



**“EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE SISTEMAS DE
RECUBRIMIENTOS CON ALTOS SÓLIDOS POR MEDIO DE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA”**

AUTOR:

I.Q. ANDRÉS ALBERTO GUZMÁN ROSAS

**ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA
FACULTAD DE MINAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

MEDELLÍN

2011



**“EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE SISTEMAS DE
RECUBRIMIENTOS CON ALTOS SÓLIDOS POR MEDIO DE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA”**

AUTOR:

I.Q. ANDRÉS ALBERTO GUZMÁN ROSAS

TESIS MAESTRÍA EN INGENIERIA – INGENIERIA QUÍMICA

DIRECTOR:

D. Sc. LUZ MARINA OCAMPO C.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: ELECTROQUÍMICA APLICADA

ESCUELA DE PROCESOS Y ENERGÍA

FACULTAD DE MINAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

MEDELLÍN

2011

Dedicado a:

El padre universal por darme la suficiente sabiduría,
A mi hija Valeria por ser la luz que ilumina mi vida,
A mis padres (Andrés y Rosa) por su infinito apoyo y comprensión.

Agradecimientos

- A la profesora Luz M. Ocampo C., por su acompañamiento e interminable paciencia en la realización de este trabajo.
- A la DIME (Dirección de Investigaciones de Medellín) de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo financiero al proyecto 8332 del cual hace parte esta tesis.
- Al Ing. William Bejarano (Ingeniero I&D – Compañía Global de Pinturas), por la confianza que me tuvo todo este tiempo y sus aportes académicos.
- A Julio Muñoz (Analista I&D – Compañía Global de Pinturas), por su ayuda en la aplicación de los recubrimientos utilizados en esta tesis y por haberme contagiado de su alegría.
- Al Doctor Jorge E. Londoño (Compañía Global de Pinturas), por el apoyo que me brindo para la realización de esta tesis.
- Al Laboratorio Análisis Funcional (Gerencia Técnica - Compañía Global de Pinturas), por la prestación de los servicios en las cámaras para ensayos de corrosión acelerada e intemperismo.
- Al profesor Jorge A. Calderón (Universidad de Antioquia), por su valioso aporte en lo referente a las simulaciones con circuitos eléctricos equivalentes de los resultados de impedancia.
- A Adriana Valencia (Grupo de Corrosión y Protección – Universidad de Antioquia), por su colaboración en las medidas de microespectroscopía Raman.
- A Mónica A. Aguirre Cortés, porque a pesar de todo lo que ha pasado nunca ha dejado de confiar en mí.
- A mis amigos, José D. López E. y Carlos A. Gómez G., por estar conmigo en los momentos en que los he necesitado.
- A todos aquellos que directa e indirectamente participaron en la realización de esta tesis.

Resumen

En este trabajo fue evaluado el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos comerciales de altos sólidos (75-90 % V/V) base solvente aplicados sobre láminas de acero al carbono *Hot Rolled* grado comercial por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los sistemas de recubrimientos contemplados en el estudio fueron: mastic epóxico de aluminio y sistema primer epoxi rico zinc/acabado polisiloxano. Se sometieron a ensayos de corrosión acelerada en cámaras (inmersión total en NaCl y Na₂SO₄, niebla salina, ciclo de corrosión, prohesión) por 5000 horas. Estas probetas se evaluaron cada 20 días con la ayuda de *EIS* y chequeos visuales. Al final de la prueba se realizó microscopía óptica para ver la morfología de la interface metal-recubrimiento y microespectroscopía Raman para identificar la presencia de posibles productos de corrosión. Los resultados de impedancia fueron simulados por medio de circuitos eléctricos equivalentes.

Palabras claves: corrosión, impedancia, pruebas aceleradas, recubrimientos.

Abstract

In this work was assessed the anticorrosion behavior of commercial anticorrosion coatings solventborne high solids (75-90 % V/V) applied on carbon steel sheet Hot Rolled commercial grade by means the technique electrochemical impedance spectroscopy. The coating systems applied in the study were: aluminum epoxy mastic and zinc rich epoxy primer/polysiloxane topcoat. Were exposed to accelerated corrosion test chambers (total immersion in NaCl and Na₂SO₄, salt fog, corrosion cycle, prohesion) by 5000 hours. These specimens were evaluated every 20 days of *EIS* and visual checks. At the end of the test were performed using optical microscopies for the morphology of the metal-coating interface and Raman microspectroscopy to identify the possible presence of corrosion products. The impedance results were simulated by equivalent electrical circuits.

Key words: corrosion, impedance, accelerated test, coatings.

Contenido

	pág.
Resumen	V
Lista de figuras	IX
Lista de tablas	XIV
Lista de anexos	XVI
Lista de abreviaturas	XVII
Introducción	1
1. Revisión de la literatura	3
1.1. Recubrimientos orgánicos	6
1.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica aplicada a recubrimientos orgánicos	8
2. Materiales y métodos	25
2.1 Recubrimiento	25
2.1.1 Primer Rico en Zinc Orgánico	25
2.1.2 Polisiloxano	26
2.1.3 Mastic Epóxico de Aluminio	27
2.2 Sustrato y aplicación de recubrimientos	27
2.3 Ensayos de corrosión acelerada	28
2.3.1 Niebla Salina	28
2.3.2 Ciclo corrosión	28
2.3.3 Inmersión total	28
2.3.4 Prohesión	28
2.4 Chequeos visuales	29
2.5 Pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica	30

2.6 Microespectroscopía Raman	31
2.7 Software para simulaciones por medio de circuitos eléctricos equivalentes	32
3. Resultados y discusión	33
3.1 Sistema Primer epóxico rico en zinc/Acabado Polisiloxano	33
3.1.1 Niebla Salina	33
3.1.2 Ciclo Corrosión	41
3.1.3 Inmersión total	48
3.1.4 Prohesión	60
3.1.5 Microespectroscopía Raman	66
3.2 Sistema Mastic epóxico de aluminio	68
3.2.1 Niebla Salina	68
3.2.2 Ciclo Corrosión	75
3.2.3 Inmersión total	83
3.2.4 Prohesión	95
3.2.5 Microespectroscopía Raman	101
4. Conclusiones y recomendaciones	105
Anexos	107
Bibliografía	127

Lista de figuras

	pág.
Figura 1. Diagramas <i>Bode</i> y <i>Nyquist</i> de una medida de <i>EIS</i>	5
Figura 2. Esquema sistema medio agresivo- recubrimiento- metal	10
Figura 3. Película altamente protectora	10
Figura 4. Película con micro-defectos	11
Figura 5. Película con macro-defectos	11
Figura 6. Protección por barrera	12
Figura 7. Circuito equivalente general para metales recubiertos	14
Figura 8. Circuito equivalente con procesos corrosivos	14
Figura 9. Circuito equivalente con fenómenos difusivos	14
Figura 10. Clasificación recubrimientos por diagrama <i>Bode</i>	15
Figura 11. Diagrama <i>Bode</i> para acero al carbono (3 y 6 mils)	20
Figura 12. Diagrama <i>Bode</i> para acero galvanizado (3 y 6 mils)	20
Figura 13. Mecanismo protección Ricos en zinc	21
Figura 14. Diagrama <i>Bode</i> a) 1M NaOH b) 3% NaCl c) 0.5M H ₂ SO ₄ para diferentes tiempos	23
Figura 15. Celda y equipo de <i>EIS</i>	31
Figura 16. Fotografía montaje para Microespectroscopía Raman	31
Figura 17. Diagrama <i>Nyquist</i> del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de niebla salina en NaCl 10 ⁻² M (espesor seco de película 11 mils)	34
Figura 18. Diagrama <i>Bode</i> (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para niebla salina en NaCl 10 ⁻² M (espesor seco de película 11 mils)	34
Figura 19. Diagrama <i>Bode</i> (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para niebla salina en NaCl 10 ⁻² M (espesor seco de película 11 mils)	35

Figura 20. Espectro Raman del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)	35
Figura 21. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en niebla salina hasta 37 días de prueba	36
Figura 22. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en niebla salina hasta 154 días de prueba	36
Figura 23. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en niebla salina pasado 175 días de prueba	38
Figura 24. Diagrama <i>Nyquist</i> del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de ciclo corrosión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)	41
Figura 25. Diagrama <i>Bode</i> (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)	42
Figura 26. Diagrama <i>Bode</i> (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)	42
Figura 27. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en ciclo de corrosión hasta 59 días de prueba	43
Figura 28. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en ciclo de corrosión entre 75 y 175 días de prueba	43
Figura 29. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en ciclo de corrosión a los 201 días de prueba	45
Figura 30. Diagrama <i>Nyquist</i> del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)	48
Figura 31. Diagrama <i>Bode</i> (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)	49
Figura 32. Diagrama <i>Bode</i> (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)	49
Figura 33. Espectro Raman del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 11 mils)	50
Figura 34. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión NaCl a los 21 días	50

Figura 35. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión NaCl pasado 62 días	51
Figura 36. Fotografía Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano 4500 horas en inmersión NaCl	53
Figura 37. Diagrama <i>Nyquist</i> del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)	54
Figura 38. Diagrama <i>Bode</i> (Módulo de impedancia) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)	55
Figura 39. Diagrama <i>Bode</i> (Angulo de fase) del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)	55
Figura 40. Espectro Raman del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)	56
Figura 41. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión en Na_2SO_4 a los 21 días	56
Figura 42. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en inmersión en Na_2SO_4 entre los 43 y 190 días	58
Figura 43. Fotografía Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano 4500 horas en inmersión Na_2SO_4	59
Figura 44. Diagrama <i>Nyquist</i> del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 10 mils)	60
Figura 45. Diagrama <i>Bode</i> (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)	61
Figura 46. Diagrama <i>Bode</i> (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)	61
Figura 47. Circuito equivalente para epoxi-zinc/polisiloxano en prohesión	62
Figura 48. Espectroscopia Raman Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano	68
Figura 49. Diagrama <i>Nyquist</i> del Mastic epóxico de aluminio para la prueba de niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 7 mils)	69

- 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) 69
- Figura 51. Diagrama *Bode* (Angulo de fase) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba de niebla salina en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 7 mils) 70
- Figura 52. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en niebla salina a los 18 días 70
- Figura 53. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en niebla salina entre los 37 y 201 días 71
- Figura 54. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio para la prueba ciclo corrosión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils) 75
- 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) 76
- 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) 76
- Figura 57. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en ciclo corrosión hasta 101 días de prueba 77
- Figura 58. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en ciclo corrosión a partir de 137 días de prueba 78
- Figura 59. Diagrama *Nyquist* del Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils) 83
- 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) 84
- 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) 84
- Figura 62. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl hasta 126 días de prueba 85
- Figura 63. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl pasado 143 días de prueba 85
- Figura 64. Fotografía Primer Mastic epóxico de aluminio 4500 horas en inmersión NaCl 89

Figura 65. Diagrama <i>Nyquist</i> del Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)	89
Figura 66. Diagrama <i>Bode</i> (Módulo de impedancia) Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)	90
Figura 67. Diagrama <i>Bode</i> (Angulo de fase) Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 10^{-2} M (espesor seco de película 6.5 mils)	90
Figura 68. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 hasta los 43 días de prueba	91
Figura 69. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 a los 89 días de prueba	91
Figura 70. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en inmersión Na_2SO_4 pasado 104 días de prueba	94
Figura 71. Fotografía Primer Mastic epóxico de aluminio 4500 horas en inmersión Na_2SO_4	95
Figura 72. Diagrama <i>Nyquist</i> del Mastic epóxico de aluminio para la prueba Prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 7 mils)	96
Figura 73. Diagrama <i>Bode</i> (Módulo de impedancia) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba Prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 7 mils)	96
Figura 74. Diagrama <i>Bode</i> (Angulo de fase) del Mastic epóxico de aluminio para la prueba Prohesión en NaCl 10^{-2} M (espesor seco de película 7 mils)	97
Figura 75. Circuito equivalente para mastic epóxico de aluminio en prohesión	97
Figura 76. Espectroscopia Raman del Mastic epóxico de aluminio	103

