

## Recubrimiento Termorrociado Dual Zn/Al sobre Acero Galvanizado Envejecido

O. Salas<sup>a</sup>, O. Troconis de Rincón<sup>a\*</sup>, D. Pinto<sup>a</sup>, K. Hernández<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Centro de Estudios de Corrosión, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

\*Autor de Correspondencia, E-mail: oladistr@gmail.com.

### RESUMEN

El objetivo de esta investigación es evaluar el uso de un sistema dual de recubrimiento termorrociado con Zn/Al como alternativa para la rehabilitación de estructuras de acero galvanizado envejecido (corroídas) en ambientes marinos tropicales de elevada agresividad (alta incidencia de vientos). Para ello, inicialmente se galvanizaron láminas de acero al carbono de 10 cm x 15 cm x 6 mm. Posteriormente, estas fueron sometidas al ensayo acelerado de rociado salino (envejecimiento/ISO 11474), con el objeto de oxidarlas en corto plazo. Se evaluaron 2 niveles de envejecimiento: nivel 1 (aproximadamente 50 % de pérdida de espesor de Zn), y nivel 2 (80 % de pérdida de espesor de Zn/ últimas fases del galvanizado). Seguidamente, se evaluaron diferentes métodos de preparación de superficie (arenado seco, arenado húmedo y agua a presión), para eliminar los productos de corrosión, determinando cuál de ellos es el más adecuado, para luego ser recubiertas nuevamente con el sistema dual (Zn/Al) por el proceso de termorrociado con llama con y sin sellador "wash primer" y ser expuestas y monitoreadas durante 12 meses de exposición en una estación de ensayo natural: La Voz (atmósfera costero-marina de muy alta agresividad, > CX, y alta incidencia de vientos). Los resultados demostraron que, el recubrimiento evaluado con sellador representa una excelente alternativa en la rehabilitación de estructuras de acero galvanizado, sin importar el espesor perdido de galvanizado y aplicando métodos abrasivos en la preparación de superficie (arenado seco y arenado húmedo a 0,62 MPa (90 psi)).

**Palabras claves:** Acero galvanizado envejecido, sistema dual Zn/Al por termorrociado, corrosión en atmosferas marinas, recubrimientos.

### Dual Zn/Al Thermal Spray Coating System on Weathered Galvanized Steel

#### ABSTRACT

The objective of this research is to evaluate the performance of thermal sprayed Zn/Al dual coating system as an alternative for restoring weathered galvanized steel structures (corroded) in highly aggressive tropical marine environments. The evaluation was performed on SAE 1010 carbon steel coupons with dimension 10 cm x 15 cm x 6 mm, which were initially galvanized. The coupons were subjected to an accelerated test by spraying of a salt solution, according to ISO 11474, to oxidize them in short term. Two levels of exposure were evaluated: Level 1 (approximately 50 % loss in Zn thickness) and Level 2 (approximately 80 % loss of Zn thickness, final stages of coating). This is to simulate the actual state of corroded galvanized structures in marine environments. Three methods of surface preparation to remove corrosion products were evaluated (sand blasting, wet blasting, water jetting) to determine the best alternative. The coupons were coated again with the dual system (Zn/Al) via Thermal Spray Flame process, with and without wash primer, and then undergo 12 months' exposure in one natural station of atmospheric corrosion tests: La Voz station. This station is a tropical marine environment of high aggressiveness with high winds incidence /higher than CX according to ISO 9223. The results showed that the Zn/Al dual system with sealant represents an excellent alternative in the rehabilitation of weathered galvanized steel structures, regardless of the remaining thickness of zinc and the abrasive method applied in the preparation of the galvanized surface (sand blasting and wet blasting at 0,62 MPa (90 psi)).

**Keywords:** weathered galvanized steel; thermal sprayed Zn/Al dual coating system; Marine Atmospheric corrosion; coatings.

#### INTRODUCCIÓN

El proceso de galvanizado en caliente es uno de los métodos más usados para la protección del acero contra la corrosión atmosférica, que consiste en la inmersión de la pieza en un baño de cinc fundido, a una temperatura

aproximada de 450 °C, y donde el hierro en el acero reacciona metalúrgicamente con el cinc fundido para producir un recubrimiento de aleaciones Zn-Fe, uniforme y fuertemente adherido. En virtud de esto, le otorga al acero una doble protección: (1) Protección por barrera y

(2) Protección galvánica o de sacrificio, en el caso de daños en el recubrimiento al ser el cinc más activo que el hierro [1]. Pese a estas bondades, estos recubrimientos presentan algunas desventajas como espesor limitado (máx. 0,127 mm (5 mils)), además, solo se pueden aplicar en taller y el tamaño de la pieza a recubrir depende del tamaño de la cuba. Esto desafortunadamente lo hace ser un proceso no reversible en estructuras y equipos que operan en campo, y que una vez oxidado el recubrimiento no puede volverse a restablecer. Este efecto se aprecia con más claridad en ambientes agresivos como por ejemplo en ambientes marinos y costeros-marinos, donde estos recubrimientos ven disminuida su resistencia, debido a que están presentes un conjunto de factores como son: altas concentraciones de cloruros, fuertes vientos, condiciones cambiantes de humedades relativas y temperaturas (más aún en climas tropicales como el de Venezuela, donde los gradientes de temperatura entre el día y la noche pueden ser muy altos). El Zn es un material muy activo en estos ambientes, y se ha comprobado que sus productos de oxidación no son resistentes ante el efecto erosivo [1-3].

A pesar de todo esto, en Venezuela muchas empresas e industrias exponen sus equipos y estructuras a estas atmósferas con solo galvanizado; particularmente en las zonas costeras, estos equipos y estructuras, mucho antes de cumplir su vida útil, ya presentan signos evidentes de deterioro e inclusive corrosión del sustrato (recubrimiento de cinc consumido). Esto pone en riesgo y en peligro la integridad física y mecánica de las mismas y, por ende, la seguridad de los trabajadores y/o la comunidad. No obstante, al dejar que las estructuras lleguen a este estado en estos ambiente agresivos, es posible que ni siquiera la aplicación de recubrimientos orgánicos convencionales bastaría para alargar la vida útil de las mismas, primero por la dificultad de la aplicación *in situ*, segundo por el grado de limpieza y preparación de superficie que se requiere, y por último, por el manejo de solventes

orgánicos y residuos de pinturas que pueden ocasionar daños al ecosistema en el que estas estructuras se encuentran. En el peor de los casos, las pérdidas económicas en las que se incurre al necesitar remplazar estas estructuras son sumamente cuantiosas. Esto se pudiese solventar si desde el diseño se seleccionara un sistema de recubrimiento adecuado al medio de exposición.

Así el Centro de Estudios de Corrosión (CEC), para darle respuestas a todas estas empresas que tienen la necesidad de seleccionar sistemas de recubrimientos que brinden una protección adecuada a las estructuras de acero durante su vida útil, ha venido estudiando el uso de los recubrimientos termorrociados con diferentes materiales y procesos de aplicación desde el 2004 [4]. El termorrociado es un proceso en el cual un metal (aluminio, cinc, etc.) en forma de alambre o polvo, es fundido y rociado sobre un sustrato previamente preparado.

En cuanto a los resultados obtenidos en el CEC por Salas, O., y Troconis de Rincón, O. [4-11] acerca del comportamiento de los recubrimientos termorrociados sobre acero, el sistema dual formado por una capa de termorrociado de cinc como fondo, seguido de termorrociado de aluminio más una capa adicional de sellador “wash primer” ( $> 0,2794$  mm (11 mils)), ha demostrado ser una excelente alternativa, al mantener una buena apariencia sin corrosión apreciable del sustrato después de 5 años de exposición en ambientes agresivos de Venezuela, como el del lago de Maracaibo y el de Cabo San Román en el estado Falcón (estación La Voz, una de las atmósferas más agresivas del mundo [1]). En estas zonas, las velocidades de corrosión para el acero alcanzan los  $124,7 \mu\text{m/año}$  y  $670 \mu\text{m/año}$ , respectivamente, categorizándolas, según la norma ISO 9223 [12], como C4 (corrosividad alta) y CX (corrosividad extrema). Así pues, tomando como referencia estos resultados y aprovechando las ventajas de

este proceso (se puede aplicar *in situ* y se pueden alcanzar espesores mayores a los del galvanizado, hasta 0,508 mm (20 mils)); el objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño de este sistema sobre acero galvanizado envejecido, estudiar la compatibilidad entre ambos y los factores que mejoren la adherencia, con el fin de recuperar y alargar la vida de estructuras que han sido expuestas con solo galvanizado en ambientes marinos y marino-costeros.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio del recubrimiento dual termorrociado Zn/Al para rehabilitación de acero galvanizado envejecido se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente metodología: preparación de muestras, galvanizado de las muestras, proceso de envejecimiento, preparación de superficie, aplicación del sistema dual Zn/Al por termorrociado, exposición a ambientes de estudio, evaluación de muestras durante su exposición y luego de retiradas.

