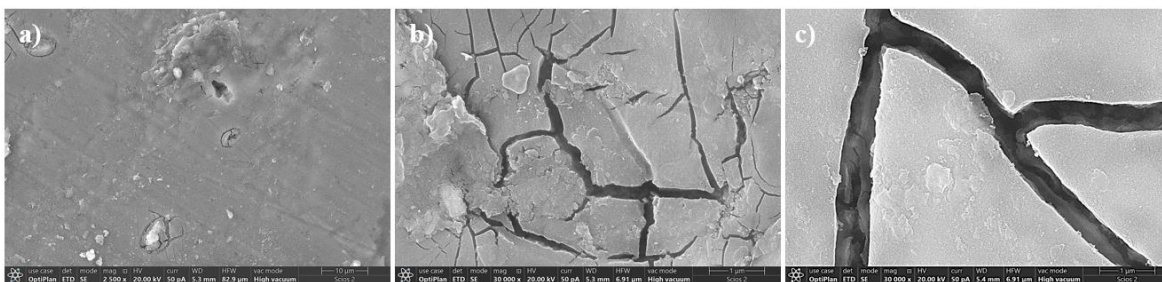
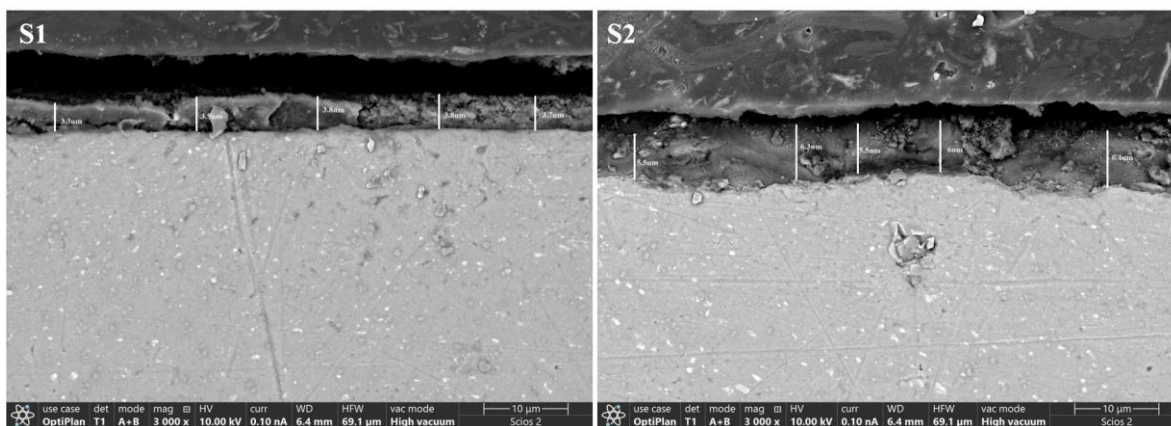


Figura 126. Micrografías SEM de la superficie del aluminio en el sitio 5 después de 2 años de exposición.

La **Figura 127** muestra el espesor de la capa de productos de corrosión sobre el aluminio en los sitios 1, 2 y 3 respectivamente, en los sitios 4y 5 no fue posible realizar esta medida. Se puede observar que esta capa es compacta y homogénea a lo largo de la muestra, además no se observan picaduras. En comparación con las micrografías de sección transversal obtenida después de 1 año de exposición se ve el incremento de la capa de productos de corrosión, por ejemplo, para el sitio 1 el espesor promedio después de un año de exposición fue de $1,3\mu\text{m}$ mientras que después de dos años de exposición fue de $3,7\mu\text{m}$. Lo mismo pasa para el sitio 3 donde inicialmente el espesor promedio fue de $2,5\mu\text{m}$ y después de dos años de exposición fue de $7\mu\text{m}$.



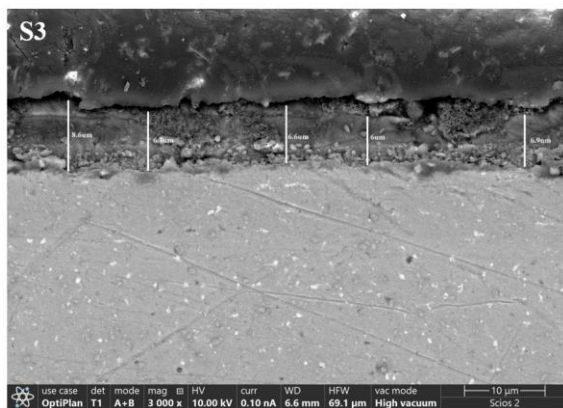


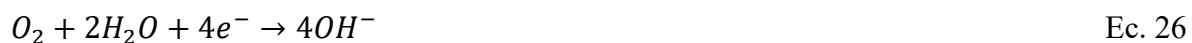
Figura 127. Espesor de la capa de productos de corrosión del aluminio después de 2 años de exposición.

f) Elucidación del mecanismo de corrosión

De acuerdo con los resultados encontrados con la caracterización de los productos de corrosión, el mecanismo de corrosión del aluminio en la atmósfera del Valle de Aburrá se da de la siguiente manera. La corrosión ocurre en la capa de la fina película líquida en la superficie del aluminio, y la reacción anódica resultante puede describirse de la siguiente manera [153] Ec. 25:



El O_2 actúa como cátodo en este caso, de acuerdo con la reacción catódica Ec. 26:

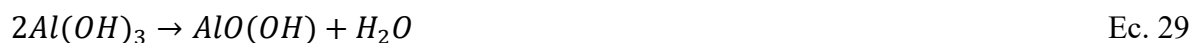


Por lo tanto, se obtiene $Al(OH)_3$, obteniendo de esta manera la siguiente reacción global, Ec. 27:



Sin embargo, el $Al(OH)_3$ tiene propiedades termodinámicas inestables que resultan en su deshidratación y la formación de compuestos estables e insolubles, como Al_2O_3 o $AlO(OH)$

[154], como se muestra en las ecuaciones Ec. 28 y Ec. 29, ambos encontrados por las técnicas de caracterización



También, se puede observar que en el ambiente está presente Cl^- aunque en pequeñas concentraciones. Los cloruros se detectaron mediante DRX y el SEM de sección transversal después de 24 meses de exposición. Cuando el Cl^- está presente en la superficie de la aleación, puede reemplazar al OH^- en $Al(OH)_3$ mediante adsorción competitiva para producir $AlCl_3$. El proceso de reemplazo se muestra en las ecuaciones Ec. 30 – Ec. 32 [155-156]. Es importante mencionar que este producto de corrosión se observó en pequeñas cantidades, y no se obtuvieron productos de corrosión de sulfatos y su familia.



8. CAPITULO V: MODELOS DE PREDICCIÓN DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO Y ACERO GALVANIZADO

8.1. Introducción

Una vez obtenida la información de velocidades de corrosión, cuantificación de contaminantes y datos meteorológicos para los diferentes tiempos de exposición en campo, se realizó un análisis estadístico de los resultados para desarrollar las formulaciones de predicción requeridas para la elaboración de los mapas, correlacionando la velocidad de corrosión con el tiempo y con los datos medioambientales y de contaminantes establecidos en los diferentes lugares de exposición. Estas ecuaciones ayudan a predecir el comportamiento de los diferentes materiales frente a la corrosión e incluso permiten extrapolar la información obtenida a lugares en los que no se han realizado los estudios de campo.

Existen diferentes procedimientos estadísticos para realizar el análisis de la velocidad de corrosión, entre los cuales se encuentra el diseño de bloque completos al azar, con el que se busca una mayor homogeneidad de las unidades experimentales colocándolas en grupos o bloques. Se puede considerar como variable respuesta o dependiente la velocidad de corrosión, como factor el grado de corrosión y como bloque el tiempo de exposición [157]. Otros modelos utilizados para predicción de velocidad de corrosión son los modelos de regresión; al utilizarlos, se debe tener precaución con la dimensionalidad del conjunto de datos, ya que si es demasiado grande se debe reducir. Entre las metodologías utilizadas para la reducción del conjunto de datos se encuentran: el coeficiente de correlación de Spearman utilizado para medir la correlación entre dos variables de interés; el análisis de componentes principales que se utiliza para reducir un número grande de variables en uno menor basada en los vectores propios, o el análisis de “cluster” para agrupar variables y análisis de bosques aleatorios (RFA), el cual es un algoritmo de aprendizaje basado en modelos de árbol [158].

El RFA, consiste en un número arbitrario de árboles simples, que se utilizan para obtener una estimación de la variable dependiente y se puede utilizar para predecir una variable dependiente continua así como una variable dependiente categórica. Una de las principales ventajas del RFA es la capacidad de detectar las variables que hacen las mayores contribuciones a la predicción de la variable dependiente de interés, lo cual permite evaluar el predictor más importante en un grupo de factores de interés en el estudio [159]. Por otro lado, se han desarrollado diferentes tipos de modelos mediante grandes programas de exposición, con la intención de correlacionar la velocidad de corrosión con los parámetros ambientales y contaminantes, conocidos como “funciones de dosis-respuesta” (DRF) [38]. Los programas de investigación colaborativa internacionales denominados ISOCORRAG y MICAT fueron diseñados para encontrar relaciones simples de dosis-respuesta entre los parámetros ambientales y el daño por corrosión [11].

En el estudio de corrosión atmosférica en Tailandia [64] se obtuvo el siguiente modelo de regresión lineal multivariable, simplificado en una regresión lineal multivariable de la velocidad de corrosión en función de T, RH, TDH, RF, velocidad de depósito de Cl⁻ y velocidad de depósito de SO₂:

$$CR = a + b_1T + b_2RH - b_3TDH + b_4RF + b_5Cl^- + b_6 SO_2 \quad \text{Ec. 33}$$

Donde:

CR: velocidad de corrosión (g/m²/año)

T: temperatura (°C)

RH: humedad relativa(%)

TDH: tiempo de humectación (h/año)

RF: lluvia (mm/año)

Cl⁻ y SO₂: contenido de cloruros y sulfuros (mg/m²/d)

Los coeficientes de correlación son a, b₁, b₂, b₃....

En un estudio de Karachi, Pakistán [100] fueron empleadas regresiones multivariadas para estudiar la influencia del cloruro (Cl^-), SO_2 y tiempo de humectación mensuales en la tasa de corrosión mensual del acero al carbono para 10 sitios diferentes en la ciudad. Para ello, se consideraron dos modelos, Ec. 34 y Ec. 35; los autores utilizaron el software Statgraphic para el procesamiento de datos.

$$\text{CR} = \text{A} + \text{B} (\text{Cl} \times \text{TDH}) + \text{C} (\text{SO}_2 \times \text{TDH}) \quad \text{Ec. 34}$$

$$\text{CR} = \text{A} + \text{B} (\text{Cl} \times \text{TDH}) \quad \text{Ec. 35}$$

El aporte a la velocidad de corrosión de los iones de cloruro durante el TDH (tiempo de humectación) tiene una magnitud representada por el coeficiente B, y el aporte del azufre tiene una magnitud representada por el coeficiente C. La constante A representa la tasa de corrosión base en ausencia de compuestos de cloruro o azufre. Por lo tanto, los otros factores que influyen en la tasa de corrosión podrían incluirse en la constante A. Los autores encontraron que el modelo 2 (Ec. 35) es más aceptable debido a que el término ($\text{SO}_2 \times \text{TDH}$) no era estadísticamente significativo.