Lista de tablas

	pág.
Tabla 1. Propiedades Primer Epoxi Zinc	26
Tabla 2. Propiedades Polisiloxano	26
Tabla 3. Propiedades Mastic Epóxico de Aluminio	27
Tabla 4. Escala y descripción corrosión en películas	29
Tabla 5. Clasificación falla en la incisión	30
Tabla 6. Datos simulados <i>EIS</i> del Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en niebla salina	37
Tabla 7. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en niebla salina	39
Tabla 8. Fotografías Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en el tiempo y en niebla salina	40
Tabla 9. Datos simulados <i>EIS</i> del Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en ciclo de corrosión	44
Tabla 10. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en ciclo corrosión	46
Tabla 11. Fotografías Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en el tiempo y en ciclo corrosión	47
Tabla 12. Datos simulados <i>EIS</i> de Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl 10 ⁻² M	52
Tabla 13. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión NaCl	53
Tabla 14. Datos simulados <i>EIS</i> de Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na ₂ SO ₄	57
Tabla 15. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en inmersión Na ₂ SO ₄	59
Tabla 16. Datos simulados <i>EIS</i> de Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en prohesión	63

Tabla 17. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en prohesión	64
Tabla 18. Fotografías Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano en el tiempo y en prohesión	65
Tabla 19. Fotografías transversales Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano (Microscopio Óptico) para pruebas corrosión acelerada	66
Tabla 20. Datos simulados <i>EIS</i> de Mastic epóxico de aluminio en niebla salina	71
Tabla 21. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en niebla salina	73
Tabla 22. Fotografías Mastic epóxico de aluminio en el tiempo y en niebla salina	74
Tabla 23. Datos simulados <i>EIS</i> de Mastic epóxico de aluminio en ciclo de corrosión	79
Tabla 24. Registro evaluaciones visuales en el Mastic epóxico de aluminio en ciclo corrosión	81
Tabla 25. Fotografías Mastic epóxico de aluminio en el tiempo y en ciclo corrosión	82
Tabla 26. Datos simulados <i>EIS</i> de Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl	86
Tabla 27. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en inmersión NaCl	88
Tabla 28. Datos simulados <i>EIS</i> de Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na ₂ SO ₄	92
Tabla 29. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en inmersión Na ₂ SO ₄	94
Tabla 30. Datos simulados <i>EIS</i> de Mastic epóxico de aluminio en prohesión	98
Tabla 31. Registro evaluaciones visuales en el tiempo Mastic epóxico de aluminio en prohesión	99
Tabla 32. Fotografías Mastic epóxico de aluminio en el tiempo y en Prohesión	100
Tabla 33. Fotografías transversales Mastic epóxico de aluminio (Microscopio Óptico) en pruebas aceleradas de corrosión	101

Lista de anexos

	Pág.
Anexo A. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de niebla salina	107
Anexo B. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba ciclo de corrosión	109
Anexo C. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de inmersión en NaCl 10^{-2} M	111
Anexo D. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba de inmersión en Na ₂ SO ₄ 10^{-2} M	113
Anexo E. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Primer Epoxi-zinc/Acabado Polisiloxano para la prueba prohesión	115
Anexo F. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Mastic Epóxico de Aluminio para la prueba de niebla salina	117
Anexo G. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Mastic Epóxico de Aluminio para ciclo de corrosión	119
Anexo H. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Mastic Epóxico de Aluminio para la prueba de inmersión en NaCl 10^{-2} M	121
Anexo I. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Mastic Epóxico de Aluminio para la prueba de inmersión en Na ₂ SO ₄ 10^{-2} M	123
Anexo J. Simulación por circuito eléctrico equivalente del Mastic Epóxico de Aluminio para la prueba prohesión	125

Lista de abreviaturas

Ccorr: capacitancia asociada a la difusión en productos de corrosión.

Ccorr-CPE: elemento de fase constante para Ccorr.

Cdl: capacitancia asociada la doble capa.

Cdl-CPE: elemento de fase constante para Cdl.

CPE: Elemento de fase constante.

Cp: capacitancia asociada a la película de recubrimiento.

Cp-CPE: elemento de fase constante para la Cp.

DC: corriente directa.

EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de impedancia electroquímica).

Iac: intensidad de corriente alterna

n (Ccorr-CPE): valor n de Ccorr-CPE.

n (Cdl-CPE): valor n de Cdl-CPE.

n (Cp-CPE): valor n de Cp-CPE.

P.V.C: concentración volumétrica de pigmentos.

Rcorr: resistencia asociada a la difusión en productos de corrosión.

Rct: resistencia asociada a la transferencia de carga.

Rp: resistencia asociada a la película de recubrimiento.

Vac: voltaje corriente alterna.

V.O.C: compuesto orgánico volátil.

Yo (Ccorr-CPE): pseudo-capacitancia de Ccorr-CPE

Yo (Cdl-CPE): pseudo-capacitancia de Cdl-CPE.

Yo (Cp-CPE): pseudo-capacitancia de Cp-CPE.

Introducción

El impacto en la economía gracias a los daños ocasionados por la corrosión es enorme. Afortunadamente la velocidad con que ocurren los procesos corrosivos está siendo reducida. Varios métodos son usados para tener un mejor control del avance de la misma. Dentro de estos encontramos la protección catódica, el uso de inhibidores de corrosión y la protección por barrera. Este último es el de mayor uso por sus bajos costos y fácil aplicación.

Los recubrimientos orgánicos se encuentran constituidos por solventes, un vehículo (resinas) pigmentos y aditivos. Los principales mecanismos de protección que estos tipos de recubrimiento utilizan son: efecto de barrera (agua, oxígeno e iones), alta resistencia dieléctrica (inhibición de reacciones anódicas y catódicas), pasivación del metal con pigmentos solubles y en casos especiales por protección catódica con pigmentos.

Su desempeño, por lo general se ve fuertemente influenciado por la naturaleza del vehículo utilizado, tipo de metal a proteger, ambiente donde se va a usar, espesor y condiciones de aplicación. Para el estudio del comportamiento de este desempeño en el tiempo se han usado varios tipos de pruebas, donde las que tienen mayor importancia son las aceleradas, tales como cámara de humedad, ciclo de humedad-UV, prohesión y niebla salina. La niebla salina ha sido el más utilizado durante décadas, pero ha encontrado serias críticas debido a la falta de correlación con los resultados obtenidos en las condiciones atmosféricas reales.

Estos ensayos acelerados van acompañados de chequeos visuales, considerados demasiado subjetivos por su alta dependencia de la experiencia de la persona que realiza el chequeo y además por su limitación de conocer los mecanismos de degradación de las películas. Como respuesta a esta necesidad, aparece la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual permite acompañar el proceso de degradación de los recubrimientos a lo largo del tiempo, de manera rápida y cuantitativa.

Con la espectroscopia de impedancia electroquímica podemos conocer la capacidad de una película de recubrimiento para resistir el paso al flujo de la corriente eléctrica y representarlo por medio de diagramas como el de *Nyquist* y *Bode*. Se le hace además seguimiento a la permeabilidad que pueda tener dicha película a agentes que favorezcan la corrosión y a la presencia de procesos corrosivos en la interface.

Conociendo lo anterior se busca hacer uso de este tipo de técnica para profundizar un poco más en saber cómo es el desempeño de recubrimientos de altos sólidos cuando se ponen en contacto con ambientes de potencial corrosivo. Esta clase de recubrimientos han tenido gran auge en los últimos años gracias a su bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles, que ayuda en cierto grado a no aumentar la contaminación y el deterioro del medio ambiente.

En la presente tesis se utilizan aceros laminados en caliente con dos sistemas de recubrimientos orgánicos comerciales base solvente de altos sólidos que se someten a ensayos acelerados de corrosión (niebla salina, ciclo corrosión, inmersión en NaCl y Na₂SO₄ y prohesión). El primero conformado por un primer epóxico rico en zinc y un acabado polisiloxano y un segundo por un mastic autoimprimante epóxico de aluminio. Se realizan pruebas de impedancia electroquímica a lo largo del tiempo de exposición a cada prueba y se obtuvo el circuito eléctrico equivalente que mejor represente el comportamiento obtenido. Todo esto acompañado por chequeos visuales (corrosión generalizada, avance de la corrosión en la incisión y ampollamiento) a lo largo de los ensayos y un análisis de la interface metal-recubrimiento por medio de microscopía óptica. En los casos donde se presentó formación de compuestos de corrosión en la interface metal- recubrimiento, se utilizó microespectroscopía Raman para identificarlos.

1. Revisión de la literatura

El impacto económico producto de la corrosión de los metales es medido en millones de dólares por año y se estima en aproximadamente el 4% del PIB (Producto Interno Bruto) en los países industrializados. El acero al carbono es uno de los metales más usado en muchas aplicaciones tales como: construcciones en ambiente marino, plantas de generación de energía, transporte, procesos químicos y de petróleo, tuberías, construcción, etc. Este acero es vulnerable en contacto con soluciones corrosivas agresivas y el ambiente (agua, oxígeno e iones). [1, 2, 3]

La integridad de una estructura metálica se reduce por el fenómeno de corrosión cuando es expuesta al ambiente. Esta degrada la estructura, introduce productos indeseados y disminuye el desempeño. Existen distintos métodos tradicionales para la protección y de diferente naturaleza, además ellos cuentan con diferentes mecanismos de protección. Dentro de estos tenemos: protección catódica, inhibidores de corrosión y recubrimientos.

La protección catódica es usada en muchos tipos de estructuras (barcos, plataformas offshore, tanques de almacenamiento) y se puede clasificar en dos tipos: ánodo galvánico (ánodo de sacrificio) y corriente impresa (fuente de corriente DC).

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que se escogen de acuerdo al tipo de metal y el ambiente donde se vaya a usar. Tienen alta aplicación en el sector petroquímico y se pueden clasificar como inhibidores de interface (ambiente-metal) y acondicionadores ambientales (decrecen la concentración de agentes agresivos).

En lo que se refiere a los recubrimientos tienen un amplio rango de aplicación en distintos sectores de la industria, mayor tiempo de uso y menor costo. La naturaleza de los recubrimientos puede ser metálica o no metálica.

En los metálicos se trata de proteger un metal con una capa de otro metal lo más compacta y adherente posible (galvanizado, electrodeposición, proyección térmica de metales y cerámicas). Dentro de los no metálicos se puede hablar de orgánicos (epóxicos, acrílicos, alquídicos, poliuretanos, ricos en zinc, etc.) e inorgánicos (vitreos, porcelana, cemento). De estos tipos de recubrimientos los de mayor uso son los orgánicos gracias a sus buenos desempeños, fácil aplicación, amplio rango de uso, posibilidad de combinación con recubrimientos metálicos y bajos costos. [4, 5]

Los recubrimientos orgánicos acaparan gran porcentaje del interés de los investigadores en cuanto a lo que se refiere a protección anticorrosiva. Para un recubrimiento, su comportamiento en fuertes condiciones de corrosión depende directamente de la velocidad de corrosión del metal y determina a la vez la vida

útil del mismo. El estudio de este sistema (metal- recubrimiento) frente a la corrosión ha sido realizado hasta el momento por técnicas cualitativas como niebla salina, humedad, rocío, exposición, pruebas de inmersión y además métodos electroquímicos DC (tiempo de potencial, resistencias DC, curvas de polarización, etc.) , pero el potencial y las limitaciones de estos métodos, no es completamente claro. Ya que son subjetivas, depende de la habilidad del inspector, no tienen una cuidadosa consideración de la clase de mecanismos de degradación de la película o el mecanismo de protección del recubrimiento (combinación de propiedades físicas y químicas o como un resistor eléctrico). Algunas técnicas científicas como electroquímicas, calorimétricas, mecánicas o químicas son usadas. Sin embargo, los resultados obtenidos en los diferentes métodos no son en algunos casos comparables. [6, 7, 8 ,9]

Afortunadamente rápidos avances en la teoría electroquímica y tecnología electrónica ha dado progreso en métodos electroquímicos, como es el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica. Una técnica para estudiar sistemas difíciles y complejos. No destructiva y rápida, útil para evaluación del desempeño de un metal desprotegido o protegido por un recubrimiento frente a la corrosión. [3, 10, 11, 12, 13, 14, 15]

La primera consideración que se tuvo en cuenta fue la corrosión del metal como tal y luego lo que pueda estar ocurriendo en la interface entre metal/recubrimiento. Durante largo periodo de tiempo la *EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)* se centró en lo que estaba sucediendo en el metal, como se corroía y solo tenía en cuenta al recubrimiento si afectaba los mecanismos de corrosión. La atención estaba centrada más en el metal y su composición, que en las medidas de las propiedades del sistema, antes de una falla por corrosión en la interface del sistema. [16]