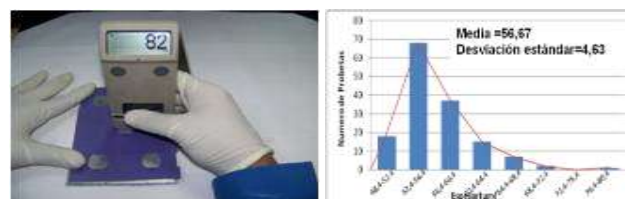
### Preparación de Muestras.

Se utilizaron como muestras de estudio láminas de acero SAE 1010 de dimensiones 100 mm x 150 mm x 6 mm.

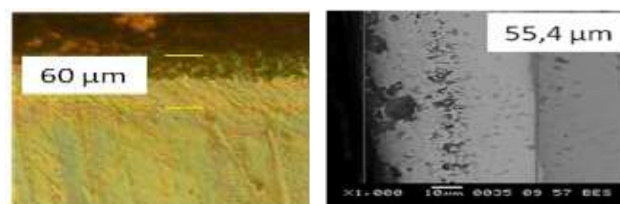
### Galvanizado de Muestras.

Las láminas fueron galvanizadas según el proceso convencional: 1) Desengrasado, 2) Decapado, 3) Baño de sales, 4) Pre calentamiento, 5) Baño de zinc y 6) Enfriamiento. Las muestras de galvanizado fueron caracterizadas mediante los siguientes ensayos: a) Aspecto Superficial de las muestras galvanizadas [13] (registro fotográfico utilizando una cámara digital y una lupa estereoscópica); b) Medición del espesor inicial del galvanizado por métodos no destructivos (ASTM D D7091 [14], figura 1a) y destructivos (microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido en cortes transversales según la norma ASTM E1920 [15], figura 1b); c) Medición del espesor y composición de las fases del galvanizado (microscopía electrónica de barrido por la

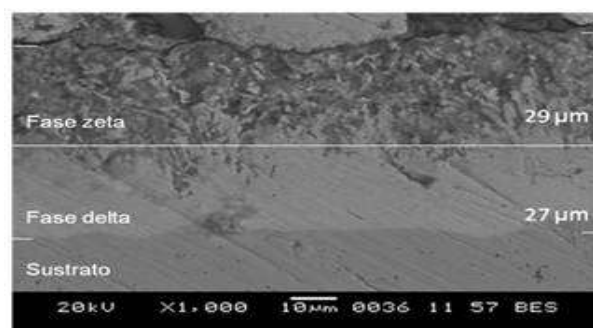
técnica de EDS, figuras 1c y 1d); d) Determinación del peso inicial de las muestras (utilizando una balanza analítica) y e) Codificación de las muestras de acero galvanizado (con marcador metálico).



(a)



(b)



(c)

Análisis químico fase Zeta	
Elemento	% peso
Fe	4
Zn	96

Análisis químico fase Delta	
Elemento	% peso
Fe	8
Zn	92

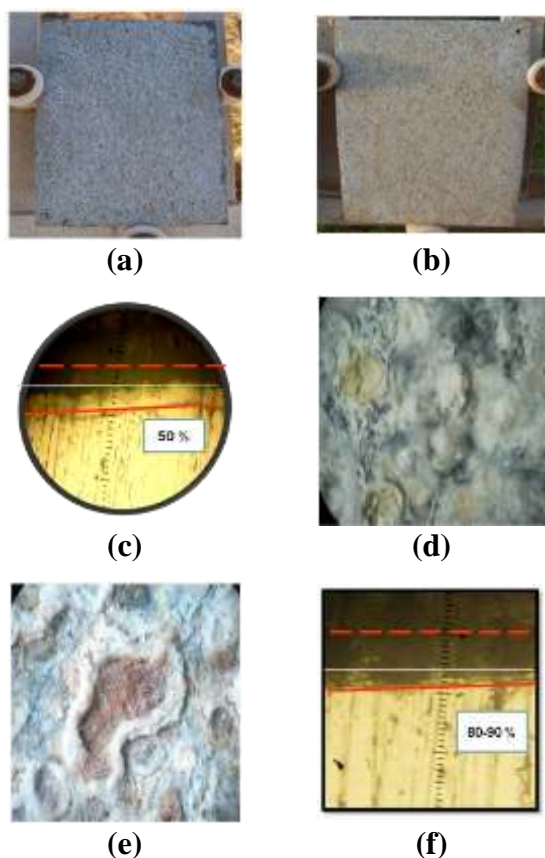
Análisis químico fase Zeta	
Elemento	% peso
Fe	95.5
Zn	4.5

(d)

**Fig. 1.** Ensayos de caracterización de las muestras galvanizadas: (a) Medición de espesor por inducción magnética, ositector 6000; (b) y (c) Medición de espesor por microscopía óptica y electrónica de barrido; (d) medición de espesor y composición de fases de galvanizado por MEB.

**Envejecimiento de las Muestras.**

Posteriormente, las láminas fueron sometidas al proceso de envejecimiento de acuerdo a la norma ISO 11474 [16], para simular condiciones reales de niveles de corrosión en ambientes marinos, lográndose 2 niveles de envejecimiento en su superficie (fig. 2): nivel 1 (fig. 2c), en algunas muestras solo corrosión del recubrimiento (aprox. 50 % de pérdida de espesor); y nivel 2 (fig. 2f), corrosión del recubrimiento y del sustrato (80 % de pérdida de espesor / últimas fases de galvanizado).



**Fig. 2.** Niveles de envejecimiento: a) Vista frontal de acero galvanizado con 2 meses de exposición (Nivel 1); b) Morfología de productos de corrosión en forma de pequeñas semiesferas aplastadas de color blanco en la cara resguardada a 45X; c) Medición de espesor remanente de galvanizado por microscopía óptica a 100X; d) Vista frontal de la probeta de acero galvanizado con 6 meses de exposición (Nivel 2); e) Forma de costras o islas de óxido de cinc rodeando al óxido de hierro en la cara expuesta a 45X; f) Medición de espesor remanente de galvanizado por microscopía óptica a 100X.

**Preparación de superficie.**

Luego del proceso de envejecimiento, las muestras se limpiaron (remoción de productos de corrosión) con diferentes métodos de preparación de superficie a evaluar: a) *Agua a presión* (“*Water jetting*”/norma NACE No. 5/SSPC-SP12 [17]): solamente se evaluaron presiones de operación de 69 MPa (10000 psi) y 89 MPa (13000 psi) para los dos niveles de envejecimiento, debido a limitaciones del equipo; b) *Arenado húmedo* (“*Wet Blasting*”/norma NACE No. 1/SSPC-SP5 [18]): esto se efectuó con la ayuda de un equipo de arenado a presión al cual se le adaptó un accesorio de inyección de agua; c) *Arenado seco* (“*Sand Blasting*”/norma NACE No. 1/SSPC-SP5): para ello se utilizó el mismo equipo de arenado a presión sin el accesorio de inyección de agua. Para caracterizar los métodos de preparación evaluados, se realizaron los siguientes ensayos: a) Medición de espesor remanente de galvanizado (mediante el método de inducción magnética según ASTM D7091 [14]); b) Medición de perfil de anclaje (según ASTM D 4417 [19], utilizando la técnica de “*replical tape*” y un medidor de espesor calibrado); c) Cloruros remanentes en la superficie (Norma ISO 8502-2 [20], y clasificada según NACE 5/SSPC-SP12 [17]); d) Microestructura del galvanizado remanente (mediante un microscopio óptico metalográfico y análisis de imagen).

