

3. Resultados y discusión

Los resultados serán presentados de la siguiente manera: en el ítem 3.1 se abordarán y discutirán los resultados relativos al sistema conformado por el Primer epóxico rico en zinc y el Acabado polisiloxano. En el ítem 3.2 serán discutidos los referentes al sistema Mastic epóxico de aluminio. Cada uno de estos ítems están divididos en cada uno de los diferentes ensayos de corrosión aceleradas y subdivididos en los resultados obtenidos por impedancia, simulación por circuitos equivalentes, chequeos visuales (registro fotográfico), y finalmente microespectroscopía Raman (registro gráfico corte transversal/espectro)

3.1 Sistema Primer epóxico rico en zinc/Acabado Polisiloxano

3.1.1 Niebla Salina

▪ Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En las figuras 17 y 18 se ilustra el comportamiento que presentó el sistema durante los 201 días que estuvo sometido a la prueba de niebla salina. En el diagrama de *Nyquist* (figura 17) y en el diagrama de *Bode* (figura 18) se puede apreciar una sola constante de tiempo hasta pasado unos 37 días de prueba, está asociado a la matriz polimérica del sistema. A partir de los 75 y hasta los 154 días de ensayo días se observa la formación de una segunda constante de tiempo asociada a la formación de productos de pasivación debido la acción catódica del primer epoxi-zinc. Para 175 y 201 días de exposición se aprecia una tercera constante de tiempo (figura 19) asociada a procesos difusivos en la capa de productos de corrosión del zinc, debido ataque de los iones cloruros y a la alta humedad que se tiene en el entorno.

Los módulos de impedancia del sistema se mantuvieron en el orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante gran parte del tiempo expuesto y solo hasta finalizar el ensayo el modulo cae a valores del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 18). Este comportamiento es favorecido por el aporte de la parte inorgánica del polisiloxano que brinda hidrofobicidad a la película y mejora el entrecruzamiento de la misma, dando mayor resistencia a la película.

Figura 17. Diagrama *Nyquist* del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)

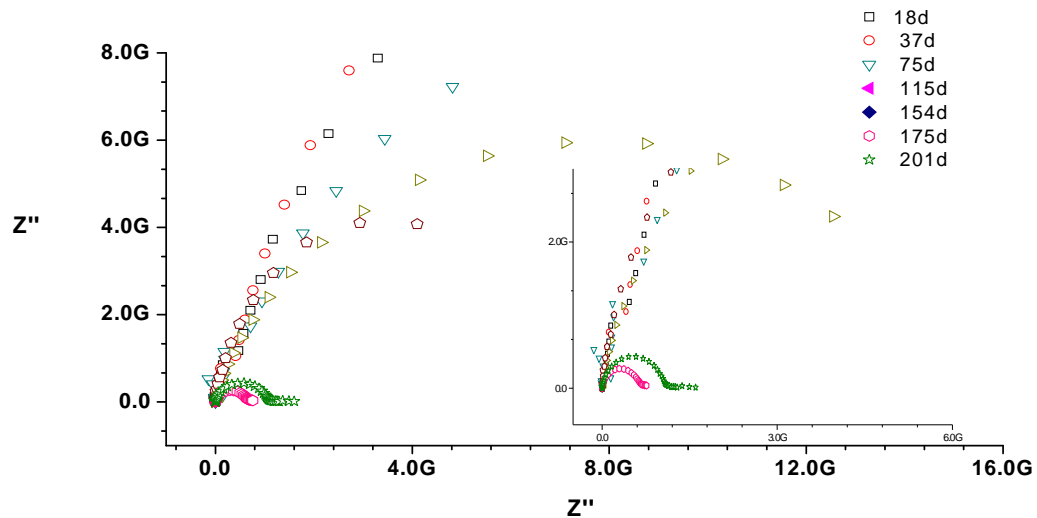


Figura 18. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)

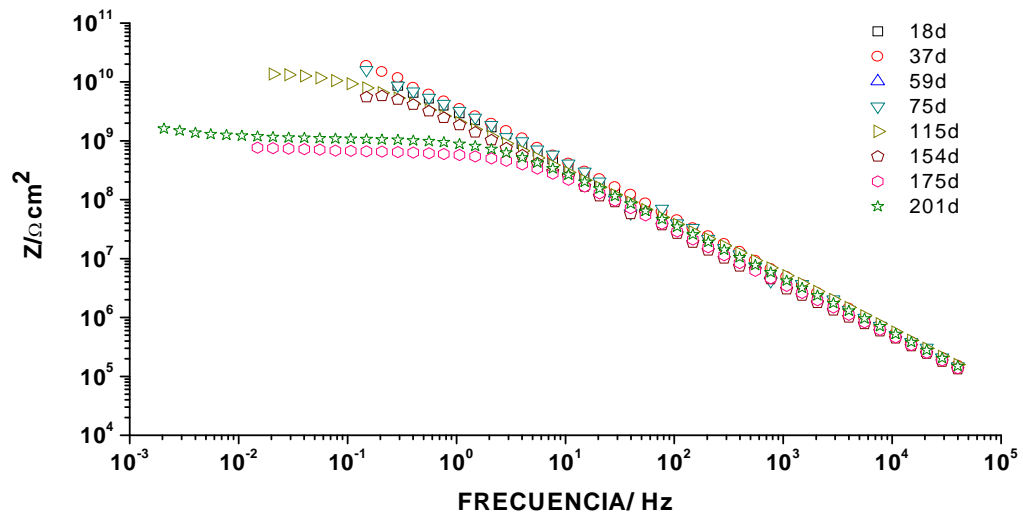


Figura 19. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)

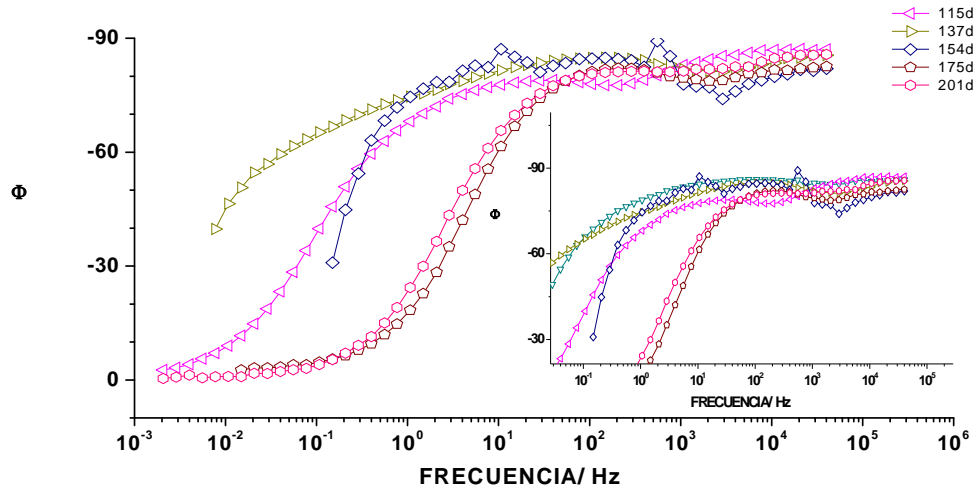
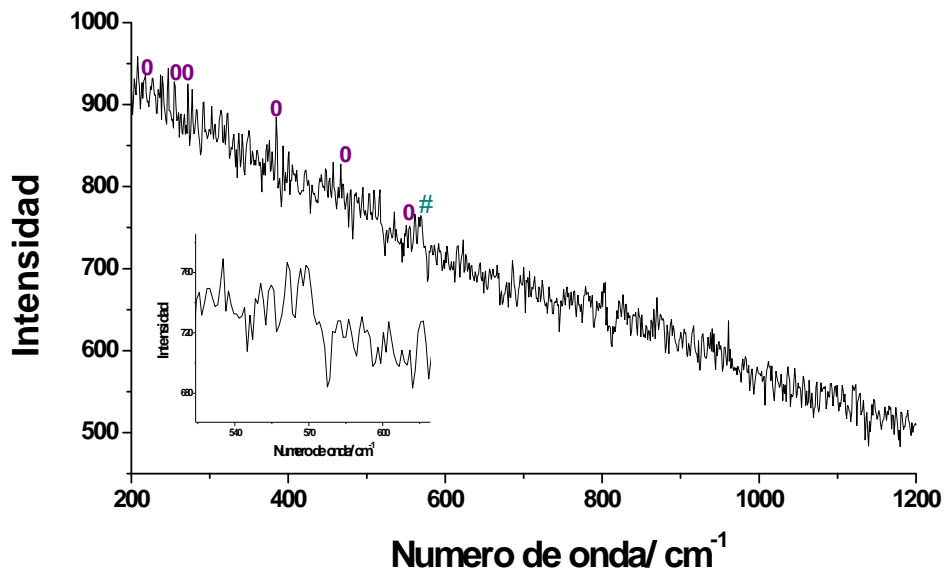


Figura 20. Espectro Raman del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)



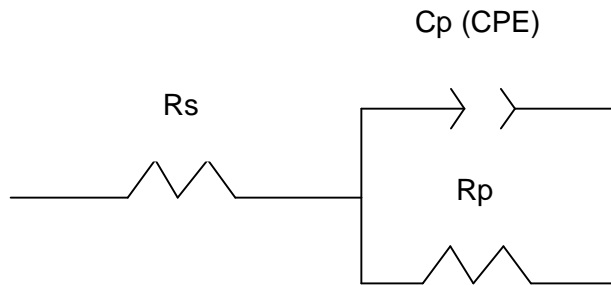
En la figura 19 se puede apreciar los ángulos de fase del sistema pasado 115 días y donde es apreciable hasta los 154 días las dos constantes de tiempo atribuidas a la pasivación del sustrato gracias al zinc de sacrificio del primer. Esta presencia de productos de corrosión del zinc se pueden corroborar en la figura

20, una microespectroscopía Raman al final de la prueba y realizada en las partes donde se encontraba el primer epoxi-zinc. En ella se puede detectar la presencia de $Zn_{1+x}O$ (#) en un pico característico de 560 cm^{-1} , este es el primer compuesto que se forma de la exposición del zinc a ambientes agresivos. Con el paso del tiempo de exposición se forman productos identificados como *simonkolleite* (0) [$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$], con bandas típicas en $212, 255, 267, 393, 543\text{ cm}^{-1}$. [70,71]

▪ Simulación por circuito eléctrico equivalente

Para la construcción del circuito eléctrico equivalente se tuvo en cuenta que cada componente tuviera relación con los fenómenos que sucedían en el sistema recubrimiento- metal. El circuito equivalente que representa el desempeño del sistema hasta 37 días de prueba de niebla salina se muestra en la figura 21.

Figura 21. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en niebla salina hasta 37 días de prueba.



Se tiene una sola constante de tiempo atribuida a la parte polimérica del sistema en estudio, como se menciono anteriormente en las figuras 17 a 19.

Entre los 75 y 154 días el circuito que mejor representa el comportamiento de la película protectora se muestra en la figura 22

Figura 22. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en niebla salina hasta 154 días de prueba.

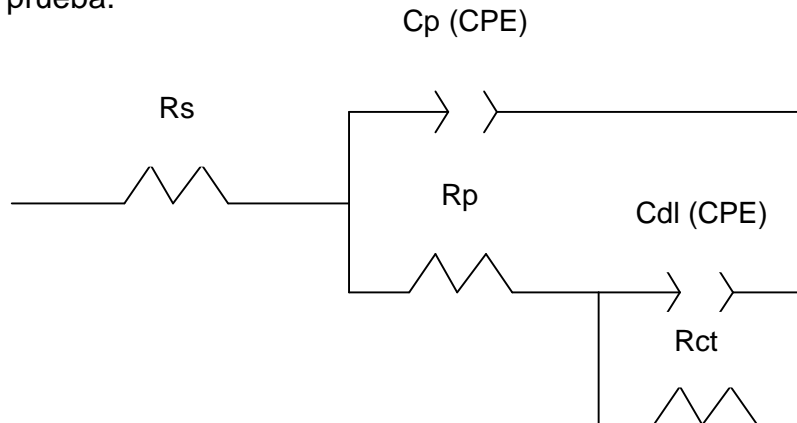
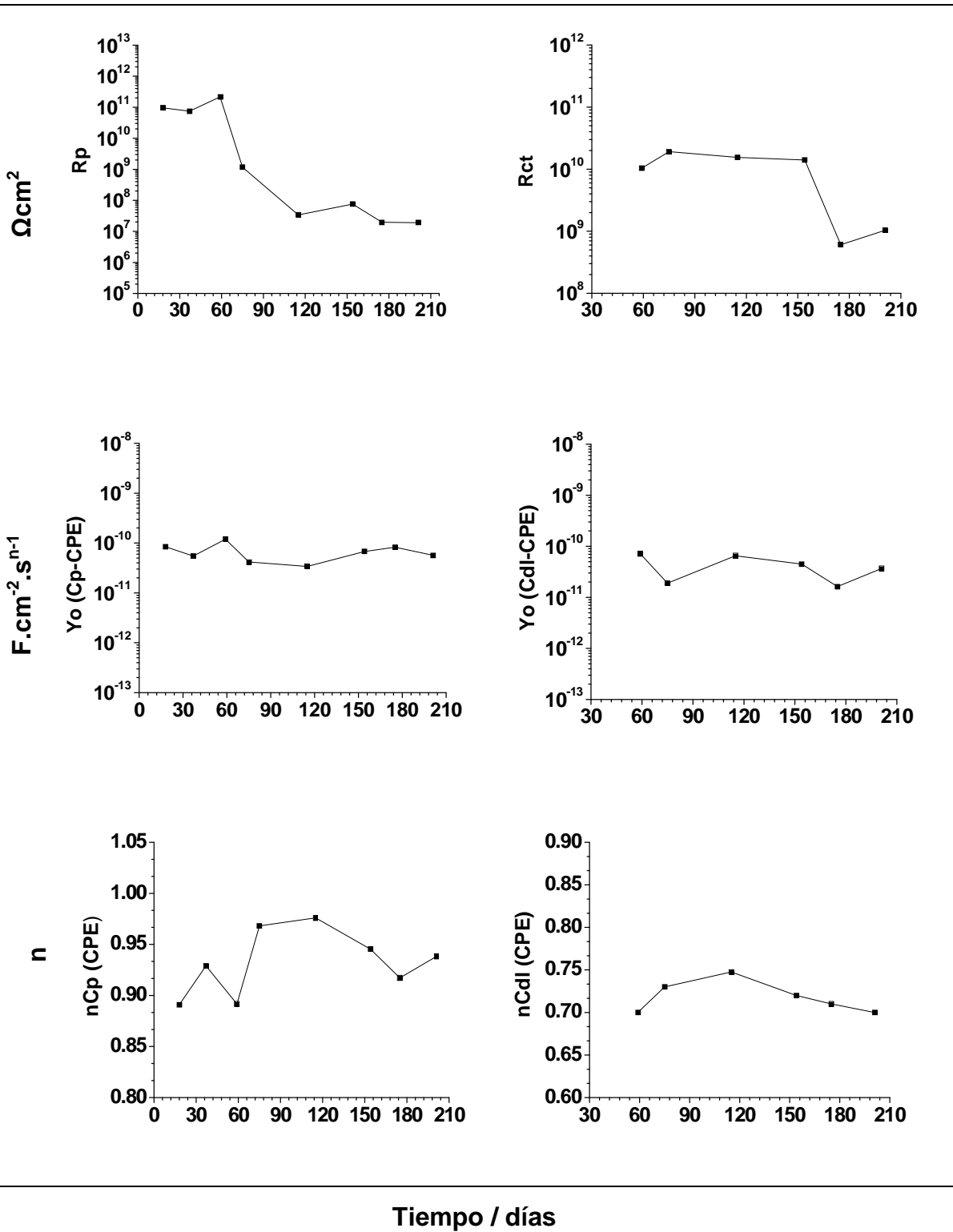


Tabla 6. Datos simulados *EIS* del Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en niebla salina



En la figura 22 se muestran dos componentes capacitivas, la segunda de ellas representa la capa de productos de oxidación del zinc que ayudan a pasivar al sustrato y permite tener una buena capacidad de protección hasta los 175 días de exposición en cámara. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo A.

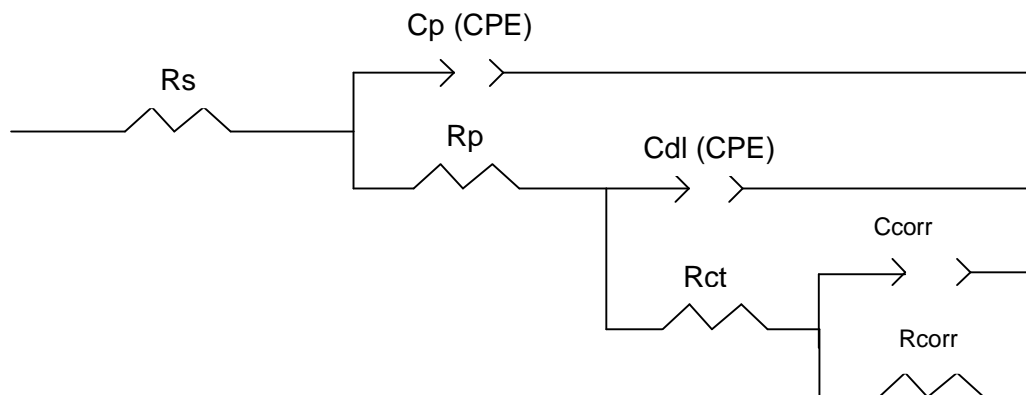
En la tabla 6 podemos ver que R_p y R_{ct} tienen un comportamiento típico de estas variables cuando se encuentran en contacto con agentes corrosivos. Los primeros 75 días R_p tiene un valor constante y a partir de este tiempo sufre una caída hasta llegar a valores de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A los 75 días hacen su aparición los productos de corrosión del zinc (pasivación) y la R_{ct} asociada a ellos se mantiene con poca variabilidad hasta los 175 días, donde sufre una caída llegando a valores de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al finalizar la prueba.

Para el caso de los valores de Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE) se muestran poca variabilidad durante toda la prueba, con valores bajos del orden de $10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$, teniéndose por tanto poco ingreso de agua e iones al sistema. Para n (Cp-CPE) se obtienen valores entre 0.9- 1 y n (Cdl-CPE) empieza en valores de cercano a 0.8 y termina en 0.7, lo que indica cierto grado de desigualdad en la película.

Estos valores encontrados en las simulaciones muestran de una buena sinergia de protección anticorrosiva entre la protección catódica del primer y las propiedades del híbrido epoxi-silicona del vehículo del acabado, cuando se encuentra en expuesto a un ambiente de alta humedad y alta concentración de iones cloruros.

El circuito que representa el desempeño del sistema a partir de los 175 días y hasta finalizar la prueba se visualiza en la figura 23.

Figura 23. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en niebla salina pasado 175 días de prueba



Este tipo de circuito muestra que existe una impedancia asociada a difusión no ideal (*Finite Length Diffusion - FLD*) en la capa de productos de corrosión del zinc pasada las 4000 horas de ensayo que se encuentran en la interface. Esta difusión se da cuando se tiene una capa de difusión finita y con una sola frontera. Se cuenta con una R_{corr} de un orden de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, con una Y_o (C_{corr} -CPE) de $10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$ y con un $n=0.48$. [36]

Este fenómeno se ve hasta completar la prueba y se puede visualizar en la tabla 7, donde las probetas presentan un leve microampollamiento cuando se pasa el tiempo de exposición. Es necesario resaltar que esto no influye en el excelente desempeño del sistema en este ensayo de carácter severo y con alto tiempo de exposición al mismo.

▪ Chequeos visuales

Los resultados que se encontraron con la técnica de *EIS* se fortalecen con lo observado visualmente en las probetas que estuvieron en prueba.

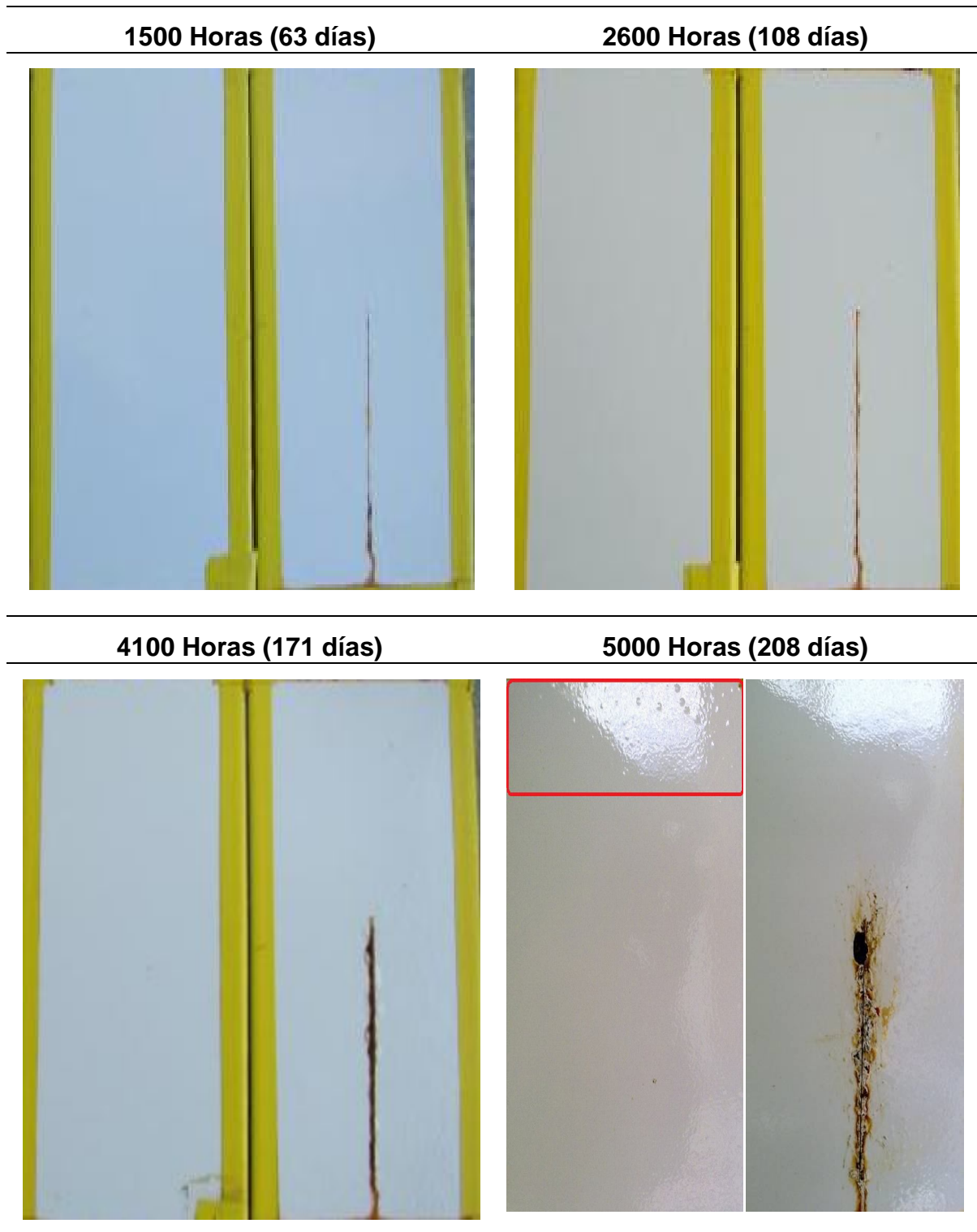
Tabla 7. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en niebla salina

Tiempo teórico*/ horas	480 (20 días)	1500 (63 días)	2600 (108 días)	4100 (171 días)	5000 (208 días)
Ampollamiento	10	10	6M	6M	6MD
Corrosión generalizada	10	10	10	10	10
Corrosión incisión	---	---	---	---	6
Cuarteamiento	10	10	10	10	10

*Tiempo real de exposición 4250 horas

De la tabla 7 se concluye que el sistema no presenta ningún rastro de oxidación ni de cuarteamiento al ser expuesto a alta concentración de cloruros y humedad. Solo después de 2600 horas teóricas de pruebas se puede apreciar un microampollamiento. Para la parte corrosión en la incisión el sistema tuvo un comportamiento bueno ya que no se presenta avance significativo a partir de la incisión. En la tabla 8 se registra por fotografías cual el estado del sistema en el tiempo y donde se aprecia visualmente el buen comportamiento de este ante una prueba como la niebla salina. Esto está completamente en concordancia con los a valores de impedancia, cuando el sistema sufre una caída considerables en su capacidad de brindar protección visualmente es apreciable un microampollamiento en la película, el cual se hace medio denso al finalizar la prueba.

Tabla 8. Fotografías Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en el tiempo y en niebla salina



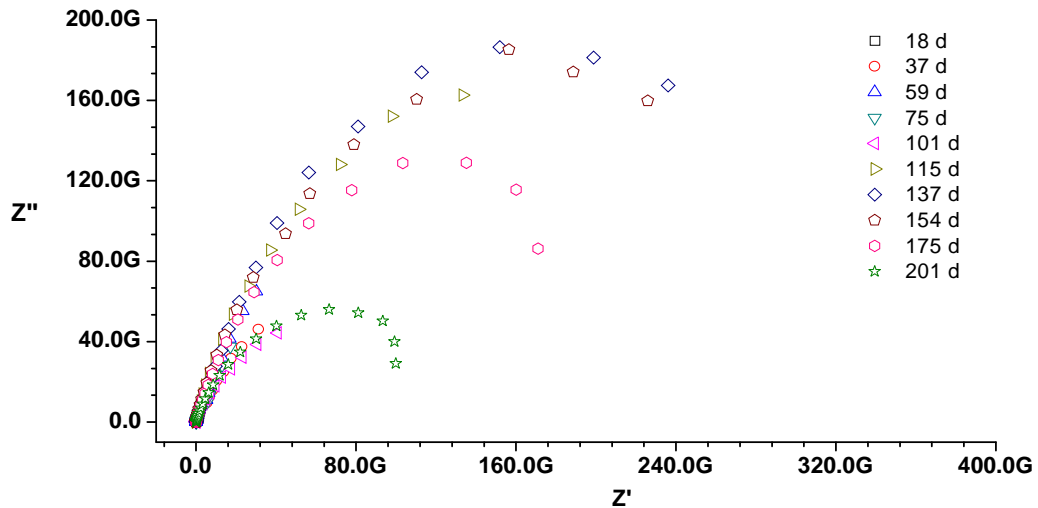
3.1.2 Ciclo Corrosión

▪ Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En las figuras 24 a 26 se muestra el comportamiento del primer epoxi-zinc y acabado polisiloxano cuando fue expuesto a un ciclo de ambientes corrosivos.