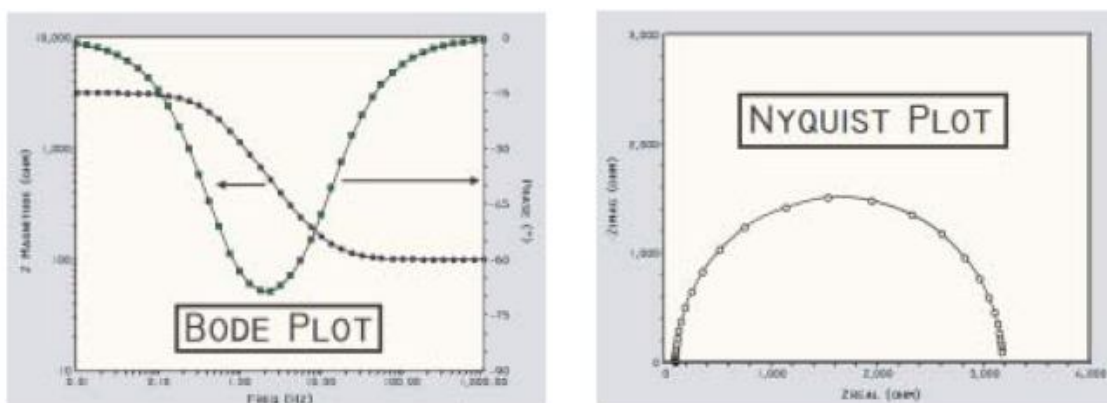
En la parte de recubrimientos, la impedancia electroquímica genera datos cuantitativos de la calidad de este cuando es aplicado a un metal. Nos puede indicar cambios en el recubrimiento antes de que sean visibles daños en el sistema (metal-recubrimiento) y caracteriza dos fenómenos básicos: deterioro del recubrimiento por acción de un electrolito y el incremento de la rata de corrosión en el sustrato, ya sea por el deterioro del recubrimiento o por la acción del electrolito. [2, 3, 13, 17].

Los resultados de la *EIS*, para un sistema recubrimiento metal se muestran en dos tipos diferentes de diagramas llamados *Nyquist* y *Bode*. A fin de obtener estos diagramas se varía la frecuencia de una señal sinusoidal dentro de un amplio intervalo para el caso de corrosión en metales, determinándose la impedancia Z para los distintos valores de frecuencia. Por esta razón, se dice que esta técnica es espectroscópica, ya que se produce el espectro en un intervalo amplio de frecuencias (usualmente de 0.001 Hz a 10^5 Hz).

En la representación de *Nyquist*, Fig.1, la expresión Z es compuesta por una parte real en el eje de las abscisas y otra imaginaria en el eje de las ordenadas.

Cada punto de este gráfico representa un vector impedancia con frecuencia (ω), de módulo $|Z_0|$ y ángulo de fase φ (ángulo entre el vector y el eje x). Esta representación posee el inconveniente de que la frecuencia medida debe ser asociada a cada punto en el gráfico, pues esta variable no hace parte de los ejes de las abscisas, y tampoco del eje de las ordenadas.

Figura 1. Diagramas *Bode* y *Nyquist* de una medida de *EIS*



Fuente [15]

En la representación de *Bode*, Fig.1, se grafica $\log(\omega)$ en la abscisa y módulo y el ángulo de fase en las ordenadas, permitiendo identificar la frecuencia en cada punto del gráfico. Este diagrama suministra información en casos más complejos, como por ejemplo cuando sobre el electrodo tiene lugar más de una reacción y éstas no pueden ser detectadas claramente en los diagramas de *Nyquist*. A partir de este diagrama también es posible determinar los valores de resistencia del electrolito y de resistencia a la polarización e indirectamente de la resistencia de transferencia de carga y, en el caso de recubrimientos, la resistencia de poro o de la película de pintura, leyendo en $\log|Z|$.

Las medidas de la impedancia están influenciadas por la geometría de la celda electroquímica, de la parte eléctrica del sistema, del espesor de película del recubrimiento y va ser independiente del tipo de recubrimiento que se estudie y de las reacciones de corrosión que se presenten. [15]

Un espectro de impedancia puede estar dividido en dos partes distintas: una parte de alta frecuencia que representa las propiedades de barrera de un recubrimiento y una parte de baja frecuencia que representa las reacciones ocurridas en los poros de la película. Usualmente se puede describir la impedancia como un circuito eléctrico equivalente, construido con elementos de un circuito eléctrico, que permiten la evaluación de las propiedades de los recubrimientos (porosidad, permeabilidad, etc.). Varios modelos pueden representar el recubrimiento con diferentes defectos como poros, ampollas, áreas afectadas, cada modelo tiene su propósito. [12, 18, 19, 20, 21, 22]

De manera más precisa se puede definir la impedancia, Z , como una medida de la tendencia de un circuito a resistir o impedir el flujo de una corriente eléctrica alterna. Esto se puede representar con la siguiente expresión matemática (donde i se refiere a corriente alterna):

$$Z = V_{ac} / i_{ac}$$

Al hablar de impedancia es necesario mencionar que esta tiene una magnitud que es conocida como el módulo y tiene unidades de *ohms* y una fase, ϕ , que es expresada en unidades de grados.

Como toda técnica de ayuda para poder comprender fenómenos, esta presenta algunas limitaciones en su uso. Una de estas limitaciones radica en no tener un completo conocimiento del mecanismo de reacción que se pueda estar dando (muchos factores de corrosión en la interface), lo cual influye directamente en la escogencia de un adecuado circuito eléctrico equivalente que represente el fenómeno físico que está ocurriendo y que en algunos casos hace necesario el uso de otras técnicas complementarias porque de lo contrario se podría estar perdiendo información. Otra limitación es la pobre reproducibilidad de los datos entre distintas réplicas medidas, debido a lo heterogéneo de la película del recubrimiento y a la naturaleza química que pueda tener el vehículo que lo conforma, ya que en algunos casos puede interferir en las medidas de impedancia que se tomen en el tiempo. Además la técnica no puede distinguir entre varios recubrimientos aplicados sobre el sustrato (primer, intermedio, acabado, etc.). Para el uso de esta técnica no-destruktiva se necesitan equipos electroquímicos de alto costo, lo cual crea en algunos casos limitación para su uso. [3, 20,23]

1.1 Recubrimientos orgánicos

Ahora bien, la aplicación de recubrimientos orgánicos a metales es una efectiva técnica desde el punto de vista económico para la protección de metales, ellos son una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo. Además, son susceptibles de ser estudiados por medio de la impedancia electroquímica. En general un recubrimiento orgánico se compone de cuatro elementos básicos: resina o vehículo, pigmentos, aditivos y solventes. La resina o vehículo, constituye la matriz del recubrimiento, la fase continua a la cual se incorporarán otros componentes. Los pigmentos, se añaden a las pinturas según su función y pueden ser: colorantes, reforzantes e inhibidores. Los aditivos, se adicionan a las pinturas en cantidades pequeñas para brindar propiedades muy específicas, por tanto sus funciones son diversas. Ejemplos de aditivos son los espesantes, anti hongos, agentes dispersantes, antiespumantes, anticoagulantes, estabilizadores UV, agentes retardantes de ignición, plastificantes, etc. Y los solventes que disuelven la resina y reducen la viscosidad de la mezcla de resina y sus demás componentes.

No se puede olvidar que los polímeros (resina o vehículo) que constituyen estos recubrimientos son permeables frente a potenciales especies corrosivas como oxígeno, agua e iones. La vida útil de un recubrimiento orgánico depende generalmente de la habilidad que este tenga para reducir el transporte de las potenciales especies corrosivas mencionadas anteriormente. La velocidad de corrosión depende del transporte de estas especies por la película del recubrimiento: difusión de agua, su acumulación en la interface, difusión de iones y finalmente el tipo de corrosión que se esté dando. Moléculas de agua en la interface sustrato/recubrimiento pueden ayudar a decrecer la adherencia y acelerar la corrosión. [9, 10, 18, 24]

El comportamiento de la película de un recubrimiento orgánico es función no solo del ambiente (temperatura, concentración de oxígeno, humedad relativa) y las condiciones generales de medida, sino que también es influenciado por una serie de parámetros propios de la aplicación del recubrimiento (sustrato, preparación de la superficie, ciclos de pintado). El metal pintado y el recubrimiento forman un complejo sistema. Primero tenemos un sustrato que puede ser de diferentes clases: acero, aluminio, cinc, acero inoxidable, etc. Estos metales pueden ser pretratados de dos maneras: químicamente (cromado, fosfatado, etc.) o mecánicamente (*sand blasting*, lijado, etc.). Y finalmente se puede presentar un ciclo de pintado que incluye promotores de adherencia, primers, intermedios y una película de acabado. Cada uno de estos recubrimientos puede tener diferente naturaleza química y diferentes propiedades físicas que contribuyan en forma sinérgica al aislamiento físico del sustrato del ambiente. [6, 23]

Los recubrimientos orgánicos comerciales funcionan por dos mecanismos típicos: protección por barrera (reducción de transporte de especies) y mecanismos químicos (influyen en las reacciones de corrosión en la interface). Los dos factores más importantes que contribuyen a una buena protección por barrera son el tipo de resina (composición química de la película) y el espesor seco de película aplicado. La protección por barrera de los recubrimientos se puede ver favorecida por la inclusión de pigmentos laminares de barrera como el aluminio o la mica que vuelven el camino tortuoso de la especie corrosiva a través de la película. Y la influencia química de los recubrimientos orgánicos, al mecanismo corrosivo, es el producto del uso de pigmentos activos anticorrosivos. En algunos casos también se puede dar una protección electroquímica cuando se utilizan recubrimientos que funcionan por protección catódica. [3, 18, 19, 20]

La corrosión de un metal protegido por un recubrimiento orgánico requiere la penetración de moléculas de agua, iones y oxígeno a la interface. En ocasiones películas visiblemente no dañadas muestran después de un tiempo inicio de corrosión. Se puede decir que posiblemente estas especies siguen vías de difusión por pequeños poros en la película. Sin embargo se dan procesos corrosivos cuando en el recubrimiento se encuentran defectos puntuales, que se

pueden introducir durante la aplicación o durante la vida de uso del sistema (golpes de piedras o rasgados). [19]

A partir de esto último se puede clasificar a los recubrimientos en cuatro grupos, según la forma como estos fallen. El primer grupo son los recubrimientos que actúan como barrera dieléctrica. Fallan por la penetración de electrolitos en la película por difusión. El segundo grupo incluye recubrimientos que tienen vías conductivas donde se da un contacto inmediato entre el metal y el electrolito. Usualmente se dan estas vías por la evaporación del solvente al momento del secado y por la exposición al ambiente. El tercer grupo incluye los recubrimientos porosos, fisurados y con avanzada degradación de la película. El cuarto grupo está constituido por algunos sistemas con vehículos hidrocarbonados, de naturaleza hidrofílica que fallan muy rápidamente cuando son expuestas a electrolitos.