**Recubrimientos y Métodos de aplicación.**

Se evaluaron 2 sistemas de recubrimientos: 1) un sistema doble capa (Zn/Al) desarrollado en el CEC, formado por una primera capa de termorrociado de Zn como fondo y una segunda capa de termorrociado de aluminio como acabado. 2) el mismo sistema anterior pero sellado con “*wash primer*”. Estos sistemas fueron evaluados tal como se mencionó anteriormente sobre acero galvanizado con dos niveles de envejecimiento (nivel 1 y nivel 2) y con tres métodos de preparación de superficie: agua a presión, arenado húmedo y arenado seco. Adicionalmente, se evaluaron cupones de acero al carbono y galvanizado con

el objeto de comparar desempeño y servir como blancos, para determinar la velocidad de corrosión según ASTM G1 [21].

#### *Equipos y Parámetros de operación del Termorrociado.*

La aplicación del recubrimiento del sistema dual Zn/Al por termorrociado fue realizada por el proceso de llama con polvo, con un equipo modelo Terodyn system 2000 marca Castolin-Eutectic. Los parámetros iniciales, y recomendados por el fabricante, están en la tabla I.

**Tabla I.** Parámetros de operación recomendados para Zn y Al para el sistema Terodyn 2000.

MATERIAL EN POLVO		Zn	Al
Boquilla		LT250	LT250
Aire (kPa)		138	172
Lectura en flujómetros	Ox. (kpa)	165	24
	Act. (kpa)	331	
Válvula T (clicks)		40	20
Distancia (cm)		18-23	18-23

#### *Pruebas preliminares.*

Antes de realizar la aplicación final del sistema dual Zn/Al al lote de muestras, se realizaron algunas pruebas preliminares [22] con los objetivos de: (1) verificar si la preparación de superficie garantiza realmente la compatibilidad y adherencia del sistema dual Zn/Al sobre las muestras de galvanizado con los niveles de envejecimiento evaluados, (2) definir la temperatura de precalentamiento de las muestras antes de aplicar la capa de termorrociado pues solo se tiene como referencia el del sustrato de acero y no de galvanizado, y (3) comprobar los parámetros de operación del fabricante (tabla II).

**Tabla II.** Parámetros de operación seleccionados para Zn y Al como resultado de la evaluación en las pruebas preliminares [22].

MATERIAL EN POLVO		Zn	Al
Boquilla		LT250	LT250
Aire (kPa)		234	21
Lectura en flujómetros	Ox. (kPa)	262	262
	Act. (kPa)	538	538
Válvula T (clicks)		30-40	20
Distancia (cm)		20 - 23	23

Cabe mencionar que, pese a las pruebas preliminares realizadas, durante la aplicación de los lotes de muestras no se tuvo una completa reproducibilidad apropiada en cuanto a los parámetros, por lo que fue necesario un “pequeño ajuste por tanteo” *in situ*.

#### *Medición de la temperatura de superficie.*

La medición de la temperatura de superficie fue realizada con un termómetro de infrarrojo. Inicialmente se tomó una temperatura de precalentamiento de 120 °C según la norma NACE 12/AWSC2.23M/SSPC-CS 23.00 [23], referencia que solo se tiene para procesos de termorrociado por llama sobre acero al carbono. No obstante, se realizaron pruebas preliminares para validar la misma.

#### *Sellado de las muestras termorrociadas.*

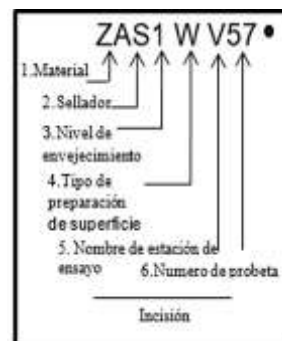
El sellador orgánico utilizado fue un imprimador de adherencia o “Wash Primer” de un fabricante de la región distinto al recomendado por Salas, O., y colaboradores [4, 10], esto debido a la no disponibilidad en el mercado nacional al momento de realizar esta investigación. El sellado de las muestras fue aplicado por rociado con un equipo de aire a presión. El “wash primer” es un tipo de recubrimiento que es usado comercialmente como un promotor de adherencia para superficies lisas. Resulta de la mezcla de dos componentes: un “componente A”, el cual es una resina de polivinil butyral con pigmento de cromato de cinc, y un “componente B”, que es una solución alcohólica de ácido fosfórico. Cuando éste último es aplicado sobre una superficie de cinc o aluminio, éste reacciona formando una capa fina de cristales de los respectivos fosfatos con el propósito de sellar los poros dejados por el proceso de aplicación. Es importante señalar que, los fosfatos formados contribuyen, además, con una mayor resistencia a la erosión y al ingreso de agentes contaminantes provenientes de la atmósfera [10].

*Ensayo después de la aplicación de los recubrimientos.*

Antes de la colocación de las probetas en las estaciones de ensayo, estas fueron caracterizadas (tabla III) en cuanto a:

a) Espesor (ASTM D 1186 [14]); b) Adherencia (ISO 4624 [24]/ASTM 4541 [25]); c) Aspecto superficial (lupa estereoscópica con su correspondiente registro fotográfico); d) Análisis de la microestructura de los recubrimientos (mediante microscopio óptico metalográfico con cortes transversales preparados según ASTM E1920 [15]); e) Medición de Porosidad (ASTM E 2109 [26], mediante el uso de un analizador de imagen/Corel Draw Graphics Suite Versión 12.0 200317); f) Efecto galvánico (mediante incisión horizontal en la parte inferior de la probeta, asegurándose que llegue al

metal base); g) Codificación de las probetas: estas se identificaron en su parte posterior con un marcador metálico. La figura 3 muestra un ejemplo típico para la Probeta ZAS1 W V57.



**Fig. 3.** Nomenclatura de las probetas.

**Tabla III.** Caracterización de los sistemas de recubrimiento evaluados.

SISTEMA DE RECUBRIMIENTO	Jornada No.	Operador No.	Espesor total termorrociado (µm)	Adherencia (MPa) / (psi)	Porosidad (%) Zn Al
(1) Zn/Al / Arenado seco / Nivel 1 de envejecimiento	1	2	392,2	0,69 / 100	41,55
	2	3	306,8	0,69 / 100	16,03
(2) Zn/Al / Arenado seco / Nivel 2 de envejecimiento	1	2	284,5	0,69 / 100	
	2	3	282,2	-	35,71
(3) Zn/Al / Arenado húmedo / Nivel 1 de envejecimiento	1	2	266,4	1,38 / 200	21,02
	2	4	301,5	1,38 / 200	
(4) Zn/Al / Arenado húmedo / Nivel 2 de envejecimiento	1	2	245,4	1,38 / 200	21,58
	2	4	304,5	-	17,18
<b>Resultados obtenidos</b>	<b>Promedio</b>		<b>297,94</b>	<b>1,04 / 150</b>	<b>33,86</b> <b>19,92</b>
<b>Recomendado / Referencia</b>	<b>Mínimo</b>		<b>200 (Zn)<sup>(27)</sup></b> <b>150 (Al)<sup>(27)</sup></b>	<b>4,14 / 600<sup>(28)</sup></b>	<b>23<sup>(10)</sup></b> <b>8<sup>(10)</sup></b>

*Ambiente de Estudio.*

La experimentación se llevó a cabo en un ambiente natural marino tropical muy agresivo con alta incidencia de vientos (Estación La Voz), la cual se encuentra ubicada en la Península de Paraganá, estado Falcón, a 185,2 m (12 millas náuticas) en la dirección de los vientos preferenciales de la refinera de Aruba y a 300 m del Mar Caribe (figura 4). Esta atmósfera es clasificada de acuerdo

al proyecto PATINA [1] como una atmósfera especial (> CX), por la elevada agresividad y fuertes vientos predominantes, alcanzando velocidades de corrosión de 921 µm/año para el acero, 8,88 µm/año para el cobre y 26,53 µm/año para el cinc [1].