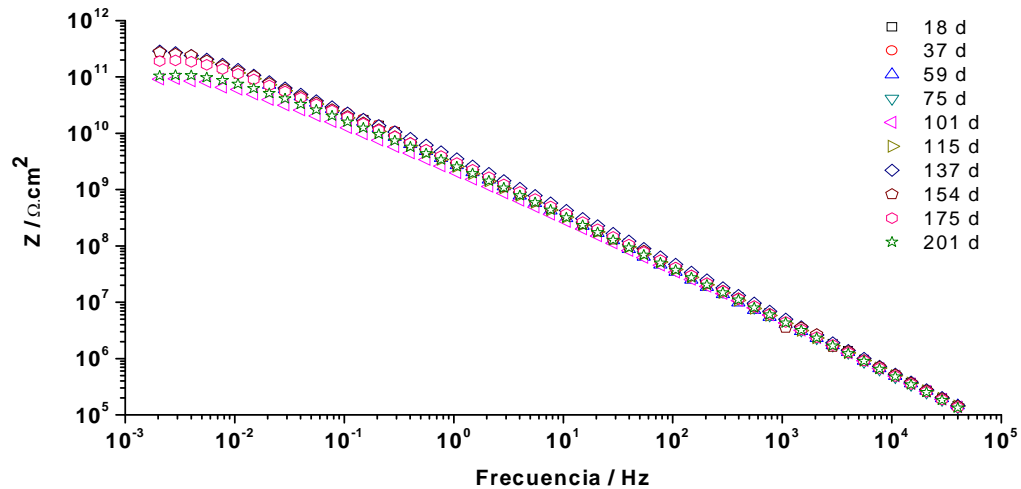
Durante los 59 primeros días se puede apreciar una sola constante de tiempo atribuida a la parte polimérica del sistema. A partir de los 75 días de ensayo se ve reflejado la presencia de los productos de pasivación producto de la acción del primer epoxi-zinc en una segunda constante de tiempo (Figuras 24 y 26). Un comportamiento muy uniforme del módulo de impedancia se puede apreciar durante los 154 días de ensayo, cuyos valores son del orden de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Figura 25). Solo a los 201 días es apreciable una tercera constante de tiempo atribuida a procesos difusivos en la capa de productos de corrosión del zinc y esto se ve reflejado en la caída del módulo a valores del orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Figura 24. Diagrama *Nyquist* del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de ciclo corrosión en $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ (espesor seco de película 10 mils)



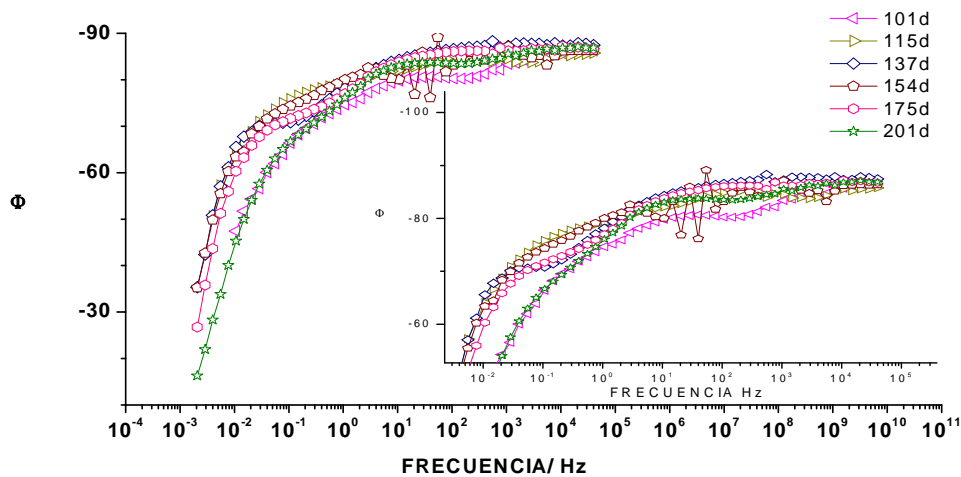
Los productos de corrosión del zinc que se formaron en el ciclo de corrosión coinciden con los mostrados en la figura 20 para la prueba de niebla salina, primero Zn_{1+x}O y luego se da la formación $[\text{4Zn}(\text{OH})_2 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Figura 25. Diagrama *Bode* (Modulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba Ciclo Corrosión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)



En este tipo de pruebas donde el sistema tiene etapas de recuperación cuando se somete a bajas temperaturas y cuando no tiene exposición continua a electrolitos, se resalta la fuerte contribución del polisiloxano con su componente inorgánica que ofrece a resistencia térmica y al UV.

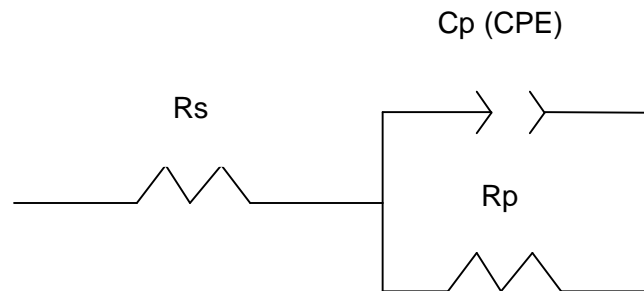
Figura 26. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba Ciclo Corrosión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)



▪ Simulación por circuito eléctrico equivalente

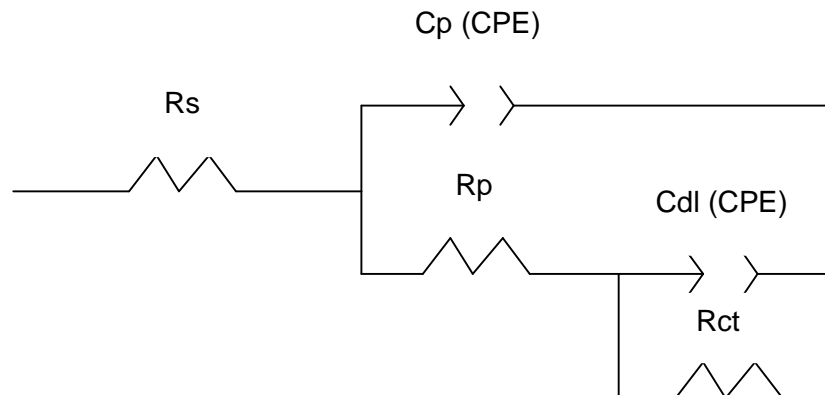
El circuito equivalente que representa el desempeño del sistema hasta 59 días de ciclo de corrosión se muestra en la figura 27.

Figura 27. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en ciclo de corrosión hasta 59 días de prueba

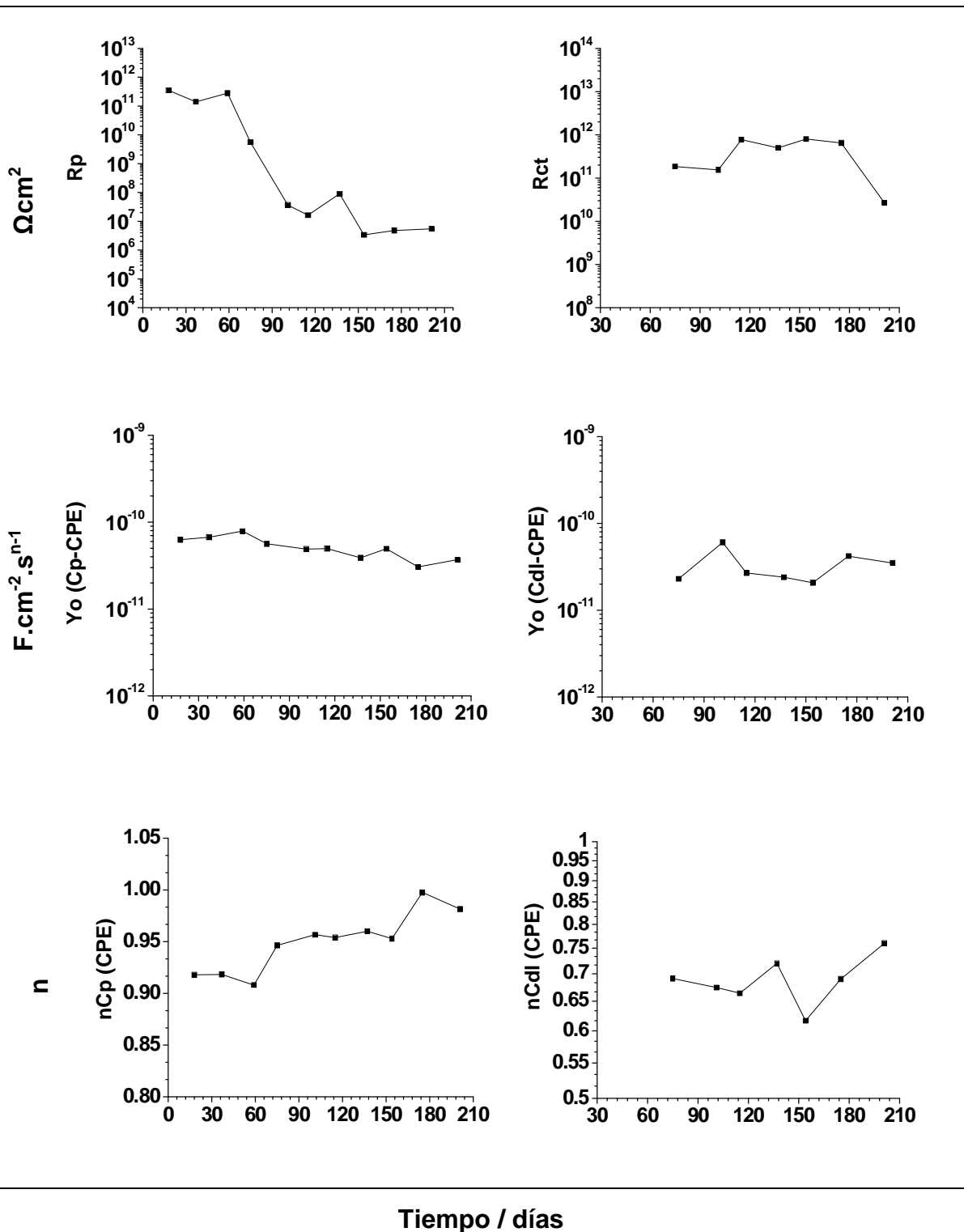


Para simular el comportamiento del sistema entre los 75 y 175 días se hace uso del circuito de la figura 28.

Figura 28. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en ciclo de corrosión entre 75 y 175 días de prueba

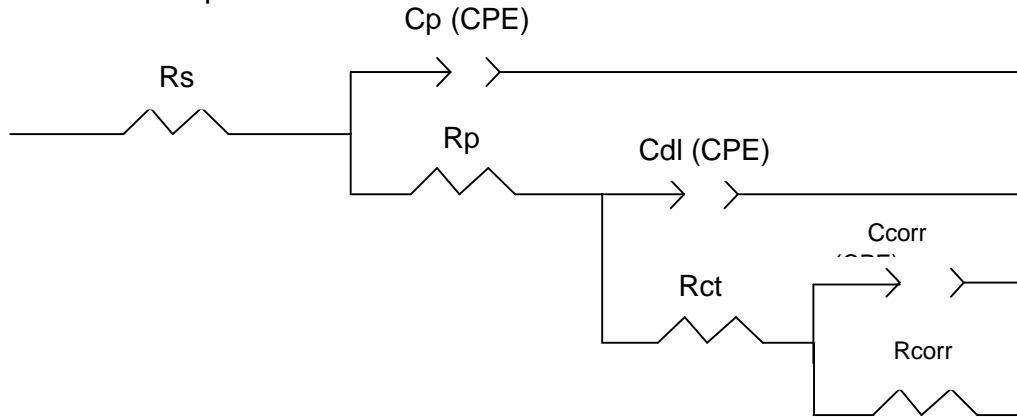


Los datos obtenidos de la simulación se encuentran en la tabla 9. En ella se muestra que el valor de R_p los primeros 60 días de prueba se mantienen casi invariables. A partir de ese tiempo sufre una caída, hasta llegar a valores del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ finalizando el ensayo. Para la R_{ct} se presentan valores altos del orden de $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$, donde se da la presencia de los productos de corrosión del zinc que pasivan al sustrato. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo B.

Tabla 9. Datos simulados *EIS* del Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en ciclo de corrosión

Estos valores de resistencia dan idea de un sistema con alta capacidad de brindar oposición al ingreso de electrolito y oxígeno a través de la película. Se apoya aún más esta idea con los bajos valores de Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE) que encuentran en la simulación y que están en el orden $10^{-10} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$. Con valores de n (Cp-CPE) cercanos a 1 durante la prueba y de n (Cdl-CPE) entre 0.78 y 0.63, indicando una buena uniformidad de la película que se tiene del recubrimiento.

Figura 29. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en ciclo de corrosión a los 201 días de prueba



Al finalizar el tiempo de exposición es apreciable la tercera constante de tiempo y el circuito equivalente que mejor representa el desempeño del sistema se representa en la figura 29.

Se tiene la presencia de una impedancia asociada a la difusión no ideal en los productos de corrosión del zinc en la interface tal como sucedió en la prueba de niebla salina. Una R_{corr} de un orden de $10^{11} \Omega.\text{cm}^2$, con una Y_o (C_{corr} -CPE), de $10^{-11} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$ y con un $n=0.7$ se presentan para el sistema al finalizar la prueba.

Con lo encontrado en la simulación para este ensayo se puede inferir que este sistema tiene un desempeño muy bueno cuando se expone a condiciones más cercanas a las reales de uso. Queda nuevamente de manifiesto la contribución del vehículo híbrido epoxi-silicona en lo referente a las resistencias físico-mecánicas, térmica y química.

▪ Chequeos visuales

Los datos que se registran en la tabla 10 son el producto del seguimiento visual del sistema a lo largo del tiempo y que demuestran el alto desempeño ante ambientes corrosivos variables

Tabla 10. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en ciclo corrosión

Tiempo teórico*/ horas	500 (21 días)	1500 (63 días)	2000 (83 días)	4100 (171 días)	5000 (208 días)
Ampollamiento	10	10	10	10	6P
Corrosión generalizada	10	10	10	10	10
Corrosión incisión	---	---	---	---	10
CuarTEAMIENTO	10	10	10	10	10





* Tiempo real 4113 para Ciclo Corrosión

El sistema no muestra ningún tipo de puntos de oxidación ni cuarteamiento a lo largo del desarrollo de la prueba, ni tampoco se da un avance de productos de corrosión a partir de la incisión. Solo al final de la exposición se aprecia un leve microampollamiento en las probetas, acorde con la presencia de tres constante de tiempo en las figura 25. Todo esto se puede apreciar en el registro gráfico de la tabla 11.

Se puede apoyar los resultados de los altos módulos de impedancia encontrados por *EIS* y los chequeos visuales para tomar a este sistema como uno de comportamiento superior cuando se tienen condiciones de exposición agresivas químicas y físicas.

Cuando se tienen estos tipos de ensayos donde se dan ciclos combinados de UV-condensación, alta humedad y concentración de iones, se pueden tener resultados más realistas del deterioro de un sistema de recubrimientos. Un ciclo se puede considerar como la segunda prueba, después de niebla salina, con mejores conclusiones en ensayos acelerados. Estos ciclos de alta y baja humedad son encontrados en el ambiente atmosférico real y tiene alta dependencia de la localización geográfica. En ambientes atmosféricos donde la corrosión procede en una delgada capa de electrolito durante ciclos de alta y baja humedad, el proceso corrosivo es muy diferente a cuando hay una solución de permanente contacto y alta concentración. Esto se puede decir ya que la difusión de oxígeno a través de la delgada película de electrolito es mayor que en un cuerpo grande de solución. Entonces la disolución de especies es muy limitada, afectándose el proceso de formación y transformación de productos de corrosión. [29, 72]

Tabla 11. Fotografías Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en el tiempo y en ciclo corrosión

1500 Horas (63 días)	2000 Horas (83 días)
	
4100 Horas (171 días)	5000 Horas (208 días)
	

3.1.3 Inmersión total

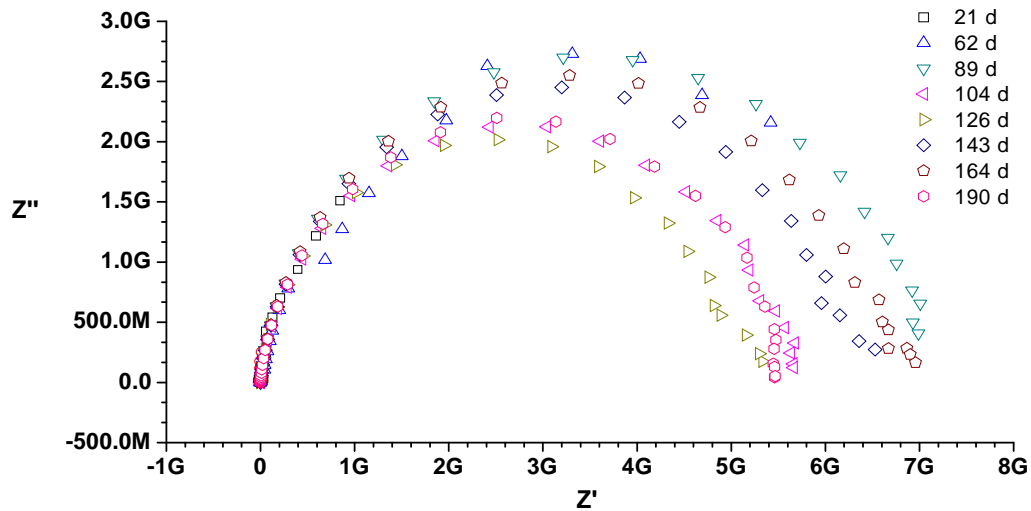
▪ Inmersión en NaCl

Espectroscopia de impedancia electroquímica

En las figuras 30 a 32 se aprecia el buen comportamiento del sistema cuando se encuentra en contacto permanente con iones cloruros en solución.

Se encuentra una constante de tiempo a los 21 días correspondiente a la componente polimérica del sistema. Pasado los 62 días y durante los 190 días de inmersión, se evidencia la presencia de dos constante de tiempo (figuras 30 y 32), asociada a los productos formados por la acción catódica del primer rico en zinc, como se presento en las pruebas de niebla salina y ciclo. Los módulos de impedancia alcanzados son del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 31) y no presenta variaciones significativas en el transcurso de la prueba. El comportamiento del sistema es muy uniforme en comparación con lo obtenido en las pruebas anteriores, aunque se tienen valores del módulo de impedancia muy similares a los obtenidos en las mismas.

Figura 30. Diagrama *Nyquist* del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)



Los productos de corrosión del zinc y que cumplen un papel de película de pasivación en esta prueba de inmersión se pueden identificar en la figura 33. En ella, al igual que en el caso de niebla salina, se puede apreciar la presencia de Zn_{1+x}O (#) con pico característico de 560 cm^{-1} y con el paso del tiempo de

inmersión se forman productos identificados como *simonkolleite* (0) [$4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], con bandas típicas en 212, 255, 267, 393,543 cm^{-1} . [70,71]

Figura 31. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ (espesor seco de película 11 mils)

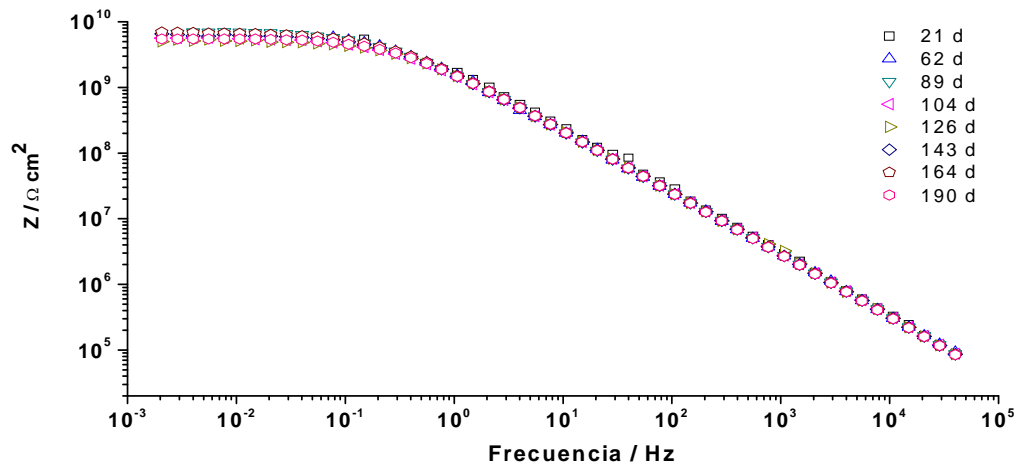
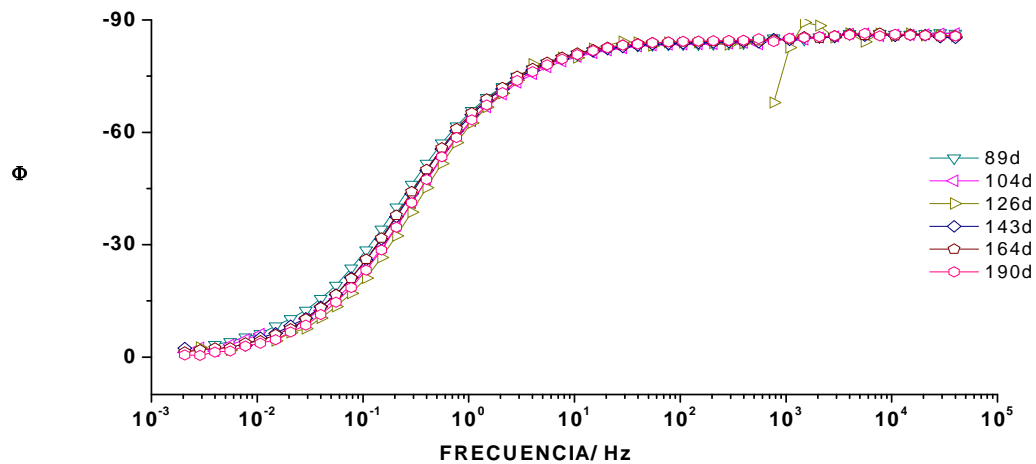


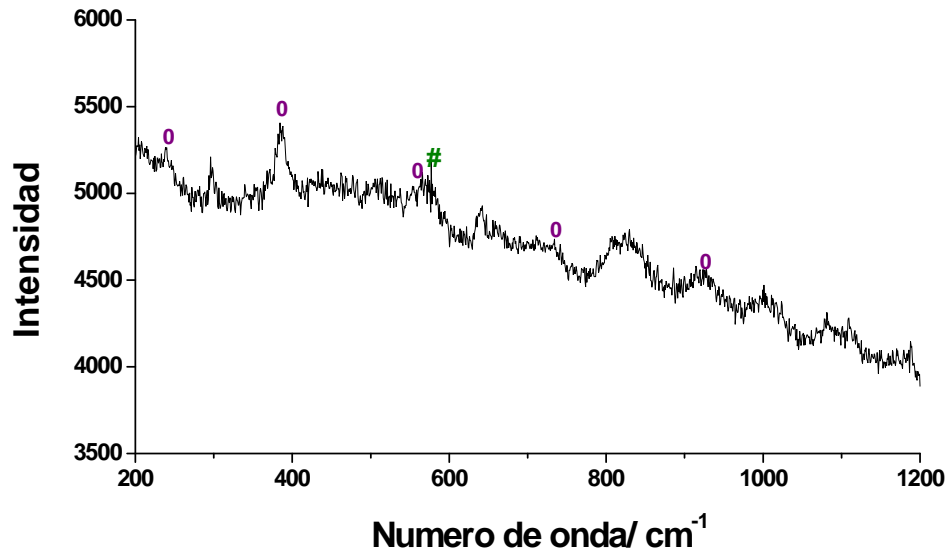
Figura 32. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ (espesor seco de película 11 mils)



Con estos resultados se infiere que la película de los recubrimientos tiene un nivel de porosidad no muy alto, pocos defectos y que se cuenta con una película con alto grado de entrecruzamiento, con pocas regiones hidrofílicas que dan un buen grado de impermeabilidad. Además se vuelve a evidenciar la alta sinergia de los

dos mecanismos de protección que se ven involucrados al combinar estos dos recubrimientos de naturaleza química diferentes.

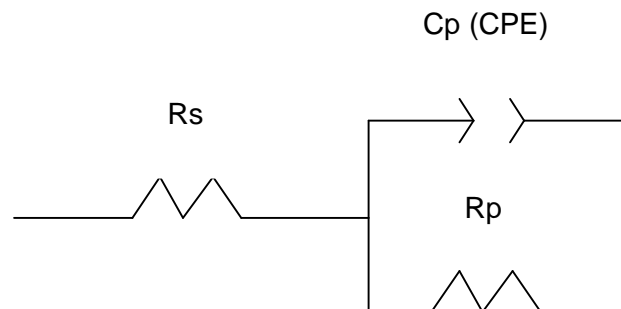
Figura 33. Espectro Raman del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)



Simulación por circuito eléctrico equivalente

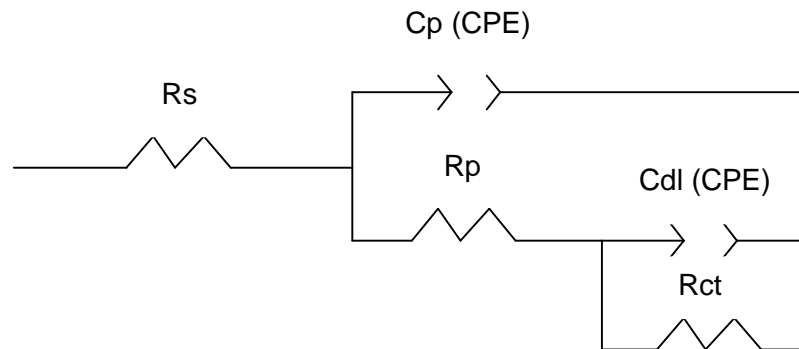
Para los primeros 21 días de inmersión en iones cloruros el circuito que mejor representa el comportamiento del sistema se puede apreciar en la figura 34, donde se puede representar la única constante de tiempo hasta ese momento de ensayo atribuida a la componente polimérica, como se pudo apreciar en la figura 30.

Figura 34. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión NaCl a los 21 días.