Se propone que la degradación de un recubrimiento orgánico inicia por la formación de poros y por el ataque de agua en regiones hidrofílicas que contengan bajo peso molecular/bajo entrecruzamiento de la película. Seguido a este paso la degradación avanza por el transporte de agua, oxígeno e iones a través de la porosidad formada desde el exterior hasta el sustrato. [13]

Ahora bien, si se tiene la habilidad de predecir el comportamiento del recubrimiento frente a un ambiente corrosivo se puede tener confianza de que todos los detalles necesarios y relevantes del sistema son incluidos en su elaboración. El entendimiento y la medida cuantitativa de las propiedades del recubrimiento permiten tener diseños más científicos para aplicaciones específicas y además la habilidad de poder entender la falla cuando se pueda presentar. [21]

1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica aplicada a recubrimientos orgánicos

Antes de enfrentar con más detalle como es el comportamiento de recubrimientos orgánicos medidos con la ayuda de la *EIS* se enunciara algunos tipos de recubrimientos de otra naturaleza que han sido objeto de estudio de esta técnica. Para la protección de metales frente al fenómeno de corrosión son variados los recubrimientos que se utilizan y que son evaluados a través de la técnica de *EIS*. Diferentes tipos de depósitos por arco catódico de Cr-N (CrN, α -Cr, Cr₂N) sobre acero AISI H13 han sido investigadas, encontrándose que en el caso del metal recubierto por cualquiera de los tipos de Cr-N puede llegar a presentar dos constantes de tiempo en el diagrama de *Nyquist* cuando se encuentran sometidos a un ambiente a altas concentraciones de iones cloruros. Además de presentar un comportamiento típico de *Warburg* después de un tiempo de prueba de inmersión en medio salino. Este comportamiento es asociado a un incremento de la porosidad del sistema lo cual en el tiempo provoca su degradación. [25]

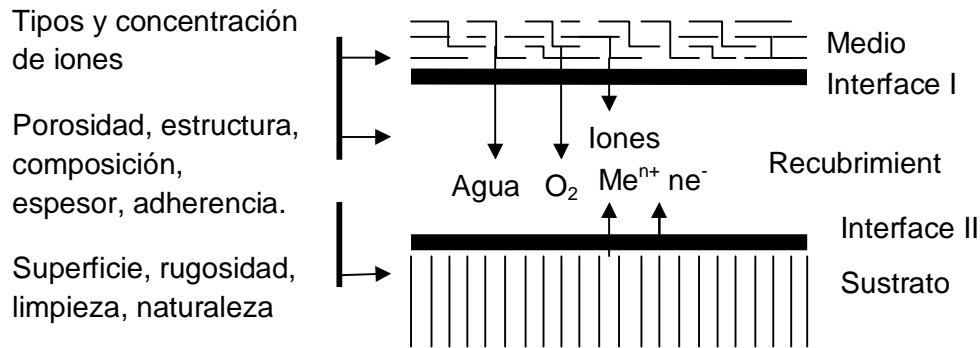
Las barreras térmicas son otro tipo de recubrimiento utilizado para la protección de sustratos metálicos especialmente en motores de turbinas, como un aislante de temperatura. Estas están formadas por *TBCs* (zirconio estabilizado), *TGO* (óxido aluminio por temperatura) y una capa de enlace metálica (*MCrAlY* o aluminuro). Para este tipo de recubrimientos es típico encontrar en *Nyquist* tres o cuatro semicírculos correspondientes a tres o cuatro tiempos constantes (correspondiente a cada capa), cuando la *TBCs* son examinadas durante un oxidación cíclica e isotérmica. La evolución de la resistencia y la capacitancia de las capas de la *TBC* son atribuidas a los cambios microestructurales de las mismas y al espesor de la película. La gradual disminución de estas propiedades se pueden observar por efecto de la exposición térmica, porosidad de la capa de *TGO* y la penetración del electrolito. [26, 27, 28]

En lo que se refiere a los recubrimientos orgánicos son muchos los estudios que se han realizado para conocer su comportamiento. Los recubrimientos orgánicos pueden ser sometidos a una variada serie de pruebas con diferentes propósitos: nuevos desarrollos, escoger el mejor sistema para un ambiente en particular, control de calidad, estudio de las propiedades fundamentales o determinar su modo de protección. Las pruebas pueden ser de tipo físico (propiedades inherentes del recubrimiento), aceleradas (incremento temperatura y/o concentraciones de especies corrosivas), atmosféricas (exposición a diferentes ubicaciones geográficas) o electroquímicas [3]. Las pruebas aceleradas son de mucho uso en cuanto a lo que respecta a los recubrimientos orgánicos. En una prueba acelerada, el mecanismo de falla de un sistema, independiente del tipo de esfuerzos aplicados, es el mismo que se da en las condiciones reales o de campo donde se usa el sistema. La ventaja de pruebas aceleradas es que se imponen esfuerzos medibles y repetibles a un sistema. Se determina el tiempo de falla bajo el esfuerzo que se esté aplicando y de acuerdo a como estén cambiando las propiedades del sistema. Este tipo de chequeos envuelve dos componentes: el esfuerzo ambiental que se aplica y que debe conducir a la falla y la calidad de medición del sistema durante el chequeo. Uno de los principales problemas en estos tipos de pruebas es el tipo de protocolos que lo acompañen ya que por lo general son de tipo cualitativo, por tanto las mediciones son de tipo cualitativo y subjetivo. [16, 29]

Por tanto, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se convierte en una poderosa herramienta para tener una idea cuantitativa de cómo es el desempeño de un sistema recubrimiento-sustrato cuando se encuentra bajo el ataque de agentes corrosivos.

Pero en ocasiones la interpretación de los datos de impedancia es complicada debido los numerosos factores de corrosión envueltos entre el sustrato recubierto y el medio al cual está expuesto, además de las variables formas de los diagramas de impedancia. La figura 2, muestra los factores más importantes entre un ambiente agresivo, un recubrimiento orgánico y un sustrato metálico, además de las interfaces que se dan en este sistema heterogéneo: [20]

Figura 2. Esquema sistema medio agresivo-recubrimiento-metal

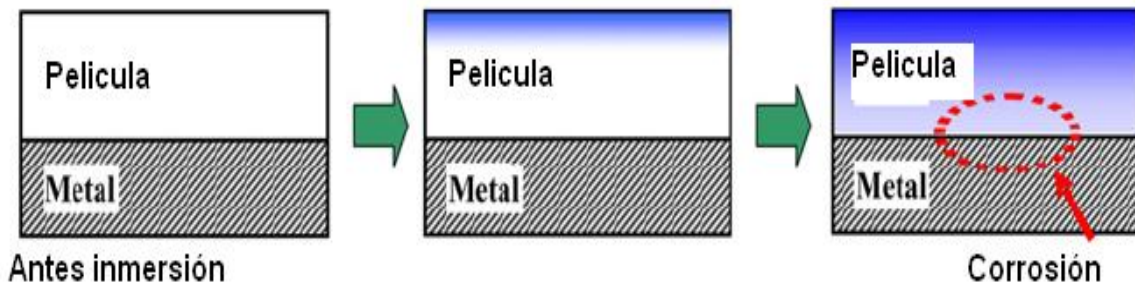


Fuente [20]

Cuando se tiene un recubrimiento orgánico aplicado sobre un sustrato metálico y en contacto con una solución neutra se pueden presentar tres modelos de degradación del sistema. El primer modelo (Figura 3) se puede describir como: se tiene una película altamente protectora, cuando se sumerge en un electrolito este penetra en las áreas donde los enlaces moleculares sean débiles y así las rutas conductoras de iones son formadas. Consecuentemente una delgada capa de agua es formada en la interface metal/ recubrimiento y sitios anódicos y catódicos son establecidos. El sustrato se oxida en los sitios anódicos y la entrada de oxígeno acelera las reacciones en los sitios catódicos, incrementándose el pH y decreciendo la adherencia.

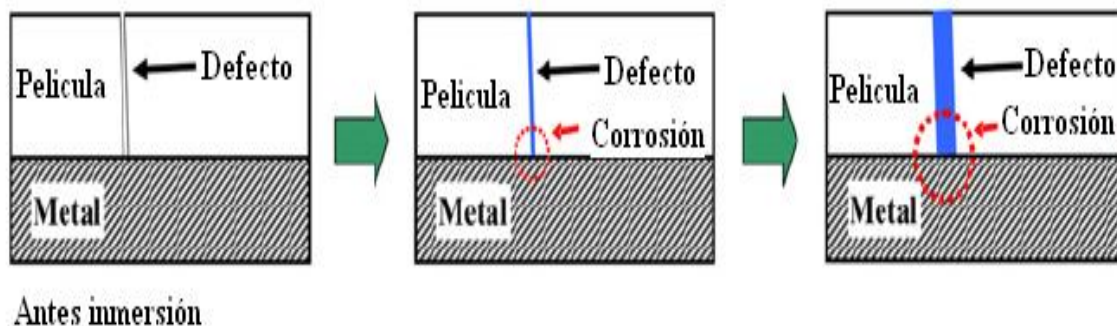
El segundo modelo (Figura 4): el sustrato recubierto tiene defectos microscópicos. Las rutas conductoras de iones existen en la película como tal y los sitios de reacción en la interface son generados inmediatamente después del contacto con el electrolito. Cuando el electrolito penetra la película, la presencia de macro-defectos, como burbujas de aire, cráteres, *pinholes*, etc., amplían las rutas conductoras dentro de la película, de esta manera se estimula aún más el transporte de iones a la superficie y la corrosión es acelerada.

Figura 3. Película altamente protectora



Fuente [30]

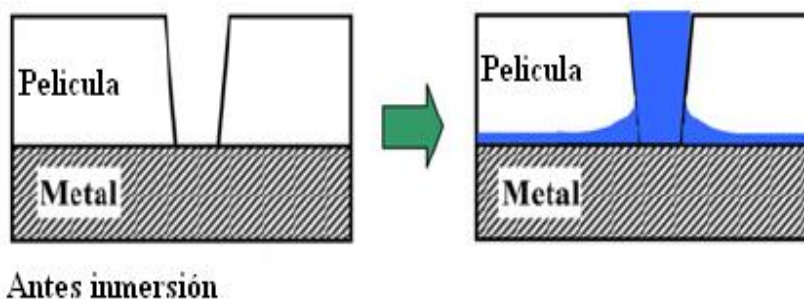
Figura 4. Película con micro-defectos



Fuente [30]

El último modelo (figura 5): sustratos recubiertos con macro-defectos. La propagación de la delaminación de la película se da en la dirección del macro-defecto y la capa de electrolito se forma debajo del área deslaminada, causándose corrosión alrededor del defecto. [13, 20, 30]

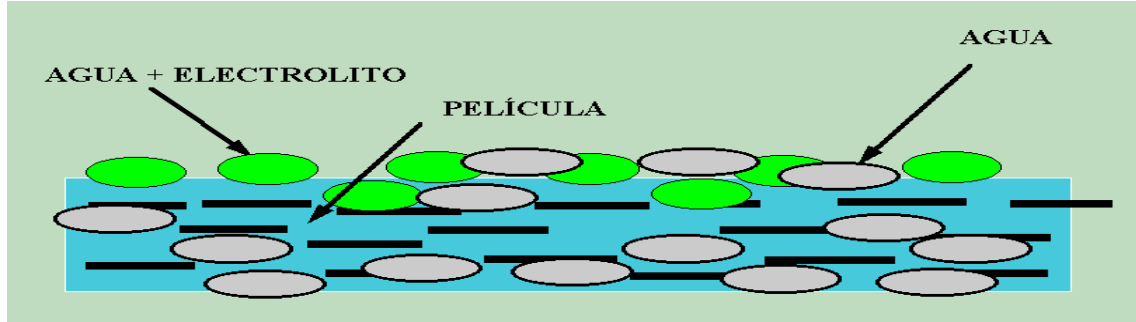
Figura 5. Película con macro-defectos



Fuente [30]

Los recubrimientos por lo tanto no pueden eliminar el electrolito de la superficie metálica, sin embargo, por muchos años se ha encontrado que muchos revestimientos presentan una excelente barrera anticorrosiva. Muchas teorías han sido propuestas para explicar el fenómeno, la más aceptada fue planeada por el *Mayne* quien derivó figuras experimentales y mostró que la tasa de difusión iónica de una solución de NaCl a través de una barrera de recubrimiento es mucho menor que la tasa de difusión del agua pura. Se puede concluir por lo tanto que estos recubrimientos que trabajan por barrera (Figura 6) protegen al acero por medio de una alta resistencia dieléctrica, la cual esencialmente impide el acceso de materiales iónicos al recubrimiento y entre las áreas anódicas y catódicas, lo cual posibilita tener un film poco conductor de la corriente eléctrica. [31]

Figura 6. Protección por barrera



Fuente [31]

Algunas técnicas de formulación permiten desde o a partir del diseño del revestimiento una mejora de la resistencia dieléctrica. Se ha encontrado que entre más nivel de entrecruzamiento químico tengan las resinas que conforman el vehículo del recubrimiento, mayor es su resistencia dieléctrica. Se sabe también que la estructura del polímero es muy importante, en el funcionamiento de un primer barrera, son preferibles aquellas resinas cuya cadena principal está constituida principalmente por enlaces carbono-carbono o carbono oxígeno. Existen muchos pigmentos que por su naturaleza laminar (muchos más anchos y largos que gruesos) reducen en gran medida la permeabilidad al agua del recubrimiento.