La escogencia de un modelo u otro depende de las condiciones que más estén influyendo en la corrosión atmosférica del lugar de estudio, pues para una adecuada predicción se deben contar con valores de p y R^2 aceptables.

8.2. Procedimiento experimental

8.2.1 Análisis de correlación de las variables

En la exploración de la posible asociación entre las variables de interés CS_MLOSS (pérdida de masa de acero al carbono) y CG_MLOSS (pérdida de masa para acero galvanizado) con las variables CL (Cloruros), TDH (Tiempo de humectación), SO_2 , NO_2 y NO en los periodos de tiempo correspondientes a primer trimestre (3), segundo trimestre (6), tercer trimestre (9) y cuarto trimestre (12) respectivamente, se determinaron los valores del coeficiente de correlación Pearson con todas las observaciones del intervalo de tiempo que contiene todos

los trimestres y adicional el valor correspondiente a la correlación entre par de variables en el trimestre de interés. Posteriormente se realizó un test de hipótesis que permitió verificar si el valor de la correlación obtenida entre par de variables era estadísticamente diferente de cero (valores $p < 0.05$ indican correlaciones significativas) [160].

En las **Figura 128** y **Figura 129** se evidencia en la diagonal principal el comportamiento de la densidad de las variables de estudio discriminadas por trimestre observado. En el arreglo triangular se observan los valores de las correlaciones con la indicación de correlación estadísticamente diferente a cero (*, **, ***) y en el arreglo triangular inferior se observa la dispersión en 2D de los respectivos pares de variables.

8.2.2. Desarrollo de los Modelos de Predicción de Velocidad de Corrosión Atmosférica

Los modelos de predicción de velocidad de corrosión atmosférica se llevaron a cabo utilizando Python. Este proceso incluye la preparación de datos, entrenamiento del modelo, evaluación y obtención de los coeficientes finales del modelo.

- **Paso 1. Importación de Bibliotecas:** Se instalaron las librerías necesarias para la manipulación de los datos y la construcción de los modelos, como pandas y scikit-learn en el entorno de Python.
- **Paso 2. Carga y Preparación de Datos:** Se cargaron los datos desde un archivo CSV utilizando pandas. Este archivo contenía los datos acumulados obtenidos en la evaluación en 3, 6, 9 y 12 meses para cada una de las variables (SO_2 , Cl^- , TDH, NO y NO_2) así como para la pérdida de masa de cada uno de los metales.
- **Paso 3. División de los datos en conjuntos de entrenamiento y prueba:** Se utilizó `train_test_split` para dividir los datos en conjuntos de entrenamiento y prueba. Esto permitió evaluar el rendimiento del modelo.
- **Paso 4. Entrenamiento del Modelo:** Se empezó entrenando modelos de regresión lineal, se creó una instancia del modelo de regresión lineal y se ajustó a los datos de entrenamiento. También se incluyeron modelos logarítmicos y no lineales como

Random Forest, Gradient Boosting, Support Vector Machines (SVM) y K-Nearest Neighbors (KNN), buscando el modelo con mejor ajuste de los datos.

- **Paso 5: Evaluación del Modelo:** con el modelo previamente entrenado se usó para predecir los valores de la variable objetivo en el conjunto de prueba
- **Paso 6. Evaluación del rendimiento del modelo:** para evaluar el rendimiento del modelo se tuvieron en cuenta cuatro parámetros estadísticos: el coeficiente de determinación (R^2), el Mean Squared Error (MSE), Mean Absolute Error (MAE) y Mean Absolute Percentage Error (MAPE). Estos últimos errores enfocados en modelos de predicción
- **Paso 7. Obtención de Coeficientes del Modelo:** se extrajeron los coeficientes del modelo y el intercepto.

8.3. Resultados y discusión

8.3.1 Análisis de correlación

La **Figura 128** muestra el análisis de correlación entre las diferentes variables estudiadas en esta tesis, considerando cada uno de los cinco sitios de exposición. Se observa que la variable con mayor correlación con la pérdida de masa del acero al carbono es el contenido de cloruros, siendo esta correlación más alta en los sitios 2 y 4. Posteriormente, el contenido de NO muestra la segunda mayor correlación con la pérdida de masa, particularmente en los sitios 4 y 1. Todas las variables presentan un factor de correlación superior a 0.5, aunque las correlaciones con NO_2 y TDH son más cercanas a 0.5.

En cuanto a la pérdida de masa del acero galvanizado, la correlación más alta también se encuentra con el contenido de cloruros, especialmente en los sitios 1 y 4. Le sigue el TDH, con la mayor correlación en los sitios 1, 2 y 4, alcanzando aproximadamente un valor de 1. La correlación con el contenido de sulfatos es menor en el caso de la pérdida de masa del acero galvanizado. En general se observa una buena correlación para cada una de las

variables con las pérdidas de masa de los metales en todos los sitios (mayor a 0.9), exceptuando la correlación entre la pérdida de masa del acero al carbono con el contenido de SO₂ en el sitio 5. La figura también muestra la correlación entre las variables meteorológicas y de contaminación,

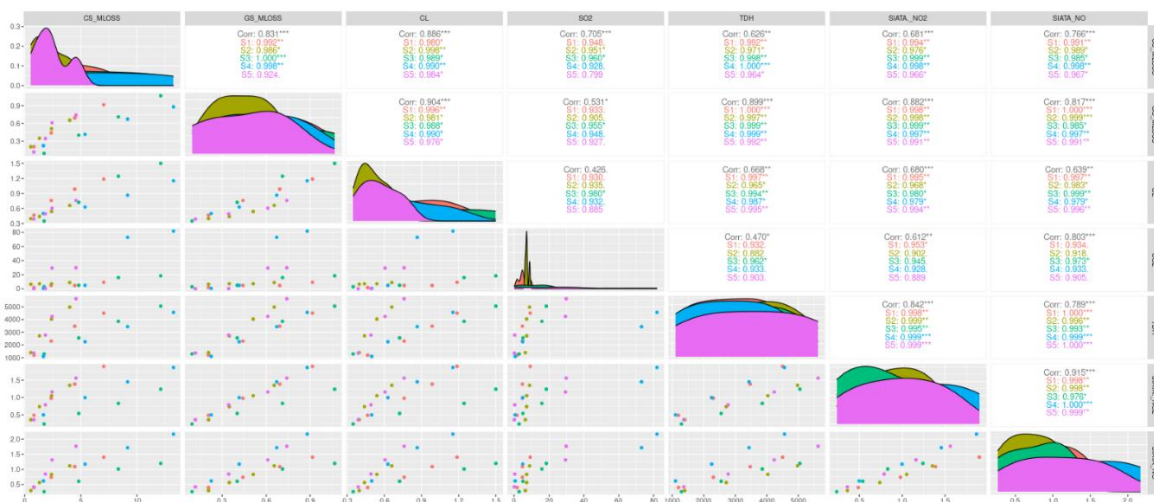


Figura 128. Análisis de correlación de las variables por sitio. CS_MLOSS: pérdida de masa de acero al carbono, GS_MLOSS: pérdida de masa del acero galvanizado, CL: contenido de cloruros, SO₂: contenido de sulfatos, TDH: tiempo de humectación, SIATA_NO₂: contenido de NO₂, SIATA_NO: contenido de NO.

La **Figura 129** muestra la correlación entre cada una de las variables estudiadas en esta tesis en función del tiempo de exposición, así como en relación con el sitio. Los factores con mayor correlación con la pérdida de masa son la deposición de cloruros y la deposición de NO. La deposición de cloruros presenta una fuerte correlación en los periodos de 9 y 12 meses, disminuyendo en los demás tiempos de exposición. En el caso de la deposición de NO, la mayor correlación se observa en los meses 6 y 9. Para los sulfatos, los datos obtenidos a los 12 meses son los que contribuyen más significativamente a la correlación. En cuanto al TDH, se observa una correlación en los distintos tiempos de exposición, lo que indica una correlación inversa moderada. Finalmente, la relación con NO₂ es muy baja.

Para la pérdida de masa del acero galvanizado, las variables con mayor correlación continúan siendo, al igual que con el sitio, el contenido de cloruros, seguido del TDH y NO₂. Aunque la correlación con el contenido de cloruros fue fuerte en todos los tiempos de exposición, se observa variabilidad en la correlación de las otras variables a lo largo del tiempo.

Estos análisis de correlación permiten interpretar qué variables tendrán mayor peso en los modelos que se presentan a continuación. No obstante, es importante mencionar que la correlación significativa encontrada entre el contenido de cloruros y la pérdida de masa no era esperada, dado que la deposición de cloruros registrada en esta investigación en el Valle de Aburrá fue muy baja, incluso en la categoría S0.

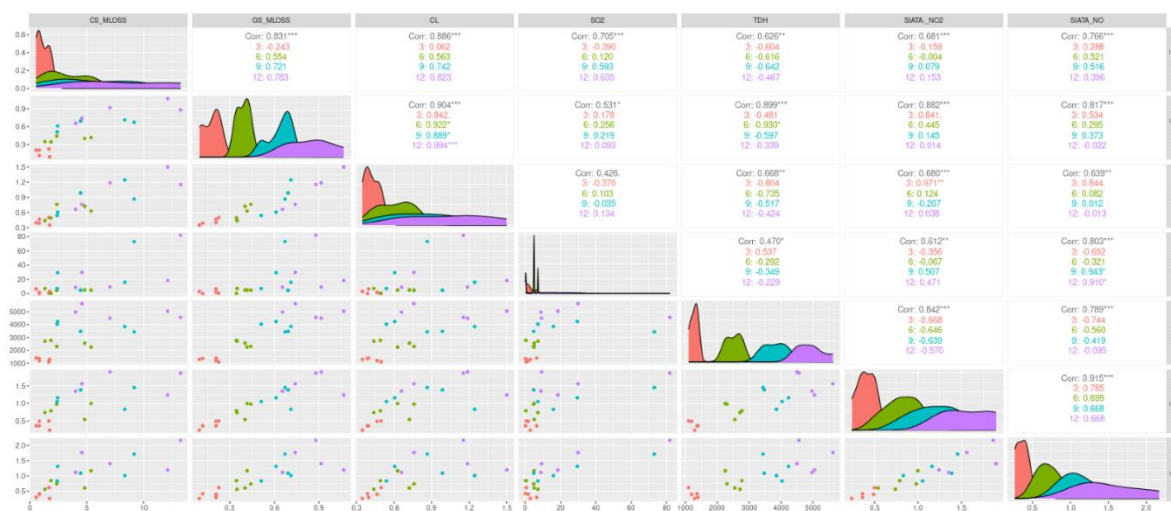


Figura 129. Análisis de correlación de las variables por tiempo. CS_MLOSS: pérdida de masa de acero al carbono, GS_MLOSS: pérdida de masa del acero galvanizado, CL: contenido de cloruros, SO₂: contenido de sulfatos, TDH: tiempo de humectación, SIATA_NO₂: contenido de NO₂, SIATA_NO: contenido de NO.