A partir de los 62 días de inmersión y hasta finalizar la misma, el circuito equivalente que representa el desempeño del sistema se muestra en la figura 35.

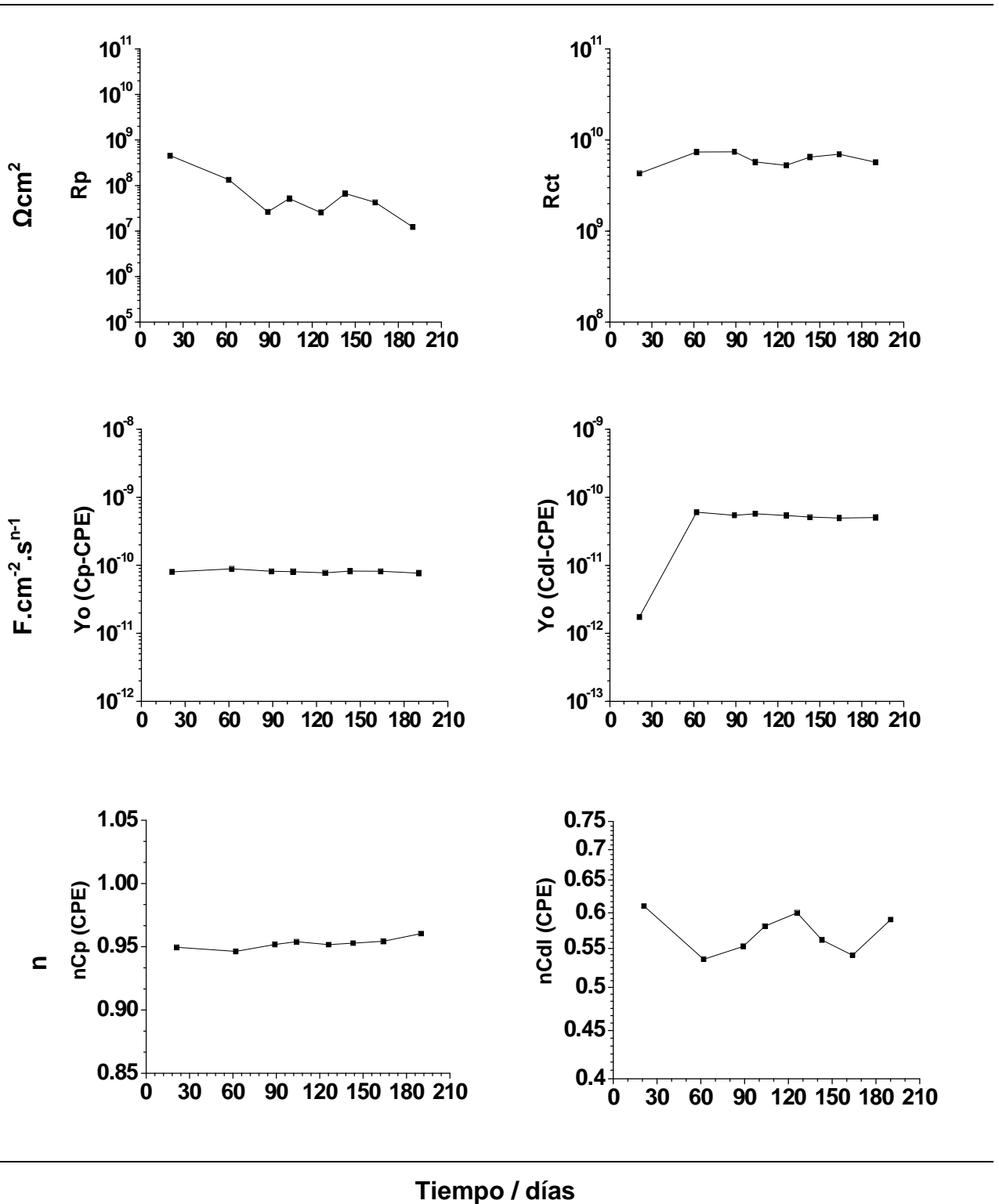
Figura 35. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión NaCl pasado 62 días.



Como lo encontrado en las figuras 30 y 31, en la tabla 12 se puede apreciar un comportamiento uniforme de las variables del circuito en el transcurso de la inmersión. La R_{ct} no sufre cambios de valor representativos, manteniéndose en el orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y R_p pasando de 10^8 a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ desde el inicio de la prueba a hasta su culminación. Comportamiento muy similar se da en el caso de Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE) las cuales permanecen prácticamente invariables durante el ensayo. Con valores de n (Cp-CPE) cercanos a 1 y de n (Cdl-CPE) entre 0.5 y 0.6, lo cual muestra una película muy uniforme y la buena sinergia entre la protección catódica del primer con el acabado. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo C.

El sistema primer epóxico rico en zinc/acabado polisiloxano presenta un desempeño excelente cuando se encuentra en contacto permanente a una solución de cloruros. Es necesario aclarar que el proceso corrosivo es muy diferente a cuando se tiene un permanente contacto con una solución de alta concentración, que cuando se tiene una delgada capa de electrolito durante ciclos de alta y baja humedad. Esto se puede decir ya que la difusión de oxígeno a través de la delgada película de electrolito es mayor que en un cuerpo grande de solución. [29, 72]

El acabado polisiloxano brinda una mejor barrera dieléctrica que cualquier recubrimiento epóxico, gracias a su alto grado de entrecruzamiento y al fuerte enlace Si-O. Se debe recordar además que una resina epóxica cuenta con grupos carboxílicos y grupos polares que bajo inmersión tienden a cargarse negativamente atrayendo cationes y agua lo cual reduce la resistencia dieléctrica del recubrimiento y su permeabilidad.

Tabla 12. Datos simulados *EIS* de Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10⁻²M

Chequeos Visuales

Para las pruebas de inmersión, solamente se chequearon las probetas una vez finalizada el tiempo presupuestado de inmersión. Se encuentra un leve ampollamiento en la región que se estaba expuesta, sin rastros de oxidación ni cuarteamiento de la película como se anota en la tabla 13 y se puede apreciar en la figura 36.

Estos resultados corroboran los altos módulos de impedancia encontrados y el comportamiento uniforme del sistema durante el transcurso del sometimiento a la prueba.

Tabla 13. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl

Tiempo teórico*/ horas	4500 (190 días)
Ampollamiento	6M
Corrosión generalizada	10
Cuarteamiento	10

Figura 36. Fotografía Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano 4500 horas en inmersión NaCl



▪ **Inmersión en Na₂SO₄**

Espectroscopia de impedancia electroquímica

Para la parte de inmersión de un medio de iones sulfatos, los datos de impedancia se muestran en las figuras 37 a 39.

El sistema presenta una sola constante de tiempo los primeros 21 días y pasado los 43 días se puede apreciar una segunda constante de tiempo (figura 39) a raíz de la formación de la película de productos de corrosión del zinc que pasiva el sustrato y le da protección anticorrosiva. Esto se ve reflejado en el aumento de la impedancia del sistema luego de 89 días en inmersión y que solo sufre una pequeña caída pasado los 104 días (figura 37), terminando a los 190 días con módulos de impedancia del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 38).

El sistema presenta un comportamiento algo inferior a lo encontrado en la inmersión en medio cloruro, ya que en esta prueba se tenía un espesor de película 1 mils inferior a la anterior y es de recordar que para este tipo de recubrimiento es muy importante el espesor que se tenga para su buen desempeño. Pero es claro estos recubrimientos pueden trabajar tanto en un ambiente netamente marino como en uno industrial.

Figura 37. Diagrama *Nyquist* del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na₂SO₄ 10⁻² M (espesor seco de película 10 mils)

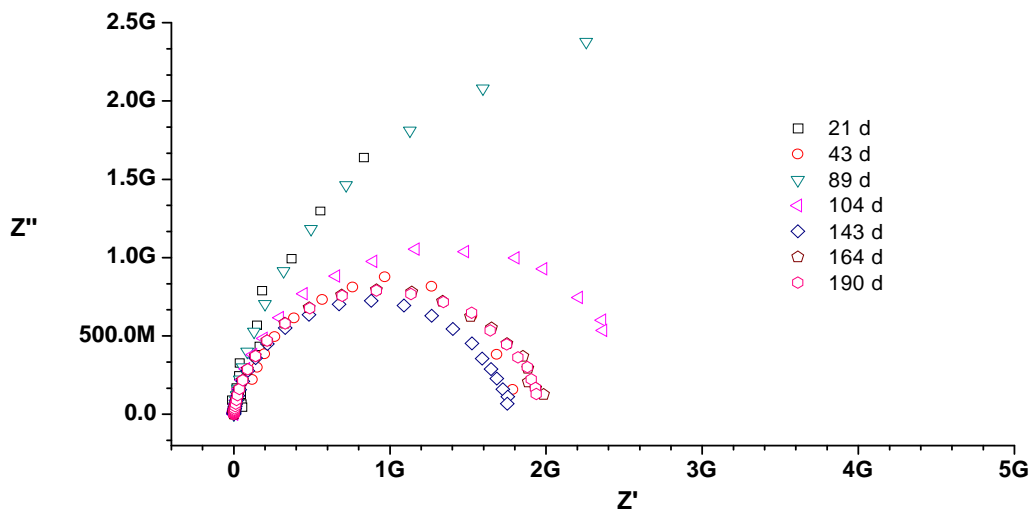


Figura 38. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)

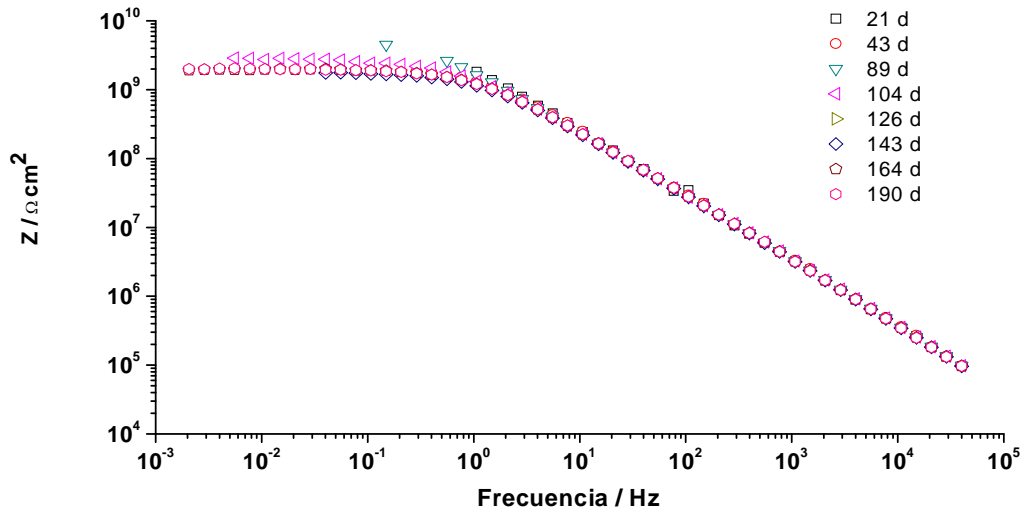
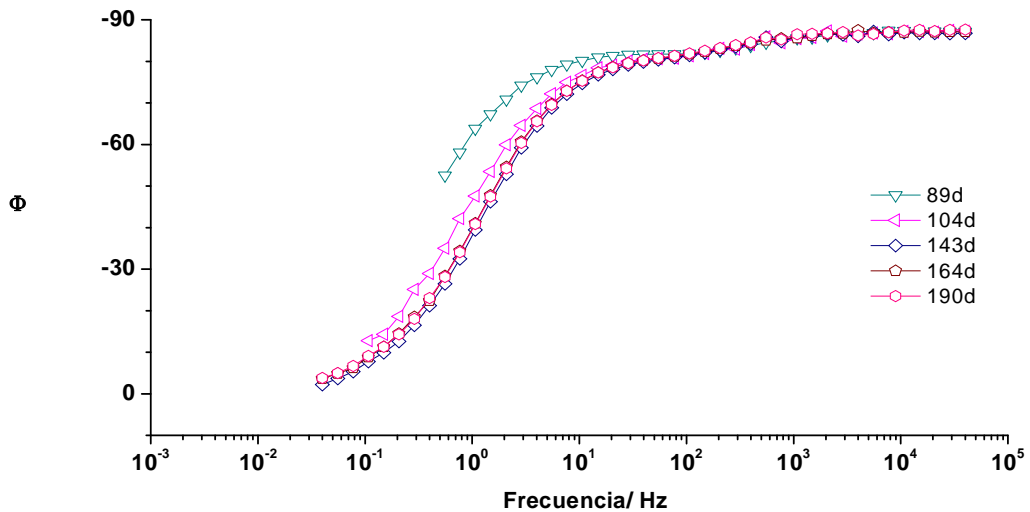
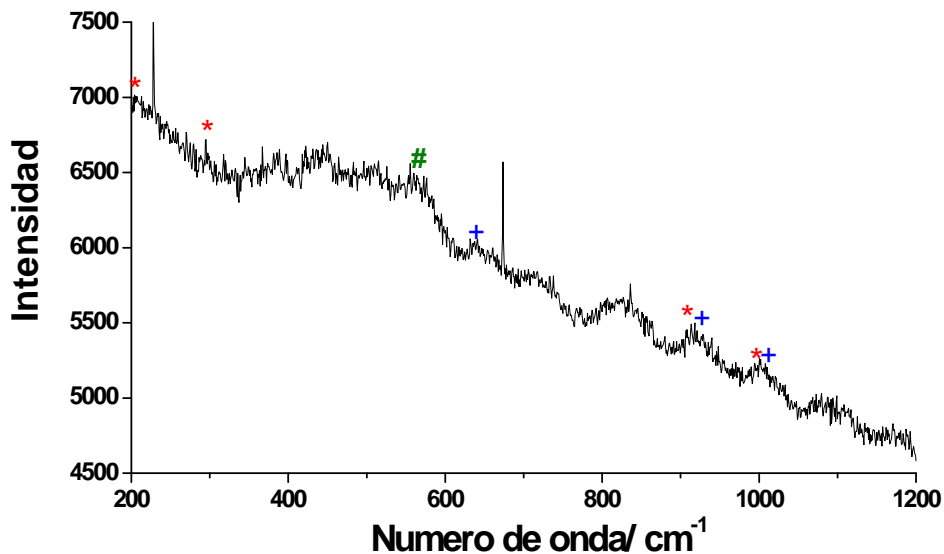


Figura 39. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)



Los productos de corrosión del zinc y que ayudan a pasivar el sustrato después de los 43 días en inmersión en iones sulfatos, se pueden identificar en la figura 40, una microespectroscopía Raman al final de la prueba y realizada en las partes donde se encontraba el primer epoxi-zinc. En ella se puede detectar la presencia de $Zn_{1+x}O$ (#) en un pico característico de 560 cm^{-1} , como sucedió en las otras pruebas aceleradas. Con el paso del tiempo de exposición se forman otros tipos productos presentes en la oxidación del zinc cuando se encuentra expuestos a ambientes industriales e identificados como $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ (*) y $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (+), con bandas típicas en 208, 292, 403, 613, 620, 955, y 961 cm^{-1} . [70,71]

Figura 40. Espectro Raman del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión $Na_2SO_4\ 10^{-2}\text{ M}$ (espesor seco de película 10 mils)



Simulación por circuito eléctrico equivalente

El circuito equivalente que representa el desempeño del sistema durante los primeros 21 días de inmersión en sulfatos muestra en la figura 41.

Figura 41. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión en Na_2SO_4 a los 21 días

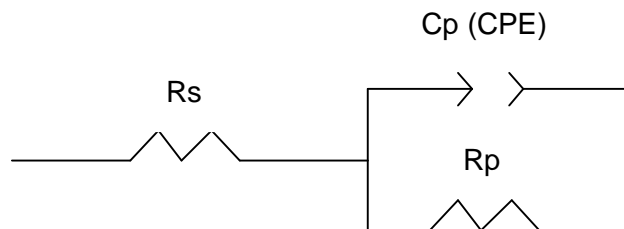
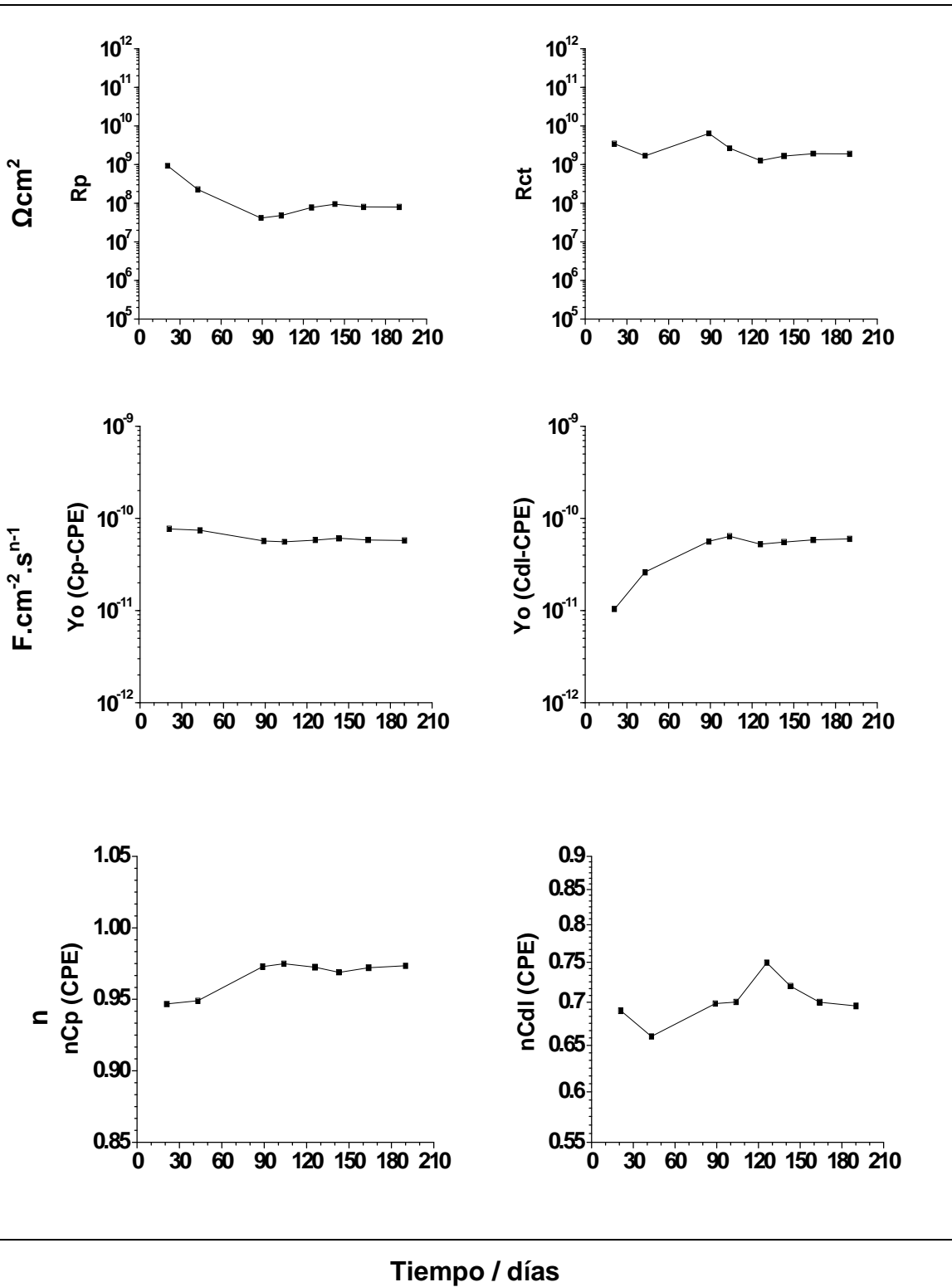
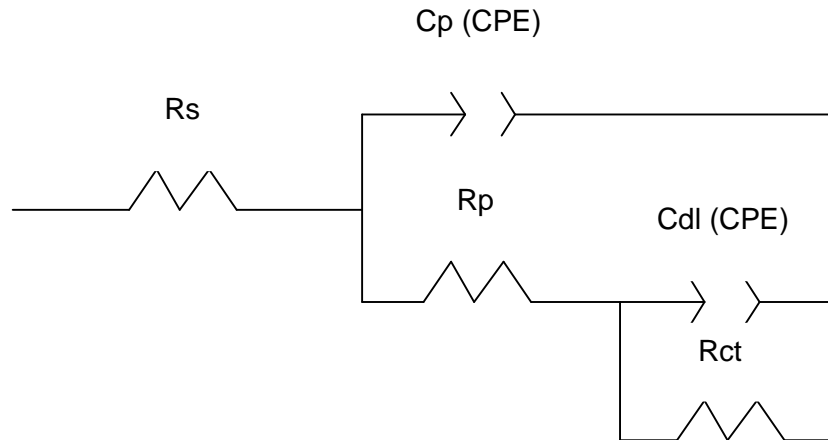


Tabla 14. Datos simulados *EIS* de Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4



Entre los 43 días y la finalización de la prueba donde se puede apreciar una segunda constante de fase, le circuito que mejor representa el fenómeno que ocurre en la interface metal/sistema se ilustra en la figura 42.

Figura 42. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión en Na_2SO_4 entre los 43 y 190 días



En el comportamiento que presentan las variables del circuito en la tabla 14 tienen mucha concordancia con lo registrados en las figuras 37 y 38. La R_p comienza en valores del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y decae hasta pasado 90 días de inmersión manteniéndose constante en valores cercanos al orden de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta finalizar la prueba. R_{ct} tiene un aumento alrededor de los 90 días gracias a la protección catódica brindada por el primer epoxi zinc y se mantiene casi constante durante el ensayo alrededor del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esto muestra un comportamiento de barrera dieléctrica del sistema bueno cuando se encuentra expuesto a ambientes industriales donde se dan altas concentraciones de sulfatos. Las Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE) apoyan lo que refleja las resistencias manteniéndose constante durante la inmersión en un orden de $10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$.

Para n (Cp-CPE) los valores se mantienen muy próximos a 1 y los de n (Cdl-CPE) alrededor de 0.7, lo que indica un sistema con poca porosidad, bajo nivel de imperfecciones, buen entrecruzamiento al momento de su curado y una película muy uniforme. Esto permite tener un bajo ingreso de agentes iniciadores de proceso corrosivos lo que se refleja en bajo valores de pseudo-capacitancia y buenas resistencia. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo D.

Es bueno recordar que el vehículo híbrido epoxi-siloxano da mejor barrera que una resina epóxica, gracias a su alto grado de entrecruzamiento y al fuerte enlace Si-O. Además se debe recordar que una resina epóxica pura cuenta con grupos $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ y $\text{N}-\text{H}$, que bajo inmersión tienden a cargarse negativamente atrayendo cationes y agua lo cual reduce la resistencia dieléctrica del recubrimiento y aumenta su permeabilidad.

Chequeos visuales

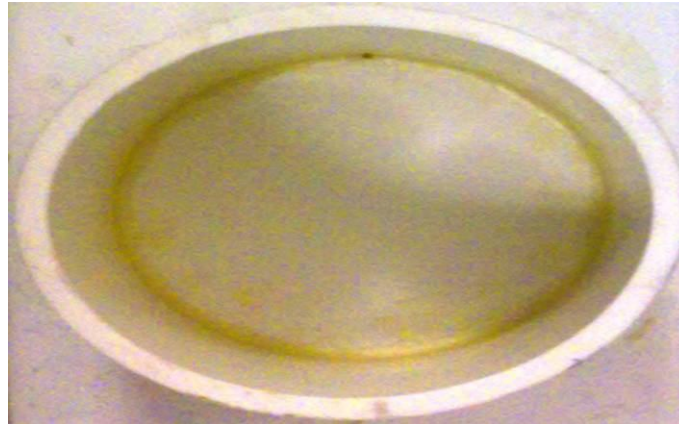
Al igual que para la prueba de inmersión en cloruros, las probetas se chequearon visualmente después de finalizar el ensayo. En estos se fortalece aún más lo encontrado con *EIS* en lo que respecta al buen desempeño del sistema como método de protección anticorrosiva frente a ambientes corrosivos.

Tabla 15. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4

Tiempo teórico*/ horas	4500 (190 días)
Ampollamiento	6M
Corrosión generalizada	10
Cuarteamiento	10

En la tabla 15 y figura 43 no se visualiza presencia de puntos de corrosión ni fallas de cuarteamiento. Solo al finalizar la inmersión se da la presencia de un leve microampollamiento en la parte expuesta a la solución de iones sulfatos. Lo cual corrobora la buena resistencia dieléctrica de este sistema.

Figura 43. Fotografía Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano 4500 horas en inmersión Na_2SO_4



En lo que respecta al uso del recubrimiento de vehículo híbrido de epoxi-silicona, nuestro sistema tiene un comportamiento algo similar y un poco superior al encontrado en investigaciones realizadas sobre acero *cold rolled* recubierto con polisiloxano (sin primer, donde se muestran módulos de impedancia del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ cuando fue expuesto a soluciones de NaOH 1M, NaCl al 3% y H_2SO_4

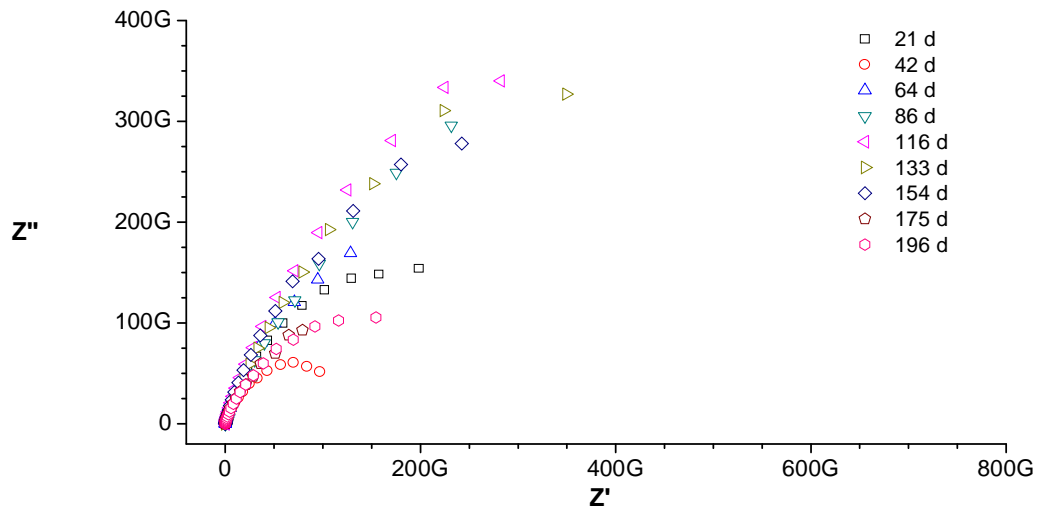
0.5 M. Esto gracias a su alta resistencia a la abrasión, baja expansión térmica, alto comportamiento anticorrosivo frente a ácidos, sales y solventes, atributos dados por sus componentes orgánica (grupo epóxidico) e inorgánica (siloxano). [1]

3.1.4 Prohesión

▪ Espectroscopia de impedancia electroquímica

Una prueba más cercana a las condiciones reales de los ambientes donde se busca tener protección anticorrosiva es la prueba de prohesión. En ella se tienen a los recubrimientos expuestos a concentraciones de cloruros y sulfatos un poco más realistas con lo encontrado en ambientes de campo o uso.