**Fig. 4.** Ubicación de la estación de exposición La Voz. Península de Paraguaná, Estado Falcón, Venezuela.

#### *Caracterización del Ambiente de Estudio.*

El Centro de Estudios de Corrosión (CEC) llevó a cabo mensualmente un muestreo de los agentes meteoroquímicos (contaminantes atmosféricos) en las estaciones de estudio, colocando colectores o captadores que se reemplazan mensualmente utilizando la norma ISO 9225 [29]. Los contaminantes atmosféricos de mayor interés son: contenido de iones cloruro (Vela húmeda); contenido de compuestos de azufre (Vela de plomo

ASTM D 2010 [30]); y contenido de polvo atmosférico sedimentable, mediante la Norma ASTM D 1739-98 [31]. Para la medición de las variables meteorológicas (humedad relativa, temperatura, tiempo de humectación, velocidad de viento, precipitaciones), se utilizaron los datos pertenecientes a la Estación Meteorológica más cercana, el Aeropuerto Internacional Queen Beatrix, ubicada en Oranjestad, Aruba, dado que no se dispone de una estación que registre los datos meteorológicos *in situ*.

#### *Sistemas de Recubrimientos Termorrociados evaluados en la Estación La Voz.*

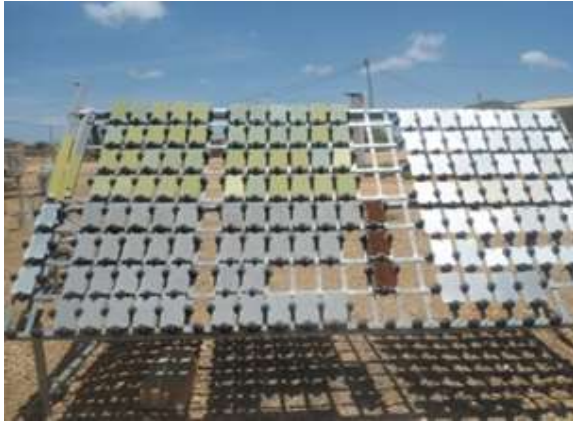
En esta estación fueron evaluados 2 sistemas de recubrimientos con dos niveles de envejecimiento y dos métodos de preparación de superficie (los que mejores resultados dieron en las pruebas preliminares [22]), lo que harían un total de 8 tratamientos a evaluar (tabla IV y figura 5).

**Tabla IV.** Sistemas Recubrimientos evaluados sobre acero galvanizado envejecido en la Estación La Voz.

SISTEMA	Material de recubrimiento / proceso de aplicación de termorrociado	Nivel de envejecimiento en sustrato galvanizado	Preparación de superficie	Sellador	Cantidad de muestras evaluadas
1	Dual Zn/ Al por llama	1	Arenado seco	-	11
2	Dual Zn/ Al por llama	1	Arenado húmedo	-	11
3	Dual Zn/ Al por llama	2	Arenado seco	-	11
4	Dual Zn/ Al por llama	2	Arenado húmedo	-	11
5	Dual Zn/ Al por llama	1	Arenado seco	Wash primer	11
6	Dual Zn/ Al por llama	1	Arenado húmedo	Wash primer	10
7	Dual Zn/ Al por llama	2	Arenado seco	Wash primer	7
8	Dual Zn/ Al por llama	2	Arenado húmedo	Wash primer	10
<b>Total</b>					<b>82</b>

Las muestras se expusieron por triplicado para cuatro tiempos de retiro (1, 2, 3 y 5 años), a diferencia del último tiempo de retiro que solo se tienen dos muestras de cada sistema por triplicado, para un total de 88 láminas. En este trabajo solo se presentan los resultados del primer año. Los espesores evaluados estuvieron entre un rango

aproximado de 228  $\mu\text{m}$  y 380  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, se instalaron 3 blancos de acero al carbono y 3 de acero galvanizado.



**Fig. 5.** Bancos de exposición de ensayos de corrosión atmosférica en la Estación La Voz con los sistemas de recubrimientos evaluados.

### *Evaluación de las muestras durante su exposición y luego de retiradas.*

#### *Evaluación de los Recubrimientos durante la exposición.*

Durante la exposición de las muestras, estas fueron monitoreadas mensualmente por inspección visual, la cual consiste en la observación de los productos de corrosión, indicando si pertenecen al recubrimiento o al sustrato. En la incisión, hay que indicar si hay corrosión o no, si es generalizada o localizada, si el recubrimiento ejerce el efecto galvánico o de sacrificio. Y en los bordes se debe observar si hay corrosión, si es producto de la erosión causada por el viento y cuál es su avance.

#### *Evaluación de los Recubrimientos luego de retiradas las probetas.*

Las probetas, luego de cumplido el tiempo de retiro (1er. año), fueron llevadas al laboratorio para ser sometidas a análisis mediante la Lupa estereoscópica, observando la morfología de los productos de corrosión.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***Desempeño de los sistemas de recubrimientos dual Zn/Al por termorrociado sobre acero galvanizado envejecido durante 12 meses de exposición en la estación La Voz.***

A continuación, se presenta la discusión del comportamiento del acero galvanizado envejecido (nivel 1

y 2), con los dos tipos de preparación de superficie seleccionados [22] (arenado seco y húmedo) y rehabilitado con el sistema dual Zn/Al por termorrociado, sin y con el uso del sellador de poros “wash primer” (figura 6).



### **Recubrimiento sin sellador**



### **Recubrimiento con sellador**

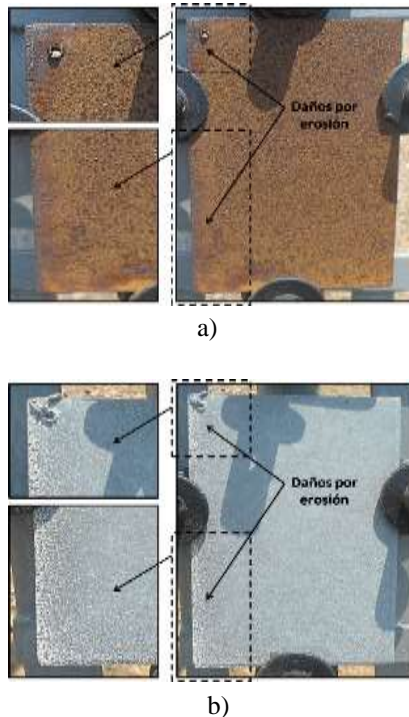
**Fig. 6.** Proceso de Rehabilitación de muestras de galvanizado envejecido con el sistema dual Zn/Al por termorrociado por llama sin y con sellador.

Los resultados de los 8 sistemas evaluados se presentan de manera grupal mostrando primeramente el grupo de los sistemas sin sellador y luego con sellador, de acuerdo al análisis macro de la inspección visual en el tiempo, seguido de análisis microscópico (Lupa estereoscópica). Por último, se mostrarán los resultados del análisis para los blancos (acero al carbono y galvanizado) para efectos de comparación.

Antes de presentar en detalle el desempeño de cada uno de los sistemas evaluados, cabe destacar que, la dirección de incidencia de los vientos preferenciales sobre las muestras fue dirección Este (E) y no en dirección Norte-Este (NE) como se había señalado en trabajos anteriores [10]. Esto, permitió que el efecto erosivo se diese hacia el borde y filo izquierdo de la cara expuesta, siendo notorio desde la primera inspección realizada a los 3 meses de exposición, sobre todo en las muestras de referencia (blancos) de



acero y galvanizado (figura 7). Particularmente en el caso del acero galvanizado con la evidencia de productos de corrosión voluminosos de color blanco característicos de la oxidación del cinc en atmósferas marinas (figura 7b).