8.3.2 Modelos de Predicción de pérdida de masa

a) Modelos de regresión lineal

Se probaron todas las posibles combinaciones de regresiones lineales, de acuerdo con las variables medidas de la siguiente forma:

$$PM = a + b_1TDH + b_2SO_2 + b_3Cl^- + b_4NO + b_5NO_2 + b_6 t$$

Ec. 36

Donde:

PM: pérdida de masa (g)

TDH: tiempo de humectación (h/año)

Cl⁻ y SO₂: contenido de cloruros y sulfatos (mg/m²/d)

NO y NO₂: contenido de NO y NO₂ (mg/m³.d)

t: tiempo en días

Los coeficientes de correlación son a, b1, b2, b3....

Se probó una regresión lineal incluyendo todas las variables, con diferentes combinaciones, usando 5 de ellas, 4 de ellas, 3 de ellas y así sucesivamente hasta incluir todas las posibles combinaciones de regresiones lineales. La **Tabla 30** muestra las regresiones lineales (funciones de daño) que mejor R² obtuvieron, así como mejor Mean Squared Error (MSE), Mean Absolute Error (MAE) y Mean Absolute Percentage Error (MAPE), siendo los dos últimos útiles para trabajar con modelos de predicción.

Tabla 30. Funciones de daños de tipo regresión lineal para la predicción de la pérdida de masa del acero al carbono.

Función de daño	R ²	MSE	MAE	MAPE
$PMac = -2,997438 - 4,395638NO_2 + 6,151838NO - 7,76227Cl$	0,971	0,676	0,591	17,029
$PMac * = -2,902930 - 0,003436t - 3,693390NO_2 + 6,027648NO + 7,924462Cl$	0,966	0,787	0,606	18,335
$PMac * = -1,276955 + 0,091576t - 0,004874TDH - 8,601740NO_2 + 5,448178NO + 0,0035932SO_2 + 3,891558Cl$	0,911	2,043	0,975	16,986
$PMac * = -2,617773 + 5,963939NO - 0,000531TDH - 2,927635NO_2 + 7,819771$	0,946	1,238	0,700	22,962

De las funciones obtenidas, la primera es la que mejor ajuste presenta con $R^2= 0,97$, indicando que el 97% de la variabilidad en la pérdida de masa del acero al carbono puede ser explicada por las características del modelo, y que hay un muy buen ajuste del modelo a los datos. Un MSE de aproximadamente 0,68 es bastante bajo, lo que sugiere que los errores al cuadrado son pequeños, indicando que el modelo predice con precisión la pérdida de masa. Un MAE de aproximadamente 0,6 sugiere que, en promedio, los valores predichos están a una distancia de aproximadamente 0,6 unidades de los valores reales. Un MAPE de 17,03% indica que, en promedio, los valores predichos difieren en un 17,03% de los valores reales.

Los otros tres modelos presentados, también tienen buenos resultados de acuerdo con las métricas estadísticas utilizadas. Sin embargo, estos modelos presentan un número de condición que es grande. Esto podría indicar que hay fuerte multicolinealidad u otros problemas numéricos. La multicolinealidad se refiere a la situación en la cual dos o más variables predictoras en un modelo estadístico están altamente correlacionadas entre sí. Esto pueden hacer que el modelo tenga problemas para distinguir los efectos individuales de cada una de estas variables sobre la variable dependiente, cuando existe multicolinealidad, la interpretación de las relaciones entre las variables predictoras y la variable dependiente puede volverse problemática. Esto puede llevar a conclusiones incorrectas sobre la importancia y la dirección de las relaciones entre las variables en el modelo.

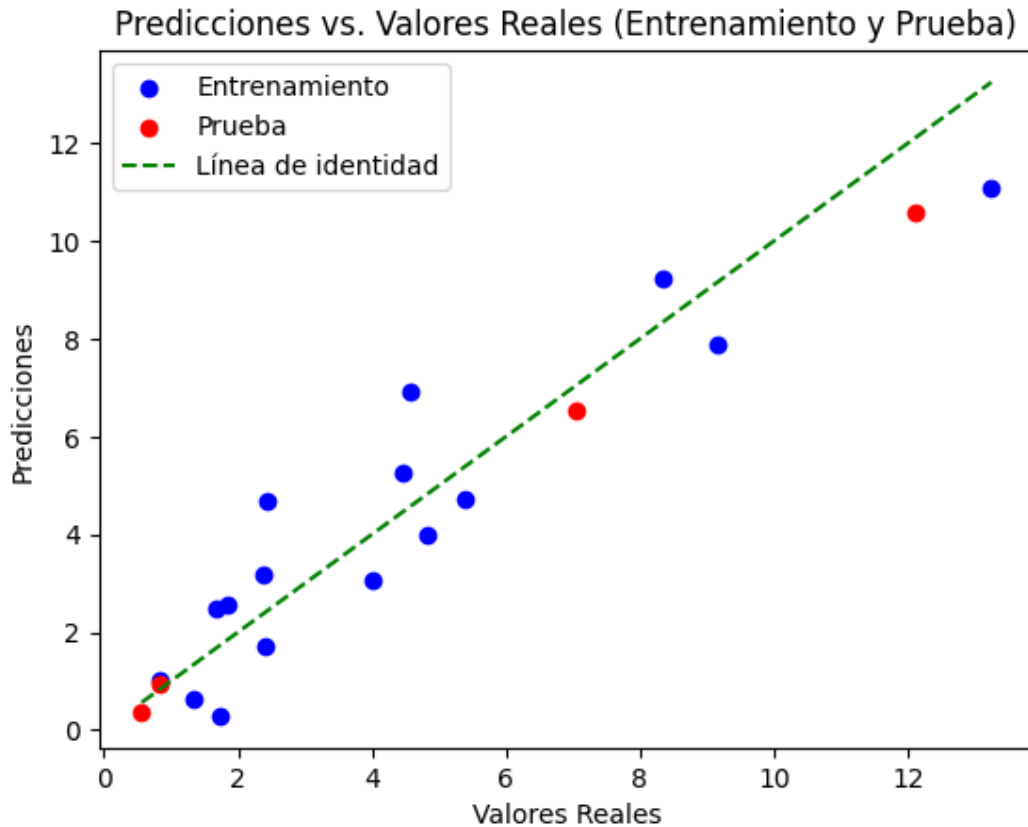


Figura 130. Predicciones vs valores reales para el modelo de regresión lineal del acero al carbono que incluye Cl, NO y NO₂.

La **Tabla 31** incluye las funciones de daño obtenidas con modelos de regresión lineal para el acero galvanizado. Se presentan en total 7 modelos de regresión lineal para la predicción de la pérdida de masa. Los dos últimos, marcados con *, a pesar de tener un mejor R^2 presentan un problema de multicolinealidad que puede estar asociado una fuerte asociación entre las variables. Los demás modelos presentados no tienen dicho problema y se obtiene un buen R^2 así como buen valor en los errores. El modelo que mejor representa la situación de pérdida de masa del acero galvanizado con respecto a lo estudiado en esta tesis es el modelo 5 con $R^2= 0,93$, lo que indica que el 93% de la variabilidad en la pérdida de masa del acero galvanizado puede ser explicada por las características del modelo. Esto indica un muy buen ajuste del modelo a los datos. Un MSE de aproximadamente 0,011 es bastante bajo, inclusive más bajo que lo obtenido con el otro metal, lo que sugiere que los errores al cuadrado son pequeños. Por lo tanto, el modelo predice con una muy buena precisión la pérdida de masa.

Un MAE de aproximadamente 0,085 sugiere que, en promedio, los valores predichos están a una distancia de aproximadamente 0,085 unidades de los valores reales. Un MAPE de 15,473% indica que, en promedio, los valores predichos difieren en un 15,473% de los valores reales.

Tabla 31. Funciones de daños de tipo regresión lineal para la predicción de la pérdida de masa del acero galvanizado.

Función de daño	R ²	MSE	MAE	MAPE
$PMag = -0,044 + 0,401Cl + 0,253NO$	0,904	0,015	0,096	14,614
$PMag = -0,087 + 0,364Cl + 0,33NO_2$	0,929	0,011	0,08	14,224
$PMag = -0,10 + 0,403Cl - 0,0024SO_2 + 0,353NO$	0,929	0,011	0,083	15,217
$PMag = -0,089 + 0,369Cl + 0,353NO_2 - 0,024NO$	0,929	0,011	0,083	14,601
$PMag = -0,107 + 0,372Cl - 0,0009SO_2 + 0,328NO_2 + 0,031NO$	0,930	0,011	0,085	15,473
$PMag = -0,114 + 0,002t + 0,316Cl + 0,0007SO_2 *$	0,978	0,003	0,052	11,285
$PMag = -0,118 + 0,398Cl + 0,001SO_2 + 0,000099TDH *$	0,975	0,004	0,052	9,222

La **Figura 131** muestra el ajuste del modelo número 5 (ver **Tabla 31**). Con los datos reales, los datos predichos y la línea identidad, se puede observar que el ajuste es bueno de acuerdo con la gráfica.

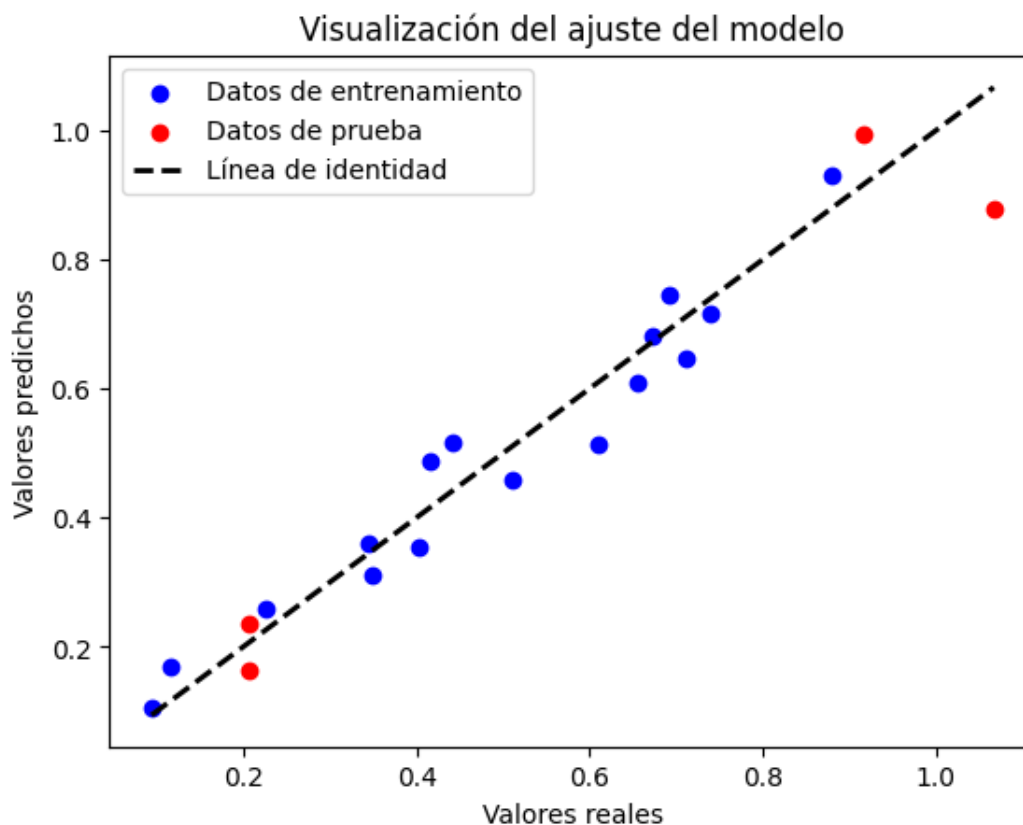


Figura 131. Predicciones vs valores reales para el modelo de regresión lineal del galvanizado, incluyendo Cl, SO₂, NO y NO₂.

b) Modelo logarítmico

La **Tabla 32** muestra funciones de daño obtenidas a partir de modelos logarítmicos para el acero al carbono. Con este tipo de funciones se logró optimizar el modelo, obteniendo mejores valores con respecto al R^2 , un mejor MSE y MAE; sin embargo, el MAPE si mostro valores mayores

Tabla 32. Funciones de daño con modelos de tipo logarítmico para la predicción de la pérdida de masa del acero al carbono.