Figura 44. Diagrama *Nyquist* del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)



En las figuras 44 a 46 se aprecia el buen desempeño de este sistema a lo largo de la prueba. Se encuentran dos constante de tiempo (figura 46) y valores del modulo de impedancia del orden de 10^{11} $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 45) durante los 196 días de pruebas. En esta prueba la capa de productos de pasivación producto de la corrosión del zinc como pigmento de sacrificio, coinciden con los encontrados en las figuras 20 en el caso de niebla salina (Zn_{1+x}O (#) a los 560 cm^{-1} y *simonkolleite* (0) [$4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]) y figura 40 para inmersión en sulfatos ($\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*) y $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (+)). [70,71]

Figura 45. Diagrama Bode (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)

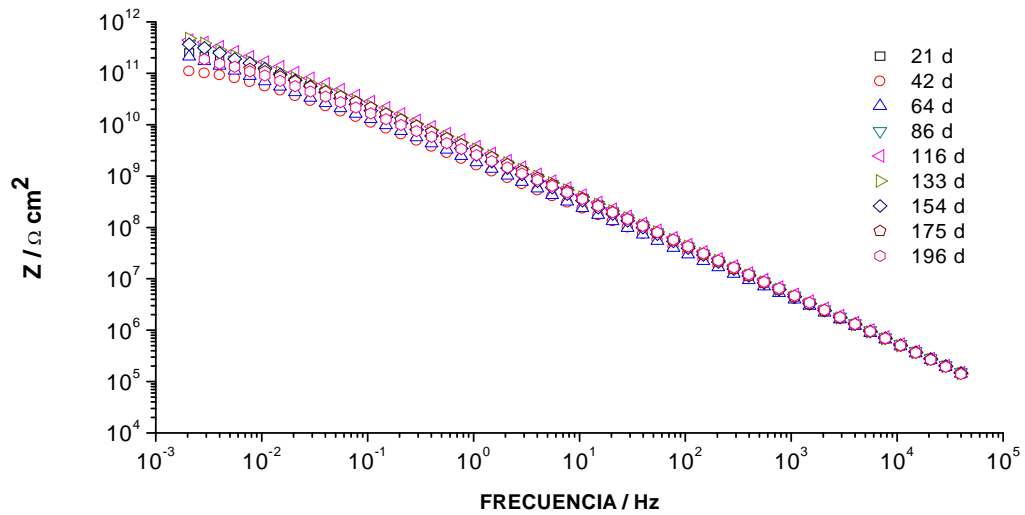
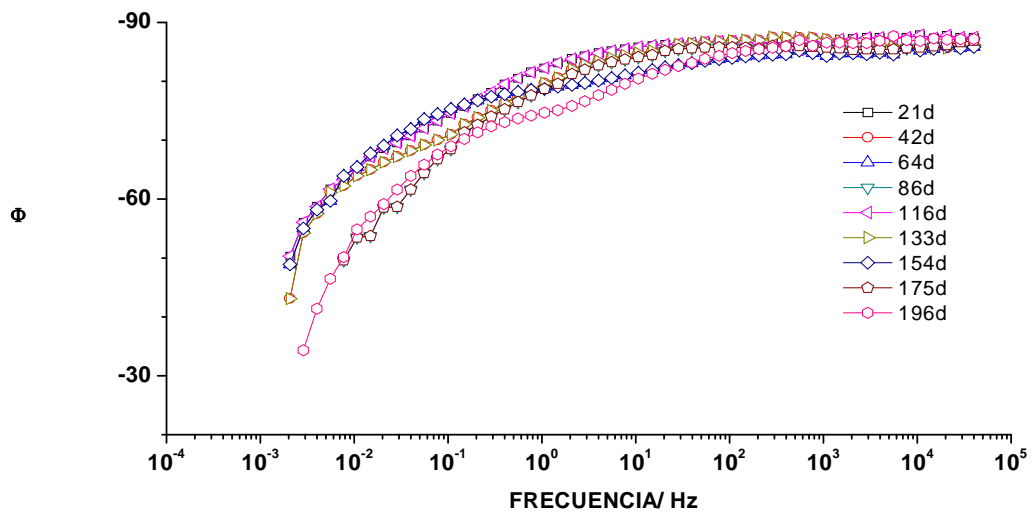


Figura 46. Diagrama Bode (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)



Se observa cierta variabilidad en el comportamiento de la impedancia (figura 44) en los primeros días de exposición en cámara debido a que el sistema se

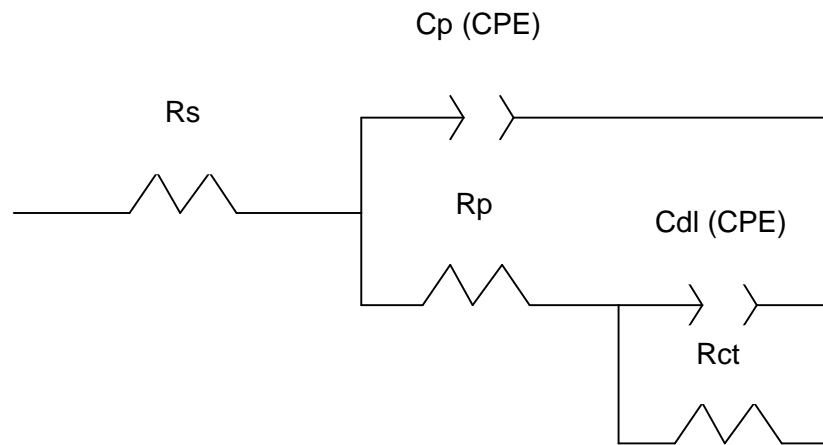
encontraba aún curando cuando se hizo su ingreso a esta y además de la formación de capa pasivadora origen de la acción catódica del primer.

Se tiene un sistema con alta resistencia dieléctrica y excelente protección por barrera del polisiloxano unida a la protección catódica del epoxi-zinc. Bajo nivel de porosidad y defectos, permitiendo el poco ingreso de agua e iones a la película. Se puede inferir para este sistema cuando se expone a condiciones bastantes reales, como ambientes industriales o urbano-industriales, un excelente desempeño como barrera anticorrosiva.

▪ Simulación por circuito eléctrico equivalente

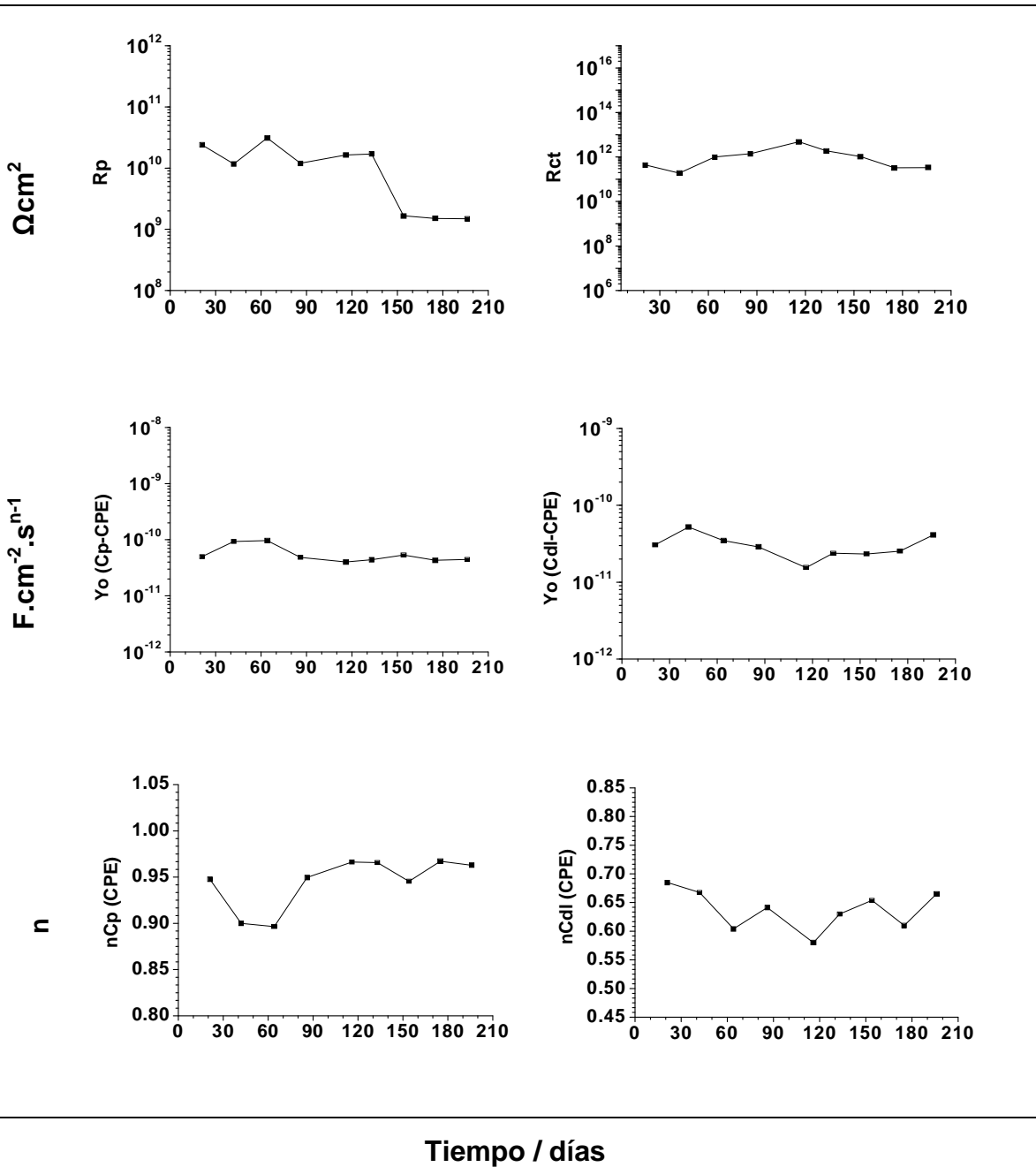
Como para los ensayos en inmersión, el desempeño del sistema en la prueba de prohesión se puede representar por medio del circuito equivalente de la figura 47.

Figura 47. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en prohesión



La escogencia de este circuito equivalente se debe a que desde los primeros 21 días de prueba se observa en la figura 46 la presencia de dos constantes de tiempo, una atribuida a la parte polimérica que conforma el sistema y a la otra a rápida formación de productos por el sacrificio del zinc, debido al no encontrarse el acabado completamente curado y por tanto permitiendo cierto grado de permeabilidad a iones, oxígeno y agua.

Tabla 16. Datos simulados *EIS* de Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en prohesión



Los primeros 120 días de prueba la R_p del sistema tiene poca variabilidad, manteniéndose en valores altos del orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ y solo hasta pasado 150 días llega a valores del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, como se registra en la tabla 16. Mientras que para R_{ct} se observa casi una constante en los valores que se obtienen del orden de $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$. De estos datos simulados se puede concluir que se está frente a un sistema que brinda alta protección anticorrosiva.

Para fortalecer lo dicho anteriormente se puede ver los bajos valores encontrados para las Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE), del orden de 10^{-10} F.cm⁻².sⁿ⁻¹ y sin aumento considerable durante el ensayo. Esto me indica la poca permeabilidad que ofrece la película cuando está en ambientes de posible presencia de agentes corrosivos. Además de tener un sistema poco poroso y mínima cantidad de defectos, reflejado esto en los valores de n (Cp-CPE) cerca de 1 y de n (Cdl-CPE) alrededor de 0.65. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo E.

Se vuelve a reflejar el aporte que brinda al sistema tener un recubrimiento que da resistencia térmica, mecánica y química como es el polisiloxano. Garantizando una excelente protección del metal a recubrir.

▪ Chequeos visuales

Los chequeos visuales a lo largo de la prueba muestran un sistema sin ningún tipo de alteraciones. No hay presencia de ampollamiento, ni oxidación o cuarteamiento en la película pasado los 196 días de pruebas.

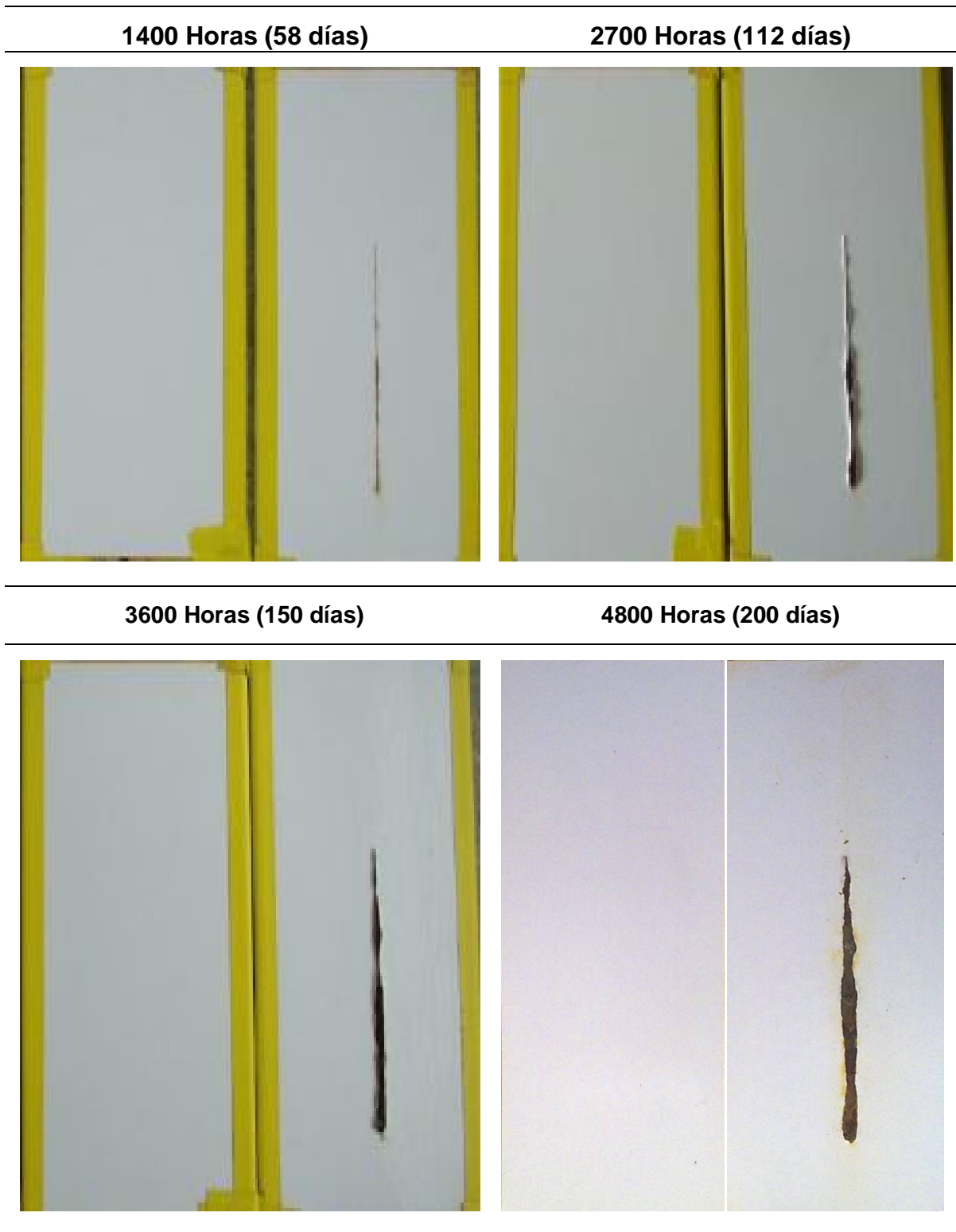
Tabla 17. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en prohesión

Tiempo teórico* / hora	700 (29 días)	1400 (58 días)	2700 (112 días)	3600 (150 días)	4800 (200 días)
Ampollamiento	10	10	10	10	10
Corrosión generalizada	10	10	10	10	10
Corrosión incisión	---	---	---	---	5
Cuarteamiento	10	10	10	10	10

* Tiempo real 4200 horas para Prohesión

En las tablas 17 y 18 se muestra un recubrimiento con buenas propiedades para cumplir con la necesidad de tener un sistema de protección anticorrosiva que va a ser expuesto a un ambiente donde existe la posibilidad de tener ataque corrosivo. Un sistema, que desde el punto de vista de la formulación de recubrimientos para el mantenimiento industrial tiene un desempeño excelente al pasar más de 4000 horas de exposición a cámara de niebla salina.

Tabla 18. Fotografías Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en el tiempo y en prohesión



Se puede apreciar visualmente la buena valoración dada por *EIS*, donde se obtuvo altos módulos de impedancia, bajos niveles de capacitancias y buenas resistencias. Queda nuevamente puesto en manifiesto el alto grado de sinergia entre el primer epoxi-zinc (protección catódica) y el polisiloxano (alto nivel de entrecruzamiento/buenas resistencias)

3.1.5 Microespectroscopía Raman

Para realizar el análisis de microespectroscopía Raman e identificar productos de corrosión del sustrato, se realizó previamente la toma de micrografías a cortes transversales a las probetas que estuvieron expuestas a las diferentes pruebas.

En la tabla 19 las micrografías de las muestras expuestas en pruebas de niebla salina, ciclo de corrosión y prohesión no es visible ningún producto de la corrosión del sustrato, lo cual se ve reflejado en los altos valores de impedancia entre órdenes de 10^9 a $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ y aspecto visual de las probetas al finalizar la prueba.

Tabla 19. Fotografías transversales Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano (Microscopio Óptico) para pruebas corrosión acelerada

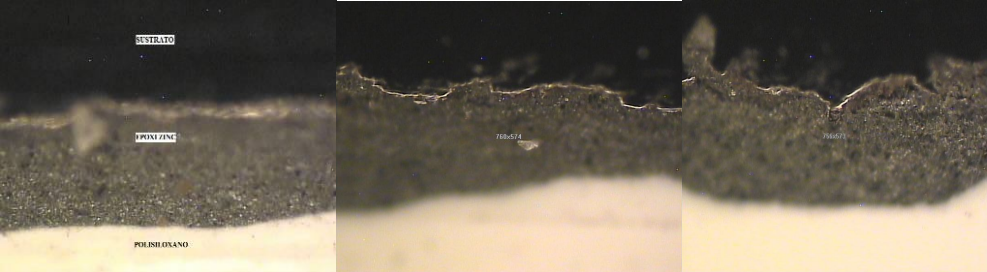
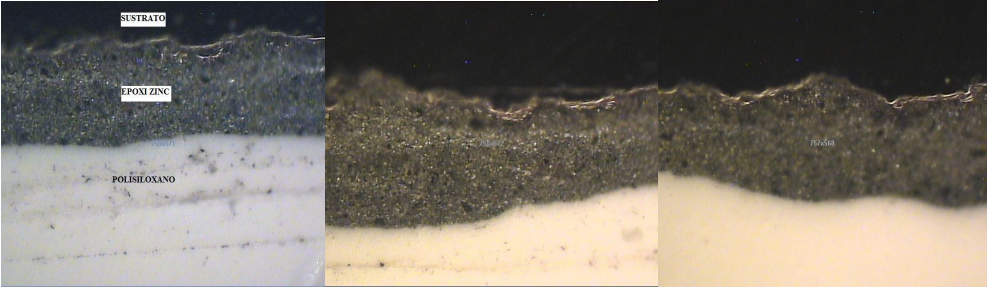
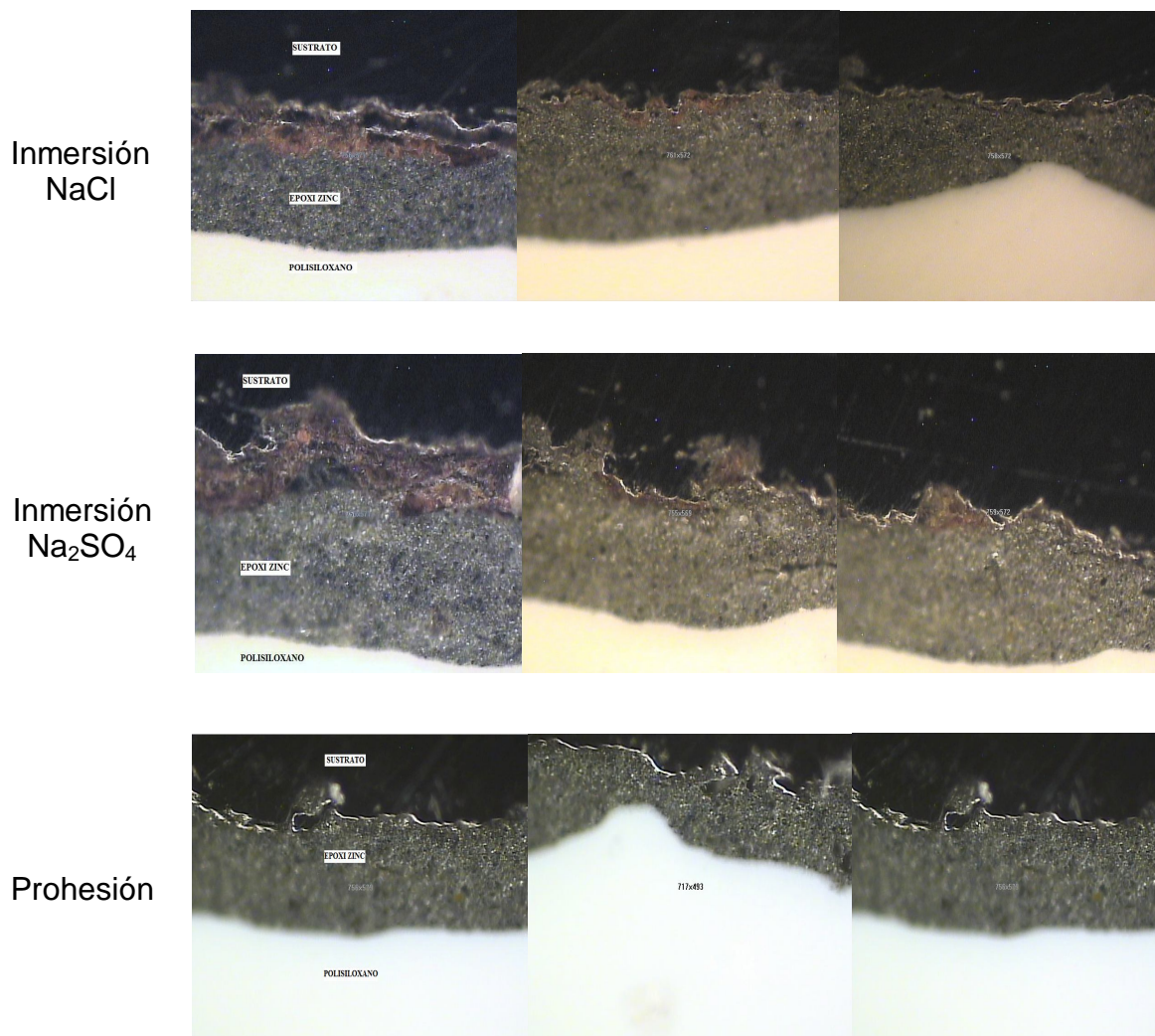
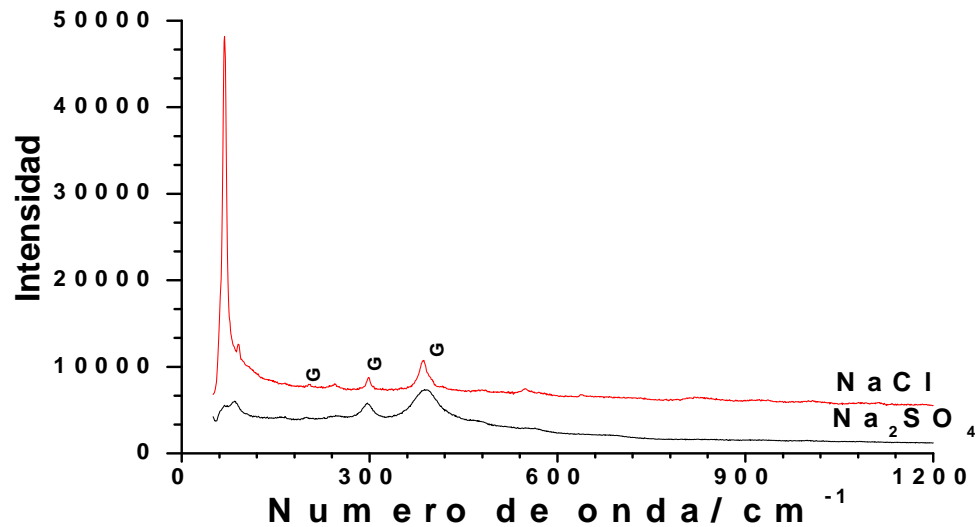
Prueba	Registro gráfico
Niebla Salina	
Ciclo Corrosión	

Tabla 19. (Continuación)



Para el caso de la inmersión en cloruros y sulfatos, las micrografías muestran pequeñas zonas de la interface metal-recubrimiento donde se da la presencia de productos de corrosión (zonas anaranjadas). Por tanto, estos cortes se someten a pruebas de espectroscopia Raman y se encuentran bandas correspondientes al compuesto goethita como se puede apreciar en la figura 48. [73, 74, 75]

Figura 48. Espectroscopia Raman Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano



Para el caso de la inmersión en medios sulfatos estas trazas de goethita tienen mayor ancho de onda, debido que es un compuesto típico de ambientes industriales donde hay mayor presencia de estos. A pesar de la presencia de los productos de corrosión, se obtienen valores de impedancia del orden $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, buenas resistencias y un buen desempeño en estas pruebas de inmersión.

