

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS
POLIMÉRICOS INORGÁNICOS DE CINCO A BASE DE ETIL SILICATO USADOS
EN EL CONTROL DE LA CORROSIÓN

YONATHAN STEVE GARZÓN PEÑUELA
JOSÉ ANDERSSON ESPINOSA ROMERO



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2017

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS
POLIMÉRICOS INORGÁNICOS DE CINC A BASE DE ETIL SILICATO USADOS
EN EL CONTROL DE LA CORROSIÓN

YONATHAN STEVE GARZÓN PEÑUELA
JOSÉ ANDERSSON ESPINOSA ROMERO

Trabajo de grado para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico

Director:

DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS
PhD. En Corrosión

Codirector:

CESAR LOPEZ R.
QUIMICO



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIECIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2017

AGRADECIMIENTOS

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

A nuestro director de proyecto PhD Darío Yesid Peña Ballesteros por su colaboración, entera disposición de sus conocimientos y asesoramiento brindado al desarrollo de este proyecto.

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

Al nuestro Codirector Cesar López quien brindo asesoramiento y la información previa del proyecto.

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

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

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

Al Ing. Carlos Javier Mateus por su colaboración y seguimiento al desarrollo del proyecto.

A la Ing. Ingrid Tatiana Rojas por su seguimiento y asesoría en el desarrollo del proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. ANTECEDENTES.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GENERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
3.1 INSPECCION VISUAL.....	18
3.2 PRUEBA MICOSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	18
3.3 PRUEBA DE DIFRACCION DE RAYOS X	19
3.4 PRUEBA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	19
4. RESULTADOS Y DISCUCIÓN	20
4.1 EVALUACIÓN DE KIV (OXIDACIÓN).....	20
4.2 EVALUACIÓN DE KIV (AMPOLLAMIENTO)	21
4.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	22
4.4 ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X DRX DE MUESTRAS POLICRISTALINAS	27
4.5 PRUEBA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EIS	29
5. CONCLUSIONES.....	33

6. RECOMENDACIONES.....	35
REFERENCIAS BLIIOGRÁFICAS	36
BIBLIOGRAFÍA.....	38
ANEXOS	40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Sistemas de recubrimientos inorgánicos de cinc a base etil silicato suministrados por Sika bajo acuerdo de confidencialidad.	18
Tabla 2. Índice de KIV de oxidación para los sistemas S3, S6 y S9.....	20
Tabla 3. Productos de corrosión presentes en las probetas S3, S6, S9.....	27
Tabla 4. Evolución de los elementos en el circuito equivalente de Randles.....	32

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ensayo de KIV aplicado a cupones expuestos a cámara salina durante 500, 1000, 1500 y 2000 horas.	20
Figura 2. Evidencia de ampollamiento en los recubrimientos sistemas s3, s6, s9 a 500, 1000, 1500 y 2000 horas en cámara salina A, B y C respectivamente. .	21
Figura 3. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal del sistema 3, medición de capas del recubrimiento; imprimante, barrera y esmalte. .	23
Figura 4. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal del sistema 6, medición de capas del recubrimiento; imprimante, barrera y esmalte.	23
Figura 5. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal del sistema 9, medición de capas del recubrimiento; imprimante, barrera y esmalte.	24
Figura 6. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes en el imprimante inorgánico de Cinc a base de etil silicato usado en los tres sistemas S3,S6,S9.....	24
Figura 7. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en los tres sistemas S3, S6, S9.	25
Figura 8. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes en el esmalte poliuretano S3.	25
Figura 9. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes el esmalte Polisiloxano S6.....	26

Figura 10. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes el esmalte Poliaspártico S9.	26
Figura 11. Difractograma de la probeta S3.	28
Figura 12. Difractograma de la probeta S6.	28
Figura 13. Difractograma de la probeta S9.	29
Figura 14. Diagrama de bode teta Vs Frecuencia de los sistemas S3, S6, S9 sometidos a cámara salina y cámara acida durante 2000 horas.	30
Figura 15. Diagrama de bode Izl Vs Frecuencia Hz para los sistemas S3, S6, S9 sometidos a cámara salina y cámara acida durante 2000 horas.	31
Figura 16. Circuito de Randles.....	31
Figura 17. Modelo Nyquist de los sistemas 3, 6 y 9 a 2000 horas en cámara salina.	32

LISTA ANEXOS

Pág.