Función de daño	R ²	MSE	MAE	MAPE
Log P _{Mac} = 2,959 + 6,051logt + 0,442logCl + 0,05logSO ₂ – 4,274log TDH – 2,167logNO ₂ + 1,344logNO	0,913	2,002	0,852	12,433
Log P _{Mac} = –1,356 + 0,580t + 1,35logCl – 1,207logNO ₂ + 1,102logNO	0,992	0,186	0,408	25,872
Log P _{Mac} = 1,841 + 1,479logCl – 0,731logNO ₂ + 1,006logNO	0,993	0,153	0,360	36,922

La **Tabla 33** presenta un modelo de predicción de la pérdida de masa expresada con función logarítmica, con un R²= 0,95 que indica que el 95% de la variabilidad en la pérdida de masa del acero galvanizado puede ser explicada por las características del modelo. Este es un buen ajuste del modelo, mayor a los obtenidos con las regresiones lineales. Un MSE de aproximadamente 0,008 es bastante bajo, inclusive más bajo que lo obtenido con los otros modelos lineales.

Lo anterior sugiere que los errores al cuadrado son pequeños, indicando que el modelo predice con una muy buena precisión la pérdida de masa. Un MAE de aproximadamente 0,067 sugiere que, en promedio, los valores predichos están a una distancia de aproximadamente 0,067 unidades de los valores reales. Un MAPE de 12,891% indica que, en promedio, los valores predichos difieren en un 12,891% de los valores reales. Siendo también mejor a lo obtenido para este metal con las regresiones lineales. Por lo tanto, éste es el mejor modelo obtenido para la predicción de la pérdida de masa del acero galvanizado.

Tabla 33. Funciones de daño con modelos de tipo logarítmico para la predicción de la pérdida de masa del acero galvanizado

Función de daño	R ²	MSE	MAE	MAPE
Log P _{Mag} = –3,541 – 0,084logt + 0,584logCl + 0,01logSO ₂ + 0,432log TDH + 0,610logNO ₂ – 0,09logNO	0,951	0,008	0,067	12,891

Se evaluaron modelos no lineales, incluyendo RandomForest, GradientBoosting, Support Vector Machines (SVR) y KNeighbors Regressor (KNN). Sin embargo, estos modelos arrojaron un coeficiente de determinación (R^2) inferior a 0,4 y un error absoluto porcentual medio (MAPE) superior al 50%. Estos resultados se deben a la insuficiencia de datos disponibles en esta tesis, ya que los modelos no lineales generalmente requieren grandes cantidades de datos para proporcionar estimaciones precisas y fiables.

Por otra parte los modelos obtenidos no se ajustan completamente a lo que parecería lógico. Por ejemplo, la deposición de contaminantes puede mostrar un valor negativo en algunos de los modelos presentados, lo que indicaría un efecto de reducción en la corrosión. Sin embargo, este resultado es simplemente una consecuencia estadística que ha sido bien validada. La causa de obtener coeficientes negativos que resultan contradictorios con lo esperado habitualmente puede ser debido a diferentes factores como: multicolinealidad entre variables, en algunos modelos estadísticos, las variables pueden estar correlacionadas entre sí, lo que afecta la estabilidad de los coeficientes. Esto puede llevar a que ciertos contaminantes parezcan tener un efecto "protector", incluso cuando en la práctica su efecto es corrosivo. O inclusive desde el análisis estadístico de los modelos se generan coeficientes basados en la mejor aproximación estadística posible a partir de los datos observados, lo que no siempre se traduce en un fenómeno físico lógico. En algunos casos, los coeficientes negativos son un ajuste estadístico que refleja las relaciones observadas en los datos, más que una causalidad directa en el fenómeno de corrosión [161-163]. Así mismo para obtener modelos que reflejen de manera más precisa el fenómeno de corrosión atmosférica, es necesario realizar ensayos de corrosión atmosférica a largo plazo, considerando además que las variables medidas no pueden controlarse.

9. CONCLUSIONES

Se ha realizado una amplia investigación sobre la corrosión atmosférica del acero al carbono, acero galvanizado y el aluminio en 5 sitios ubicados en el Valle de Aburrá. La pérdida de masa y la localización del ataque de corrosión se estudiaron después de 0,5, 1 y 2 años de exposición. La composición, morfología y distribución en la superficie de los productos de corrosión se analizaron mediante DRX, Raman, XPS, FTIR, SEM-EDS y SKP. De estas investigaciones se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

En los sitios de exposición del Valle de Aburrá, el Tiempo de Humectación (TDH) fue mayor a 4500 horas/año, clasificándose principalmente en la categoría 4 según la norma ISO 9223. Las zonas al sur del Valle mostraron mayor TDH, mientras que las del centro y norte presentaron tiempos menores. Se registraron velocidades del viento más altas en los sitios 1, 2 y 4, y menor en el sitio 3. La precipitación varió, con disminuciones notables en el sitio 4 a partir del mes 3 y fluctuaciones mensuales observadas en todos los sitios. La influencia de los vientos predominantes en la distribución de la humedad atmosférica es un factor crítico, ya que estos vientos pueden transportar nubes cargadas de humedad desde regiones más húmedas hacia el sur, aumentando así el tiempo de humectación en esa área.

Los cloruros fueron más altos en los sitios 3 y 4, aunque la deposición en general fue muy baja (menor a 0,5mg/m². día). Los sulfatos mostraron estabilidad con un pico en el mes 9, especialmente en los sitios 4 y 3. El sitio 4 tuvo la mayor deposición de SO₂, seguido por los sitios 5 y 3. La deposición de NO₂ fue significativa en los sitios 4 y 1, con un aumento marcado en el mes 9 y variaciones anuales. La categorización de la agresividad atmosférica según parámetros atmosféricos generalmente corresponde a C3, aunque el sitio 5 podría clasificarse como C3 o C4 debido a su alto TDH.

De acuerdo con la norma ISO 9223, las categorías de corrosividad para el acero al carbono en el Valle de Aburrá fueron principalmente C2, típica de áreas urbanas e industriales. La velocidad de corrosión fue inicialmente más alta, estabilizándose con el tiempo. El Sitio 4 mostró la mayor velocidad de corrosión, seguido del Sitio 3. No se observó una relación

directa entre la deposición de cloruros, sulfatos, tiempo de humectación y la velocidad de corrosión. La alta humedad relativa y la mayor deposición de contaminantes en el Sitio 4 parecen influir en el proceso de corrosión. La mayor velocidad de corrosión en los Sitios 4 y 3 están relacionadas con la actividad industrial en esas áreas. La velocidad de corrosión del acero galvanizado en los Sitios 1, 3 y 4 han sido categorizados como Alta C4 en términos de corrosividad, de acuerdo con la norma mencionada, mientras que los Sitios 2 y 5 entran en la categoría moderada C3. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede decir que la categoría de corrosividad del aluminio en el Valle de Aburrá es C1, ya que no se observa corrosión significativa sobre el metal en ninguno de los sitios de exposición.

En cuanto a los mecanismos de corrosión, se estableció que para el acero al carbono la transformación fue evidente desde los 3 meses de exposición. Los primeros oxihidróxidos generados en el proceso de corrosión del acero corresponden a las herrumbres verdes; no obstante, su formación se manifiesta en etapas tempranas, y a los tres meses de exposición en este entorno, no se pudo observar su presencia. Hasta los nueve meses, se identificaron γ -FeOOH y α -FeOOH en los sitios 1, 3, 4 y 5, mientras que en el sitio 2 predominaba α -FeOOH debido a una menor pérdida de masa y bajas tasas de deposición de contaminantes. A partir de los nueve meses, se detectó la formación de maghemita (γ -Fe₂O₃), un óxido correspondiente al hierro en su estado de mayor oxidación. Entre el primer y el segundo año de exposición, coexistieron fases de lepidocrocita, goetita, maghemita y magnetita, con predominancia de Fe(OH)₃. En los últimos dos años, se observó una disminución en los oxihidróxidos alfa y beta, con una presencia notable de diversas fases de óxidos y oxihidróxidos de hierro.

En el del acero galvanizado, el mecanismo de corrosión evidenciado corresponde a una oxidación inicial del zinc para formar ZnO y Zn(OH)₂, cuya presencia fue confirmada mediante XPS y SEM. Se encontró también hidroxisulfato de zinc, debido a la actividad anódica en el fondo de los pozos que se van creando y provocan la migración de iones Zn²⁺ hacia el exterior de estos pozos. De esta manera, se favorece la precipitación de este (Zn₄SO₄(OH)₆·5H₂O). A pesar de que en las secciones transversales después de 24 meses se

evidenciaron pozos con contenidos de azufre y cloro, no fue posible encontrar otros productos de corrosión diferentes a los hallados con las demás técnicas de caracterización.

Se lograron establecer los mecanismos de corrosión para el aluminio, se evidenció una oxidación inicial en Al_2O_3 y $\text{AlO}(\text{OH})$, cuya presencia fue confirmada por las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. Debido a la acción y formación de pozos sobre la capa de productos de corrosión de los contaminantes se dio la formación de AlCl_3 , encontrado por algunas técnicas de caracterización. Es importante mencionar que este producto de corrosión se observó en pequeñas cantidades, y no se obtuvieron productos de corrosión de sulfatos y su familia. El tipo de corrosión vista para el aluminio en la atmósfera del Valle de Aburrá fue uniforme con espesores inferiores a los $3\mu\text{m}$.

Se lograron proponer modelos de predicción de la pérdida de masa para el acero al carbono y acero galvanizado en función de las variables meteorológicas y de contaminación. Se proponen funciones de regresiones lineales con un R^2 de 0,971 y funciones logarítmicas con un R^2 de 0,993 para el acero al carbono y con un R^2 0,978 y 0,95 respectivamente para el acero galvanizado, considerados como buen ajuste, además también se obtuvieron valores buenos para los demás parámetros estadísticos tomados. No fue posible utilizar modelos de machine learning e inteligencia artificial debido a que estos requieren un alto número de datos para dar un buen ajuste, por lo que se sugiere hacer estudios de corrosión atmosférica a largo plazo.