Otro factor relevante es el espesor de película, en la práctica para sistemas anticorrosivos el espesor mínimo recomendado es de 7 mils (190 micrómetros), los cuales se deben obtener preferiblemente en varias capas. [31]

Las interacciones entre el recubrimiento y el sustrato son también muy importantes. Muchos autores han determinado la alta dependencia del tratamiento superficial como parámetro determinante en comportamiento anticorrosivo de un sistema. Esto se puede inferir debido a las siguientes conclusiones obtenidas en varios estudios, donde se ha aplicado la *EIS* apoyado en chequeos visuales: [32, 33, 34]

- La preparación superficial del sustrato antes de la aplicación de un recubrimiento influye en las propiedades de protección.
- La correcta preparación de superficie depende tanto de la naturaleza del sustrato como del sistema de recubrimiento a utilizar.
- Las interacciones entre el sustrato y el recubrimiento pueden ser de naturaleza mecánica y contribuyen a la adherencia. Pero también son de naturaleza fisicoquímica y envuelve modificaciones de la región de interface comparada con el cuerpo de la película.

Esas razones han hecho que la impedancia electroquímica sea ampliamente utilizada para determinar el comportamiento de variados recubrimientos. Dentro de las variables más relevantes como objetivo de estudio es el porcentaje de agua en recubrimientos orgánicos. Este interés se debe a que el comportamiento de la capacitancia de un recubrimiento es sensible a la penetración de agua en la película. La capacitancia es directamente proporcional a la constante dieléctrica y al área de recubrimiento en contacto con el medio, e inversamente proporcional al espesor de la película: [35]

$$C = (\epsilon\epsilon_0 A)/d$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del recubrimiento, ϵ_0 la constante dieléctrica del espacio vacío, A el área expuesta del recubrimiento y d el espesor de película.

La evaluación de de la capacitancia de un recubrimiento con el tiempo de inmersión frecuentemente presenta dos etapas: un periodo inicial donde ocurre un aumento de la absorción de agua y un segundo periodo donde no hay variación significativa. En este punto el recubrimiento ya se encuentra saturado por el electrolito. [22]

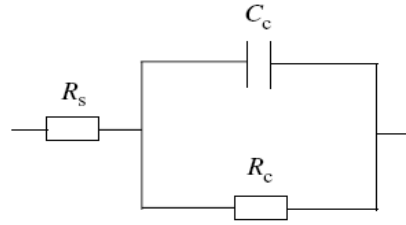
Los datos de impedancia de un sistema recubrimiento-sustrato encontrados experimentalmente pueden ser susceptibles a un análisis por medio de circuitos eléctricos equivalentes. Al inicio (Figura 7) se da un circuito simple de resistencia R_C y capacitancia C_C del recubrimiento, en este punto se infiere que el recubrimiento funciona como una barrera perfecta. Después de un tiempo de exposición el agua, iones y oxígeno pueden arribar al sustrato dándose la formación de sitios de corrosión electroquímica en la interface, esto se representa en el circuito equivalente por medio de un C_{dl} capacitancia de doble capa y resistencia de transferencia R_{ct} (Figura 8). Luego de un intensivo ataque se pueden presentar una fase de los productos de corrosión, lo cual es representado en el circuito equivalente como una Z de productos corrosivos. (Figura 9). [36]

En muchos casos los elementos que representan la capacitancia dentro un circuito equivalente pueden ser remplazados por elementos de fase constante (*CPE: Constant Phase Element*) para compensar efectos de no tener una capacitancia ideal. Para estos casos la impedancia se puede representar como: [35, 37]

$$Z(j\omega) = (Y_0)^{-1}(j\omega)^{-n}$$

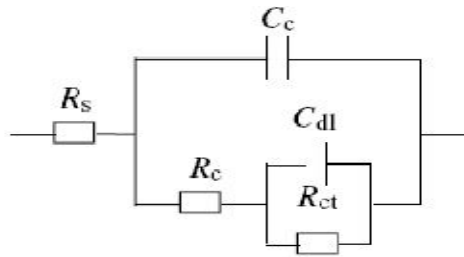
Donde: j unidad imaginaria, ω frecuencia angular ($2\pi f$, f : frecuencia), Y_0 y n parámetros de CPE, para n que va $0 < n < 1$. Cuando $n=1$ se dice tener capacitancia pura.

Figura 7. Circuito equivalente general para metales recubiertos



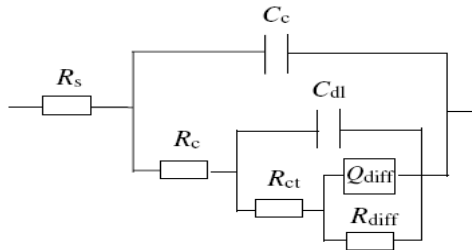
Fuente [36]

Figura 8. Circuito equivalente con procesos corrosivos.



Fuente [36]

Figura 9. Circuito equivalente con fenómenos difusivos

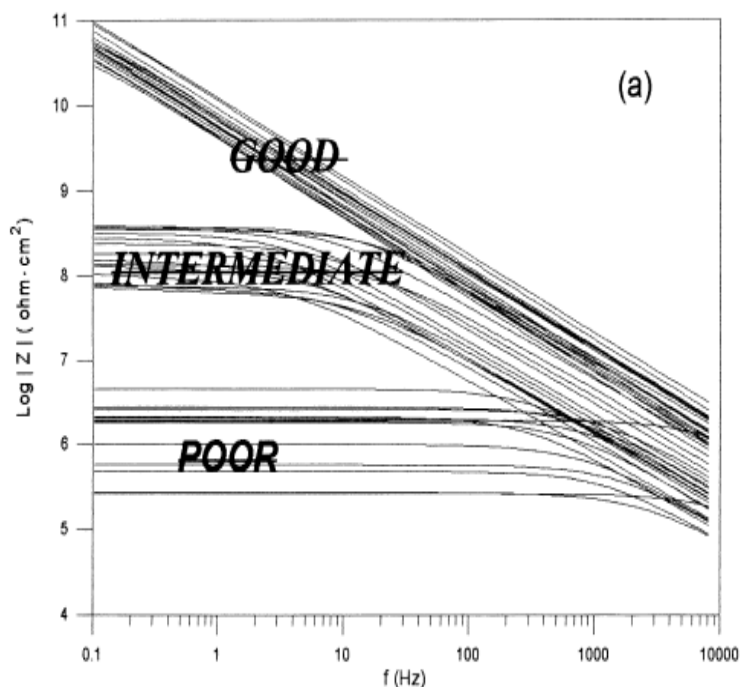


Fuente [36]

Para tener una claridad mayor de los elementos que conforman el circuito equivalente se puede asociar a cada elemento un fenómeno físico que está pasando en el sistema sustrato/recubrimiento en contacto con una solución de trabajo. R_c se denomina como una resistencia de poro, considerada de esta manera por la formación de vías de conducción iónica dentro del polímero del recubrimiento. C_c la capacitancia asociada a la estructura del recubrimiento como tal. R_{ct} es la resistencia de polarización de la superficie del metal en contacto con las vías de conducción iónica y la C_{dl} es la respectiva capacitancia de este contacto. [19]

Otro aspecto importante con los estudios de impedancia es que se podría tener una clasificación de varios tipos de recubrimientos gracias a que la resistencia eléctrica que podemos obtener de las medidas de impedancia nos puede servir como un indicador de comportamiento. Recubrimientos que tengan valores de resistencia superiores a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ se pueden clasificar como de excelente protección, mientras que aquellos que tengan valores por debajo de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ se clasifican como de pobre protección. Uno de los diagramas que nos permiten visualizar mejor este comportamiento es el diagrama de *Bode*. [10, 38, 39]

Figura 10. Clasificación recubrimientos por diagrama *Bode*



Fuente [39]

Con la ayuda de la espectroscopia de impedancia electroquímica se puede cuantificar nuevos desarrollos de recubrimientos, mejoras en los existentes, profundizar en variables que acompañan al proceso de recubrir un metal, cambios en las formulaciones, etc. A continuación se da un vistazo a investigaciones que ilustran lo anterior.

El uso de pigmentos en sistemas orgánicos juega un claro papel en la formulación y en el posterior éxito de un sistema. Uno de los mecanismos de protección por recubrimientos es la inhibición por medio de pigmentos. Uno de los más comunes son los cromatos de zinc, que por su alta toxicidad se ha buscado su reemplazo con otros tipos de pigmentos no-tóxicos, pero con el mismo propósito. Estos pigmentos se pueden clasificar en los siguientes grupos: fosfatos, boratos, silicatos, sales orgánicas y pigmentos de intercambio iónico. Para mirar su

rendimiento como pigmentos inhibidores se investigó su comportamiento bajo *EIS*, al ser incorporados en un recubrimiento epoxi-poliamida y aplicados sobre acero al carbón y galvanizado, en inmersión en un medio de cloruros. De estos estudios se obtiene un mejor comportamiento de los fosfatos en comparación con los cromatos de zinc tradicionales, alcanzándose módulos de impedancia del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de 6 meses de exposición. Atribuyéndole este rendimiento a su pobre solubilidad en comparación con los otros tipos de pigmentos. [9]

Los pigmentos denominados como rellenos provocan alta porosidad en las películas lo cual se puede ver en la variación de la resistencia del recubrimiento en el tiempo. Poliuretanos con rellenos de cromatos de estroncio fueron analizados bajo impedancia. Después de 6 meses de ser sometidos a inmersión en solución de NaCl 0.5 M no se observó ampollamiento o degradación de la película gracias a la acción de los pigmentos cromados como inhibidores de corrosión del metal. El modulo de impedancia de estos sistemas llegó a ordenes de $10^5 \Omega$ y la capacitancia se estabiliza gracias a la pasivación que los cromatos formados proveen. [40]

Estudios de fosfatos de zinc dispersos en vehículos epóxicos han sido realizados para mirar su eficiencia anticorrosiva cuando son aplicados en sustratos metálicos. Dos tipos de fosfatos de zinc fueron evaluados por medio de *EIS*, un fosfato de zinc tradicional y un fosfato modificado con aluminio. Además se tuvo en cuenta la relación entre el *PVC* (*Pigment Volume Concentration*) de los recubrimientos y su *CPVC* (*Critical Pigment Volume Concentration*). Donde se pudo encontrar un mejor desempeño del sistema que contenía el fosfato de zinc modificado con aluminio (resistencia de poro de 60 *Mohm*) después de 170 días de prueba en un medio de iones cloruros, en comparación con el fosfato normal (48 *Mohm*). [41]

Otro tipo de pigmentos evaluados tiene que ver con los llamados pigmentos inertes, que juegan un papel físico en el comportamiento de los recubrimientos como barrera, debido a que pueden incrementar la ruta difusional a través de la película de agua, iones y oxígeno y de esta manera decrecer la permeabilidad de la misma. [36]

Para el caso de recubrimientos orgánicos la cantidad de pigmentos que este lleva es una variable crítica para tener un buen desempeño del producto. La *EIS* también brinda la posibilidad de determinar cuál puede ser la concentración de pigmento dentro de una formulación de un recubrimiento, hablamos por tanto del *CPVC*. Este puede ser determinado de la medida y el análisis de la resistencia de poro del recubrimiento R_p en el caso de tener recubrimientos base solvente. [35, 42]

Nuevos desarrollos en la parte de formulación de sistemas de protección por recubrimientos orgánicos ha tenido gran impacto en el mercado mundial. Una técnica recientemente usada es la adicción a los recubrimientos de nano-

partículas que ayuden a mejorar la adhesión y las propiedades anticorrosivas. Nano-partículas en forma de silicatos y nanotubos de carbón. Estos ayudan a que el polímero mejore propiedades como: incremento de la conductividad térmica, conductividad eléctrica y fortalecimiento de la cohesión y la adhesión de la película. Medidas a través de *EIS* han mostrado que se pueden incrementar hasta tres veces la resistencia de transferencia de carga de un sistema reforzado con estos nano-tubos en comparación con sus pares tradicionales. [43]

Polímeros conductores están siendo estudiados en la actualidad para varias aplicaciones, como artefactos emisores de luz, blindaje para interferencia electromagnética y disipación de carga electrostática, sensores, sistemas de conversión de energía, catalizadores y protección contra la corrosión. Para este último caso, recubrimientos basados (o conteniéndolos) en estos polímeros (polianilina, polipirrol) han servido como reemplazo a recubrimientos que contienen Cr (VI), este último utilizado para proteger al hierro y aluminio contra la corrosión. Aunque el cromo que se utiliza, en muchos países es clasificado como tóxico y cancerígeno. La polianilina (*Pani*) se ha perfilado como uno de los más comunes ya que puede ser utilizado en diferentes mecanismos, como protección por barrera, inhibidores de corrosión, protección anódica y cambio de interface electroquímica, etc. El efecto de estos tipos de polímeros se ve influenciada por el sustrato, formulación del recubrimiento y concentración de estos en el sistema. Esto ha sido estudiado por medio de *EIS* demostrándose que ocurren reacciones entre el polímero conductor, *Pani*, y el acero al carbón durante el periodo inicial de la exposición a un ambiente agresivo. Reacciones de reducción de la *Pani* y la formación de una capa protectora de óxido entre el recubrimiento y el sustrato. [44]