3.2 Sistema Mastic epóxico de aluminio

3.2.1 Niebla Salina

▪ Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En las figuras 49 a 51 se ilustra el comportamiento que presentó el mastic durante los 201 días que estuvo sometido a la prueba de niebla salina. Los primeros 18 días el sistema solo muestra una constante de tiempo dado por el vehículo polimérico del mastic. Pasado 37 días el sistema muestra dos constantes de tiempo (figuras 49-51), atribuidas a la presencia de procesos farádicos en la interface, con una fuerte caída en su capacidad protectora del sustrato contra el ataque de los iones cloruros y a la alta humedad a los 154 días de prueba. En este punto se tiene una caída en el orden del módulo de impedancia pasando de valores del orden $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al finalizar la prueba (figura 50).

Figura 49. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio para la prueba de niebla salina en NaCl $10^{-2}M$ (espesor seco de película 7 mils)

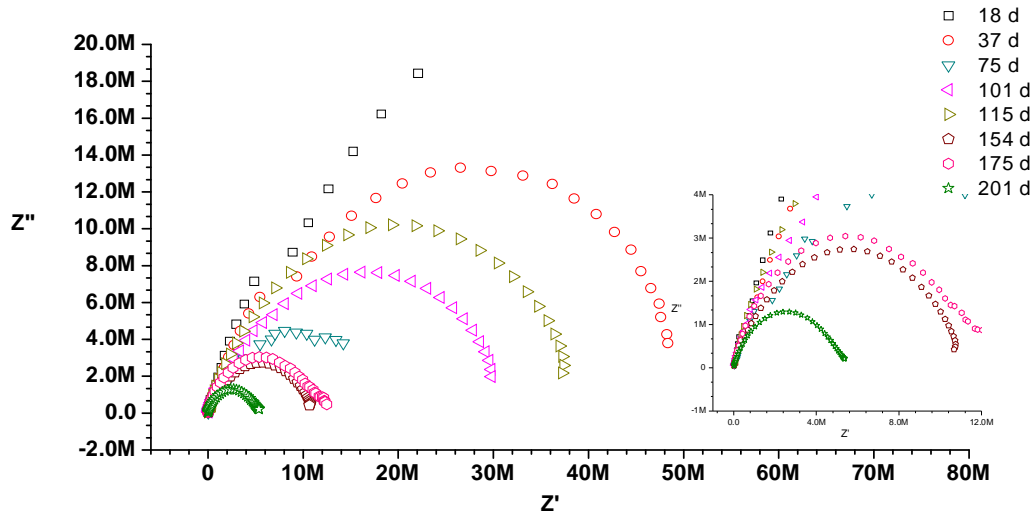
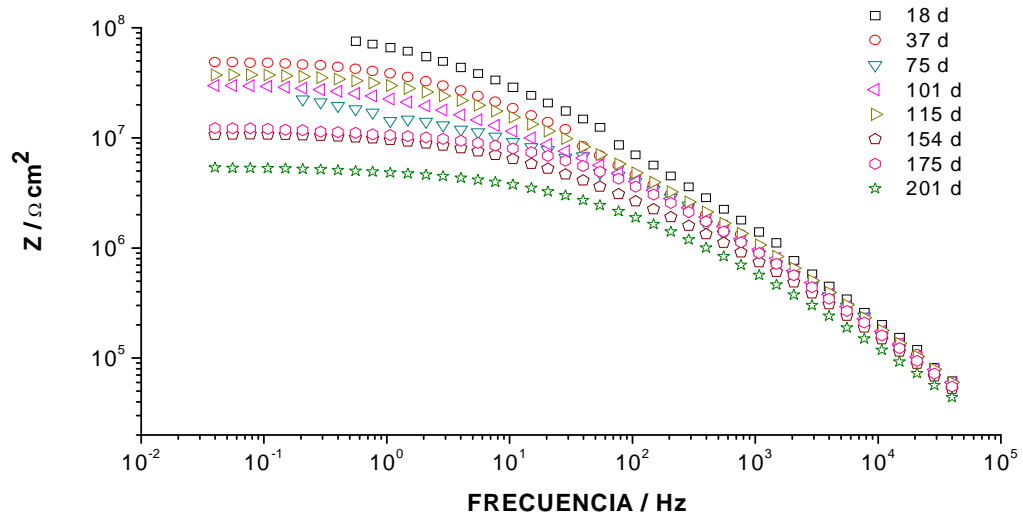


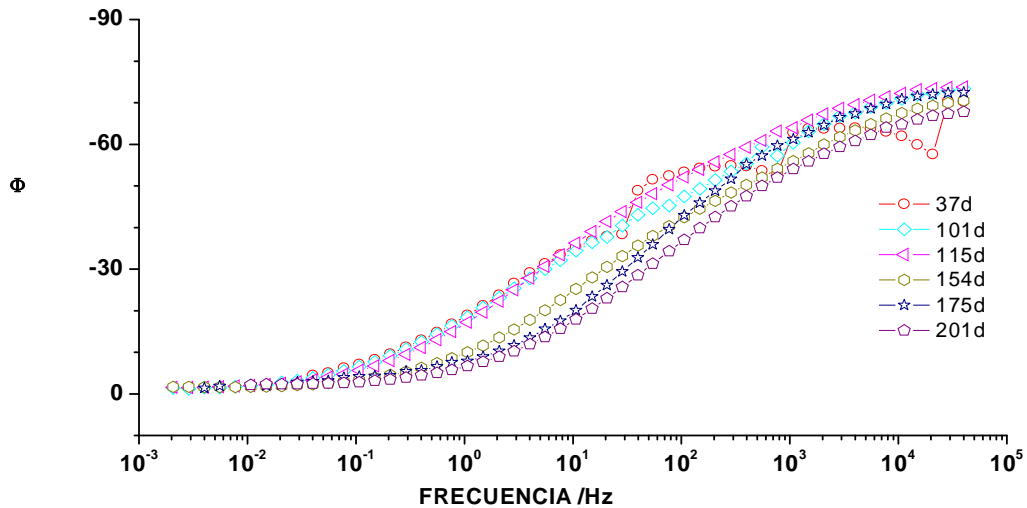
Figura 50. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba de niebla salina en NaCl $10^{-2}M$ (espesor seco de película 7 mils)



Al final de la prueba se encuentra un sistema con una caída de la resistencia frente a la penetración de electrolitos y oxígeno probablemente por pequeños poros o vías de conducción, causando procesos farádicos en la interface con el metal. Un factor de alta importancia en este tipo de recubrimiento es la

estructura de red de la película que se dé cuando este curando, ya que una red con muchos intersticios o espacios en la cadena demasiado grande puede tener una película con cierto grado de defectos que permiten el ingreso de agua. No se debe olvidar que el espesor de película seca juega un papel preponderante en la efectiva protección, a mayor espesor seco de película mayor recorrido tendrán que hacer las especies que participan en las reacciones de corrosión

Figura 51. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba de niebla salina en $\text{NaCl } 10^{-2}\text{M}$ (espesor seco de película 7 mils)

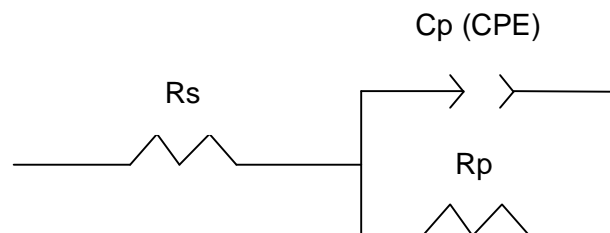


▪ Simulación por circuito eléctrico equivalente

Como en el caso del sistema primer epóxico rico en zinc/ acabado polisiloxano, los datos de impedancia encontrados para el sistema mastic epóxico de aluminio fueron simulados por medio de circuitos eléctricos equivalentes.

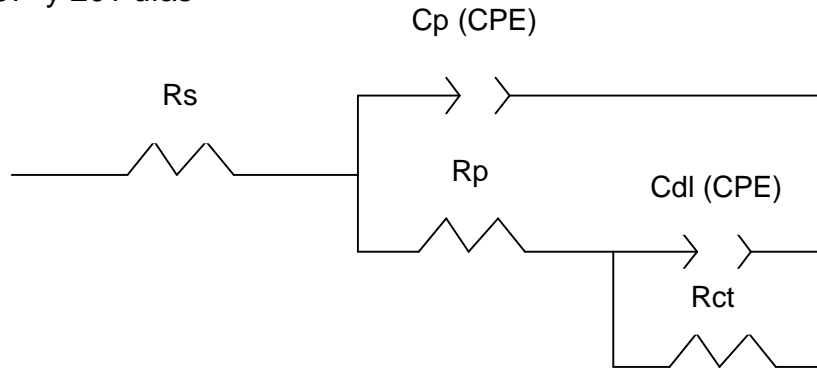
En la prueba de niebla salina, el circuito que puede relacionar físicamente mejor como fue el comportamiento del sistema los primeros 18 días de prueba se ilustra en la figura 52.

Figura 52. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en niebla salina a los 18 días



Para el tiempo comprendido entre los 37 y 201 días el circuito que mejor reúne las características del comportamiento del sistema se encuentra en la figura 53.

Figura 53. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en niebla salina entre los 37 y 201 días



La tabla 20 se observa un comportamiento característico de R_p y de carga R_{ct} de un sistema epóxico cuando se encuentra en pruebas como esta. R_p comienza en valores del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sufriendo un descenso durante el transcurso del ensayo terminando en valores de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Mientras que para R_{ct} se inicia con valores de orden de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta llegar hasta $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En lo referente a Y_o (C_p -CPE) y Y_o (C_{dl} -CPE) se obtiene valores altos del orden de $10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$, con un n (C_p -CPE) iniciando en 0.86 y terminando en 0.78 y un n (C_{dl} -CPE) de valores alrededor de 0.5. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo F.

Esto me muestra un sistema con un desempeño no excelente pero si bueno en cuanto a se refiere a ambientes de alta humedad y concentración de iones cloruros. Con cierto grado de porosidad e imperfecciones de película, que permiten el ingreso de agua, oxígeno e iones a la interface y den pie al inicio de procesos corrosivos.

Tabla 20. Datos simulados *EIS* de Mastic epóxico de aluminio en niebla salina

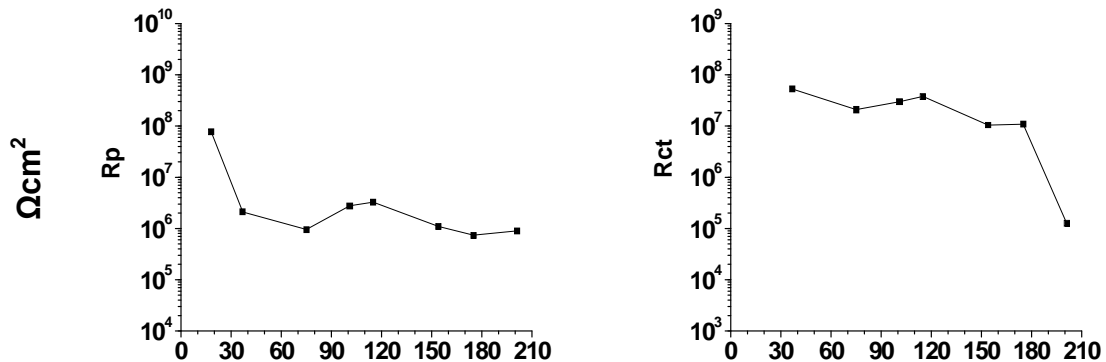
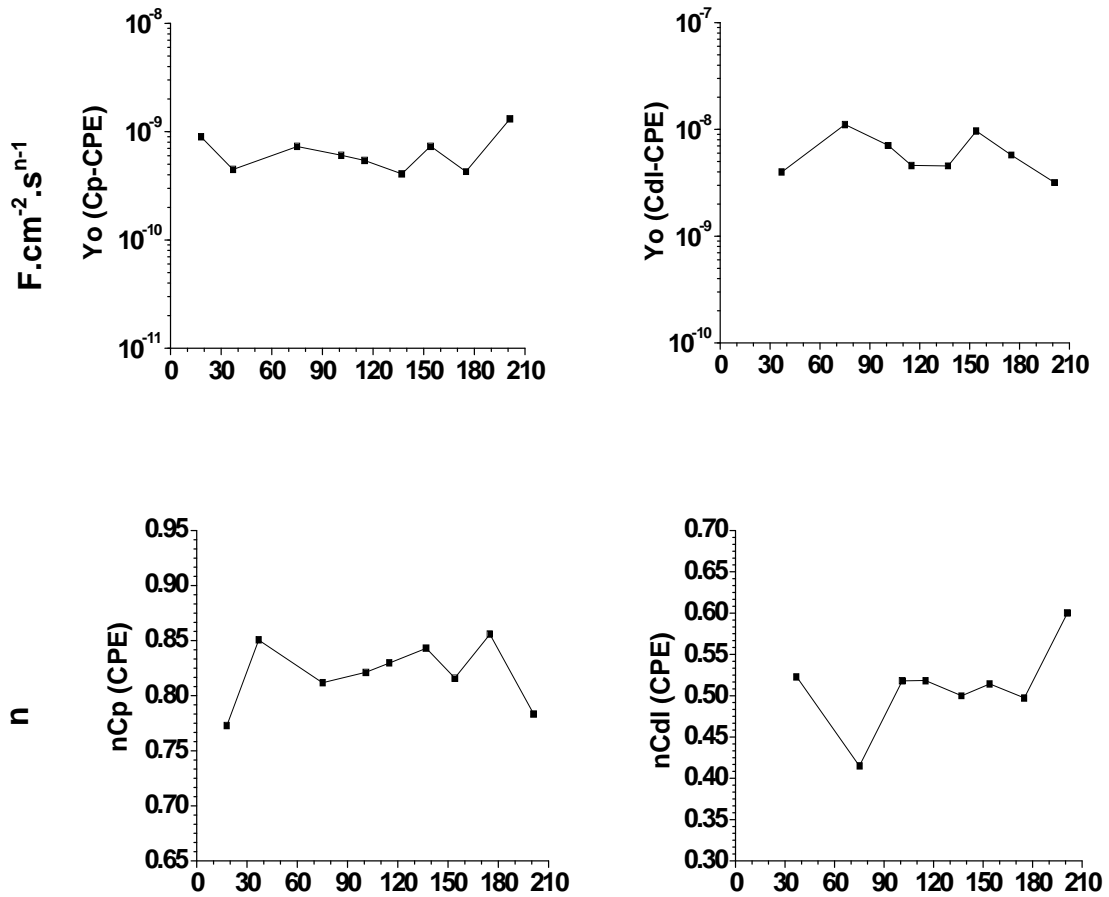


Tabla 20. (Continuación)



Tiempo / días

Pasado los 37 días de exposición, se da el inicio de procesos farádicos que ocasionan la formación de productos de corrosión. Estos productos se hacen visibles pasado los 170 días en las fotografías de la tabla 22, donde las probetas presentan microampollamiento, productos de corrosión visibles y un avance de corrosión en la incisión. Además es a partir de este tiempo donde el modulo de impedancia y las resistencias (R_p - R_{ct}) caen y C_p aumenta (Figura 45/Tabla 20).

Es necesario nuevamente recordar que en sistema epóxico es importante el grado de entrecruzamiento que se alcance en la película formada, de la concentración volumétrica de pigmento que se tenga, tipo de pigmento y el espesor. En este caso se tiene un pigmento laminar de barrera como el aluminio que garantiza un camino tortuoso para llegar a la interface metal- recubrimiento de agua, iones u oxígeno, pero que guarda relación con el grado de entrecruzamiento del polímero y el espesor seco de película para tener un rendimiento optimo. [76]

Una prueba como la niebla salina es muy agresiva en lo que respecta a la realidad y muchos sistemas en campo tienen mejor desempeño que lo que se puede encontrar en este ensayo. También es importante el tiempo de exposición que se tengan las probetas en la cámara de niebla, ya que un sistema epóxico se puede considerar como bueno si pasa 2000 horas de prueba en cámara sin ningún tipo de daños y en el caso de este mastic de aluminio pasado 2000 horas no registra visualmente algún daño (Tablas 21 y 22) y tiene resistencias del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Tabla 20). [77]

▪ Chequeos visuales

En las tablas 21 y 22 se tiene el registro de los datos de los chequeos visuales para el mastic expuesto a la cámara de niebla salina.

Tabla 21. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en niebla salina

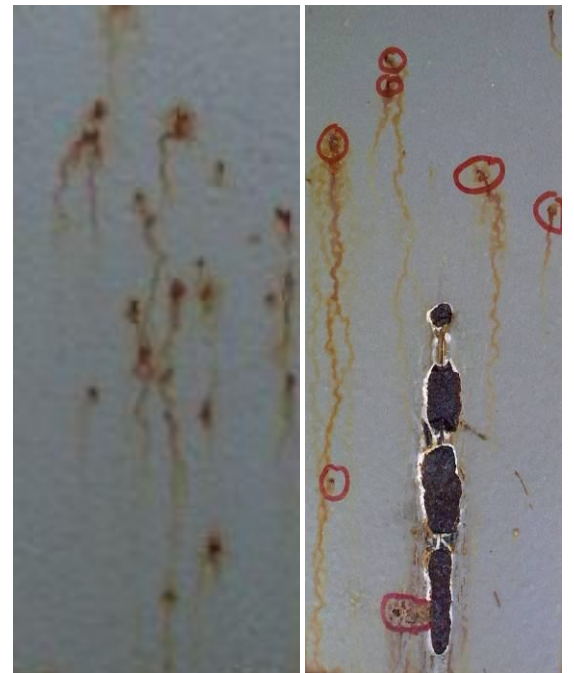
Tiempo teórico*/ horas	480 (20 días)	1500 (63 días)	2600 (108 días)	4100 (171 días)	5000 (208 días)
Ampollamiento	10	10	10	10	6P
Corrosión generalizada	10	10	10	9S	9S
Corrosión incisión	---	---	---	---	3
Cuarreamiento	10	10	10	10	10

* Tiempo real 4250 horas para Niebla Salina

En ellas se cuenta con una película sin ningún indicio de cuarreamiento, con un leve microampollamiento pero con una corrosión generalizada fuerte pasado 200 días de pruebas.

En concordancia con la disminución de los valores de módulos de impedancia del orden de 10^7 a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, caída de R_p y aumento de Y_o (Cp-CPE), se puede apreciar visualmente un recubrimiento con daños en su película pasado las 4000 horas. Pero no se puede descartar su buen desempeño ya que hasta las 2000 horas (tiempo adecuado desde el diseño de pinturas anticorrosivas) no presentaba aún daños considerables y su impedancia se encontraba en valores aceptables.

Tabla 22. Fotografías Mastic epóxico de aluminio en el tiempo y en niebla salina

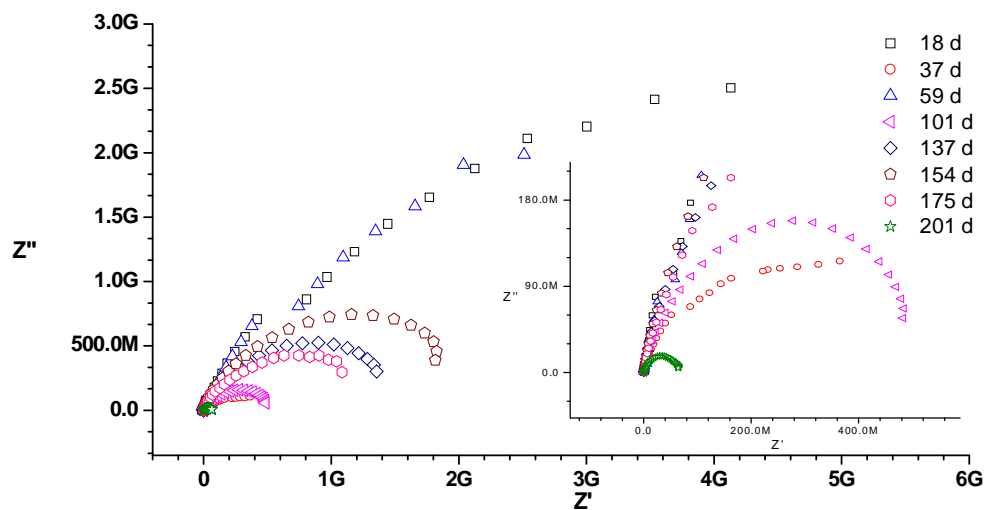
1500 Horas (63 días)**2600 Horas (108 días)****4100 Horas (171 días)****5000 Horas (208 días)**

3.2.2 Ciclo Corrosión

▪ Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Al someter el sistema epóxico de altos sólidos con aluminio a la prueba cíclica de corrosión encontramos un comportamiento similar de protección por barrera en comparación con lo encontrado en la prueba de niebla salina (figuras 54 a 56).

Figura 54. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio para la prueba ciclo corrosión en $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ (espesor seco de película 6.5 mils)



Se presentan dos constantes de tiempo hasta los 101 días de la prueba, atribuida a la presencia de procesos farádicos en la interface. El sistema presenta una tercera constante de tiempo pasado los 137 días (figura 56) asociada a procesos en la capa de productos de corrosión formada en la interface del sistema y que pueden funcionar como una barrera en sus comienzos pero que con el paso del tiempo pierde su capacidad de protección.

Pasado los 175 días de ensayo el sistema sufre una fuerte caída en su capacidad protectora, pasando de un valor de módulo de impedancia del orden de 10^8 a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al finalizar la exposición (figura 55). Aquí se destaca que para este tipo de prueba el sistema cuenta con tiempos de recuperación y que estos favorecen, de acuerdo en qué parte del ciclo se encuentre la probeta al hacer la prueba de impedancia, variación en el rango de datos cuantificados, unos puntos de alto módulos y otros de módulos moderados. Las probetas eran retiradas en la etapa en que se encontrarán en el ciclo al momento de realizar la medida de impedancia, por tanto podían estar en UV-A/condensación (18, 59, 101, 154 días), niebla salina (37, 175 días) o baja temperatura (137, 201 días).

Figura 55. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Mastic epóxico de aluminio para prueba Ciclo Corrosión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)

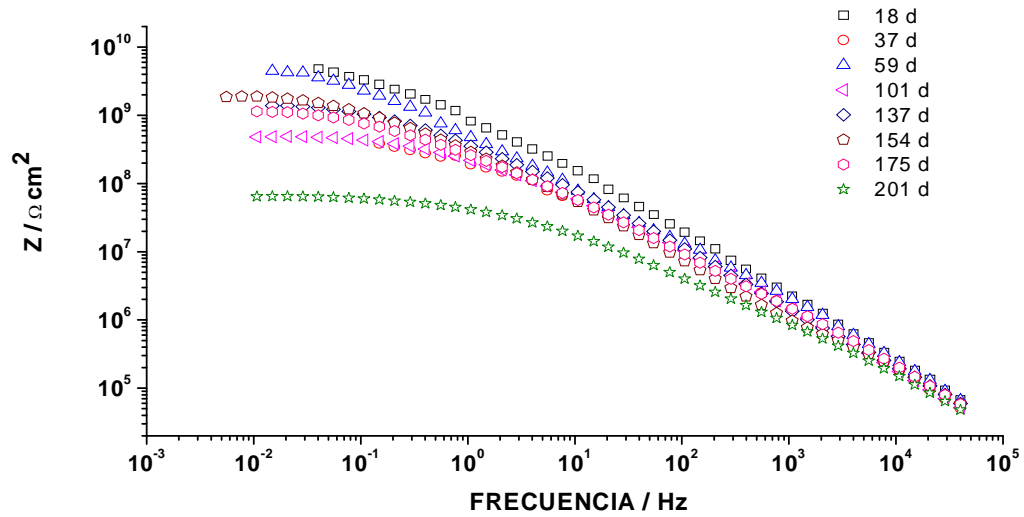
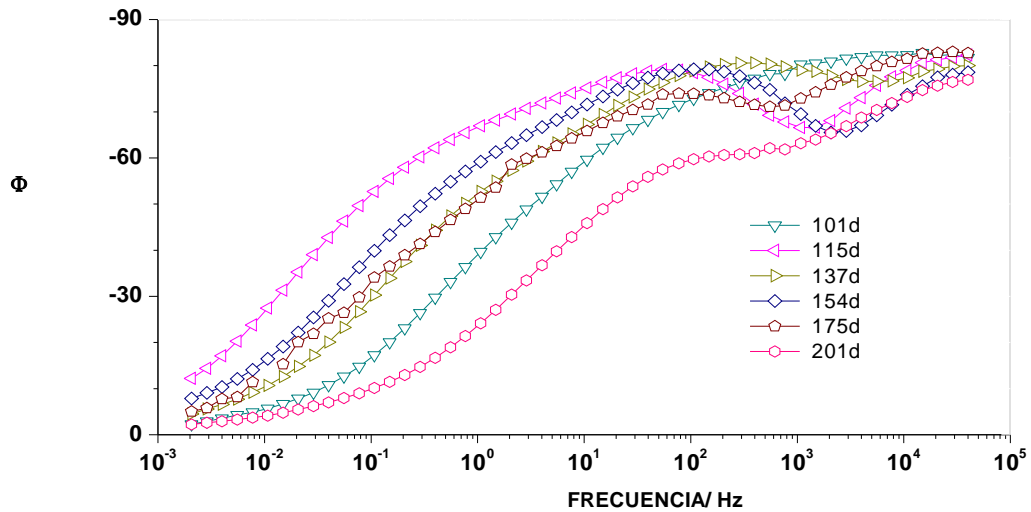


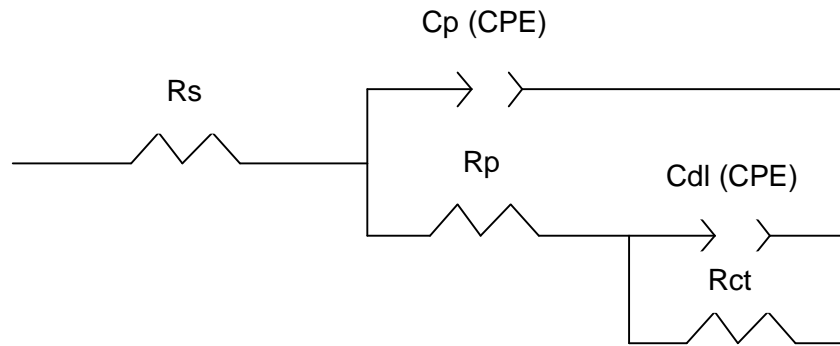
Figura 56. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Mastic epóxico de aluminio para prueba Ciclo Corrosión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)



▪ Simulación por circuito eléctrico equivalente

El circuito equivalente que representa el comportamiento del mastic hasta 101 días de pruebas se ilustra en la figura 57.