10. TENDENCIAS FUTURAS

Para obtener modelos de predicción más robustos y validar los modelos hallados en este estudio y en otros estudios similares, es fundamental destacar la importancia de realizar estudios de larga duración, con exposiciones superiores a cinco años. La extensión temporal de los estudios de corrosión atmosférica es crucial para capturar las variaciones y tendencias a largo plazo, proporcionando así datos más fiables y representativos. Esta metodología permitirá comparar y contrastar los resultados con otras investigaciones, fortaleciendo la evidencia científica y mejorando la precisión de las predicciones futuras. Un ejemplo de esta práctica es el trabajo realizado por Qiyue Zhao et al.[164], quienes investigaron la corrosión atmosférica durante cinco años en Qingdao, China, utilizando una aleación de aluminio 7A85. De la fuente et al. [145], investigaron la corrosión a largo plazo del zinc (13-16 años) en diferentes atmosferas de España. Como los mismos autores explican existe mucha información de corrosión a corto plazo, sin embargo se requiere para los estudios venideros la investigación de la corrosión atmosférica a largo plazo debido a la gran información que aporta.

Actualmente numerosos estudios de corrosión atmosférica se están llevando a cabo alrededor del mundo, sobre metales como el acero, el cobre, el bronce y diferentes aleaciones de aluminio y magnesio. Estudios recientes revelan la importancia del uso de la inteligencia artificial y tecnologías modernas en estos estudios.

Hao Zhang et al.[165] utilizaron inteligencia artificial para analizar la corrosión de metales en Hunan, China. Identificaron factores clave como humedad, precipitación y concentraciones de SO₂, NO₂ y PM10. El algoritmo de mínimos cuadrados ordinarios mostró menor error que otros algoritmos. Se creó un mapa de corrosión con menos del 6% de error para los sitios de prueba. Además, para su estudio concluyeron que los factores clave que afectan la corrosión atmosférica en esta región fueron la precipitación, la humedad relativa, la concentración de SO₂, la concentración de NO₂ y el índice de PM10.

Entre ellos, la tasa de contribución de la concentración de SO₂ fue mayor que la de otros factores. De manera similar Rosa Vera et al. [166] indicaron en sus resultados que la cantidad de SO₂ presente en la atmósfera se ha triplicado en comparación con estudios de corrosión similares realizados hace dos décadas (Mapa Iberoamericano de Corrosión, MICAT), lo que ha conducido a un aumento en las tasas de corrosión. Además, destacaron que los factores relacionados con la actividad humana pueden provocar cambios en las condiciones ambientales que intensifican el proceso de corrosión, sin dejar de lado que el estudio fue realizado en la isla Rapa Nui, uno de los lugares más desolados del planeta ubicada en Chile.

Por su parte Vincent Vangrunderbeek et al. [167] emplearon el aprendizaje por transferencia para mejorar las predicciones de corrosión atmosférica a largo plazo, demostrando ser un proceso eficaz para predecir el comportamiento de la corrosión al aire libre con un conjunto de datos limitado. De acuerdo con los resultados obtenidos este método podría ayudar a extrapolar resultados de pruebas de corrosión controladas a condiciones exteriores impredecibles y abordar la falta de datos en la modelización de aprendizaje automático en la corrosión atmosférica.

REFERENCIAS

- [1] Dra. S. B. F. Dr. Ricardo Mario Carranza, Dr. Gustavo Sergio Duffó, *NADA ES PARA SIEMPRE. Química de la degradación de los materiales*.
- [2] Z. Fan, X. Li, B. Jiang, X. Wang, and Q. Wang, "Mapping Atmospheric Corrosivity in Shandong," *Water Air Soil Pollut*, vol. 231, no. 12, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04939-7.
- [3] M. Ivašková, P. Koteš, and S. Dundeková, "Impact of air pollution and climate conditions on carbon steel in Slovak republic," *Materials Science Forum*, vol. 844, no. March, pp. 83–88, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.844.83.
- [4] V. Krivy, M. Kubzová, K. Kreislova, and V. Urban, "Characterization of Corrosion Products on Weathering Steel Bridges Influenced by Chloride Deposition," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 9, p. 16, 2017, doi: 10.3390/met7090336.
- [5] J. G. Castaño, C. A. Botero, A. H. Restrepo, E. A. Agudelo, E. Correa, and F. Echeverría, "Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia," *Corros Sci*, vol. 52, no. 1, pp. 216–223, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.006.
- [6] W. Pongsaksawad *et al.*, "Atmospheric corrosion monitoring sensor in corrosion rate prediction of carbon and weathering steels in thailand," *Mater Trans*, vol. 61, no. 12, 2020, doi: 10.2320/matertrans.MT-M2020230.
- [7] V. Kumar, N. Sharma, S. K. Tiwari, and S. Kango, "Atmospheric corrosion of materials and their effects on mechanical properties: A brief review," *Mater Today Proc*, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.939.
- [8] J. Morales, S. Martín-Krijer, F. Díaz, J. Hernández-Borges, and S. González, "Atmospheric corrosion in subtropical areas: Influences of time of wetness and deficiency of the ISO 9223 norm," *Corros Sci*, vol. 47, no. 8, pp. 2005–2019, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.09.005.
- [9] "Annual Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Worldwide. An Integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT Databases," *Materials*, vol. 10, no. 6, p. 601, May 2017, doi: 10.3390/ma10060601.

- [10] Q. YU *et al.*, “Atmospheric Corrosion of Q235 Carbon Steel and Q450 Weathering Steel in Turpan, China,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 23, no. 10, pp. 1061–1070, 2016, doi: 10.1016/S1006-706X(16)30158-3.
- [11] ISOCORRAG, *International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results*. ASTM International, 2010. doi: 10.1520/ds71-eb.
- [12] J. Morales, S. Martín-Krijer, F. Díaz, J. Hernández-Borges, and S. González, “Atmospheric corrosion in subtropical areas: Influences of time of wetness and deficiency of the ISO 9223 norm,” *Corros Sci*, vol. 47, no. 8, pp. 2005–2019, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.09.005.
- [13] D. De la Fuente, J. M. Vega, F. Viejo, I. Díaz, and M. Morcillo, “Mapping air pollution effects on atmospheric degradation of cultural heritage,” *J Cult Herit*, vol. 14, no. 2, pp. 138–145, 2013, doi: 10.1016/j.culher.2012.05.002.
- [14] J. F. Ríos-Rojas, D. Aperador-Rodríguez, E. A. Hernández-García, and C. E. Arroyave, “Annual atmospheric corrosion rate and dose-response function for carbon steel in Bogotá,” *Atmosfera*, vol. 30, no. 1, pp. 53–61, Jan. 2017, doi: 10.20937/ATM.2017.30.01.05.
- [15] V. Krivy, M. Kubzová, K. Kreislova, and V. Urban, “Characterization of Corrosion Products on Weathering Steel Bridges Influenced by Chloride Deposition,” *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 9, p. 16, 2017, doi: 10.3390/met7090336.
- [16] V. Křivý, V. Urban, and M. Kubzová, “Thickness of corrosion layers on typical surfaces of weathering steel bridges,” *Procedia Eng*, vol. 142, pp. 56–62, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.02.013.
- [17] E. Diler, B. Rouvellou, S. Rioual, B. Lescop, G. Nguyen Vien, and D. Thierry, “Characterization of corrosion products of Zn and Zn-Mg-Al coated steel in a marine atmosphere,” *Corros Sci*, vol. 87, pp. 111–117, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.06.017.
- [18] J. G. Castaño, C. A. Botero, and S. Peñaranda, “Corrosión atmosférica del zinc en ambientes extenores e interiores,” Apr. 30, 2007. doi: 10.3989/revmetalm.2007.v43.i2.60.

- [19] D. de la Fuente, J. G. Castaño, and M. Morcillo, “Long-term atmospheric corrosion of zinc,” *Corros Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 1420–1436, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.003.
- [20] S. Liu, H. Sun, L. Sun, and H. Fan, “Effects of pH and Cl⁻ concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution,” *Corros Sci*, vol. 65, pp. 520–527, Dec. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.08.056.
- [21] Z. Dan, S. Takigawa, I. Muto, and N. Hara, “Applicability of constant dew point corrosion tests for evaluating atmospheric corrosion of aluminium alloys,” *Corros Sci*, vol. 53, no. 5, pp. 2006–2014, May 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.02.027.
- [22] B. B. Wang, Z. Y. Wang, W. Han, and W. Ke, “Atmospheric corrosion of aluminium alloy 2024-T3 exposed to salt lake environment in Western China,” *Corros Sci*, vol. 59, pp. 63–70, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.02.015.
- [23] R. Vera, D. Delgado, and B. M. Rosales, “Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: Part 1. Aluminium and AA6201 alloy,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 10, pp. 2882–2900, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.11.012.
- [24] D. B. Blücher, J. E. Svensson, and L. G. Johansson, “The influence of CO₂, AlCl₃ · 6H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, Na₂SO₄ and NaCl on the atmospheric corrosion of aluminum,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 7, pp. 1848–1866, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.05.027.
- [25] L. Tao, S. Song, X. Zhang, Z. Zhang, and F. Lu, “Image analysis of atmospheric corrosion of field exposure high strength aluminium alloys,” *Appl Surf Sci*, vol. 254, no. 21, pp. 6870–6874, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.04.088.
- [26] MATweb, “Composition Spectra.” Accessed: Nov. 25, 2021. [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=9142959f78e84bf8b39673a3e2340d55>
- [27] Inrustrade, “Acero galvanizado: características, aplicaciones, clasificación,” <https://inrustrade.ru/en/blog/galvanized-steel-characteristics-application-classification>.