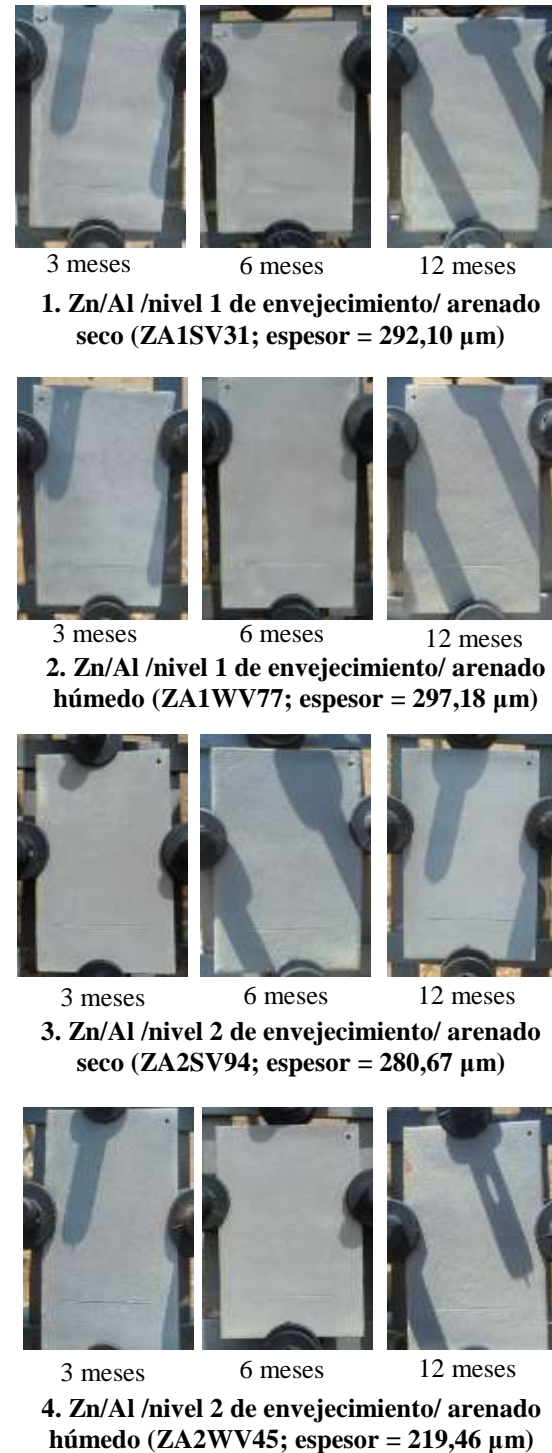


**Fig. 7.** Daños por corrosión y erosión de los vientos preferenciales hacia el lado izquierdo: a) Acero al carbono y b) Acero galvanizado.

*Desempeño del Sistema dual Zn/Al por termorrociado sin sellador.*

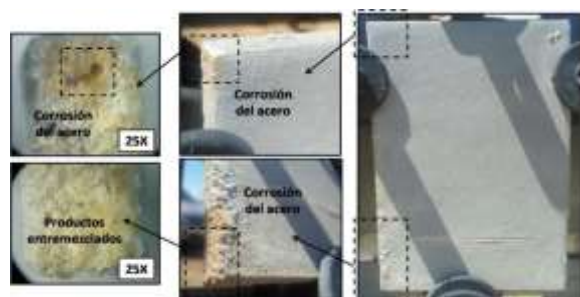
La figura 8 muestra el desempeño en el tiempo (3, 6 y 12 meses), de una muestra representativa para los 4 sistemas evaluados sin sellador, expuestas en la estación La Voz. Estas, sin importar el nivel de envejecimiento (1 y 2), ni preparación de superficie utilizada (arenado húmedo y seco), presentaron el mismo patrón de comportamiento, es decir, en forma general, en su parte frontal presentaron buena apariencia con buen efecto galvánico en la incisión, solo un oscurecimiento de la superficie con algo de ensuciamiento dada la rugosidad del recubrimiento. No obstante, en la mayoría de las muestras para cada sistema, en el borde izquierdo (incidencia de los vientos) particularmente en el filo, se notó corrosión generalizada

del recubrimiento (formación de productos blanquecinos entremezclados con polvo) en casi 100 % de éste y en algunos casos corrosión localizada del acero.

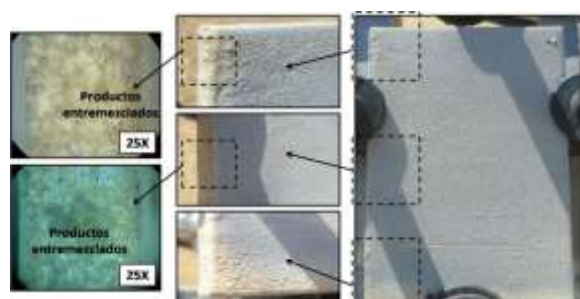


**Fig. 8.** Comparación de desempeño de sistemas de recubrimientos Zn/Al sin sellador durante 12 meses de exposición en la estación La Voz.

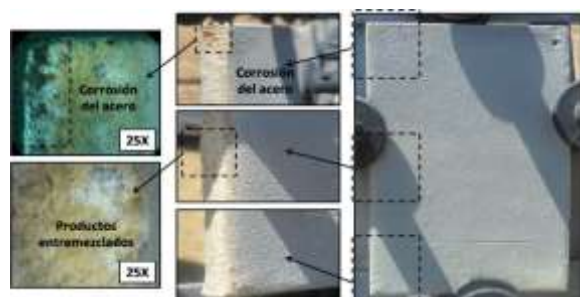
La figura 9 muestra en detalle el análisis microscópico del borde izquierdo para una muestra representativa de los 4 sistemas evaluados.



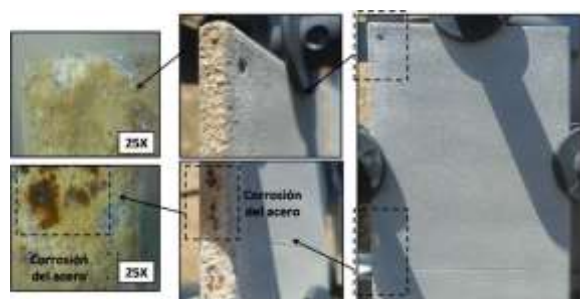
**1. Zn/Al /nivel 1 de envejecimiento/ arenado seco (ZA1SV31; espesor = 292,10  $\mu\text{m}$ )**



**2. Zn/Al /nivel 1 de envejecimiento/ arenado húmedo (ZA1WV35; espesor = 287,02  $\mu\text{m}$ )**



**3. Zn/Al /nivel 2 de envejecimiento/ arenado seco (ZA2SV94; espesor = 280,67  $\mu\text{m}$ )**



**4. Zn/Al /nivel 2 de envejecimiento/ arenado húmedo (ZA2WV37; espesor = 244,35  $\mu\text{m}$ )**

**Fig. 9.** Microfotografías donde se compara el filo izquierdo de la muestra (incidencia de los vientos) de los cuatro sistemas estudiados sin sellador.

Este comportamiento se debe a que, tal como ha sido explicado en trabajos anteriores [4-11], los filos son los sitios más difíciles de recubrir y donde el recubrimiento no queda uniforme, por lo que los agentes contaminantes penetran a través de las porosidades atacando al cinc y estos productos de corrosión emergen causando el deterioro progresivo del mismo. Otro factor importante es la geometría del borde de la muestra (placa) que dado su alto espesor (6 mm) y filo dejado durante el corte de las muestras (elaboración de muestra), ocasiona un alto coeficiente de arrastre, causando que el viento incida directamente en forma perpendicular sobre la muestra potenciando así el deterioro en esta zona, donde el recubrimiento no queda del todo uniforme. Nótese el inicio de la corrosión localizada del acero en diferentes zonas del filo izquierdo (inferior y superior) en las muestras con los sistemas 1, 3 y 4. En la muestra con el sistema 2 hasta ahora solo se evidencia corrosión del recubrimiento, por lo que probablemente el filo de esta muestra en particular fue ligeramente mejor recubierto (uniforme).

*Desempeño de Sistema dual Zn/Al por termorrociado con sellador “wash primer”.*

En relación a las muestras con sellador, en los 4 sistemas evaluados (figura 10), estas presentaron un mejor desempeño que las muestras no selladas. La mayoría de ellas prácticamente intactas en su cara frontal y filo izquierdo con un excelente efecto galvánico, mientras que muy pocas presentaron cierta decoloración del sellador, producto de la degradación normal de la resina (polivinil-butiral) ante la alta radiación UV (manchas de color celeste) en esta atmosfera. También se observó en algunas muestras corrosión del recubrimiento en el filo izquierdo (incidencia de los vientos), y en muy pocas se nota corrosión localizada del acero y falla de borde (grieta). De igual forma a las muestras no selladas no se observó diferencia significativa hasta ahora en cuanto a la

preparación de superficie y nivel de envejecimiento en el desempeño de las mismas.