Figura 57. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en ciclo corrosión hasta 101 días de prueba



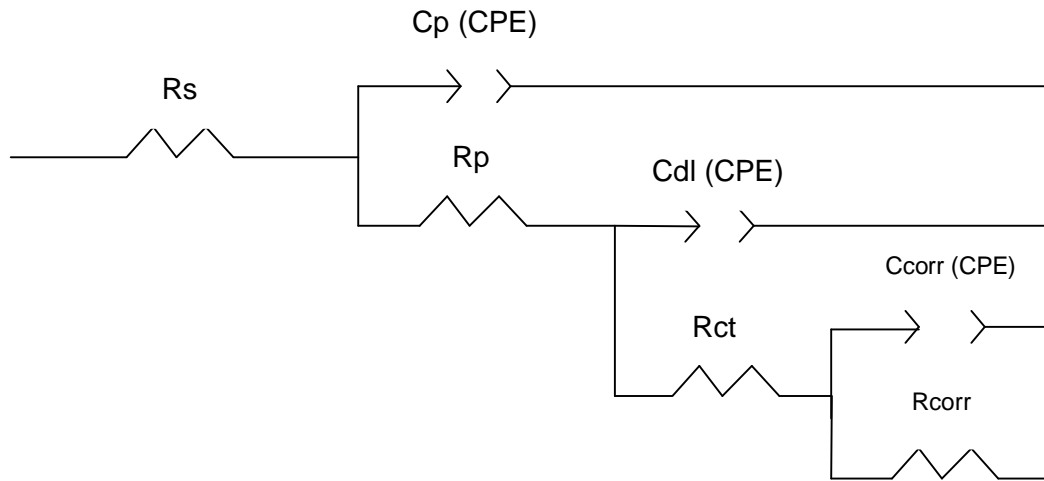
Al igual que para la prueba de niebla salina las resistencias R_p y R_{ct} presentan el comportamiento típico de estas variables de un sistema epóxico cuando se encuentra en medios corrosivos (Tabla 23). R_p decrece de valores de cercanos a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, con un comportamiento atípico a los 60 días de ensayo, donde se registra un valor de resistencia del orden de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, originando por haber tomado ese punto de *EIS* en un periodo de recuperación de la película del sistema al no encontrarse en exposición a niebla ni humedad. Para el caso de R_{ct} decae de valores del orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La Y_o (C_p -CPE) tiene una tendencia de aumento durante el ensayo (Tabla 23), arrancado en valores del orden de $10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$ hasta llegar a $10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$, lo que indica el ingreso de agua, oxígeno e iones a través de la película. Para la Y_o (C_{dl} -CPE) registra una tendencia a poca variabilidad alrededor de valores del orden de $10^{10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$.

Estas tendencias de las pseudo-capacitancias van acompañadas por un valor cercano a 1 para el caso de n (C_p -CPE). Mientras que para n (C_{dl} -CPE) se presenta un caso distinto, durante los 100 primeros días de ciclo se muestra en valores entre 0.6 y 0.45 dando idea de una película con cierto grado de rugosidad, pero pasado este tiempo se tiene un aumento en el valor de esta n , que se puede explicar con la ayuda de otro circuito equivalente. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo G.

A partir de 137 días de ciclo el circuito equivalente que representa el desempeño del sistema se ilustra en la figura 58.

Figura 58. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en ciclo corrosión a partir de 137 días de prueba



En la tabla 23 se observa la tendencia que tiene R_{corr} de mantenerse casi constante en valores del orden $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y solo caer después de 200 días de prueba a un orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Con una pseudo-capacitancia Y_o (C_{corr} -CPE), de valores bajos del orden de $10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$ y solo crece al final del ensayo. El valor de n (C_{corr} -CPE) decae en el paso del tiempo pasando de 0.6 hasta 0.4.

Todo lo encontrado en las simulaciones con circuitos equivalentes y los datos experimentales obtenidos, indican que pasado 101 días se comienza a formar una capa de productos de corrosión en las porosidades y defectos de la película, favorecido esto por la expansión y contracción del sistema debido a la acción térmica del ciclo y además de la degradación del entrecruzamiento producto de la luz ultravioleta. Pasado un tiempo esta capa empieza a fallar gracias a la absorción de humedad e iones en la película. [76]

Pasado 137 días esta capa actúo como otra barrera que no permitía el ingreso de más agentes corrosivos, mejorando la uniformidad de la película reflejado esto en el aumentando del valor de n (C_{dl} -CPE) y arrojando un alto valor de resistencia R_{ct} y de R_{corr} . Dicha capa en el paso del tiempo (201 días) fue perdiendo sus propiedades de barrera determinando un descenso de su resistencia y aumento de su capacitancia.

Tabla 23. Datos simulados *EIS* de Mastic epóxico de aluminio en ciclo de corrosión

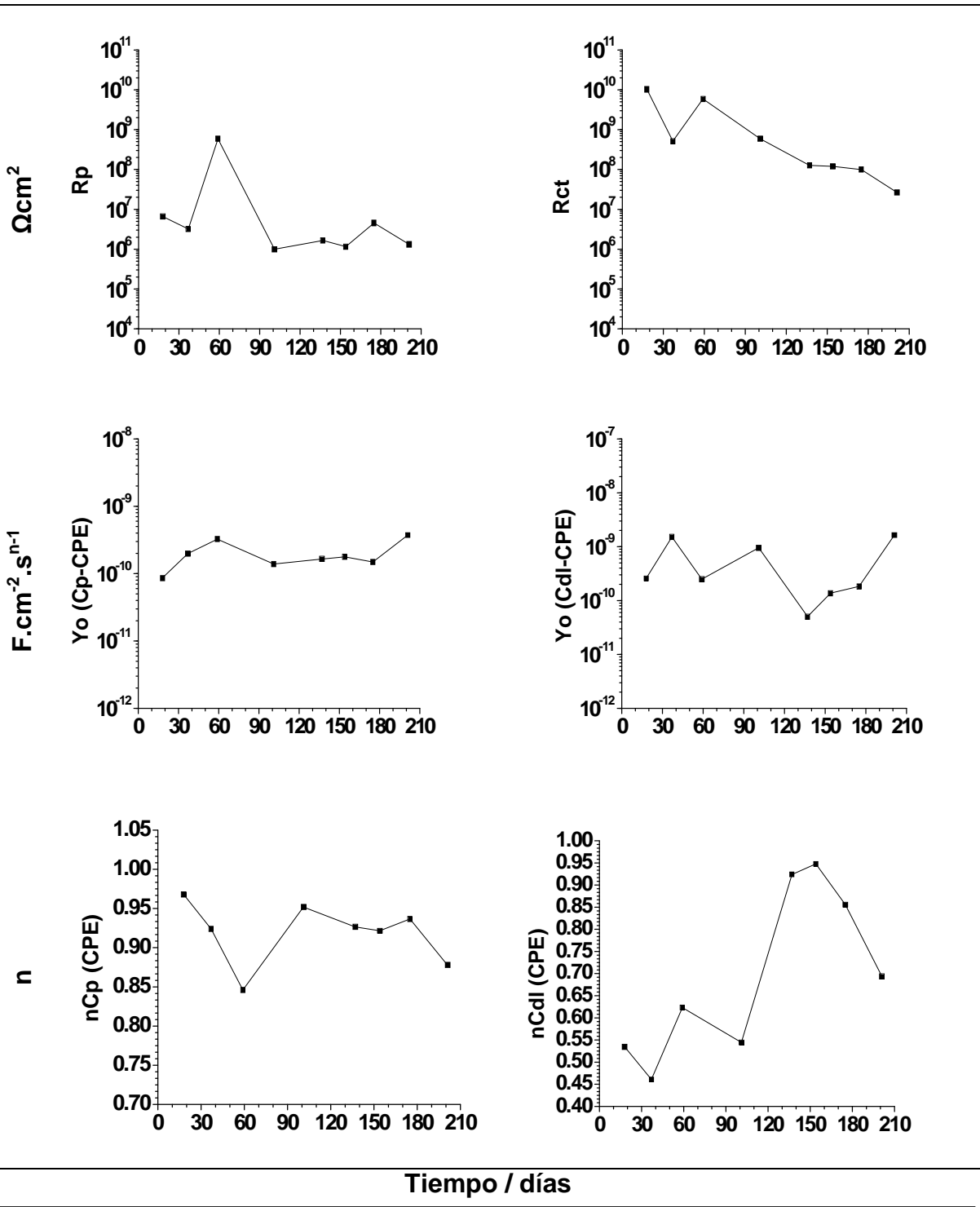
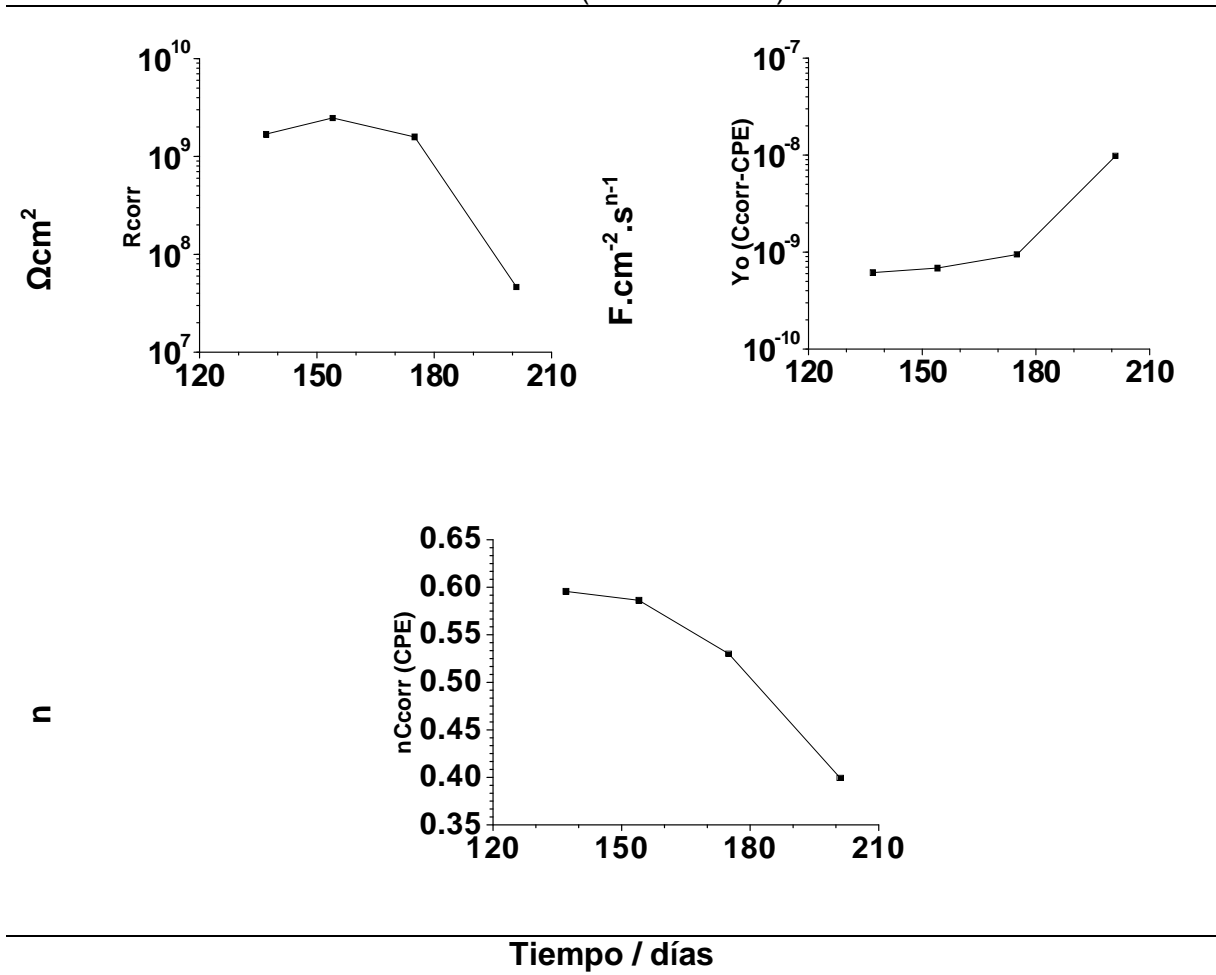


Tabla 23. (Continuación)



▪ Chequeos visuales

Los datos registrados en la tabla 24, en contraposición con lo encontrado por medio de la espectroscopia de impedancia, muestran a un sistema con un buen desempeño a lo largo de toda la prueba. No muestra ningún grado de corrosión durante los 175 días, solo a los 201 días se logran apreciar algunos puntos de corrosión en la película.

No se tiene cuarteamiento ni ampollamiento considerable de la película, aunque en la zona próxima a la incisión se observa más un ampollamiento de película que un avance como tal de corrosión. También es importante tener presente el daño que ocasiona la exposición a los rayos UV en la composición polimérica del recubrimiento y que se manifiesta en el blanqueamiento como se puede ver en la tabla 25. Es de amplio conocimiento que esta es una característica intrínseca de los recubrimientos epóxicos cuando se ponen en contacto con la luz ultravioleta y

que se ve además como una desventaja del mismo para ser aplicado a la intemperie.

Tabla 24. Registro evaluaciones visuales en el Mastic epóxico de aluminio en ciclo corrosión

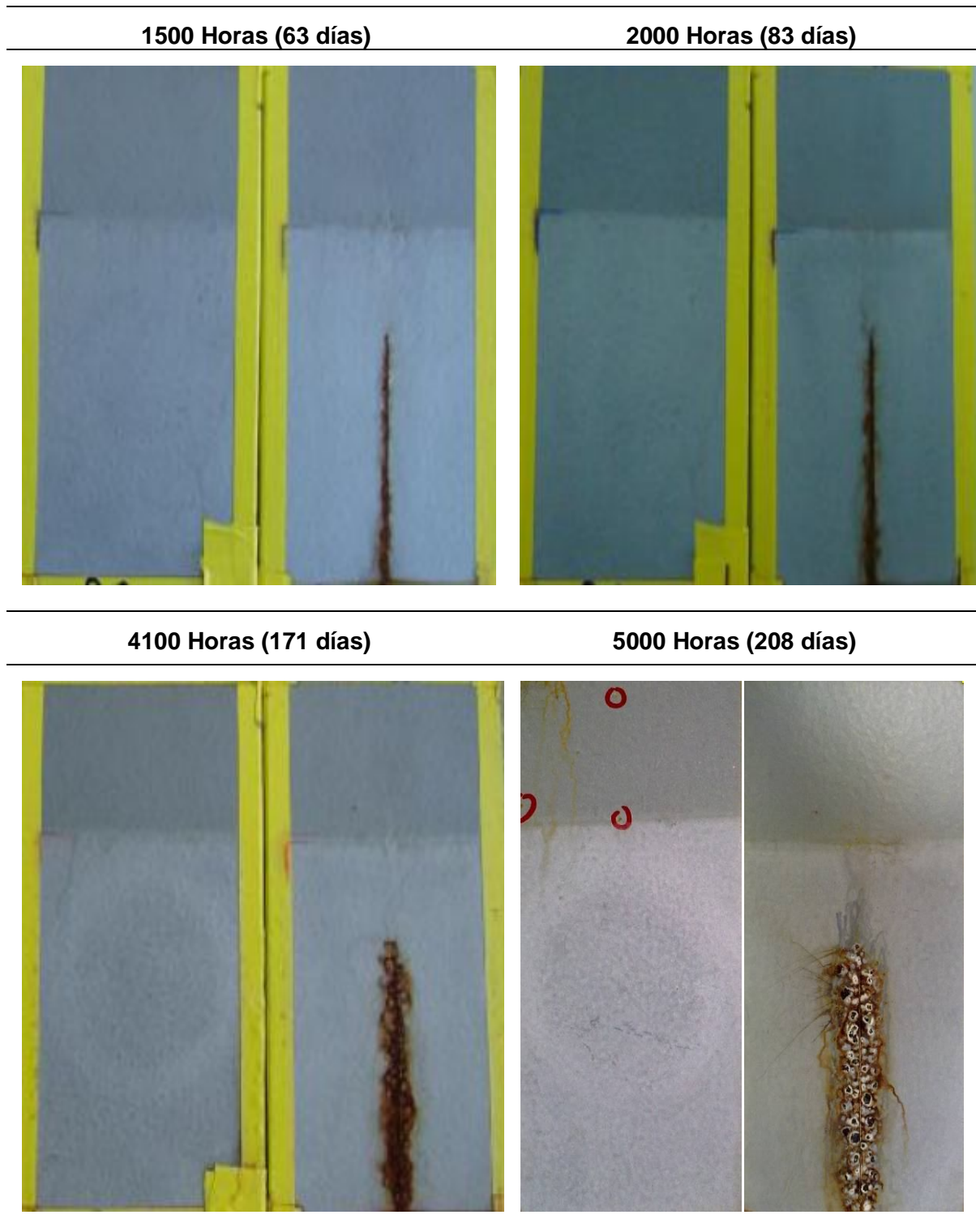
Tiempo teórico*/ horas	500 (21 días)	1500 (63 días)	2000 (83 días)	4100 (171 días)	5000 (208 días)
Ampollamiento	10	10	10	10	8P
Corrosión generalizada	10	10	10	10	10
Corrosión incisión	---	---	---	---	4
Cuarteamiento	10	10	10	10	10

* Tiempo real 4113 horas para Ciclo Corrosión

En este tipo de recubrimiento es importante el grado de entrecruzamiento que se obtenga del curado y efecto barrera que brinda un pigmento laminar como el aluminio para tener un buen desempeño de protección anticorrosiva. El entrecruzamiento favorece a tener menos grupos hidrofílicos sueltos que pueden atraer el agua y ayuda a tener menos poros en la estructura de la película. Los pigmentos laminares ayudan a tener un camino tortuoso de los agentes causantes de corrosión desde la cara del sistema expuesta al ambiente hasta la interface metal-recubrimiento.

Es importante anotar que en este caso se puede apreciar el aporte del uso de la técnica de impedancia, ya que por los chequeos visuales se puede considerar el sistema con un comportamiento muy bueno hasta los 171 días de exposición, mientras que la impedancia me está mostrando que debajo de la película están ocurriendo reacciones de corrosión luego de 101 días de exposición en el ciclo.

Tabla 25. Fotografías Mastic epóxicos de aluminio en el tiempo y en ciclo corrosión



3.2.3 Inmersión Total

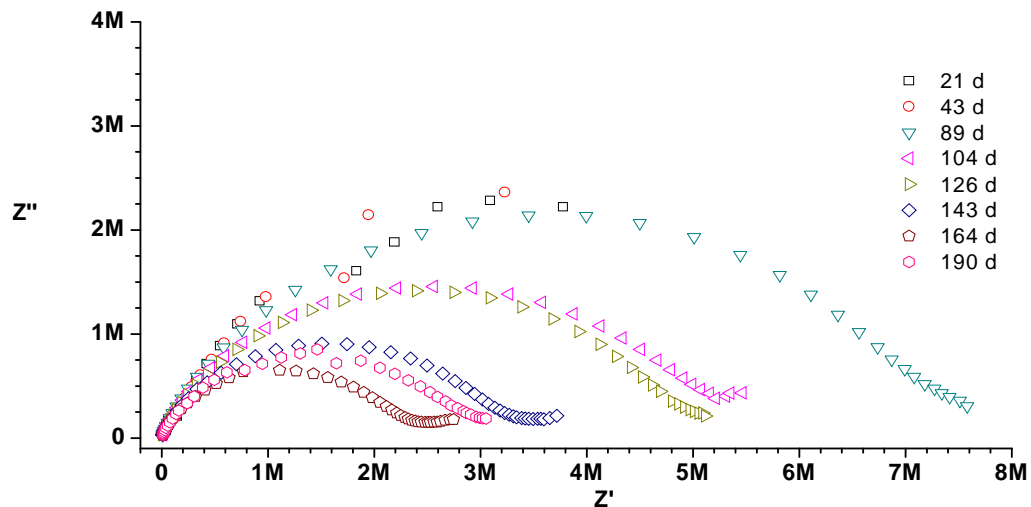
▪ Inmersión en NaCl

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los datos obtenidos para el mastic epóxico de aluminio cuando fue expuesto a inmersión en un medio de iones cloruros, son registrados en las figuras 59 a 61.

Se aprecia un comportamiento casi uniforme del desempeño del sistema durante toda la prueba. Dos constantes de tiempo se pueden apreciar durante los primeros 126 días de inmersión, estas atribuidas a la presencia de procesos farádicos en la interface entre el recubrimiento y el metal. Luego de 143 días el sistema sufre una fuerte caída en su capacidad protectora al disminuir el valor del módulo de impedancia (figura 60) y darse la presencia de una tercera constante de tiempo (figura 61), que puede ser atribuida a procesos difusivos en la capa de productos de corrosión que se formó gracias al ingreso de agua, oxígeno e iones a la película.

Figura 59. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)



En el caso de resinas epóxicas puras se debe tener en cuenta que la presencia de grupos carboxílicos y grupos polares en su estructura, ayudan a que bajo inmersión prolongada estas tienden a cargarse negativamente, atrayendo cationes y agua, lo cual reduce la resistencia dieléctrica del recubrimiento y su permeabilidad. Esto influye en la pérdida de capacidad anticorrosiva del recubrimiento en el paso del tiempo.

Figura 60. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)

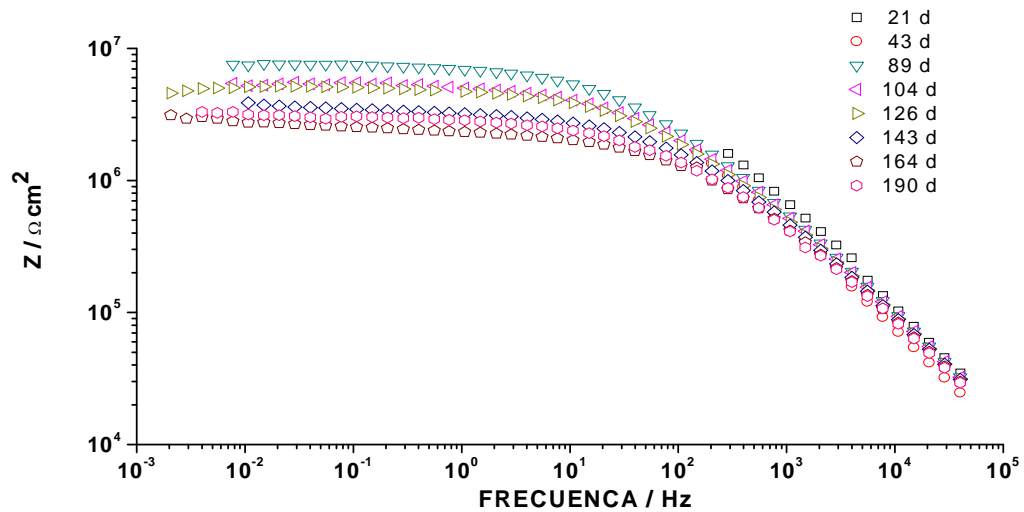
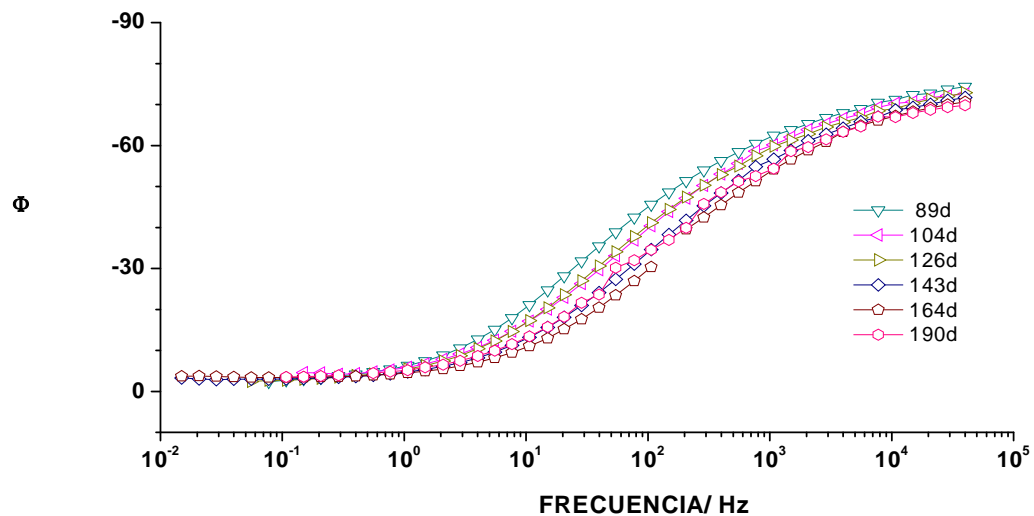


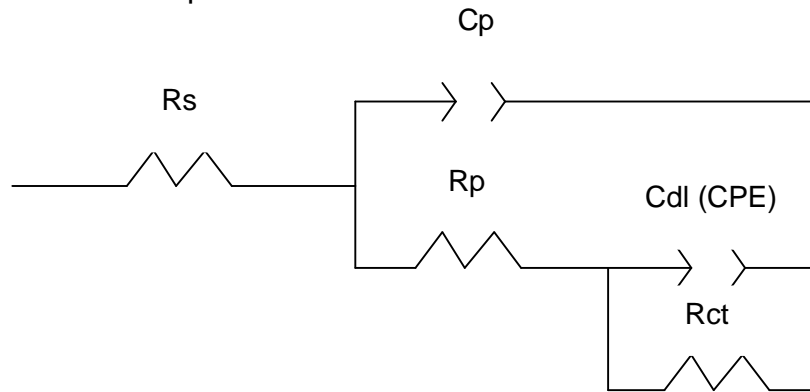
Figura 61. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)



Simulación por circuito eléctrico equivalente

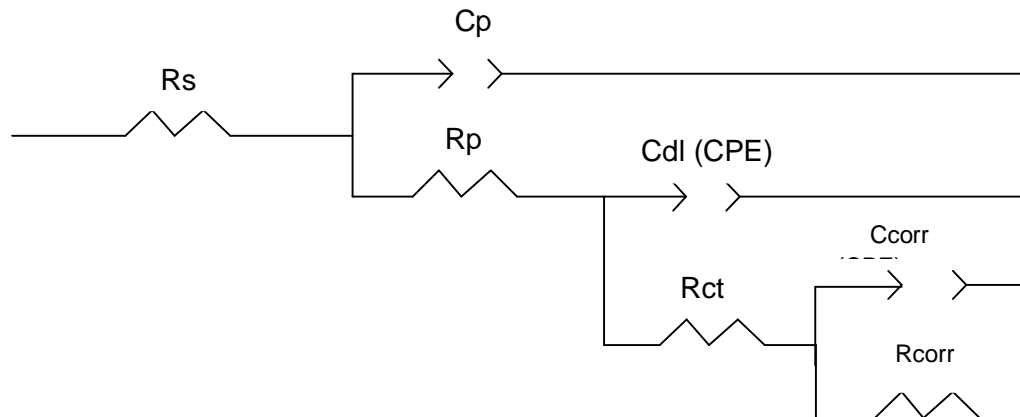
El circuito equivalente que representa los primeros 126 días de inmersión en cloruros se ilustra en la figura 62.