- [28] Álvaro Mauricio Bustamante Lozano. Andrés Páez Martínez. José Edilson Espitia Barrera. Estrella Cárdenas Castro., “Análisis de datos meteorológicos para identificar y definir el clima en Yopal, Casanare ,” *Scielo*, pp. 85–92, 2013.
- [29] C. B. E. A. A. R. E. C. F. E. JG Castaño, “Corrosión del acero al carbono, acero galvanizado y aluminio en diferentes atmósferas colombianas,” *Scientia Et Technica*, vol. XIII, no. 36, pp. 7–12, 2007, doi: 10.22517/23447214.4857.
- [30] L. Garita Arce, J. Rodríguez Yañez, and J. Robles Cordero, “MODELADO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE ACERO DE BAJA ALEACIÓN EN COSTA RICA,” *Revista Ingeniería*, vol. 24, no. 2, Jul. 2014, doi: 10.15517/ring.v24i2.14624.
- [31] F. Corvo *et al.*, “Time of wetness in tropical climate: Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard,” *Corros Sci*, vol. 50, no. 1, pp. 206–219, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.06.012.
- [32] N. LeBozec, M. Jönsson, and D. Thierry, “Atmospheric corrosion of magnesium alloys: Influence of temperature, relative humidity, and chloride deposition,” *Corrosion*, vol. 60, no. 4, pp. 356–361, Mar. 2004, doi: 10.5006/1.3287743.
- [33] S. Syed, “Atmospheric corrosion of materials,” *Emirates Journal for Engineering Research*, vol. 11, no. 1, pp. 1–24, 2006.
- [34] J. Simancas. M. M. B. Chico, D. de la Fuente, “Corrosión atmosférica de metales. Efecto de parámetros meteorológicos y de contaminación”.
- [35] Chico. B. Morcillo.M, E.Almeida, B.M.Rosales, M.Marrocos, G.Joseph, A.Valencia, J.F.Alvarez, A.Cabezas, J.Peña, J.Uruchurtu, A.F. de Bosquez, G.Salas, M.Ferreira, Mariaca Rodriguez L, S.Rivero, M.R.Prato, J.Genescá, S.FloreZ, *Corrosion y proteccion de metales en las atmosferas de Iberoamerica. Parte 1: Mapas de Iberoamerica de corrosividad atmosférica*, 1st ed. Madrid: Programa CYTED 1998, 2002.
- [36] C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*. Wiley, 2016. doi: 10.1002/9781118762134.

- [37] International Organization for Standardization (ISO), “ISO 9223: Corrosion of metals and alloys- Corrosivity of atmospheres-Classification,” 1992.
- [38] F. Vidal, R. Vicente, and J. Mendes Silva, “Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention,” *J Cult Herit*, vol. 37, pp. 273–295, 2019, doi: 10.1016/j.culher.2018.11.006.
- [39] M. E. Emetere, E. E. Okoro, E. T. Akinlabi, and S. E. Sanni, “Effect of atmospheric aerosol on corrosion of metallic surfaces,” in *Procedia Manufacturing*, Elsevier B.V., Jan. 2019, pp. 666–673. doi: 10.1016/j.promfg.2019.06.008.
- [40] M. Morcillo, I. Díaz, H. Cano, B. Chico, and D. de la Fuente, “Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part I: Basic concepts,” Jul. 20, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.334.
- [41] R. M. Katona, A. W. Knight, M. Maguire, C. R. Bryan, and R. F. Schaller, “Considerations for realistic atmospheric environments: An application to corrosion testing,” *Science of the Total Environment*, vol. 885, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163751.
- [42] M. Morcillo, I. Díaz, B. Chico, H. Cano, and D. de la Fuente, “Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review,” Jun. 01, 2014, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.corsci.2014.03.006.
- [43] J. Huang, X. Meng, Z. Zheng, and Y. Gao, “Effect of multi-pollutant state of ozone and sulfur dioxide on atmospheric corrosivity map of Guangdong Province,” *Environmental Pollution*, vol. 251, pp. 885–891, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.05.073.
- [44] Y. Cai, Y. Zhao, X. Ma, K. Zhou, and Y. Chen, “Influence of environmental factors on atmospheric corrosion in dynamic environment,” *Corros Sci*, vol. 137, no. March, pp. 163–175, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.03.042.
- [45] J. G. Castaño González, “Efecto del NO₂ en la corrosión atmosférica del Zinc,” Universidad Complutense de Madrid, 2001.

- [46] I. Odneval, C. Leygraf, "The formation of $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ in an urban and an industrial atmosphere," *Corros Sci*, vol. 36, no. 9, pp. 1551–1559, 1994.
- [47] S. Syed, "Atmospheric corrosion of hot and cold rolled carbon steel under field exposure in Saudi Arabia," *Corros Sci*, vol. 50, no. 6, pp. 1779–1784, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.04.004.
- [48] D. P. Cerqueira *et al.*, "Deterioration rates of metal and concrete structures in coastal environment of the South and Northeast Brazil: Case studies in the Pontal do Sul, PR, and Costa do Saúpe, Bahia," in *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, Jan. 2012, pp. 384–396. doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.430.
- [49] C. C. Lin and C. X. Wang, "Correlation between accelerated corrosion tests and atmospheric corrosion tests on steel," *J Appl Electrochem*, vol. 35, no. 9, pp. 837–843, Sep. 2005, doi: 10.1007/s10800-005-1322-7.
- [50] American society for testing materials ASTM, "ASTM D2010: Standard Test Methods for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by," vol. 11, no. Reapproved 2004, pp. 1–6, 2010.
- [51] A. Drews, "Standard Test Method for," *Manual on Hydrocarbon Analysis, 6th Edition*, vol. 02, no. Reapproved 2008, pp. 545-545–3, 2008, doi: 10.1520/mnl10913m.
- [52] J. J. S. Rodríguez, F. J. S. Hernández, and J. E. G. González, "The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment," *Corros Sci*, vol. 45, no. 4, pp. 799–815, Apr. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00081-1.
- [53] J. F. Ríos-Rojas, D. Escobar-Ocampo, E. A. Hernández-García, and C. Arroyave, "Corrosividad atmosférica en Bogotá como metrópolis a una gran altitud, inquietudes a normas internacionales," *DYNA (Colombia)*, vol. 82, no. 190, pp. 128–137, 2015, doi: 10.15446/dyna.v82n190.46256.
- [54] International Organization for Standardization (ISO), "ISO 9223: Corrosion of metals and alloys- Corrosivity of atmospheres-Classification," 1992.

- [55] S. Wijesinghe and T. Zixi, “Effect of Tropical Atmosphere on Corrosion of Different Metals: Corrosivity Measurements of Singapore,” *ECS Meeting Abstracts*, vol. 16, no. 6, pp. 273–277, 2015, doi: 10.1149/ma2015-02/11/630.
- [56] F. Vidal, R. Vicente, A. C. Bastos, A. M. Ferro Rocha, and J. Mendes Silva, “Atmospheric corrosion in two different urban environments in Portugal: results of one-year exposure,” *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 54, no. 7, pp. 614–626, 2019, doi: 10.1080/1478422X.2019.1646007.
- [57] SIATA, “¿Qué se espera para el Valle de Aburrá en temporada de menos lluvias?,” Medellín, Jul. 12, 2021.
- [58] G. Guzmán Echavarría, “Análisis de la influencia del diseño urbano en la meteorología del Valle de Aburrá,” 2018.
- [59] IDEAM, “CARACTERÍSTICAS CLIMATOLÓGICAS DE CIUDADES PRINCIPALES Y MUNICIPIOS TURÍSTICOS,” 2018.
- [60] M. Morcillo[^], “Predicción a corto y largo plazo de la corrosión atmosférica de metales.” [Online]. Available: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>
- [61] S. Abdul-Wahab, C. Bakheit, S. A. Abdul-Wahab, C. S. Bakheit, R. A. Siddiqui, and S. M. Al-Alawi, “Atmospheric Corrosion Of Metals.” [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/228409760>
- [62] C. Hai *et al.*, “Analysis of Corrosion Evolution in Carbon Steel in the Subtropical Atmospheric Environment of Sichuan,” *Journal of Materials Engineering and Performance* 2021, pp. 1–9, Jul. 2021, doi: 10.1007/S11665-021-06019-1.
- [63] A. International, “ASTM G -50: Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals,” vol. 76, no. Reapproved 2003, pp. 1–5, 2010.
- [64] W. Pongsaksawad *et al.*, “Atmospheric corrosion monitoring sensor in corrosion rate prediction of carbon and weathering steels in thailand,” *Mater Trans*, vol. 61, no. 12, 2020, doi: 10.2320/matertrans.MT-M2020230.
- [65] International Organization for Standardization (ISO), “ISO 9226: Corrosion of metals and alloys, Corrosivity of atmospheres , Determination of corrosion rate of standard

- specimens for the evaluation of corrosivity,” *International Organization for Standardization (ISO)*, vol. 2011, no. May, pp. 1–5, 2004.
- [66] American society for testing materials ASTM, “ASTM G1-90: Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test,” *Significance*, vol. 90, no. Reapproved, pp. 1–11, 1999.
- [67] E. M. Lluveras Pérez, J. Martínez Gutiérrez, L. del C. González Ortega, and J. A. Fundora Miraba, “Aplicación de software estadísticos y modelos matemáticos para la evaluación de la velocidad de corrosión en el acero,” *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 21, no. 1, pp. 179–186, 2018, doi: 10.31910/rudca.v21.n1.2018.676.
- [68] M. Morcillo, I. Díaz, B. Chico, H. Cano, and D. de la Fuente, “Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review,” Jun. 01, 2014, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.corsci.2014.03.006.
- [69] F. Zafar, H. Bano, A. Mahmood, F. Corvo, and J. Rodriguez, “Physicochemical studies of mild steel corrosion and atmospheric corrosivity mapping of Karachi: An important harbor city of modern Maritime Silk Route,” *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 9, pp. 1557–1575, 2020, doi: 10.1002/maco.202011793.
- [70] F. Zafar, H. Bano, A. Mahmood, F. Corvo, and J. Rodriguez, “Physicochemical studies of galvanized steel corrosion in urban, industrial, and marine environments, and corrosion mapping of Karachi city: An important coastal city of the 21st-century modern maritime silk route,” *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 12, pp. 2052–2069, 2020, doi: 10.1002/maco.202011872.
- [71] M. Morcillo, S. Feliu, and S. Giménez, “Long-Term Atmospheric Corrosion of Mild Steel, Zinc, Copper and Aluminium in Spain,” *Key Eng Mater*, vol. 20–28, pp. 17–26, Jan. 1991, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.20-28.17.
- [72] W. Hou and C. Liang, “Eight-Year Atmospheric Corrosion Exposure of Steels in China,” *Corrosion*, vol. 55, pp. 65–73, 1999, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:135977707>

- [73] M. Yamashita, A. Maeda, H. Uchida, T. Kamimura, and H. Miyuki, “Crystalline Rust Compositions and Weathering Properties of Steels Exposed in Nation-Wide Atmospheres for 17 Years,” *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 65, no. 11, pp. 967–971, 2001, doi: 10.2320/jinstmet1952.65.11_967.
- [74] I. Cole, P. Corrigan, and V. H. Nguyen, “Steel Corrosion Map of Vietnam,” *Corrosion Science and Technology*, vol. 11, no. 4, 2012, doi: 10.14773/cst.2012.11.4.103.
- [75] J. F. Ríos-Rojas, D. Escobar-Ocampo, E. A. Hernández-García, and C. Arroyave, “Corrosividad atmosférica en Bogotá como metrópolis a una gran altitud, inquietudes a normas internacionales,” *DYNA (Colombia)*, vol. 82, no. 190, pp. 128–137, 2015, doi: 10.15446/dyna.v82n190.46256.
- [76] Q. YU *et al.*, “Atmospheric Corrosion of Q235 Carbon Steel and Q450 Weathering Steel in Turpan, China,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 23, no. 10, pp. 1061–1070, 2016, doi: 10.1016/S1006-706X(16)30158-3.
- [77] M. Shiri and D. Reza khani, “Estimated and Stationary Atmospheric Corrosion Rate of Carbon Steel, Galvanized Steel, Copper and Aluminum in Iran,” *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 51, no. 1, pp. 342–367, 2020, doi: 10.1007/s11661-019-05509-1.
- [78] J. R. Yáñez, J. U. C’havai’iqi, and J. S. A. Chinchilla, “Tropical atmospheric corrosion of galvanized steel, in a light urban atmosphere in the San.José valley of Costa Rica,” *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, vol. 21, no. 2, 2022, doi: 10.24275/rmiq/Mat2759.
- [79] E. Del Angel, R. Vera, and F. Corvo, “Atmospheric Corrosion of Galvanised Steel in Different Environments in Chile and Mexico,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, no. 10, pp. 7985–8004, Oct. 2015, doi: 10.1016/S1452-3981(23)11071-6.
- [80] M. Natesan, G. Venkatachari, and N. Palaniswamy, “Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminium at 10 exposure stations in India,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 11, pp. 3584–3608, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.02.006.