3 meses                      6 meses                      12 meses

**1. Zn/Al /nivel 1 de envejecimiento/ arenado seco (ZAS1SV121; espesor = 267,97  $\mu\text{m}$ )**



3 meses                      6 meses                      12 meses

**2. Zn/Al /nivel 1 de envejecimiento/ arenado húmedo (ZAS1WV79; espesor = 353,82  $\mu\text{m}$ )**



3 meses                      6 meses                      12 meses

**3. Zn/Al /nivel 2 de envejecimiento/ arenado seco (ZAS2SV131; espesor = 123,44  $\mu\text{m}$ )**



3 meses                      6 meses                      12 meses

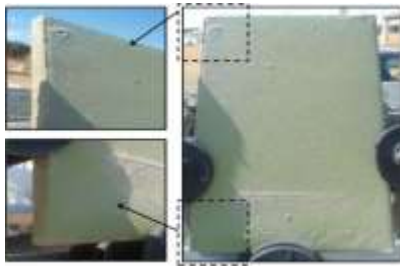
**4. Zn/Al /nivel 2 de envejecimiento/ arenado húmedo (ZA2WV8; espesor = 244,86  $\mu\text{m}$ )**

**Fig. 10.** Comparación de desempeño de sistemas con sellador durante 12 meses de exposición en la estación La Voz.

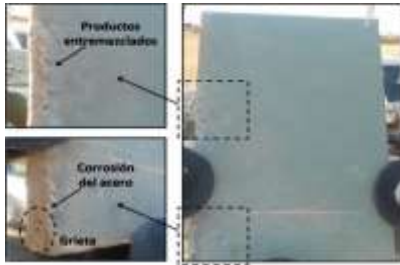
Es bueno resaltar que, el sellador orgánico utilizado (“Wash Primer”) fue de un fabricante distinto al recomendado por Salas, O., y colaboradores [21], debido a la no disponibilidad en el mercado nacional al momento de realizar esta investigación. Así pues, se notó que durante el momento de la aplicación del sellador (equipo de aire a presión a un lote de muestras, incluso siguiendo la relación de mezcla (A/B: resina/solvente) recomendada por el fabricante, resultaba en una capa muy fina de color verdosa clara que se absorbía rápidamente por la alta porosidad natural del termorrociado, por lo que el número de capas para cubrir adecuadamente la superficie (6 pasadas/relación A/B Baja) fue mayor a la originalmente planteada (2 pasadas). Para mejorar esto, en el sellado del otro lote de muestras se incrementó dicha relación (A/B adecuada) aumentando, por tanto, la resina, y así lograr cubrir la superficie con un menor número de pasadas (esta vez resultando una capa mejor y más gruesa y de color amarillo verdoso).

En relación a los resultados obtenidos del estudio del sellador, y si realmente la relación A/B tiene algún efecto en el desempeño, se puede decir que definitivamente este sellador tiene una menor eficiencia al anteriormente utilizado en la investigación. De acuerdo a resultados en cuanto a la composición química del tipo de “wash primer” [10], el utilizado en la investigación anterior a diferencia de la marca comercial de “wash primer” en este estudio, contenía en su composición un aditivo de Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que mejoraba grandemente su capacidad de sellar los poros, reforzar la barrera y, por ende, su desempeño y eficiencia.

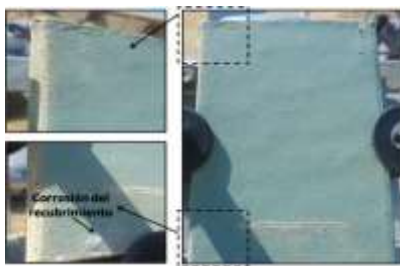
Las figuras 11 y 12 muestran en detalle el análisis microscópico del borde izquierdo para algunas muestras representativas de los 4 sistemas evaluados con diferentes relaciones A/B del sellador.



(a) ZAS1SV121;  
 e: 361,70  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del  
 sellador adecuada  
 (2/1)

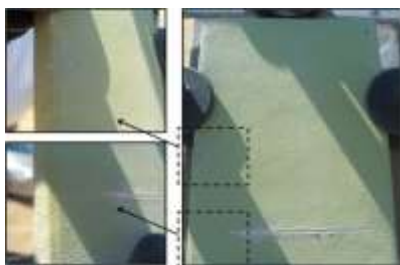


(b) ZAS1SV61;  
 e: 355,60  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B  
 del sellador baja  
 (1/1)

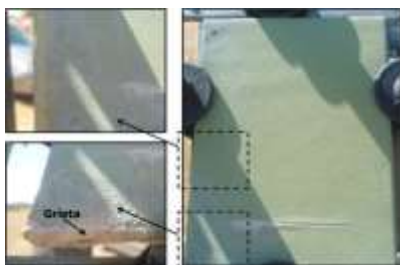


(c) ZAS1SV148;  
 e: 293,63  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del  
 sellador baja (1/1)

**5. Zn/Al /nivel 1 de envejecimiento /  
 arenado seco**



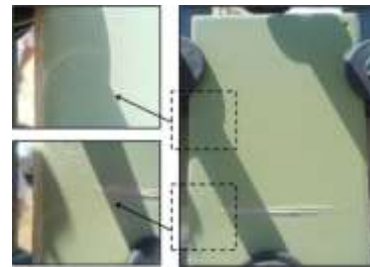
(d) ZAS1WV19;  
 e: 353,82  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del  
 sellador adecuada  
 (2/1)



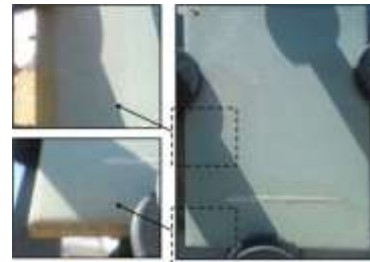
(e) ZAS1WV2;  
 e: 267,21  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B  
 del sellador  
 adecuada (2/1)

**6. Zn/Al /nivel 1 de envejecimiento /  
 arenado húmedo.**

**Fig. 11.** Comparación de daños en muestras selladas de nivel 1 con arenado seco (sistema 5) y húmedo (sistema 6) con diferentes relaciones A/B de sellador.

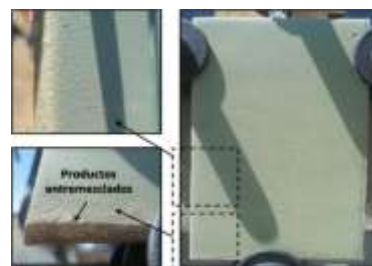


(a) ZAS2SV123; e: 113,28  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del sellador adecuada (2/1).

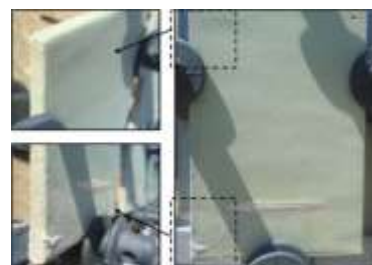


(b) ZAS2SV131; e: 119,13  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del sellador baja (1/1).

**7. Zn/Al /nivel 2 de envejecimiento / arenado**



(c) ZAS2WV6; e: 164,08  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del sellador adecuada (2/1).



(d) ZAS2WV8; e: 244,86  $\mu\text{m}$   
 Relación A/B del sellador baja (1/1).

**8. Zn/Al /nivel 2 de envejecimiento/ arenado húmedo.**

**Fig. 12.** Comparación de daños en muestras selladas de nivel 2 preparadas con arenado seco (sistema 7) y húmedo (sistema 8) con diferentes relaciones A/B del sellador.

En la figura 11 a–c se muestran tres probetas representativas del sistema 5, una con relación A/B del

sellador adecuada y dos con una relación A/B más baja. En el caso de la muestra con relación A/B adecuada (mas resina), la probeta presenta un excelente comportamiento mostrando una excelente apariencia no solamente en su parte frontal sino también en el filo izquierdo (incidencia de los vientos) y buen efecto galvánico, por lo que esta relación mejora significativamente el desempeño del sistema. Por el contrario, las muestras con una baja relación A/B, una de ellas ZAS1SV61 (figura 11b) presentó falla de borde en la zona inferior del filo izquierdo (grieta). La otra muestra, pese a tener el “Wash Primer”, de igual forma baja relación A/B, obtuvo buen desempeño sin evidencia, hasta la fecha, de corrosión localizada del acero o falla de borde. Solo se notó corrosión leve del recubrimiento.