Las modificaciones con flúor-polímeros en el vehículo de recubrimientos orgánicos están subiendo su popularidad debido a su estabilidad térmica, alta resistencia, baja energía superficial y propiedades eléctricas. Estudios de sistemas primer epóxico/ acabado de flúor- polímeros muestran buenos resultados cuando se aplican sobre aluminio y se someten a soluciones de 3.5% de NaCl. Teniéndose un sistema con módulos de impedancia de $10^9 \Omega$ y buen comportamiento ante corrosión filiforme. [45]

Uno de las modificaciones hechas a recubrimientos orgánicos en polvo, caso específico ricos en zinc, es la adición de polianilinas para mejorar la conductividad entre la película y el acero a proteger. Obteniéndose valores de impedancia y capacitancia de valores del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $10^{-10} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivamente, valores un poco mejor en comparación con ricos en zinc tradicionales, debido a la combinación de la protección catódica, alta resistividad y baja porosidad que las películas de sistemas ricos en zinc modificados con *Pani* ofrecen en medios corrosivos. [10]

Los recubrimientos nanoestructurados híbridos (orgánicos/inorgánicos) están siendo evaluados también como una posible alternativa de pretratamiento para

protección contra la corrosión. Tienen alto interés por la combinación de las propiedades del polímero orgánico (hidrofobicidad, flexibilidad) con la cerámica inorgánica (resistencia, durabilidad, adhesión). [46]

Otra alternativa desarrollado en la parte del mantenimiento industrial enfocada a la protección anticorrosiva y que ha sido estudiada bajo la técnica de *EIS* son llamados revestimientos auto- reparables. Entiéndase estos como aquellos que tienen la habilidad de obstaculizar la actividad de la corrosión en los defectos del mismo, empleando un mecanismo de auto- reparación (inhibidores de corrosión). Uno de estos sistemas es el sistema híbrido sol-gel conteniendo como inhibidor de corrosión la 8- hidroxiquinolina. Cuando se aplicó recubrimiento a un acero AA2024 y fue sometido a un ambiente saturado de iones cloruros y chequeado bajo la *EIS* se comprobó la efectividad de tener este tipo de sistemas gracias a que en el tiempo se veía el cambio del modulo de impedancia de valores bajos después de cualquier defecto en la película a valores altos ($10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) cuando el inhibidor empezaba a actuar. [47]

Dentro de las políticas establecidas para la protección del medio ambiente ha tomado fuerza aquellos recubrimientos llamados de baja toxicidad. Estos han sido promovidos por las regulaciones ambientales y por la protección de la salud humana. Ejemplos de estos recubrimientos son los sistemas aplicados electrostáticamente y base agua. Estudios tanto en campo como en laboratorio con varias clases de estos recubrimientos se han realizado. Un caso específico es el realizado con dos recubrimientos base agua (epóxico – acrílico) y con dos recubrimientos en polvo (epóxico - poliéster) comparados un sistema base solventes tradicional (primer epóxico/acabado poliuretano). Estos fueron expuestos a ambientes industriales y marinos, además de ser expuestos a ensayo de laboratorio que incluían niebla salina, inmersión total ($\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$), cámara de SO_2 y un ciclo de corrosión (UV, niebla salina y cámara humedad). Estas muestras expuestas a estas pruebas fueron evaluadas por medio de *EIS* para chequear su comportamiento en el tiempo encontrándose los siguientes resultados: en los ambientes, industrial y marino todos los sistemas tuvieron un comportamiento similar a la base solvente, a excepción de la epóxica base agua. Esto se corroboró en las pruebas de laboratorio donde se obtuvieron resultados similares. También varios tipos de recubrimientos epóxicos de altos sólidos como primer y acabados poliuretanos, fueron sometidos a pruebas de nieblas salinas y comparados contra sistemas epóxicos base agua y alquídicas de alto sólidos. Donde se obtuvieron valores excelentes de resistencia ($10^{9-10} \Omega \cdot \text{cm}^2$) para los primeros y de valores no tan buenos para los segundos ($10^{6-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$), después de 2000 horas de exposición. [48, 49]

Otro estudio donde se evaluó el comportamiento de este tipo de recubrimientos de baja toxicidad fue el efectuado a un recubrimiento epóxico base agua aplicado a aluminio como sustrato y comparado con el tratamiento tradicional (anodizado en baños de cromatos) para proteger aluminios utilizados en la industria aeronáutica, además de probar un revestimiento base solvente de uso habitual (poliuretano). Se realizó ensayos en soluciones de alta concentración de cloruros

y evaluados por medio de EIS. Para esta investigación lo que se obtuvo fue valores más altos de resistencia para el recubrimiento base agua ($10^4 \Omega$) en contraste con el base solvente ($10^1 \Omega$) después de casi un mes de exposición. Además de tener un comportamiento solo un poco inferior a los encontrados en las probetas expuestas solo con el anodizado (módulos de impedancia del orden $10^5 \Omega$). También se visualizan buenos rendimientos cuando se trabaja sistemas de anodizados y recubrimientos juntos, donde se dan módulos del orden de 10^5 y $10^4 \Omega$ para base solvente y base agua respectivamente. [50]

Los recubrimientos de altos sólidos (aquellos recubrimientos que tengan más de 60% en sólidos por volumen), están ocupando un lugar importante dentro del mundo de la prevención de la corrosión, debido a que son productos ambientalmente más amigables. Con el incremento del porcentaje de sólidos en recubrimientos orgánicos base solvente estamos decreciendo el contenido de compuestos orgánicos volátiles en la formulación del mismo y además generamos un ahorro de costos gracias al alto cuerpo (*high build*) de los mismos. Uno de los sistemas de recubrimientos donde se han hecho grandes avances son los epóxicos, como es el caso de los recubrimientos libre de solventes. Sistemas que tienen excelente resistencia a la corrosión, a productos químicos y de fácil aplicación. [31, 51]

Sistemas de alto sólidos han sido estudiados por medio de la técnica de EIS. Encontrándose que estos tipos de sistemas pueden tener valores más bajos de capacitancia en relación con sistemas tradicionales debido a su alto nivel de entrecruzamiento y poca presencia de grupos hidrofílicos en su estructura. Además presentan valores considerablemente buenos de resistencia durante exposiciones a medios que contengan electrolitos, con un mejor comportamiento que sistemas base agua. [52]

Recubrimientos epóxicos de altos sólidos, curado con catalizadores poliamidas y con espesores de aplicación entre 150 y 250 μm han sido expuesto a cámaras de humedad y evaluado su comportamiento a través de los parámetros que se pueden extraer de los datos de EIS. Los valores que se obtuvieron de capacitancia fueron del orden de $10^{-10} \text{ F.cm}^{-2}$ y para resistencia de poro del orden de $10^8 \Omega.\text{cm}^2$ [13, 53]

Para el caso de recubrimientos epóxicos altos sólidos, se ha evaluado el uso de pigmentos laminares que refuerzan aún más la protección por barrera brindada. Pigmento de aluminio se incorporo en un vehículo epóxico, en un porcentaje en peso del 10%, para ser aplicado en acero al carbono y galvanizado, para su posterior seguimiento por EIS cuando se somete a una concentración alta de cloruros. Los resultados que se encontraron muestran los siguientes comportamientos (Figuras 11-12):

Figura 11. Diagrama Bode para acero al carbono (3 y 6 mils)

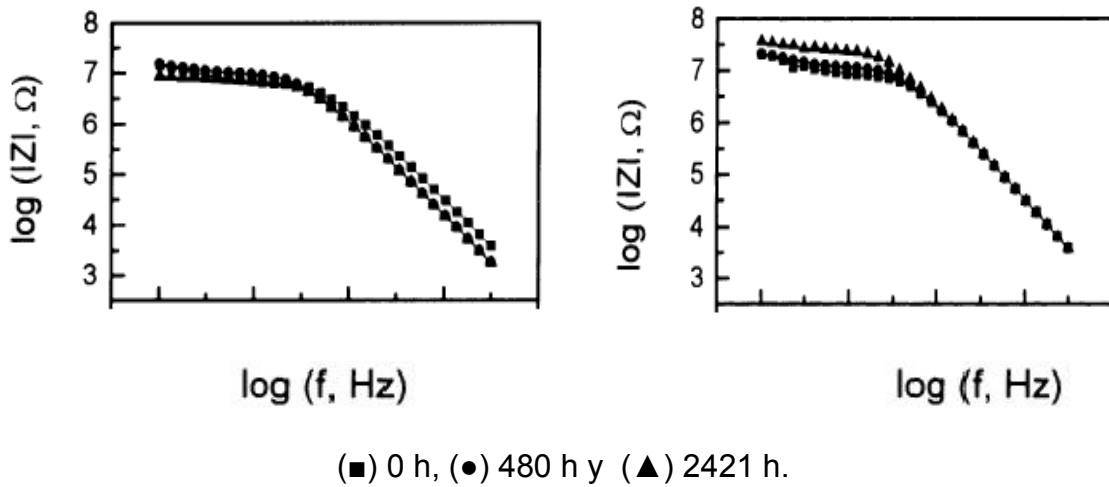
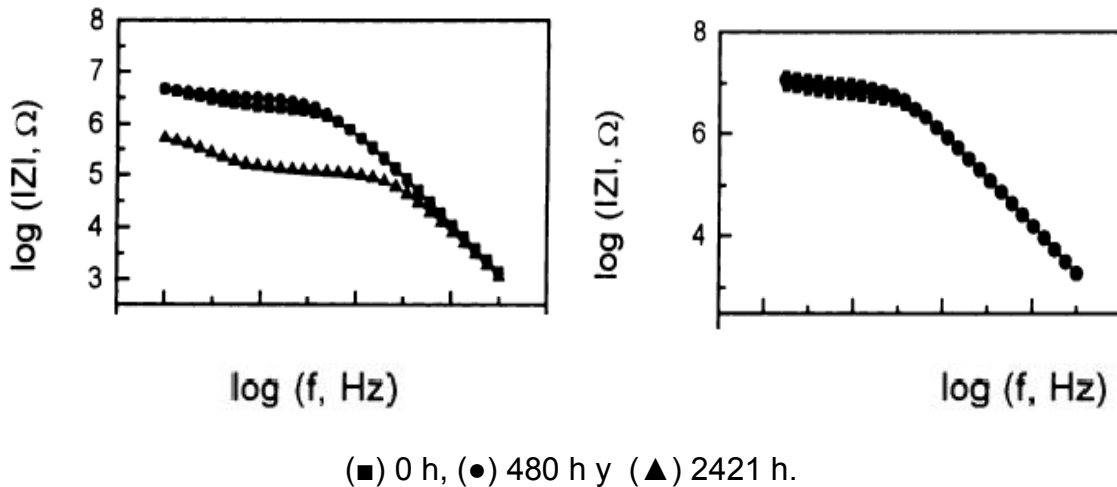


Figura 12. Diagrama Bode para acero galvanizado (3 y 6 mils)



Fuente [54]

Se puede apreciar el buen comportamiento (módulo de impedancia $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) del recubrimiento después de más de 2000 horas en medio agresivo y aplicado sobre dos tipos diferentes de acero. [54]

Uno de los sistemas epóxicos de alto sólidos y con mayor relevancia de uso como primer anticorrosivo es el rico en zinc. Sistema usado con mayor frecuencia en ambiente marino, que generalmente se considera el más corrosivo. En este tipo de ambientes se debe tener muy en cuenta variables como temperatura, humedad relativa, vientos, radiación solar y concentraciones del ion Cl^- . [55]

Antes de hablar de este sistema es bueno saber que tipo de revestimientos ricos en zinc hay en la actualidad. Dentro de los recubrimientos ricos en zinc se puede encontrar dos familias: inorgánicos (usualmente ortosilicatos) y orgánicos