- [81] T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, and H. Uchida, "Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments," *Corros Sci*, vol. 48, no. 9, pp. 2799–2812, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.10.004.
- [82] J. G. Castaño, C. A. Botero, A. H. Restrepo, E. A. Agudelo, E. Correa, and F. Echeverría, "Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia," *Corros Sci*, vol. 52, no. 1, pp. 216–223, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.006.
- [83] P. Montoya, T. Marín, S. Mejía, O. Arnache, and J. A. Calderón, "Elucidation of the Mechanism of Electrochemical Formation of Magnetite Nanoparticles by In Situ Raman Spectroscopy," *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 14, pp. D1056–D1065, 2017, doi: 10.1149/2.0181802jes.
- [84] D. de la Fuente *et al.*, "Corrosion mechanisms of mild steel in chloride-rich atmospheres," *Materials and Corrosion*, vol. 67, no. 3, pp. 227–238, Mar. 2016, doi: 10.1002/maco.201508488.
- [85] Z. Wang, J. Liu, L. Wu, R. Han, and Y. Sun, "Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments," *Corros Sci*, vol. 67, pp. 1–10, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.09.020.
- [86] D. Persson, D. Thierry, and O. Karlsson, "Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites worldwide," *Corros Sci*, vol. 126, pp. 152–165, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.06.025.
- [87] J. D. Yoo, K. Ogle, and P. Volovitch, "The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel. II. Zinc reactivity and galvanic coupling zinc/steel in presence of zinc corrosion products," *Corros Sci*, vol. 83, pp. 32–37, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.12.024.
- [88] P. Qiu, C. Leygraf, and I. Odnevall Wallinder, "Evolution of corrosion products and metal release from Galvalume coatings on steel during short and long-term atmospheric exposures," *Mater Chem Phys*, vol. 133, no. 1, pp. 419–428, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.054.

- [89] V. Kuklík and J. Kudláček, “Service life of hot-dip galvanized coatings,” in *Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures*, 2016, pp. 133–143. doi: 10.1016/b978-0-08-100753-2.00008-2.
- [90] C. Qiao *et al.*, “Corrosion kinetics and patina evolution of galvanized steel in a simulated coastal-industrial atmosphere,” *J Mater Sci Technol*, vol. 35, no. 10, pp. 2345–2356, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.05.039.
- [91] I. Díaz, M. Fuentes, D. De La Fuente, B. Chico, J. A. Jiménez, and M. Morcillo, “Corrosion of 1050 aluminium in coastal atmospheres,” *Revista de Metalurgia*, vol. 55, no. 4, p. 153, Dec. 2019, doi: 10.3989/REVMETALM.153.
- [92] J. Xiao and S. Chaudhuri, “Predictive modeling of localized corrosion: An application to aluminum alloys,” *Electrochim Acta*, vol. 56, no. 16, pp. 5630–5641, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.04.019.
- [93] Chico. B. Morcillo.M, E.Almeida, B.M.Rosales, M.Marrocos, G.Joseph, A.Valencia, J.F.Alvarez, A.Cabezas, J.Peña, J.Uruchurtu, A.F. de Bosquez, G.Salas, M.Ferreira, Mariaca Rodriguez L, S.Rivero, M.R.Prato, J.Genescá, S.FloreZ, *Corrosion y proteccion de metales en las atmosferas de Iberoamerica. Parte 1: Mapas de Iberoamerica de corrosividad atmosférica*, 1st ed. Madrid: Programa CYTED 1998, 2002.
- [94] P. Koteš, M. Strieška, and J. Vičan, “Influence of environmental pollution on corrosion MAPS in Slovakia,” in *Federation Internationale du Beton*, F. S., G. R.I., M. P., A.-M. R., and M. D., Eds., Zilina, Slovakia: Federation Internationale du Beton (fib), 2019, pp. 795–804.
- [95] S. Zhang *et al.*, “Long-term atmospheric corrosion of aluminum alloy 2024-T4 in coastal environment: Surface and sectional corrosion behavior,” *J Alloys Compd*, vol. 789, pp. 460–471, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.028.
- [96] M. Shiri and D. Reza khani, “Estimated and Stationary Atmospheric Corrosion Rate of Carbon Steel, Galvanized Steel, Copper and Aluminum in Iran,” *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 51, no. 1, pp. 342–367, 2020, doi: 10.1007/s11661-019-05509-1.

- [97] R. A. Antunes, I. Costa, and D. L. A. de Faria, "Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure," *Materials Research*, vol. 6, no. 3, pp. 403–408, Jun. 2003, doi: 10.1590/s1516-14392003000300015.
- [98] C. Kang *et al.*, "Long-term monitoring of zinc corrosion behavior in typical hot and dry atmosphere environment in Turpan, China," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 65, no. 5, pp. 471–483, 2018, doi: 10.1108/ACMM-06-2018-1948.
- [99] F. Zafar, H. Bano, A. Mahmood, F. Corvo, and J. Rodriguez, "Physicochemical studies of galvanized steel corrosion in urban, industrial, and marine environments, and corrosion mapping of Karachi city: An important coastal city of the 21st-century modern maritime silk route," *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 12, pp. 2052–2069, 2020, doi: 10.1002/maco.202011872.
- [100] F. Zafar, H. Bano, A. Mahmood, F. Corvo, and J. Rodriguez, "Physicochemical studies of mild steel corrosion and atmospheric corrosivity mapping of Karachi: An important harbor city of modern Maritime Silk Route," *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 9, pp. 1557–1575, 2020, doi: 10.1002/maco.202011793.
- [101] U. Schwertmann and R. M. Taylor, "Iron Oxides," 2018, pp. 379–438. doi: 10.2136/sssabookser1.2ed.c8.
- [102] J. K. Singh and D. D. N. Singh, "The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH," *Corros Sci*, vol. 56, pp. 129–142, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2011.11.012.
- [103] M. Hanesch, "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies," *Geophys J Int*, vol. 177, no. 3, pp. 941–948, 2009, doi: 10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x.
- [104] M. K. Nieuwoudt, J. D. Comins, and I. Cukrowski, "The growth of the passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman micro-spectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: Near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide and oxyhydroxide compounds," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, no. 6, pp. 1335–1339, 2011, doi: 10.1002/jrs.2837.

- [105] R. A. Antunes, I. Costa, and D. L. A. de Faria, "Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure," *Materials Research*, vol. 6, no. 3, pp. 403–408, Jun. 2003, doi: 10.1590/s1516-14392003000300015.
- [106] B. Y. R. Surnam, C. W. Chui, H. Xiao, and H. Liang, "Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using Raman Spectroscopy," *Revista Materia*, vol. 21, no. 1, pp. 157–168, 2016, doi: 10.1590/S1517-707620160001.0014.
- [107] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira, "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, Nov. 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- [108] S. Das and M. J. Hendry, "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes," *Chem Geol*, vol. 290, no. 3–4, pp. 101–108, 2011, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.09.001.
- [109] S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, "Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel," *Hyperfine Interact*, vol. 112, no. 1/4, pp. 59–66, 1998, doi: 10.1023/A:1011076308501.
- [110] F. Froment, A. Tournié, and P. Colomban, "Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, no. 5, pp. 560–568, May 2008, doi: 10.1002/jrs.1858.
- [111] T. Ohtsuka, "Raman Spectra of Passive Films of Iron in Neutral Borate Solution," *Materials Transactions, JIM*, vol. 37, no. 1, pp. 67–69, 1996, doi: 10.2320/matertrans1989.37.67.
- [112] P. Colomban, S. Cherifi, and G. Despert, "Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, no. 7, pp. 881–886, Jul. 2008, doi: 10.1002/jrs.1927.
- [113] A. P. Lee, J. Webb, D. J. Macey, W. van Bronswijk, A. R. Savarese, and G. C. de Witt, "In situ Raman spectroscopic studies of the teeth of the chiton *Acanthopleura hirtosa*,"

JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, vol. 3, no. 6, pp. 614–619, Dec. 1998, doi: 10.1007/s007750050274.

- [114] J. T. Keiser, C. W. Brown, and R. H. Heidersbach, “Characterization of the passive film formed on weathering steels,” *Corros Sci*, vol. 23, no. 3, pp. 251–259, Jan. 1983, doi: 10.1016/0010-938X(83)90106-3.
- [115] J. A. Jaén, J. Iglesias, and C. Hernández, “Analysis of short-term steel corrosion products formed in tropical marine environments of Panama,” *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/162729.
- [116] S. Sun, W. Chen, S. Yi, and S. Cao, “Study of the corrosion protection behavior of neutral water-based rust remover on carbon steel,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 558, pp. 130–137, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.071.
- [117] X.-Z. Ma, L.-D. Meng, X.-K. Cao, X.-X. Zhang, and Z.-H. Dong, “Investigation on the initial atmospheric corrosion of mild steel in a simulated environment of industrial coastland by thin electrical resistance and electrochemical sensors,” *Corros Sci*, vol. 204, p. 110389, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110389.
- [118] E. Murad and J. L. Bishop, “The infrared spectrum of synthetic akaganéite, β -FeOOH,” *American Mineralogist*, vol. 85, no. 5–6, pp. 716–721, May 2000, doi: 10.2138/am-2000-5-609.
- [119] I. Jamil, H. Bano, J. G. Castano, and A. Mahmood, “Characterization of atmospheric corrosion near the coastal areas of Arabian Sea,” *Materials and Corrosion*, vol. 69, no. 7, pp. 898–907, Jul. 2018, doi: 10.1002/maco.201709924.
- [120] A. R. Mendoza and F. Corvo, “Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals,” *Corros Sci*, vol. 42, no. 7, pp. 1123–1147, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00135-3.
- [121] X. Wang *et al.*, “Short-Term Corrosion Characteristic of Q235 Steel under Different Atmospheric Environments of Hunan,” *J Mater Eng Perform*, vol. 31, no. 10, pp. 7892–7905, Oct. 2022, doi: 10.1007/s11665-022-06839-9.