En relación a las muestras del sistema 6, nótese en una de las muestras (figura 11d/ZAS1WV79; espesor = 353,82  $\mu\text{m}$ ), con una relación A/B adecuada, el excelente desempeño tanto en su parte frontal como en el filo izquierdo (filo intacto) sin evidencia de corrosión localizada del acero ni tampoco de falla de borde.

En relación al desempeño de las muestras selladas con el sistema 7, las figuras 12a y 12b muestran el comportamiento de dos de ellas, notándose que independiente de la relación A/B se observa un excelente desempeño tanto en su parte frontal como en el filo izquierdo, solo presentó corrosión leve en esta última zona.

En el caso del sistema 8, la figura 12c y 12d muestra el excelente comportamiento de dos de ellas, la muestra ZAS2WV6 (espesor = 164,08  $\mu\text{m}$ /figura 12c) con relación A/B adecuada del sellador y la muestra ZAS2WV8 (espesor = 244,86  $\mu\text{m}$ ), con una relación A/B menor.

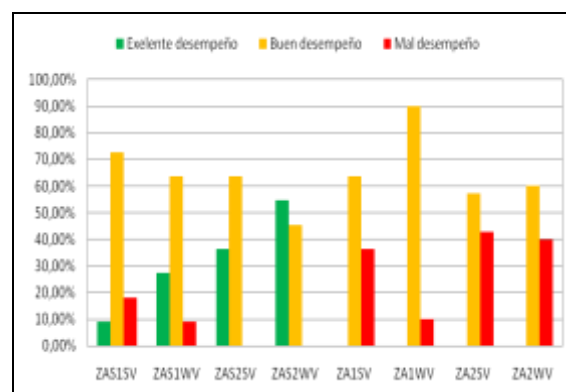
La figura 13 muestra un resumen comparativo del número de muestras en la estación de ensayos de corrosión atmosférica con existencia de alguna falla o signo de deterioro para los 8 sistemas evaluados, especialmente evidenciada por corrosión incipiente del acero (localizada

y presencia de falla de borde en el filo izquierdo de las muestras.



**Fig. 13.** Inventario de muestras de termorrociado dual Zn/Al con signos de deterioro por corrosividad atmosférica (círculos rojos). 12 meses de exposición en La Voz.

Para ilustrar mejor lo anteriormente descrito, la figura 14 presenta, de forma gráfica, los porcentajes de muestras con presencia de fallas para los sistemas evaluados sin y con sellador, tomando en cuenta tres criterios de desempeño: Excelente (sin daños superficiales, ni presencia de productos voluminosos y/o decoloración), Bueno (con buena apariencia pero con presencia de productos entremezclados voluminosos y/o decoloración), y Malo (Presencia de grietas, delaminación, fallas de borde y/o corrosión del acero), respectivamente.



**Fig. 14.** Porcentaje de muestras de termorrociado dual Zn/Al según su desempeño (excelente-bueno-malo). 12 meses de exposición en La Voz.

Nótese que los sistemas sin sellador (ZA1S V, ZA1WV, ZA2SV y ZA2WV), no presentaron probetas que

mostrarán un excelente desempeño. En relación a las muestras con nivel 1 de envejecimiento, el 90 % y el 60 % de las preparadas con arenado húmedo (ZA1WV) y arenado seco, respectivamente, tuvieron buen desempeño; mientras que para el nivel 2, el 60 % (ZA1SV) y el 57,2 % de las muestras preparadas con arenado húmedo (ZA1SV) y con arenado seco, respectivamente, mostraron un buen desempeño. De tal manera que, en el caso de las no selladas, las muestras del nivel 1 mostraron un ligero mejor desempeño que las del nivel 2, y en particular las preparadas con arenado húmedo.

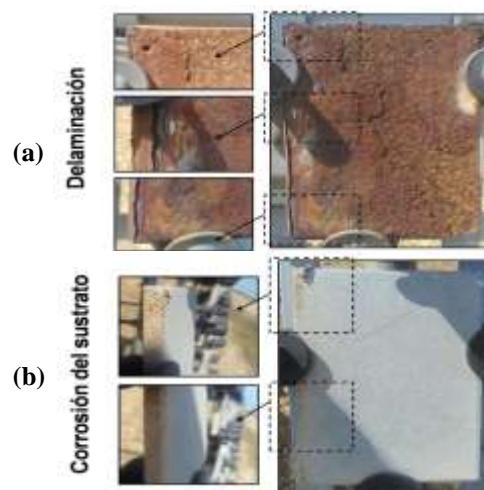
Las probetas selladas sí presentaron un alto porcentaje con un excelente desempeño, siendo mayor para el caso del nivel 2 de envejecimiento (55 % y el 38 % de las preparadas con arenado húmedo (ZAS2WV) y con arenado seco (ZAS2SV), respectivamente), que para el nivel 1 (28 % y solo un 9 % de las probetas preparadas con arenado seco (ZAS1SV) y con arenado húmedo (ZAS1WV), respectivamente). Así que, en el caso de las selladas, la condición de nivel 2 de envejecimiento obtuvo el mejor desempeño, en contraste a las no selladas que resultó ser las del nivel 1.

Lo anteriormente descrito demuestra que no se puede decir que el nivel de envejecimiento tenga un efecto significativo sobre el comportamiento del recubrimiento. Del mismo modo, de acuerdo a estos resultados, las muestras preparadas en este lote (Lote 1) con arenado húmedo obtuvieron mejor desempeño que las muestras preparadas con arenado seco, pero la diferencia no es tan significativa como para indicar que este método de preparación fuera el más adecuado. Lo que sí se puede afirmar es que, para mejorar el desempeño del sistema dual Zn/Al termorrociado es necesario utilizar un buen sellador de poros, además de suavizar los bordes para disminuir el coeficiente de arrastre (reduce el efecto erosivo). A efectos de comparación con el sistema de recubrimiento evaluado, en la figura 15 se muestra el desempeño de las muestras de referencia (blancos) de

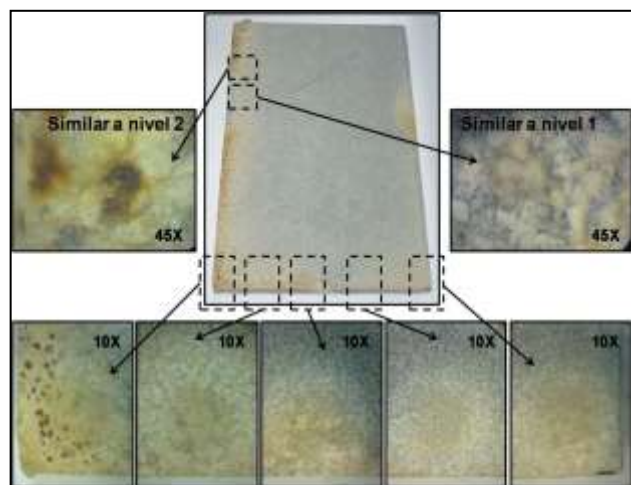
acero al carbono y galvanizado, durante el período de exposición. Nótese el cambio significativo en el deterioro progresivo tanto de la muestra de acero al carbono como del acero galvanizado, especialmente en el filo de incidencia de los vientos. La figura 16 muestra en detalle el grave deterioro de estas muestras, observándose el análisis micro en dicha zona (figura 17).



**Fig. 15.** Inspección visual. Comparación de blancos.



**Fig. 16.** Detalles en blancos de acero al carbono y acero galvanizado luego de 12 meses de exposición.



**Fig. 17.** Análisis microscópico en distintas zonas frontales de la muestra de acero galvanizado luego de 12 meses de exposición en La Voz.

## CONCLUSIONES

Las estructuras galvanizadas corroídas, en atmosferas marinas con diferentes grados de corrosión, pero sin que esté comprometida su integridad, pueden ser rehabilitadas con el sistema dual Zn/Al por el proceso de termorrociado con llama para prolongar su vida útil en servicio.