Figura 62. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl hasta 126 días de prueba



A partir de este tiempo el circuito que mejor representa el desempeño del mastic lo da el mostrado en la figura 63.

Figura 63. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl pasado 143 días de prueba



El mastic epóxico de aluminio muestra un desempeño muy inferior en comparación con lo encontrado en las pruebas de niebla salina y ciclo de corrosión (Tabla 26). Se observa la presencia de procesos farádicos pasado solo 43 días de inmersión. Ataque considerable de agua e iones a la película reflejado en bajas resistencias. La R_p presenta valores entre 10^5 y $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y la R_{ct} decae de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta valores de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al finalizar la prueba.

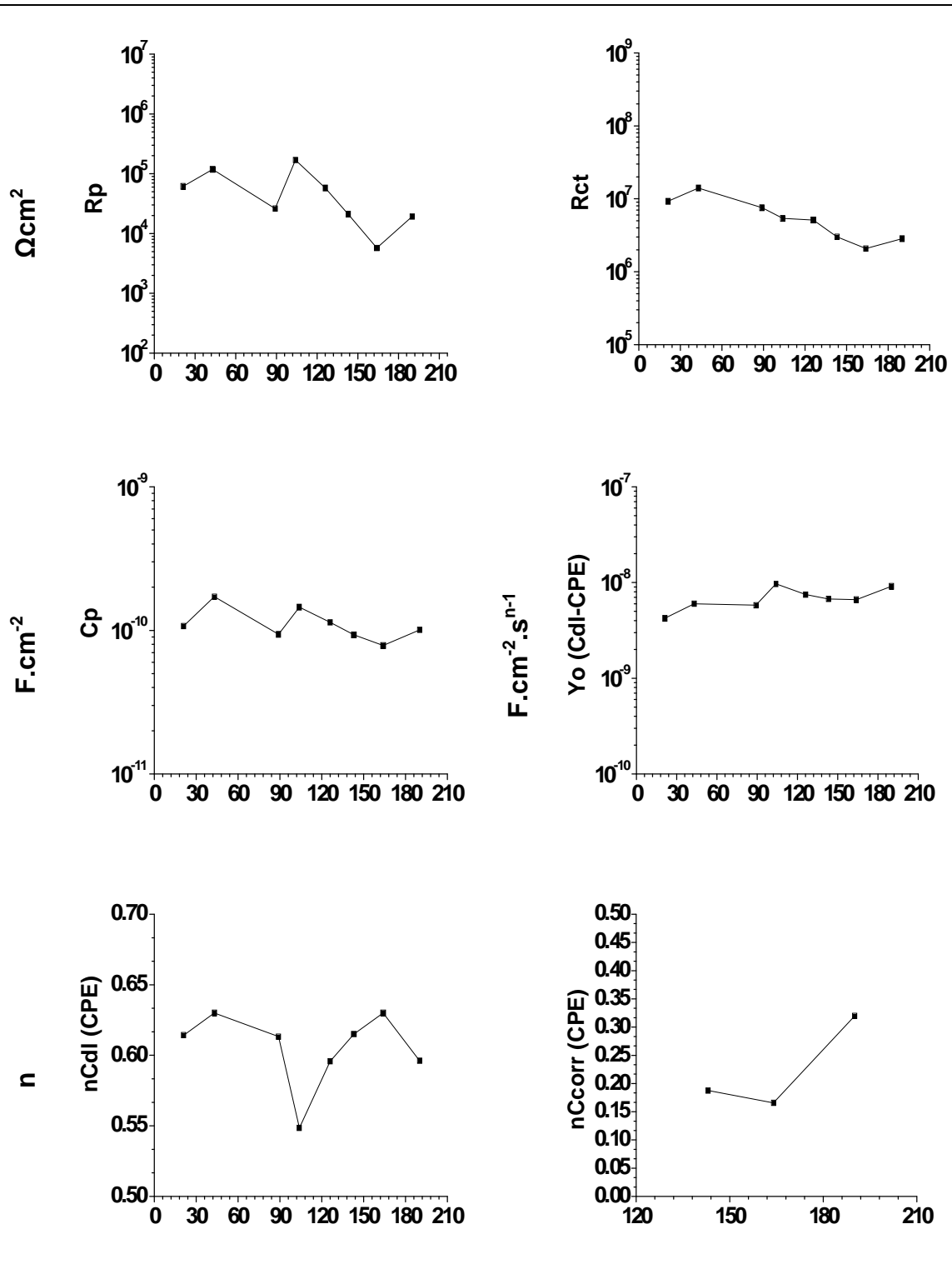
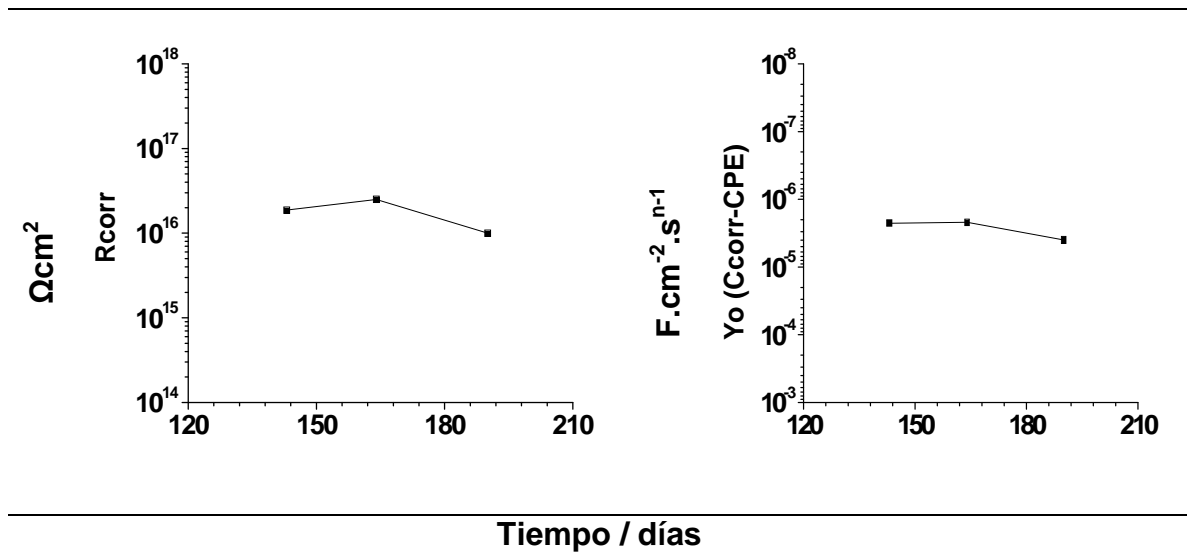
Tabla 26. Datos simulados *EIS* de Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl

Tabla 26. (Continuación)



La Cp registra valores altos del orden de 10^{-11} F.cm⁻² durante casi toda la prueba. Mientras que Yo (Cdl-CPE) y Yo (Ccorr-CPE) muestra valores aún más alto que Cp, del orden de 10^{-9} y 10^{-6} F.cm⁻².sⁿ⁻¹. Lo que muestra un recubrimiento con alta permeabilidad al ingreso iones cloruros debido a una porosidad o poca uniformidad en la película. Esto se ve reflejado en los bajos valores de n (Cdl-CPE) y n (Ccorr-CPE). Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo H.

En este punto es bueno tener en cuenta que a diferencia del sistema epoxi-zinc/polisiloxano en el caso del mastic se cuenta con un vehículo 100% epóxico y como se conoce las resinas epóxicas cuando se encuentra bajo inmersión total tienden a cargarse negativamente atrayendo cationes y agua lo cual reduce la resistencia dieléctrica del recubrimiento y aumenta su permeabilidad. Esto se presenta por la existencia de grupos carboxílicos y polares en la estructura de la película. [31]

A pesar de tener dentro del sistema un pigmento de barrera laminar (aluminio) no se debe olvidar que el espesor de película juega un papel preponderante en el desempeño y además que el tiempo de exposición continua a inmersión fue extenso (4500 horas) y solo hasta 1000 horas de inmersión encontramos la presencia de procesos de corrosión.

Chequeos visuales

En concordancia con lo encontrado en las medidas de impedancia, al realizar un chequeo visual al finalizar la prueba, se observa una película con puntos de corrosión pero sin ampollamiento ni cuarteamiento de la misma (tabla 27).

Tabla 27. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl

Tiempo teórico*/ horas	4500
Ampollamiento	10
Oxidación	7G
Cuarteamiento	10

Esta pequeña porción de área que muestra este grado de corrosión (figura 64), es el reflejo de los fenómenos corrosivos que se están presentando en la interface y que se reflejan en la presencia de una segunda constante de tiempo en el diagrama de *Nyquist* y un modulo de impedancia de valor de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Estos resultados van muy de la mano con los encontrados en la prueba de niebla salina, donde se obtuvo un desempeño algo mejor pero con la misma tendencia. Esto indica que el uso del mastic en un ambiente de altas concentraciones de iones cloruros y alta humedad se podría clasificar como un recubrimiento de calidad media.

Figura 64. Fotografía Primer Mastic epóxico de aluminio 4500 horas en inmersión NaCl

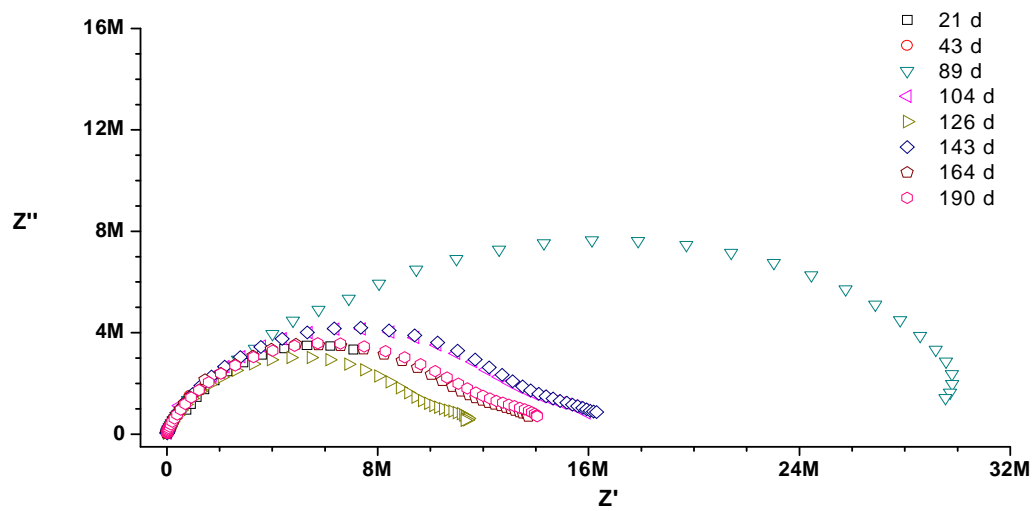


▪ Inmersión en Na_2SO_4

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En las figuras 65 a 67 se muestra el comportamiento del mastic cuando se pone en contacto con iones sulfatos en solución. Los primeros 43 días se refleja un desempeño mejor que cuando se encuentra expuesto a inmersión en iones cloruros, ya que solo se encuentra una constante de tiempo asociada a la parte polimérica del recubrimiento. A los 89 días se observan dos constantes de tiempo, asociada al inicio de procesos farádicos entre la interface del recubrimiento y el sustrato. Se observa una uniformidad en los valores de los módulos de impedancia hasta los 104 días de ensayo conservado el recubrimiento un valor muy cercano a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, pasado este tiempo se observa la presencia de una tercera constante de tiempo atribuida a la presencia de procesos difusivos en la capa de productos de corrosión.

Figura 65. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)



En este punto se vuelve a realizar la salvedad de que resinas como la epóxica con grupos carboxílicos y grupos polares, bajo inmersión tienden a cargarse negativamente atrayendo cationes y agua lo cual reduce la resistencia dieléctrica del recubrimiento y su permeabilidad, lo cual influye en la pérdida de capacidad anticorrosiva del recubrimiento en el paso del tiempo.

Figura 66. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)

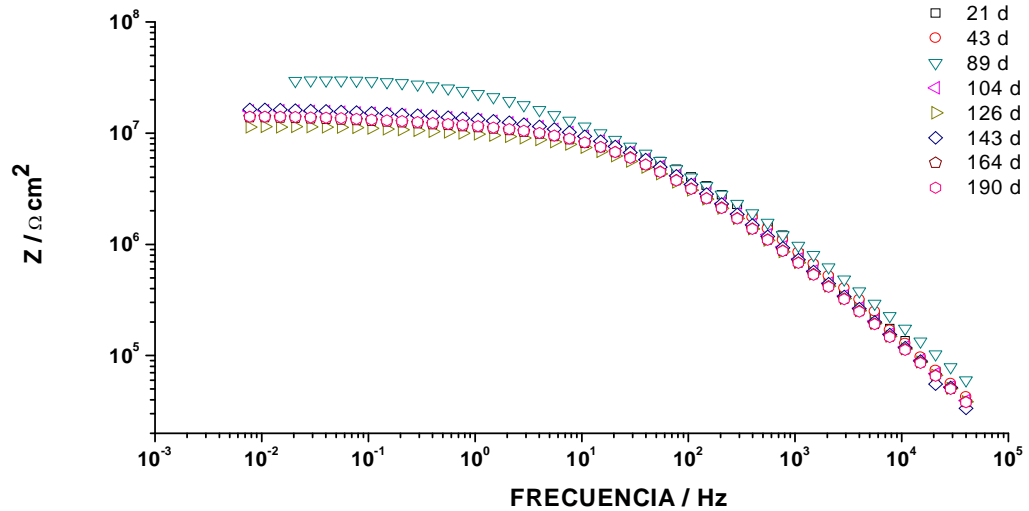
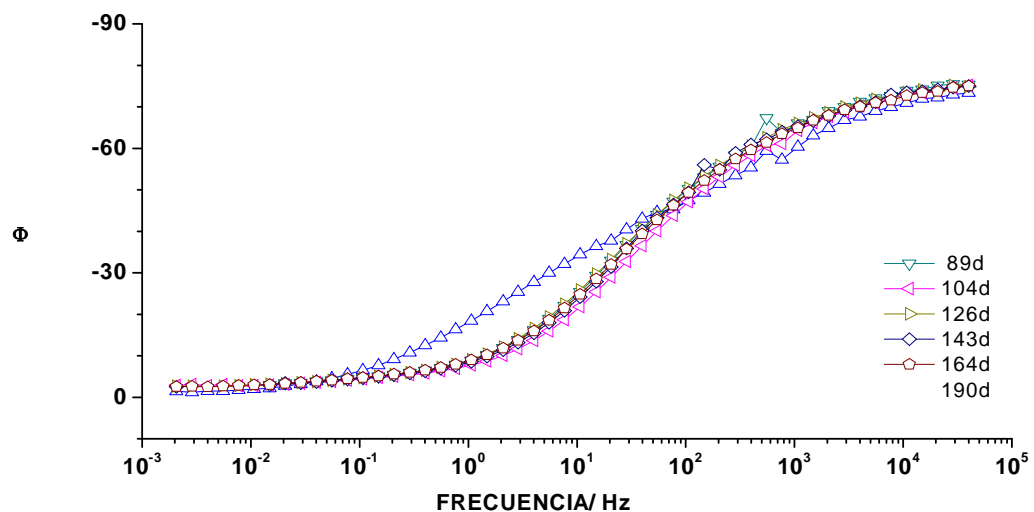


Figura 67. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)



Simulación por circuito eléctrico equivalente

En la inmersión en iones sulfatos, el comportamiento del sistema se puede simular por medio de tres distintos circuitos equivalentes, el primero que representa los primeros 43 días de inmersión (figura 68), el segundo pasado a los 89 días (figura 69) y el tercero pasado 104 días de la prueba (Figura 70).

El mastic en la prueba de inmersión en sulfatos presenta un mejor desempeño que lo encontrado en la inmersión en cloruros. Solo hasta 89 de días de prueba se evidencia presencia de procesos de corrosión en la interface meta-recubrimiento.

En la tabla 28 se aprecia la tendencia normal en un sistema epóxico, las resistencias caen cuando el recubrimiento se encuentra bajo ataque continuo de agentes que favorecen la corrosión. La R_p decae a la largo del tiempo de valores del orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta un valor del orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ finalizando el ensayo. La R_{ct} tiende a mantenerse en valores del orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante la prueba. Son resistencias un poco mejor que las vistas en la inmersión en cloruros, pero se da un ingreso de agua e iones al sistema ya que se tienen valores altos de Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE) y del orden de 10^{-10} y $10^{-9} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente durante el avance del ensayo.

Figura 68. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 hasta los 43 días de prueba

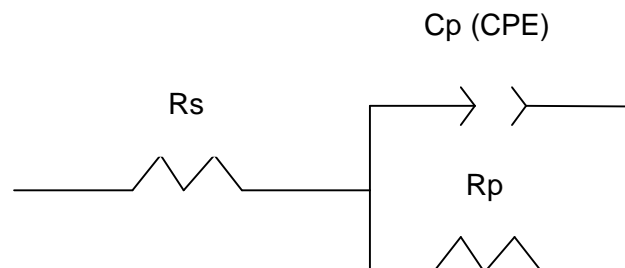


Figura 69. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 a los 89 días de prueba

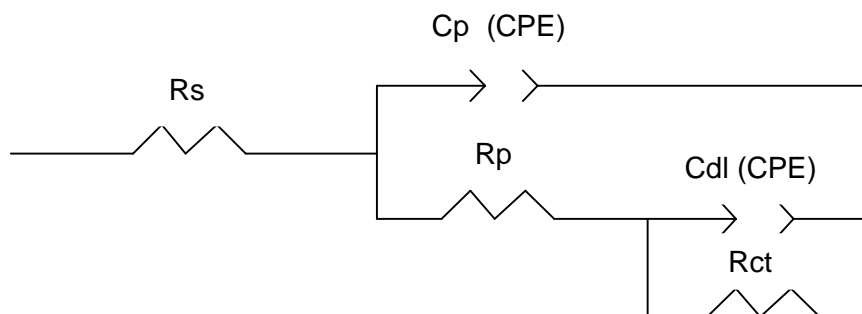


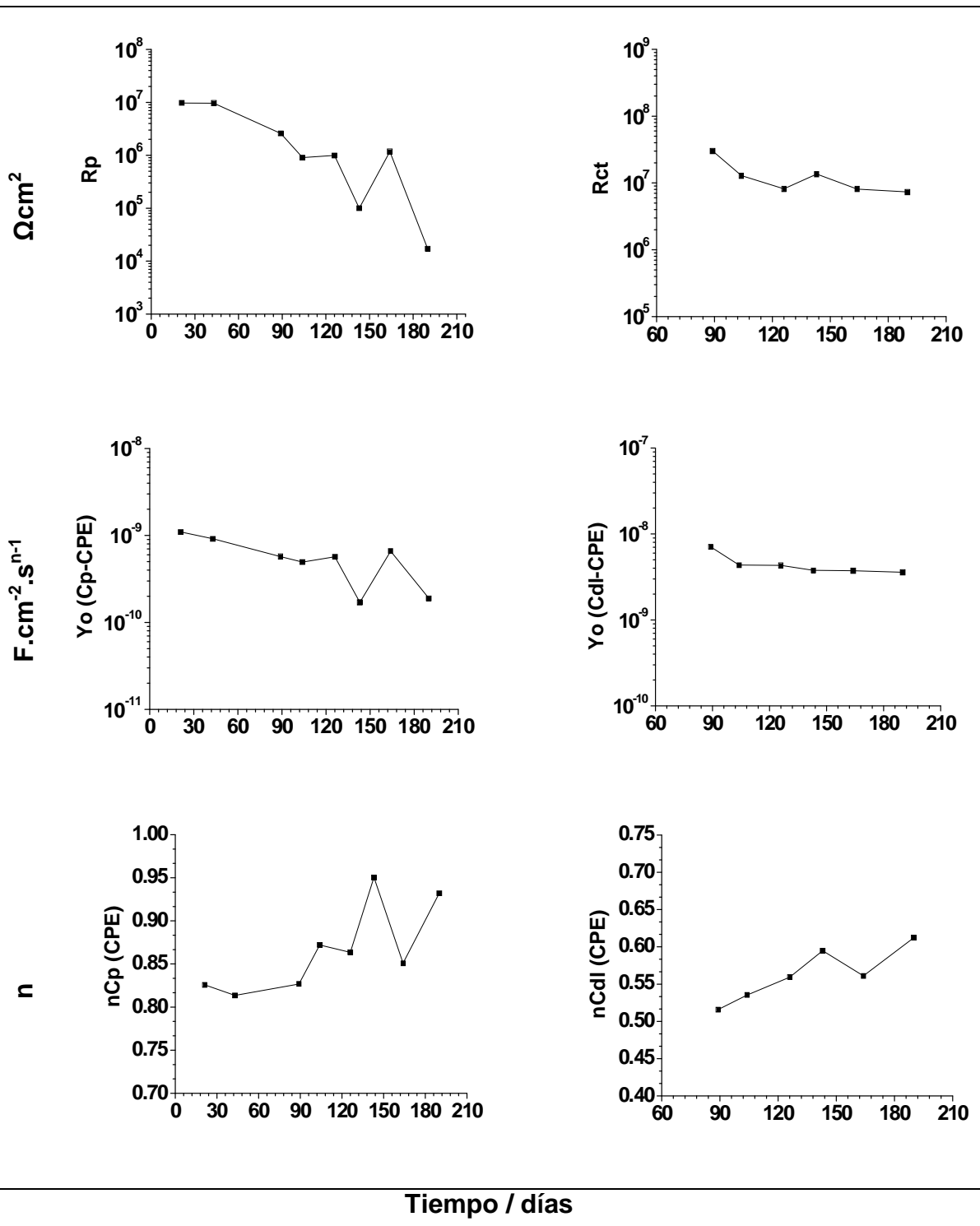
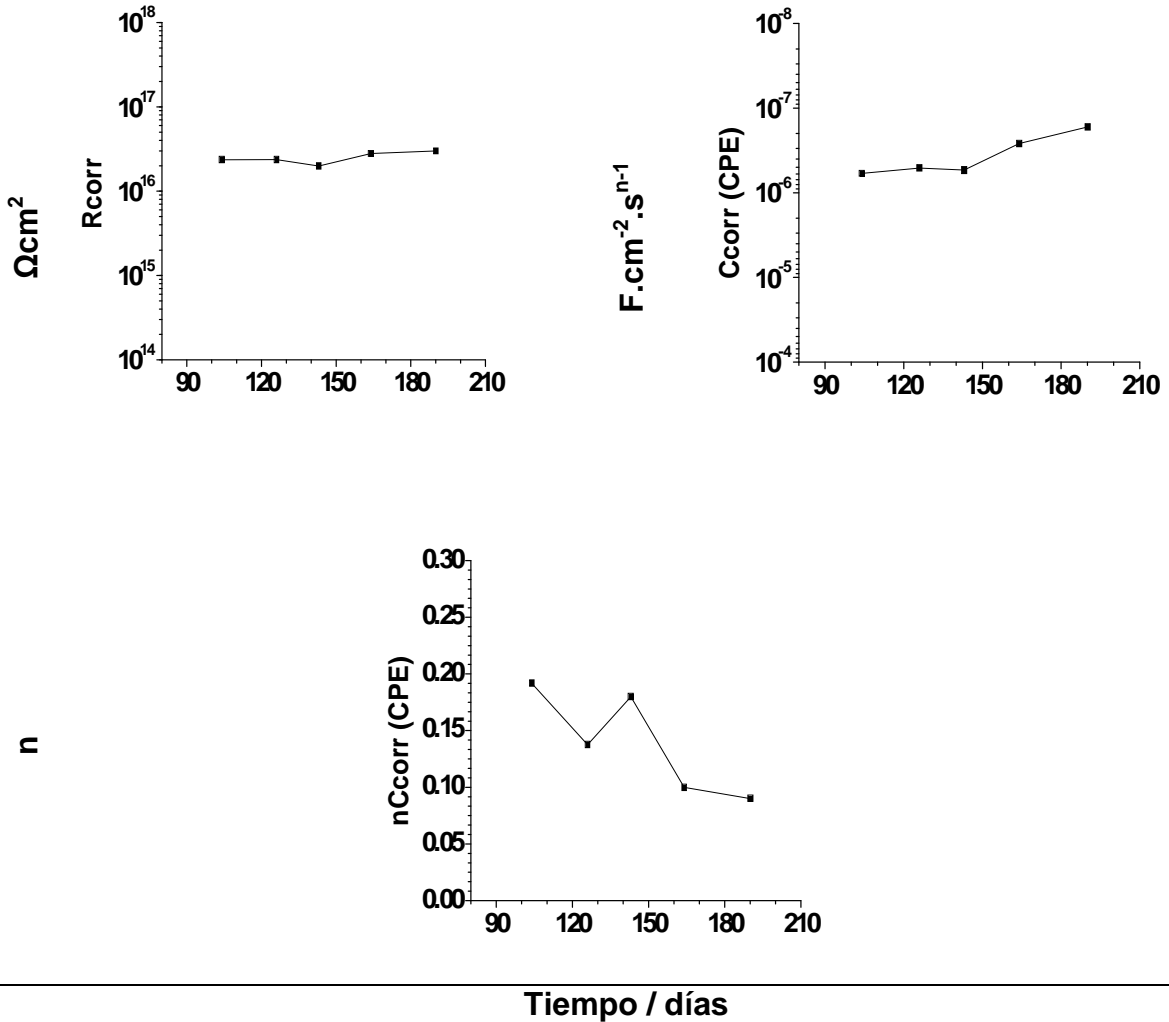
Tabla 28. Datos simulados *EIS* de Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 

Tabla 28. (Continuación)

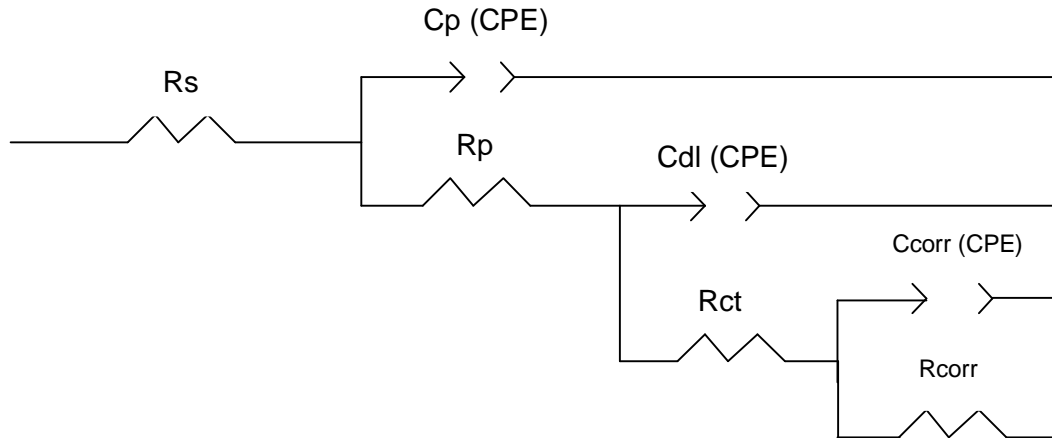


Esto se da por el grado de porosidad, imperfecciones y permeabilidad que puede presentar la película y que se ve reflejado en los valores bajos de n (CdI-CPE). Pero tanto n (CdI-CPE) como n (Cp-CPE) sufren un aumento en su valor pasado 104 días de inmersión, gracias a la capa de productos de corrosión de la interface que puede brindar una alfombra que permita que la película se pueda considerar como menos porosa y más uniforme. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo I.