- [122] S. Syed, “Atmospheric corrosion of hot and cold rolled carbon steel under field exposure in Saudi Arabia,” *Corros Sci*, vol. 50, no. 6, pp. 1779–1784, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.04.004.
- [123] S. Palraj, M. Selvaraj, K. Maruthan, and M. Natesan, “Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel in marine and rural environments,” *Journal of Marine Science and Application*, vol. 14, no. 1, pp. 105–112, 2015, doi: 10.1007/s11804-015-1286-x.
- [124] Y. Seechurn, J. A. Wharton, and B. Y. R. Surnam, “Mechanistic modelling of atmospheric corrosion of carbon steel in Port-Louis by electrochemical characterisation of rust layers,” *Mater Chem Phys*, vol. 291, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126694.
- [125] S. Fonna, I. Bin M. Ibrahim, Gunawarman, S. Huzni, M. Ikhsan, and S. Thalib, “Investigation of corrosion products formed on the surface of carbon steel exposed in Banda Aceh’s atmosphere,” *Heliyon*, vol. 7, no. 4, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06608.
- [126] J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, D. de la Fuente, and M. Morcillo, “Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel,” *Corros Sci*, vol. 97, pp. 74–88, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.04.015.
- [127] J. M. Vega, S. Chimenti, E. García-Lecina, H.-J. Grande, M. Paulis, and J. R. Leiza, “Impact of the in-situ phosphatization on the corrosion resistance of steel coated with fluorinated waterborne binders assessed by SKP and EIS,” *Prog Org Coat*, vol. 148, p. 105706, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105706.
- [128] D. de la Fuente, B. Chico, and M. Morcillo, “A SEM/XPS/SKP study on the distribution of chlorides in contaminated rusty steel,” *Corros Sci*, vol. 48, no. 8, pp. 2304–2316, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.07.009.
- [129] D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, B. Chico, and M. Morcillo, “Long-term atmospheric corrosion of mild steel,” *Corros Sci*, vol. 53, no. 2, pp. 604–617, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.10.007.

- [130] J. T. Keiser, C. W. Brown, and R. H. Heidersbach, "Characterization of the passive film formed on weathering steels," *Corros Sci*, vol. 23, no. 3, pp. 251–259, Jan. 1983, doi: 10.1016/0010-938X(83)90106-3.
- [131] S. Franger, P. Berthet, and J. Berthon, "Electrochemical synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 8, no. 4, pp. 218–223, Mar. 2004, doi: 10.1007/s10008-003-0469-6.
- [132] S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, "Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments," *Corros Sci*, vol. 41, no. 9, pp. 1687–1702, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00005-0.
- [133] Z. Wang, J. Liu, L. Wu, R. Han, and Y. Sun, "Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments," *Corros Sci*, vol. 67, pp. 1–10, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.09.020.
- [134] K. XIAO, C. fang DONG, X. gang LI, and F. ming WANG, "Corrosion Products and Formation Mechanism During Initial Stage of Atmospheric Corrosion of Carbon Steel," *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 15, no. 5, pp. 42–48, Sep. 2008, doi: 10.1016/S1006-706X(08)60247-2.
- [135] C. Kang *et al.*, "Long-term monitoring of zinc corrosion behavior in typical hot and dry atmosphere environment in Turpan, China," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 65, no. 5, pp. 471–483, 2018, doi: 10.1108/ACMM-06-2018-1948.
- [136] Y. W. Liu, Z. Y. Wang, G. W. Cao, Y. Cao, and Y. Huo, "Study on corrosion behavior of zinc exposed in coastal-industrial atmospheric environment," *Mater Chem Phys*, vol. 198, pp. 243–249, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.043.
- [137] J. J. Santana, B. M. Fernández-Pérez, J. Morales, H. C. Vasconcelos, R. M. Souto, and S. González, "Characterization of the Corrosion Products Formed on Zinc in Archipelagic Subtropical Environments," 2012. [Online]. Available: www.electrochemsci.org
- [138] D. Persson, D. Thierry, and O. Karlsson, "Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-

- wide,” *Corros Sci*, vol. 126, pp. 152–165, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.06.025.
- [139] A. P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru, “Degradation mechanism of galvanized steel in wet–dry cyclic environment containing chloride ions,” *Corros Sci*, vol. 46, no. 2, pp. 361–376, Feb. 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00153-7.
- [140] G. Sığircık, Ö. Yıldırım, and T. Tüken, “ATMOSPHERIC CORROSION BEHAVIOR OF HOT-DIP GALVANIZED AND CONTINUOUS GALVANIZED STEEL,” *Acta Metallurgica Slovaca*, vol. 28, no. 3, 2022, doi: 10.36547/ams.28.3.1526.
- [141] R. Autengruber, G. Luckeneder, and A. W. Hassel, “Corrosion of press-hardened galvanized steel,” *Corros Sci*, vol. 63, pp. 12–19, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.04.048.
- [142] A. Nazarov, N. Le Bozec, and D. Thierry, “Scanning Kelvin Probe assessment of steel corrosion protection by marine paints containing Zn-rich primer,” *Prog Org Coat*, vol. 125, pp. 61–72, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.024.
- [143] A. Nazarov, E. Diler, D. Persson, and D. Thierry, “Electrochemical and corrosion properties of ZnO/Zn electrode in atmospheric environments,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 737, pp. 129–140, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jelechem.2014.07.029.
- [144] T. Gu, Y. Liu, C. Peng, P. Zhang, and Z. Wang, “Initial atmospheric corrosion of zinc-aluminum-magnesium coated steel and galvanized steel in regions of extremely cold and industrial climate,” *Mater Chem Phys*, vol. 291, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126686.
- [145] D. de la Fuente, J. G. Castaño, and M. Morcillo, “Long-term atmospheric corrosion of zinc,” *Corros Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 1420–1436, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.003.
- [146] I. Olefjord, H. J. Mathieu, and P. Marcus, “Intercomparison of surface analysis of thin aluminium oxide films,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 15, no. 11, pp. 681–692, Nov. 1990, doi: 10.1002/sia.740151108.

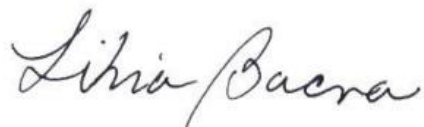
- [147] P. Sen Wang, S. G. Malghan, S. M. Hsu, and T. N. Wittberg, "The oxidation of an aluminum nitride powder studied by bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy," *J Mater Res*, vol. 10, no. 2, pp. 302–305, Feb. 1995, doi: 10.1557/JMR.1995.0302.
- [148] A. K.-V. S. W. G. and C. J. P. Alexander V. Naumkin, "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database."
- [149] J. R. Lindsay, H. J. Rose, W. E. Swartz, P. H. Watts, and K. A. Rayburn, "X-Ray Photoelectron Spectra of Aluminum Oxides: Structural Effects on the 'Chemical Shift,'" *Appl Spectrosc*, vol. 27, no. 1, pp. 1–5, Jan. 1973, doi: 10.1366/000370273774333876.
- [150] A. Nylund and I. Olefjord, "Surface analysis of oxidized aluminium. Hydration of Al₂O₃ and decomposition of Al(OH)₃ in a vacuum as studied by ESCA," *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, no. 5, pp. 283–289, May 1994, doi: 10.1002/sia.740210504.
- [151] B. Stypula and J. Stoch, "The characterization of passive films on chromium electrodes by XPS," *Corros Sci*, vol. 36, no. 12, pp. 2159–2167, Dec. 1994, doi: 10.1016/0010-938X(94)90014-0.
- [152] R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, and G. L. Turner, "Local Structure of xAl₂O₃·(1-x)NaPO₃ Glasses: An NMR and XPS Study," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 8, pp. 2293–2300, Aug. 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb07591.x.
- [153] C. PENG *et al.*, "Corrosion and pitting behavior of pure aluminum 1060 exposed to Nansha Islands tropical marine atmosphere," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 32, no. 2, pp. 448–460, Feb. 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(22)65806-0.
- [154] S. Zhang *et al.*, "Long-term atmospheric corrosion of aluminum alloy 2024-T4 in coastal environment: Surface and sectional corrosion behavior," *J Alloys Compd*, vol. 789, pp. 460–471, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.028.

- [155] Y. Li, “Investigation of Long-term Corrosion of AA2024 and AA5119 Aluminum Alloys under chromate coating in Marine Atmosphere by Electrochemical Impedance Technology,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 17, no. 1, p. 22014, Jan. 2022, doi: 10.20964/2022.01.24.
- [156] J. Zhou, B. Wang, C. Liu, and J. Liu, “Effect of static elastic stress on the corrosion behavior of 7A04 aluminum alloy exposed to real marine atmospheric environment,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 8197–8212, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.09.107.
- [157] J. A. Lluveras Pérez, E. M., Martínez Gutiérrez, J., González Ortega, L. D. C., Fundora Mirabal, “Aplicación de software estadísticos y modelos matemáticos para la evaluación de la velocidad de corrosión en el acero,” *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, pp. 179–186, 2018.
- [158] X. Zhi, Y., Jin, Z., Lu, L., Yang, T., Zhou, D., Pei, Z., & Li, “Improving atmospheric corrosion prediction through key environmental factor identification by random forest-based model,” *Corros Sci*, p. 178, 2021, doi: 109084.
- [159] A. De Marco, A. Screpanti, M. Mircea, A. Piersanti, C. Proietti, and M. F. Fornasier, “High resolution estimates of the corrosion risk for cultural heritage in Italy,” *Environmental Pollution*, vol. 226, pp. 260–267, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.03.066.
- [160] P. Sedgwick, “Pearson’s correlation coefficient,” *BMJ*, vol. 345, no. jul04 1, pp. e4483–e4483, Jul. 2012, doi: 10.1136/bmj.e4483.
- [161] G. C. R. Douglas C. Montgomery, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 5th ed. 2020.
- [162] H. H. U. R. Winston Revie, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4th ed. Wiley Interscience, 2008.
- [163] Mars G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed. 1987.
- [164] Q. Zhao, C. Guo, K. Niu, J. Zhao, Y. Huang, and X. Li, “Long-term corrosion behavior of the 7A85 aluminum alloy in an industrial-marine atmospheric environment,”

Journal of Materials Research and Technology, vol. 12, pp. 1350–1359, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.03.085.

- [165] H. Zhang *et al.*, “Comparative study on optimization algorithms for atmospheric corrosion map of Q235 steel in Hunan, China,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 184, pp. 105–115, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.psep.2024.01.107.
- [166] R. Vera *et al.*, “Atmospheric corrosion and impact toughness of steels: Case study in steels with and without galvanizing, exposed for 3 years in Rapa Nui Island,” *Heliyon*, vol. 9, no. 7, p. e17811, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e17811.
- [167] V. Vangrunderbeek, L. B. Coelho, D. Zhang, Y. Li, Y. Van Ingelgem, and H. Terryn, “Exploring the potential of transfer learning in extrapolating accelerated corrosion test data for long-term atmospheric corrosion forecasting,” *Corros Sci*, vol. 225, p. 111619, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111619.

Firmas Directora, codirector y asesores



LIBIA MARÍA BAENA PÉREZ

C.C43112194 de Medellín



JOSÉ ADRIÁN TAMAYO SEPÚLVEDA

C.C 71972810 de Medellín



MARYORY GÓMEZ

C.C 32392138 de Medellín



JUAN GUILLERMO CASTAÑO GONZÁLEZ

C.C 71690172 de Medellín