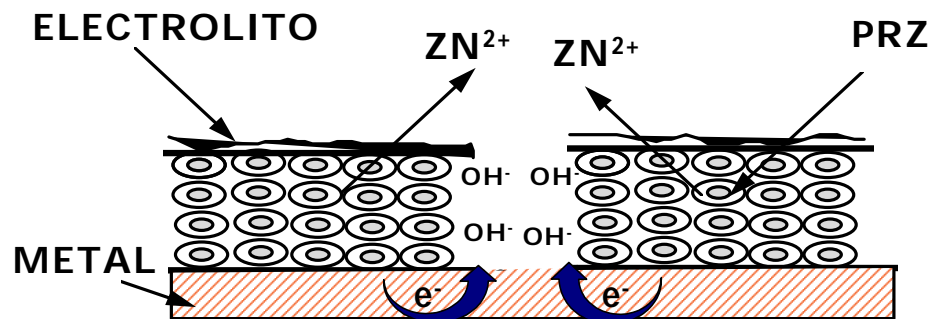
(usualmente epóxicos). En ellos las partículas de zinc están en contacto eléctrico entre ellas mismas y con el sustrato metálico para tener una buena conducción eléctrica entre este último y el recubrimiento. Algunos autores plantean que gracias a la telaraña de capilares o vías de conducción entre las zonas anódicas (partículas de zinc) y catódicas (sustrato), y a la dilución de las partículas de zinc se puede dar el mecanismo de protección de este tipo de recubrimientos. No se debe olvidar que altas concentraciones de polvo de zinc ayudan a tener un buen contacto eléctrico. Se tiene como base que el polvo de zinc representa el 90 % en peso de la formulación del sistema. Para este tipo de recubrimientos se pueden encontrar en los diagramas de EIS uno, dos o tres tiempos de fases a bajas frecuencias y están relacionados a la intensidad de la actividad electroquímica debido a reducción del oxígeno y la disolución del zinc. [56, 57]

El mecanismo por el cual los primers ricos en zinc protegen es la protección catódica. Las partículas de zinc en contacto galvánico con el sustrato contribuyen a este efecto. Como el zinc se corroe, el contacto con el acero se puede ver gradualmente disminuido y en el tiempo el potencial del sustrato puede exceder al potencial de protección. Sin embargo, el primer con el pasar del tiempo también provee protección por medio de otro mecanismo. Los productos de corrosión del zinc pueden incrementar el pH en la interface y además pueden rellenar los defectos de la película y el sustrato.

Particularmente los primers orgánicos ricos en zinc (resinas epóxicas) protegen por la barrera dieléctrica de la resina y por las partículas de zinc que este contenga. Estos contienen una menor fracción volumétrica de polvo de zinc en comparación con los inorgánicos (silicatos) que protegen más por las partículas de zinc y productos de corrosión de las mismas que por el vehículo. [58]

Una de las más importantes ventajas de este tipo de control de la corrosión es el hecho de que el acero que queda expuesto por problemas de abrasión o golpes, es protegido por el sacrificio del zinc. (Ver Figura 13)

Figura 13. Mecanismo protección Ricos en zinc



Fuente [31]

El zinc usado para esta aplicación es un pigmento esférico, el arreglo de sus partículas es crítico ya que estas deben estar en contacto para permitir el flujo de electrones y además deben estar en íntimo contacto con el metal.

La preparación de la superficie para la aplicación de estos recubrimientos debe ser buena, cerca a metal blanco, puesto que debido a la alta concentración de pigmento, el vehículo disponible para proveer la adherencia del recubrimiento sobre el metal, que es fundamental para el éxito de la protección, es muy poco y no debe nunca perderse de vista que un recubrimiento falla en la medida que se pierda su adherencia. [31]

Una mirada a la punta tecnológica, en lo que respecta al diseño de productos con mejor comportamiento anticorrosivo y que no contribuyan más al deterioro del medio ambiente son los polisiloxanos. Estos han tenido un desarrollo considerable y partieron de la necesidad del reemplazo del uso de los cromatos con pretratamientos basados en silanos. Recientes estudios muestran a los organosilanos como inhibidores de corrosión y promotores de adherencia para diferentes sustratos como aluminio, cobre, hierro, acero, zinc y acero galvanizado.

Estos organosilanos pueden ser definidos como compuestos híbridos formados por una parte orgánica y otra inorgánica, con estructura $X_3Si(CH_2)_nY$, donde X representa un grupo hidrolizable (metoxi o etoxi) y Y es un grupo organofuncional enlazado al Si de manera estable y que puede reaccionar con el recubrimiento orgánico. El curado de estos compuestos se puede dar con tratamientos de calor, incrementando generalmente sus propiedades de barrera y conduciendo a una mejor protección anticorrosiva del sustrato. De hecho este entrecruzamiento mejora la barrera física entre el sustrato y el medio agresivo. Al ser estudiado este efecto del curado de silanos por medio de *EIS* se puede encontrar en los diagramas que a altas frecuencias se pueden ver representadas las propiedades de la capa de silano (grado de entrecruzamiento). [59]

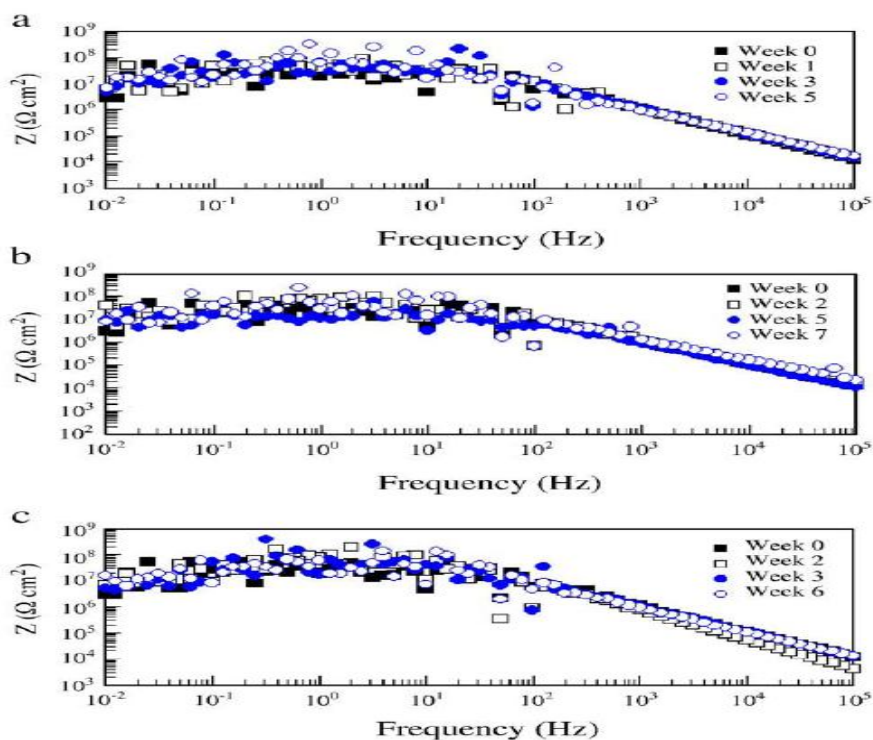
Se han realizado estudios donde se evalúa el comportamiento de recubrimientos epóxicos modificados con silanos. Debido a que tienen buen campo de trabajo, costo moderado, buena adherencia y fácil aplicación. Las resinas epóxicas son conocidas por su alto nivel de entrecruzamiento pero hidrofílicas. Por tanto se han realizado modificaciones con polisiloxanos que permiten tener un sistema con buena estabilidad térmica, baja tensión y alta flexibilidad. Para comprobar las mejoras logradas con estas modificaciones se ha evaluado la adsorción de agua por parte de este nuevo sistema encontrándose una disminución en la tasa de adsorción debido al cambio de hidrofílica a hidrofóbica, mejorándose así el comportamiento anticorrosivo cuando se utiliza en sustratos metálicos expuestos a ambientes corrosivos. Se han realizado investigaciones estudiando este comportamiento ante situaciones agresivas de corrosión por medio de *EIS*. Se sometieron muestras de acero al carbón a ciclos higrótérmicos, encontrándose alto módulos de impedancia del orden de $10^9 \Omega.cm^2$, después de haber sometido las muestras a más de 30 ciclos. Otro tipo de ensayos se ha realizado aplicando este nuevo tipo de material a aleaciones de aluminio y sometida a inmersiones en

soluciones con altas concentraciones de iones cloruros donde se pudo apreciar bajos valores de capacitancia y altos módulos de impedancia ($10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$), en comparación con los recubrimientos epóxicos tradicionales. [60, 61, 62]

Uno de los sistemas de mayor auge en la actualidad es el híbrido epoxi-siloxano aplicado sobre acero al carbono y expuesto a diferentes medios altamente corrosivos. Gracias a la contribución de la parte inorgánica de este tipo de recubrimiento se puede tener menor expansión térmica, menor permeabilidad molecular (O_2 , N_2 , H_2O) y por tanto alto comportamiento anticorrosivo. Un estudio de uno de estos sistemas fue el realizado sobre el recubrimiento híbrido epoxi-silicona (*Silikopon EF*/nombre comercial) catalizado con un organosilano (*Dynasytan AMEO*/nombre comercial) y aplicado sobre acero *Cold rolled* para ser expuesto en tres medios altamente corrosivos (H_2SO_4 0.5M; NaOH 1M; NaCl 3%) y seguir su comportamiento bajo *EIS*.

Los resultados encontrados en esta investigación se pueden observar en la Figura 14. Donde podemos ver un buen comportamiento del sistema en el transcurso del tiempo en presencia de distintos electrolitos, ya que se alcanzaron módulos de impedancia del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y además con buena adhesión del recubrimiento al sustrato (4B/ Prueba *Tape*/ASTM D3359). [1]

Figura 14. Diagrama *Bode* a) 1M NaOH b) 3% NaCl c) 0.5M H_2SO_4 para diferentes tiempos.



Fuente [1]

Los datos que se pueden obtener en una evaluación por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica son de alto valor pero no se puede olvidar que son otro criterio más para poder determinar adecuadamente el comportamiento de un sistema bajo determinadas condiciones agresivas. Es importante tener en cuenta los chequeos visuales tradicionales y ensayo acelerados, ya que estos también aportan información relevante. Cuando se tienen recubrimientos orgánicos sometidos a pruebas aceleradas los efectos (transporte y acumulación de electrolito en la película, pérdida de adhesión y desgastamiento químico y físico) que se dan producto de cambios de temperaturas son importantes. La razón de esto radica en que al tener incrementos de temperatura se aceleran las fallas debido al aumento en la velocidad de las reacciones químicas, propiedades de transporte, movilidad molecular, etc. [16, 29]

2. Materiales y métodos

2.1 Recubrimientos

Los recubrimientos utilizados son de uso comercial y fueron suministrados por Compañía Global de Pinturas S.A. (Inversiones Mundial). Estos fueron: Primer orgánico Rico en Zinc, Polisiloxano y Mastic Epóxico de Aluminio. Se tomaron dos sistemas de trabajo, el primero constituido por Primer Epoxi Zinc/Acabado Polisiloxano y el segundo Mastic Epóxico de Aluminio.

2.1.1 Primer Rico en Zinc Orgánico. Es un recubrimiento rico en zinc de altos sólidos, resistente a la abrasión y bajo VOC (*Volatile Organic Compounds*). Recomendado para uso en áreas marinas, costeras e industriales agresivas. En ambientes químicos altamente corrosivos se debe recubrir con un acabado de alta resistencia química. Se puede recomendar como primer de pre-construcción y como primer de protección temporal.

Es un recubrimiento que presenta las siguientes propiedades:

- Muy buena protección anticorrosiva.
- Rápido secado.
- Dos teorías que explican cómo es la acción de protección de las ricos en zinc:

Protección catódica: donde el zinc actúa de manera similar a un ánodo de sacrificio. Iones de zinc pasan a solución en aquellos puntos de la película donde se pueda dar contacto entre agua, zinc y hierro vivo. Aquí el hierro no puede oxidarse pero el zinc es relativamente reactivo (sacrificado).

Efecto barrera: las partículas de zinc constituyen una película y no permiten la entrada al sustrato de ningún material corrosivo. Los poros y áreas dañadas en el recubrimiento son rellenadas por los productos del zinc con oxígeno y agua ($Zn(OH)_2$, ZnO).