El sistema dual Zn/Al sellado con “wash primer” representa una excelente alternativa para la rehabilitación de acero galvanizado corroído en atmosfera marina. En atmósferas marinas tropicales, con alta incidencia de vientos, es necesario el uso de un sellador de poros, tal como el wash primer, para controlar las fallas en los bordes, especialmente si estos coinciden con la incidencia de vientos preferenciales.

Una adecuada relación A/B de sellador “wash primer”, así como suavizado de bordes de las muestras (desbastes de filos) minimizan el posible riesgo de las fallas encontradas en estas zonas, en algunas muestras, por corrosión erosión.

Un control estricto de los parámetros de operación (temperatura de precalentamiento, presión de aire, relación de oxígeno/acetileno, distancia) es esencial para garantizar un correcto acabado de ambos materiales del

sistema dual Zn/Al por termorrociado y así obtener también los mayores valores de adherencia.

Cuando se desee rehabilitar un sustrato crítico como lo es acero galvanizado con el proceso de termorrociado con llama, se deben de realizar pruebas preliminares con ciertos ajustes en los parámetros de operación que garanticen el mejor acabado y adherencia.

El método de preparación de superficie de agua a presión resultó inadecuado para la rehabilitación de acero galvanizado corroído en atmosfera marina.

De acuerdo a los resultados de los ensayos realizados luego de la preparación de superficie, los métodos de arenado seco y húmedo resultan apropiados para la rehabilitación de acero galvanizado corroído en atmosfera marina.

No se observó ninguna diferencia significativa en cuanto al nivel de envejecimiento y los métodos de arenados seco y húmedo en el desempeño de los sistemas de recubrimientos termorrociados evaluados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a:

El CONDES (Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico), de la Universidad del Zulia, por el apoyo económico en el proyecto.

La empresa Sager de Venezuela por el apoyo técnico en la venta de equipos termorrociados utilizados en esta investigación y la aplicación de los recubrimientos a las muestras.

## REFERENCIAS

- [1] Morcillo, M., Almeida, M., Fragata, F., Panossian, Z., Troconis de Rincón, O., y miembros de la Red PATINA. (2002) “Corrosión y Protección de Metales en las Atmosferas de Ibero América. Parte II” Protección Anticorrosiva de Metales en las Atmosferas de Ibero América (Red Temática Patina, XV.D /CYTED), Madrid, España.

- [2] Romero, N., Troconis de Rincón, O., Sánchez, M., Rincón, A., Paz, S., Montes, P., y Millano, V. (2006) "Behavior of Galvanized Steel in Tropical Marine Environments" *Mater Perform* 45: 24-27.
- [3] Troconis de Rincón, O., Romero, N., Fernández, M., Delgado, S., Sánchez, M., Salas, O., y Ruiz, O. (2013) "Effect of Tropical Environment in Transmission Towers". *Mater Perform* 52.
- [4] Salas, O. (2005) "Comportamiento de los Recubrimientos por Termorrociado de Aluminio y Cinc en Ambientes Marinos y Costeros Marinos" (Trabajo de Maestría). Facultad de Ingeniería, Centro de Estudios de Corrosión, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.
- [5] Salas, O. (2006) "Evaluación de Recubrimientos por Termorrociado de Cinc, Aluminio y Cinc/Aluminio en Ambientes Marinos Tropicales" (Trabajo de Ascenso). Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela
- [6] Salas, O., Troconis de Rincón, O., y colaboradores. (2006) "Efecto del Sellador de Poros en el Comportamiento de los Recubrimientos por Termorrociado de Aluminio y Cinc en Ambientes Marinos y Costeros Marinos" *Maracubo: s.n., Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia* 29: 282-290.
- [7] Salas, O., y Troconis de Rincón, O. (2007) "Efecto de la Técnica de Aplicación sobre el Desempeño de los Recubrimientos por Termorrociado de Cinc en Atmósferas Marinas y Costero Marinas". Congreso Internacional CICTI. Maracaibo, Venezuela: s.n.
- [8] Salas, O., Troconis de Rincón, O., y colaboradores. (2008) "Behavior of thermal sprayed Al, Zn and Zn/Al coatings in tropical marine environments" *Mater Perform* 42.
- [9] Salas, O., Troconis de Rincón, O., y colaboradores. (2008) "Desempeño de recubrimientos base cinc en ambientes tropicales de elevada agresividad" *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia* 29: 282-290.
- [10] Salas, O., Troconis de Rincón, O., Rojas, D., Tosaya, A., Sánchez, M., y Campos, W. (2012) "Six-Year Evaluation of Thermo Sprayed Coating Zn/Al in Tropical Marine Environments". Hindawi Publishing Corporation, *Int J of Corros*, Article ID 318279, 11 pages.
- [11] Troconis de Rincón, O., Salas, O., Romero, N., Lasa, I., Duncan, M., y Guan, J. (2019) "Metallic Coatings for Structural Steel in Marine Environments" *Mater Perform* 58: 1-5.
- [12] Organización Internacional de Normalización. (2012) "Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation" (ISO 9223), Genève, Switzerland.
- [13] Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión. (2004) "NACE Coating Inspector Program, Level 2 Student Manual" (NACE INTERNATIONAL), Houston, Texas.
- [14] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2013) "Standard Practice for Nondestructive Measurement of Dry Film thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to Ferrous Metals and Nonmagnetic, Nonconductive Coatings Applied to Non-Ferrous Metals" (ASTM D7091), Philadelphia.
- [15] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2014) "Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings" (ASTM E1920), Philadelphia.
- [16] Organización Internacional de Normalización. (1998) "Corrosion of Metals and Alloys – Corrosion Tests in Artificial Atmosphere – Accelerated outdoor test by intermittent spraying of a salt solution (Scab test)" (ISO11474), Genève, Switzerland.
- [17] Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión. (2002) "Surface Preparation and Cleaning of Metals



- by *Waterjetting Prior to Recoating*” (NACE 5/SSPC-SP 12), Houston, Texas.
- [18] Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión. (1999) “*White Metal Blast Cleaning*” (NACE 1/SSPC – SP 5), Houston, Texas.
- [19] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2020) “*Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel*” (ASTM D 4417), Philadelphia, PA.
- [20] Organización Internacional de Normalización. (2017) “*Preparation of Steel Substrates before Application of Paints and Related Products – Tests for the Assessment of Surface Cleanliness – Part 2: Laboratory Determination of Chloride on Cleaned Surfaces*” (ISO 8502 – 2), Genève, Switzerland.
- [21] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2017) “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*” (ASTM G1), Philadelphia.
- [22] Salas, O. (2015) “*Recubrimiento Termorociado Dual Zn/Al sobre Acero Galvanizado Envejecido*” (Tesis Doctoral). Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Venezuela.
- [23] Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión. (2016) “*Specification for the Application of Thermal Spray Coatings (Metallizing) of Aluminum, Zinc, and their Alloys and Composites for the Corrosion Protection of Steel*” (NACE 12/AWS C2.23M/SSPC CS-23), Houston, Texas.
- [24] Organización Internacional de Normalización. (2016) “*Paints and Varnishes – Pull-off test for adhesion*” (ISO 4624), Genève, Switzerland.
- [25] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2017) “*Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings using Portable Adhesion Testers*” (ASTM D 4541), Philadelphia.
- [26] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2014) “*Standard Test Method for determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings*” (ASTM E 2109), Philadelphia.
- [27] Organización Internacional de Normalización. (2005) “*Thermal spraying — Metallic and other inorganic coatings — Zinc, aluminium and their alloys*” (ISO 2063), Genève, Switzerland.
- [28] Barrier Group. (1997) “*Thermal Spray Metal Coatings for corrosion Protection*” [Online]. Recuperado de [www.corrosion.com](http://www.corrosion.com).
- [29] Organización Internacional de Normalización. (2012) “*Corrosion of Metals and Alloys -- Corrosivity of Atmospheres -- Measurement of Environmental Parameters affecting Corrosivity of Atmospheres*” (ISO 9225), Genève, Switzerland.
- [30] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2017) “*Standard Test Methods for Evaluation of Total Sulfation Activity in the Atmosphere by the Lead Dioxide Technique*” (ASTM D 2010/2010M), Philadelphia.
- [31] Asociación Americana de Ensayo de Materiales. (2017) “*Standard Test Method for Collection and Measurement of Dustfall (Settleable Particulate Matter)*” (ASTM D1739), Philadelphia.