Al respecto de esta capa de productos de corrosión puede que está presente alta resistencia ($R_{corr} 10^{16} \Omega\text{cm}^2$) pero no favorece a la impedancia total del sistema,

debido a su poca uniformidad (n (Ccorr-CPE) entre a 0.1 – 0.2) y alta permeabilidad (Y_o (Ccorr-CPE) 10^{-7} F.cm⁻².sⁿ⁻¹).

Figura 70. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión Na₂SO₄ pasado 104 días de prueba



Aunque el mastic epóxico de aluminio muestra un desempeño regular en estas pruebas de inmersión, no se puede descartar su buen desempeño en campo real, donde no tiene un ataque tan directo y agresivo de este tipo de iones y además las concentraciones de los mismos no es tan alta.

Chequeos visuales

Los chequeos visuales del sistema epóxico en inmersión en iones sulfatos (tabla 29-figura 71) muestran un recubrimiento de un desempeño bueno, sin ampollamiento, sin puntos de corrosión y sin cuarteamiento. De un comportamiento mucho mejor en medios industriales que en medios marinos o de fuerte ataque de cloruros.

Tabla 29. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na₂SO₄

Tiempo teórico*/ horas	4500
Ampollamiento	10
Corrosión generalizada	10
Cuarteamiento	10

Figura 71. Fotografía Primer Mastic epóxico de aluminio 4500 horas en inmersión Na_2SO_4



Para este caso el análisis cualitativo de los chequeos visuales no están totalmente en resonancia con lo encontrado por medio de impedancia. En este último se muestra una interface con procesos de corrosión, gracias al ingreso de agua e iones a la película, una aproximación más realista y objetivo del desempeño del sistema. Mientras que lo concluido por medio visual es muy subjetivo y generalizado.

3.2.4 Prohesión

▪ Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

En las figuras 72 a 74 se presentan los resultados de *EIS* del mastic cuando se expone a la prueba de cámara salina modificada.

Se observa un comportamiento del sistema casi uniforme durante todo el tiempo de ensayo. Durante los 196 días de exposición a cámara se aprecian dos constantes de tiempo, atribuidas a la presencia de procesos farádicos en la interface. Una caída en el módulo de impedancia luego de 154 días se puede apreciar en la figura 73, se presenta un cambio de orden de 10^9 a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, por lo cual se puede inferir que a partir de este tiempo el sistema sufre un pequeño descenso en su capacidad protectora.

Figura 72. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio para la prueba Prohesión en $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ (espesor seco de película 7 mils)

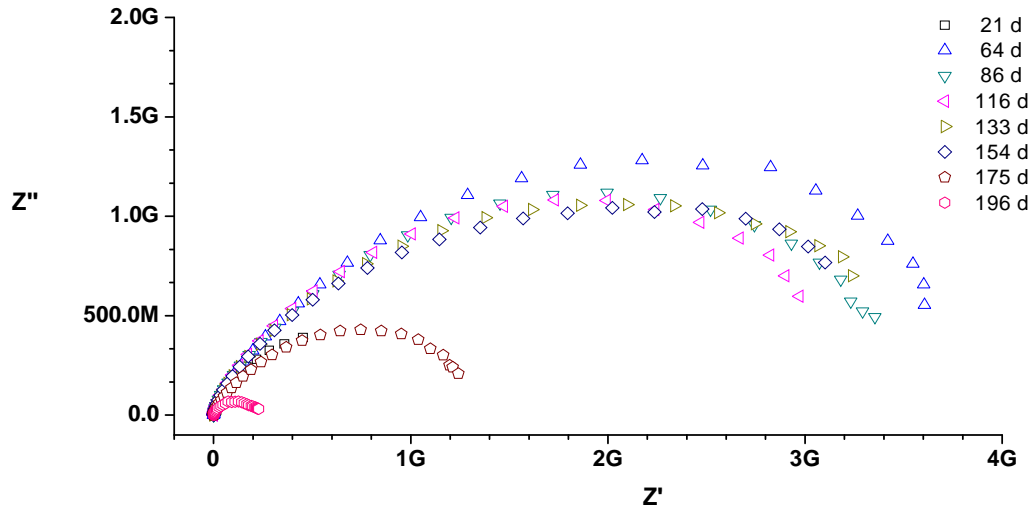
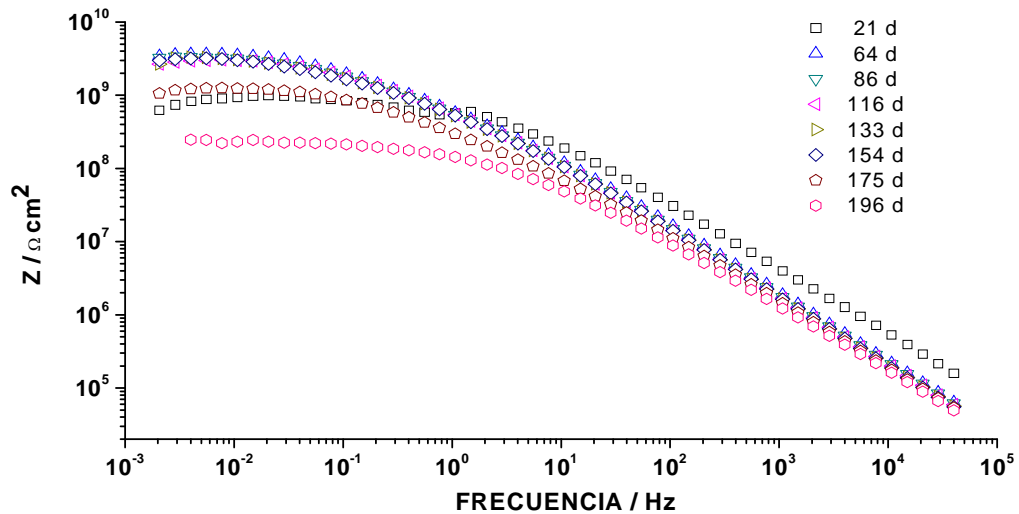


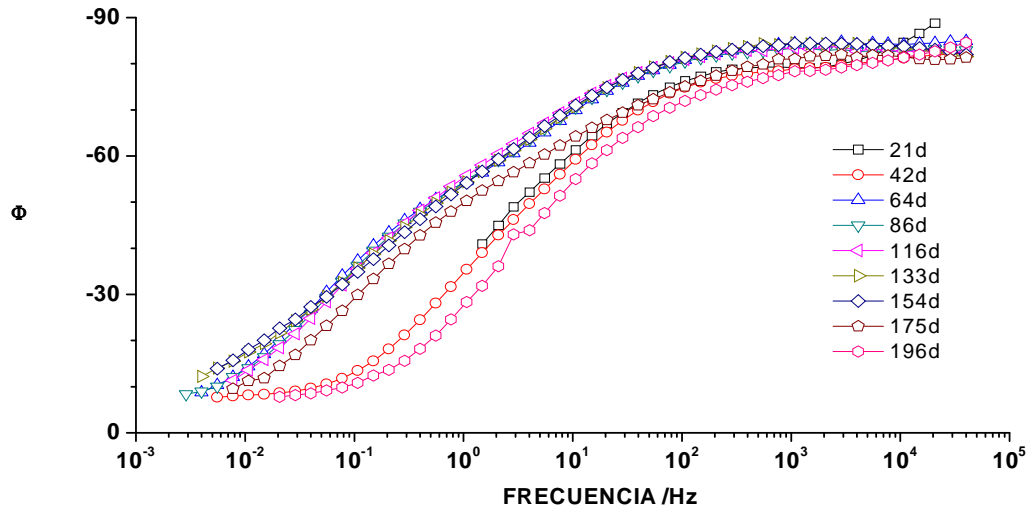
Figura 73. Diagrama *Bode* (Módulo de impedancia) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba Prohesión en $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ (espesor seco de película 7 mils)



El sistema presenta estas dos constantes de tiempo durante el transcurso de la prueba, pero en caso contrario de las otras pruebas aceleradas no se da la presencia de una tercera constante asociada a difusión no ideal, ya que la capa

de óxidos en la interface no es considerable como se podrá apreciar más adelante en la tabla 31 y 33.

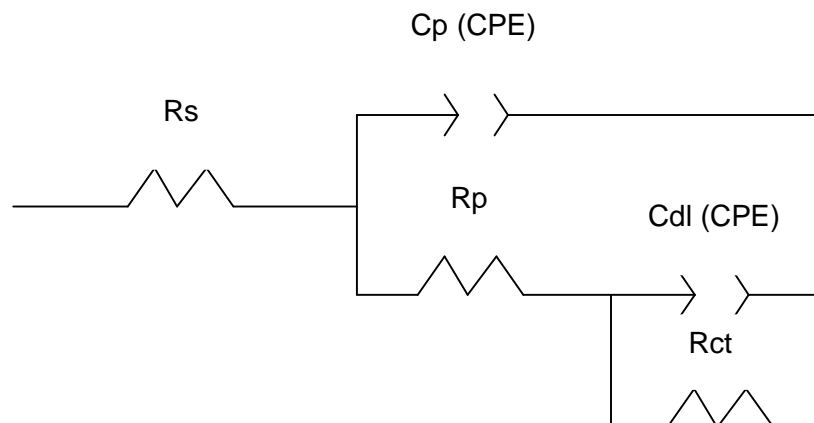
Figura 74. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba Prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 7 mils)



▪ Simulación por circuito eléctrico equivalente

El circuito que representa el desempeño del mastic epóxico durante toda la prueba de prohesión se ilustra en la figura 75.

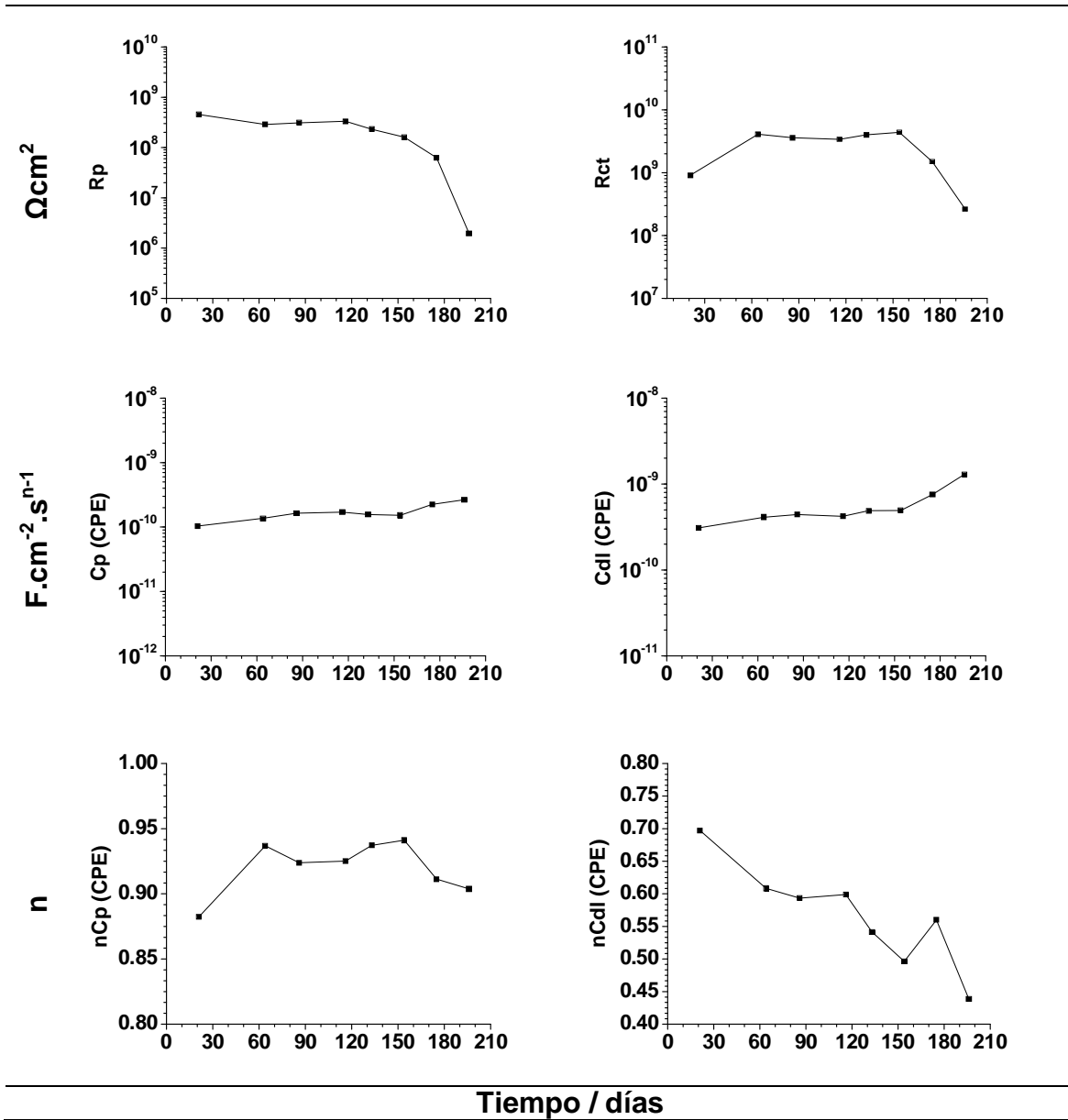
Figura 75. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en prohesión



El desempeño del mastic a este tipo de prueba, un poco más próxima a lo que ocurre en la realidad, es bueno (Tabla 30). Se encuentra una R_p del orden de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ que solo sufre una caída considerable pasado los 154 días de prueba.

Una R_{ct} del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ que llega a valores del orden de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ también pasado los 154 días de prueba. Una Y_o (Cp-CPE) que se mantiene casi invariable en todo el tiempo de exposición en valores del orden de $10^{-10} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$ y una Y_o (Cdl-CPE) que solo sufre un aumento significativo pasado los 154 días de prueba, alcanzando un valor del orden de $10^{-9} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$. Las simulaciones por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se pueden observar en el Anexo J.

Tabla 30. Datos simulados *EIS* de Mastic epóxico de aluminio en prohesión



En lo referente a n (Cp-CPE) registra valores muy próximos a 1 y para n (Cdl-CPE) se presenta una tendencia de decrecimiento a lo largo del ensayo, lo que indica que la película a lo largo de la exposición en la cámara prohesión aumenta su permeabilidad permitiendo el ingreso de iones y agua a la interface, esto se encuentra en concordancia con el aumento de las pseudo-capacitancias.

▪ **Chequeos visuales**

Por parte de las observaciones visuales se puede inferir un sistema con buen desempeño de protección anticorrosiva. No presenta, como se muestra en las tablas 31 y 32, ampollamiento ni cuarteamiento en la película.

Tampoco hay rastros de puntos de corrosión que sean superficiales, pero si se da un avance de corrosión considerable a partir de la incisión.

Tabla 31. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en prohesión

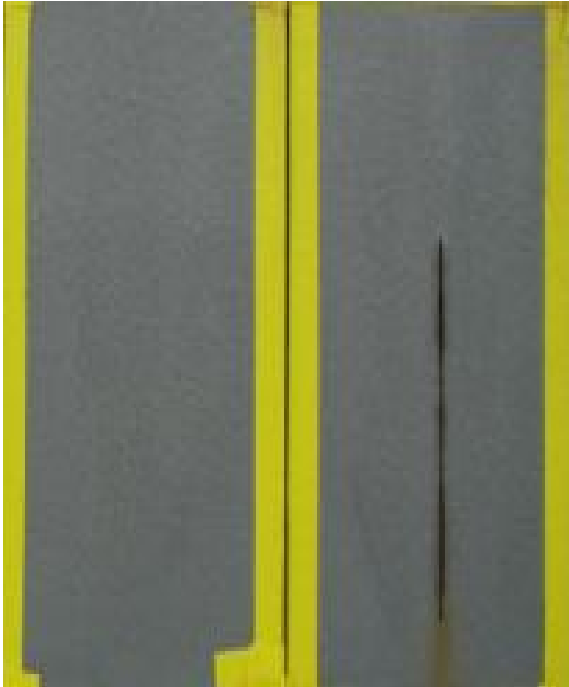



Tiempo teórico* / hora	700 (29 días)	1400 (58 días)	2700 (113 días)	3600 (150 días)	4800 (200 días)
Ampollamiento	10	10	10	10	10
Corrosión generalizada	10	10	10	10	10
Corrosión incisión	---	---	---	---	3
Cuarreamiento	10	10	10	10	10

* Tiempo real 4200 horas para Prohesión

Hay mucha concordancia entre lo que se encuentra por medio de *EIS* y lo que se puede apreciar superficialmente del recubrimiento. Se tiene un sistema de buena barrera de protección anticorrosiva cuando se expone a condiciones más reales de funcionamiento, como puede ser un ambiente industrial o marino-industrial.

Se debe recordar que las pruebas anteriores son de mayor agresividad que lo que se pueda dar en la aplicación real y que el tiempo de exposición es considerable.

Tabla 32. Fotografías Mastic epóxico de aluminio en el tiempo y en prohesión

1400 Horas (58 días)	2700 Horas (113 días)
	
3600 Horas (150 días)	5000 Horas (208 días)
	

3.2.5 Microespectroscopía Raman

Tal como se hizo en el caso del sistema epoxi-zinc/polisiloxano, para realizar el análisis de microespectroscopía Raman al mastic epóxico se realizó previamente la toma de micrografías a cortes transversales a las probetas que estuvieron expuestas a las diferentes pruebas.

En la tabla 33 las micrografías de las muestras expuestas en pruebas de niebla salina, inmersión en NaCl e inmersión en Na₂SO₄ presentan productos de corrosión en la interface metal/ pintura (zonas anaranjadas). Para el ensayo de prohesión no se observa ningún tipo de zona con presencia de algún tipo de productos, mientras que en el ensayo cíclico solo se aprecia en pequeñas zonas una leve sombra anaranjada pero sin relevancia considerable que no amerita un análisis Raman.

Tabla 33. Fotografías transversales Mastic epóxico de aluminio (Microscopio Óptico) en pruebas aceleradas de corrosión


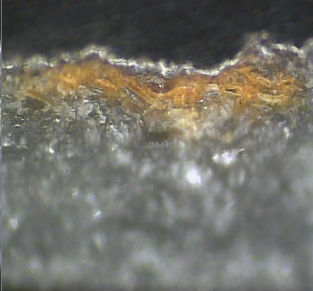
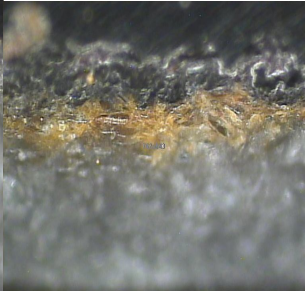
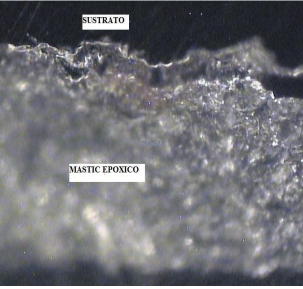
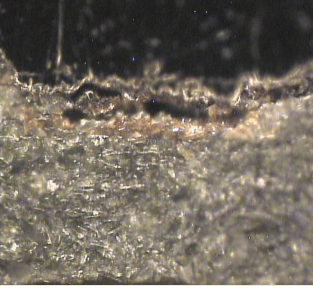
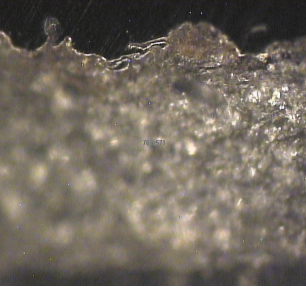
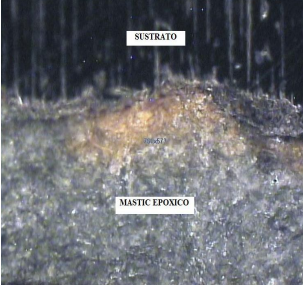
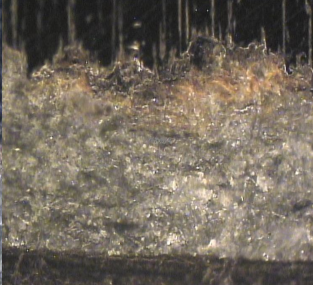
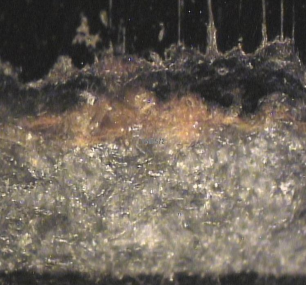
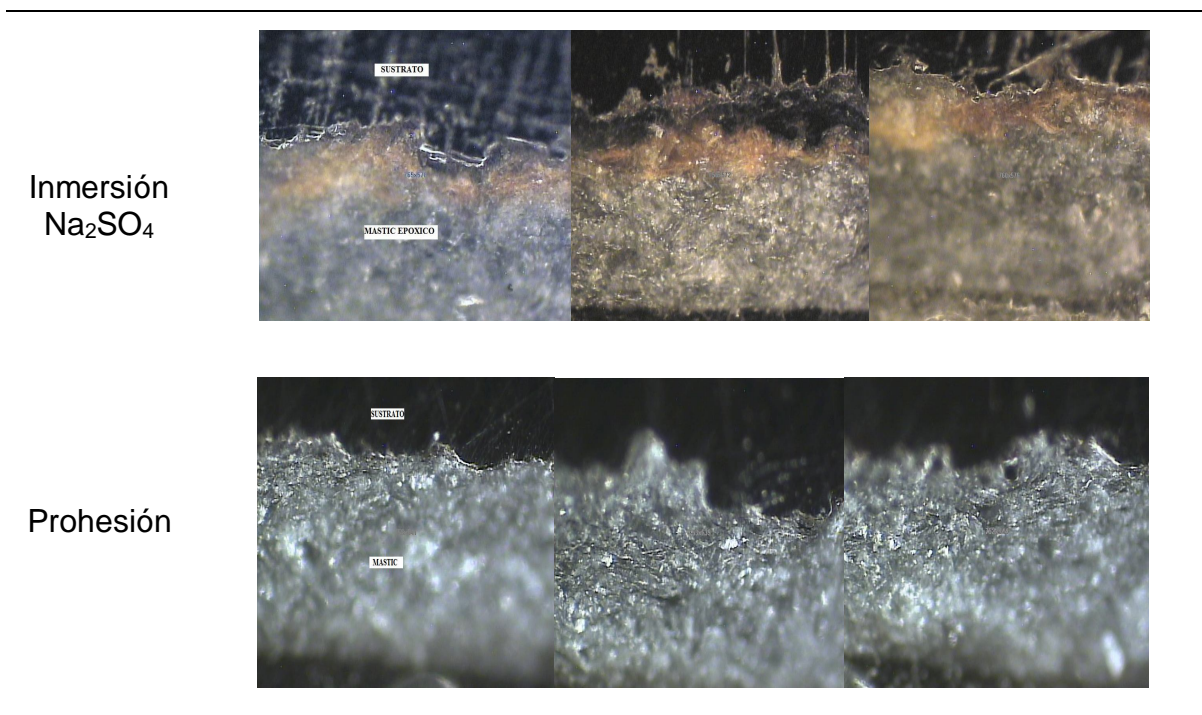
Prueba	Registro gráfico		
Niebla Salina			
Ciclo Corrosión			
Inmersión NaCl			

Tabla 33. (Continuación)



Espectro Raman

Con lo encontrado en las micrografías se realizó espectroscopia Raman a las cortes de las probetas expuestas a niebla salina, inmersión en NaCl y Na_2SO_4 .

Para el caso de la inmersión en solución de iones sulfatos se da la formación en la interface de goethita. Mientras que en las pruebas de niebla salina e inmersión en cloruros aparte de la formación de goethita se da la de magnetita (674 cm^{-1}), compuesto que tiene aparición en ambientes marinos. Además en los espectros de las tres pruebas se puede apreciar el pico (987 cm^{-1}) de un anillo aromático perteneciente al polímero (vehículo) del recubrimiento (figura 76). [73, 74, 75]

Lo encontrado en este análisis por medio de microespectroscopía Raman refuerza los resultados que se obtuvieron por medio de *EIS*. Un recubrimiento con desempeño bueno en lo que respecta a la protección de barrera dieléctrica que puede brindar en ambientes agresivos desde el punto de vista de la corrosivo. Pero es necesario aclarar que el tiempo de exposición a cada uno de estas pruebas fue extenso y el sistema respondió bien a largo de las mismas, solo con caídas al final de los tiempos de exposición.

Figura 76. Espectroscopia Raman del Mastic epóxico de aluminio