A continuación se muestran sus principales características:

Tabla 1. Propiedades Primer Epoxi Zinc

Naturaleza Química	Epóxica (Resina: D.E.R 661 de <i>Dow Chemical</i>)
Naturaleza Química Catalizador	Poliamida (Agente de cura: Versamid 115 de <i>Cognis</i>)
Pigmentos	Pigmento amarillo, aleación silica- alúmina, polvo zinc
P.V.C (%)	4.2
VOC (g/l)	293
Porcentaje Sólidos por volumen	65 (Catalizado)
Contenido de zinc en película seca (% en peso)	76
Viscosidad (KU)	75 (Catalizado)
Espesor de película (mils)	2-4

2.1.2 Polisiloxano. Recubrimiento que contiene un vehículo híbrido orgánico-inorgánico y que protege por barrera. Donde la componente orgánica confiere ventajas mecánicas y de adhesión, mientras la parte inorgánica nos brinda dureza, resistencia térmica y al UV. Por tanto es un recubrimiento que ofrece alta resistencia química y a la intemperie. Además de tener una formulación libre de isocianato y un contenido bajo de VOC (100g/l).

Puede ser utilizado en acero sin recubrir, acero recubierto o sobre primers ricos en zinc. Aplicable en acero estructural (puentes, plataformas marinas), tanques, tuberías, plantas industriales (energía, tratamiento de agua, pulpa y papel, química y petroquímica), muros y pisos de concreto, transporte (exterior carros de ferrocarril, remolques, autobuses).

A continuación se muestran sus principales características:

Tabla 2. Propiedades Polisiloxano

Naturaleza Química	Híbrida Epoxi – silicona (Resina: <i>Silikopon EF</i> de <i>Degussa</i>)
Naturaleza Química Catalizador	Organosilanos (Agentes de curado: <i>Dynasytan AMEO – AMMO</i> de <i>Degussa</i>)
Pigmentos	TiO ₂ , CaSiO ₃ , silica.
P.V.C (%)	11.85
VOC (g/l)	56.27
Porcentaje Sólidos por volumen	93 (Catalizado)
Viscosidad (KU)	100 (Catalizado)
Espesor de película (mils)	3 – 7

2.1.3 Mastic Epóxico de Aluminio. Un recubrimiento diseñado para ser aplicado sobre superficies regularmente preparadas. Recomendado para áreas donde se requieren sistemas epóxicos pero solo se puede dar preparación de superficie manual -mecánica. Este producto tiene excelentes propiedades de humectación, protege contra el polvo, humos, salpique y condensación de humedad. Excelente base para acabados convencionales y como recubrimiento de barrera.

Se utiliza en general para proteger sustratos metálicos de difícil acceso como: codos, ángulos, ribetes, bordes, estructuras, puentes, etc. Protección en medios marinos y ambientes de alta corrosión. Exterior de tanques y tuberías.

A continuación se muestran sus principales características:

Tabla 3. Propiedades Mastic Epóxico de Aluminio

Naturaleza Química	Epóxica (Resinas: <i>Epikote 828</i> de <i>Shell</i>)
Naturaleza Química Catalizador	Poliamida (Agente de curado: <i>Versamid 115</i> de <i>Cognis</i>)
Pigmentos	Aluminio, Talco, Barita, fosfato de zinc
P.V.C (%)	20.02
VOC (g/l)	231.7
Porcentaje Sólidos por volumen	80 (Catalizado)
Viscosidad (KU)	90 (Catalizado)
Espesor de película (mils)	5 – 7

2.2 Sustrato y aplicación de recubrimientos

El sustrato utilizado fue acero al carbono (*Hot Rolled*) con tratamiento superficial *Sand Blasting*. El medio utilizado para el blasting fue cuarzo. El grado de preparación superficial que se obtuvo fue grado comercial *SSPC SP6*. Todas las probetas fueron preparadas a las mismas condiciones de temperatura y humedad. El tamaño de las probetas se estandarizó en 7.5 cm. de ancho por 15 cm. de largo y 2mm de espesor.

La aplicación de los recubrimientos se realizó con una pistola spray convencional y bajo las indicaciones de aplicación recomendadas por el proveedor de los recubrimientos. Los productos antes de ser aplicados fueron catalizados siguiendo las instrucciones del proveedor y posteriormente curados por 15 días a condiciones ambientales normales, antes de ser sometidos a las pruebas de corrosión aceleradas e impedancia.

2.3 Ensayos de corrosión acelerada

En estos ensayos se sometieron tres probetas recubiertas: dos probetas sin incisión para las medidas de impedancia y una con incisión para evaluar el avance de la corrosión. Las muestras eran retiradas cada 20 días para ser sometidas a pruebas de impedancia. En el caso de las pruebas de inmersión se tenían dos probetas en permanente inmersión.

2.3.1 Niebla Salina. Las muestras fueron sometidas a 5000 horas teóricas (aprox. 208 días teóricos) de exposición en una cámara de niebla salina marca *Singleton* y bajo la norma ASTM B117 (35°C, solución 5% en peso de NaCl) [63]

2.3.2 Ciclo corrosión. Las muestras fueron sometidas a 5000 horas teóricas (aprox. 208 días teóricos) de exposición al ciclo.

El ciclo estaba conformado por las siguientes etapas:

- 6 días de exposición a la radiación ultravioleta (UV-A) y humedad por condensación (ciclo de 8 h de UV-A y 4 horas de condensación) según la norma ASTM G 154. [64]
- 1 día a baja temperatura ($\approx -10^\circ \text{C}$).
- 6 días de exposición en niebla salina continua según la norma ASTM B 117 [62].
- 1 día a baja temperatura ($\approx -10^\circ \text{C}$).

Los equipos utilizados fueron: cámara salina marca *Singleton*, cava y QUV *Basic Accelerated Weathering Tester (QUV Panel)*.

2.3.3 Inmersión total. Se realizaron dos tipos diferentes de inmersiones, una en solución de NaCl 10^{-2} M y otra en Na_2SO_4 10^{-2} M. Se sometieron dos probetas recubiertas de cada sistema a 4500 horas (aprox. 190 días teóricos) continuas de exposición y en un área de 15 cm^2 . Las pruebas de impedancia eran realizadas cada 20 días.

2.3.4 Prohesión. Las muestras fueron sometidas a 4800 horas teóricas (aprox. 200 días teóricos) de exposición en una cámara marca *Ascott CC 450 xp* y bajo la norma ASTM G85 Apéndice 5 (niebla: 0.05% NaCl, 0.35% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; ciclo: 1 hora niebla/1 hora secado a 35°C). [65]

2.4 Chequeos visuales

Para acompañar los ensayos de corrosión y fortalecer los resultados los resultados obtenidos con la espectroscopia de impedancia electroquímica se evaluó visualmente el desempeño de las muestras recubiertas guiándose con las siguientes normas:

- Ampollamiento ASTM D 714

Se clasifica de acuerdo al tamaño y frecuencia del ampollamiento. Tamaño: 10 no ampollamiento, 8 microampollamiento y 6, 4,2 ampollamiento con tamaños mayores. Frecuencia: D (denso), MD (medio denso), M (medio), P (poco). [66]

- Cuarteamiento ASTM D 660

Hay muchos tipos de cuarteamiento, algunos son: irregular, líneas cortas y paralelas, líneas cortas e irregulares, sigmoideo, aleatorio. Y la frecuencia de la cantidad se da en orden creciente de 8, 6, 4 y 2. [67]

- Grado de corrosión ASTM D 610

Escala y peso de la corrosión en las muestras: [68]

Tabla 4. Escala y descripción corrosión en películas

Grado Corrosión	Porcentaje superficie corroída	Datos visuales		
		Spot (s)	General (G)	Pinpoint (P)
10	<= 0.01		0	
9	0.01-0.03	9-S	9-G	9-P
8	0.03-0.1	8-S	8-G	8-P
7	0.1-0.3	7-S	7-G	7-P
6	0.3-1	6-S	6-G	6-P
5	1-3	5-S	5-G	5-P
4	3-10	4-S	4-G	4-P
3	10-16	3-S	3-G	3-P
2	16-33	2-S	2-G	2-P
1	33-50	1-S	1-G	1-P
0	>= 50		0	

- Avance de corrosión en la incisión ASTM D1654

Clasificación de falla en la incisión: [69]

Tabla 5. Clasificación falla en la incisión

Milímetros	Número Clasificación
0	10
0 - 0.5	9
0.5 – 1	8
1 – 2	7
2 – 3	6
3 – 5	5
5 – 7	4
7 – 10	3
10 – 13	2
13 – 16	1
>16	0

2.5 Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Las medidas de *EIS* se efectuaron en equipos *Potenciostat/Galvanostat/ZRA Gamry Reference 600* y *3000*. Se realizó un barrido de frecuencia entre 40000 y 0.0025 Hz, con una amplitud de perturbación de 10 mV. En el montaje experimental se utilizó una celda de tres electrodos: contraelectrodo de platino, electrodo de trabajo (la propia muestra), como soluciones de trabajo NaCl 10^{-2} M y Na₂SO₄ 10^{-2} M y como electrodos de referencia calomel saturado y sulfato mercurioso, según el caso. Las muestras permanecieron inmersas entre 30 y 45 minutos en la solución de trabajo antes de las medidas de *EIS* para la estabilización del potencial de circuito abierto. Se utilizó una jaula de *Faraday* para tener una mejor calidad de las medidas.

En las siguientes fotografías se muestra la celda utilizada y la configuración del montaje para las pruebas *EIS*:

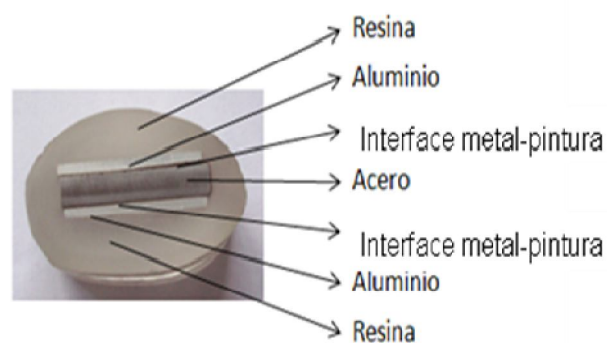
Figura 15. Celda y equipo de *EIS*



2.6 Microespectroscopía Raman

Las pruebas de Microespectroscopía Raman fueron realizadas en un equipo Microraman LabRAM HR marca *Horiba Jobin Yvon*, equipado con un láser HeNe (632.81 nm), con una salida de poder de 0.97 mW, con un focal fijado a 200 μm asegurando una profundidad de análisis de 10 μm y con un microscopio *Olympus*. Para la realización de estas medidas fueron realizados cortes transversales aproximadamente de 2 cm de largo de las muestras, colocados entre placas de aluminio formando y luego embutidas en resina epóxica. Posteriormente fueron pulidas hasta grado espejo para poder identificar en un microscopio óptico (200X) las zonas de corrosión y luego realizar los espectros Raman.

Figura 16. Fotografía montaje para Microespectroscopía Raman



2.7 Software para simulaciones por medio de circuitos eléctricos equivalentes

El software utilizado para las simulaciones por medio de circuitos eléctricos equivalentes fue el *Zview* Versión 3.2c y los componentes del circuito fueron consecuentemente relacionados con los fenómenos fisicoquímicos que ocurrieron en el sistema. Se hace uso de elementos de fase constante, *CPE*, para representar capacitancias y compensar efectos de no tener idealidad. Para estos casos la impedancia se puede representar como:

$$Z(j\omega) = (Y_0)^{-1}(j\omega)^{-n}$$

Donde: j unidad imaginaria, ω frecuencia angular ($2\pi f$, f : frecuencia), Y_0 y n parámetros de *CPE*. Con Y_0 considerada como una pseudo-capacitancia y n que puede variar entre 0 y 1, con $n=1$ para tener capacitancia pura.

Dentro de los circuitos eléctricos equivalentes se tienen los siguientes elementos: R_s resistencia asociada al electrolito, C_p capacitancia asociada al recubrimiento, R_p resistencia del poro asociada a la película de recubrimiento, C_{dl} y R_{ct} capacitancia de doble capa y resistencia de transferencia de carga, respectivamente. Estas últimas asociadas al contacto metal- electrolito. Para las capacitancias simuladas con *CPE* se aplica la nomenclatura C_p -*CPE* y C_{dl} -*CPE*, de acuerdo al caso.