ANEXO A. FORMA MATEMÁTICA DELA EVALUACIÓN DE KIV USADOS PARA LA FORMULA	41
--	----

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS INORGÁNICOS DE CINCO A BASE DE ETIL SILICATO USADOS EN EL CONTROL DE LA CORROSIÓN*

AUTORES: JOSE ANDERSSON ESPINOSA ROMERO
YONATHAN STEVE GARZÓN PEÑUELA**

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

DESCRIPCION:

En esta investigación fueron aplicados en un acero A 106 (ASTM) tres recubrimientos poliméricos: un imprimante inorgánico de cinc a base de etil silicato, una barrera Epoxica Poliámidica y un esmalte que varía de acuerdo al sistema (S3: poliuretano, S6: polisiloxano y S9: poliaspartico); de los cuales unos fueron expuestos a una cámara salina hasta 2000 horas en intervalos de 500 horas y otros a cámara ácida hasta 2400 horas en intervalos de 600 horas. Se sometieron a pruebas de inspección visual e impedancia electroquímica, para evaluar el cambio físico de los recubrimientos durante el tiempo de exposición y la resistencia a la corrosión presentada por cada uno de los sistemas. Adicionalmente en los últimos intervalos de tiempo se usaron las técnicas SEM (espectroscopia electrónica de barrido) para determinar el tamaño de las capas del recubrimiento y los elementos presentes en cada una de ellas y la técnica DRX (difracción de rayos x) para determinar los productos de corrosión presentes en la zona expuesta.

En la prueba de impedancia electroquímica (EIS). Se trabajó con una frecuencia de 1×10^6 Hz y con un potencial de 200 milivoltios (mV), debido a que el recubrimiento tiene una alta impedancia ya que es tricapa y es difícil de penetrar.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Químico César López.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF PERFORMANCE OF INORGANIC POLYMER COVERING SYSTEMS BASED ON ETHYL SILICATE USED IN CORROSION CONTROL *

AUTHORS: JOSE ANDERSSON ESPINOSA ROMERO
YONATHAN STEVE GARZÓN PEÑUELA**

KEY WORDS: Polymeric coatings, primer, barrier, enamel, polyurethane, polysiloxane, polyaspartic, electrochemical impedance.

DESCRIPTION:

In this research three polymeric coatings were applied to a 106 steel (ASTM): an inorganic zinc on the basis of ethyl silicate, an epoxy polyamide barrier and an enamel that is different in agreement with to the system (S3: polyurethane, S6: polysiloxane and S9: polyaspartic); Some of them were exposed to a saline Chamber for up to 2000 hours in intervals of 500 hours and the others in an acid Chamber for up to 2400 hours in intervals of 600 hours. They were submitted to testing (proofs) of visual inspection and an electrochemical impedance, to evaluate the physical change of the coatings during the exposure time and the resistance to corrosion by each one of the systems. Additionally in the last intervals of the time, the electronic spectroscopy techniques SEM ((scanning electron spectroscopy)) was used to determine the size of the layers of the coating and the elements present in each one of them and the XRD was used (X-ray diffraction X) to determine the corrosion products present in the exposed area.

In the electrochemical impedance test (EIS). It works with a frequency of 1×10^6 Hz and with a potential of 200 millivolts (mV), because the coating has a high impedance since it is three-layered and is difficult to penetrate

* Degree Project

** Physicochemical Engineering Faculty. School of Metallurgic Engineering and Materials Science. Director: Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Bachelor of science in Chemistry César López

INTRODUCCION

Los recubrimientos son una herramienta muy utilizada en la industria petroquímica, ya que nos permite alargar el tiempo de vida de un sustrato expuestos en los lugares de almacenamiento y transporte de estos hidrocarburos, también surgen debido a una solución más económica para dar al problema que surge a partir de la reacción del sustrato con el medio en el que se encuentra.

Un recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar alguna(s) propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, y resistencia a las rayaduras entre muchas otras.

También a partir de esto surgen algunas técnicas que sirven para evaluar el comportamiento y rendimiento de los recubrimientos algunas que se utilizan para la determinación de este desarrollo son inspección visual, impedancia electroquímica, difracción de rayos "x", espectroscopia electrónica de barrido entre otras.

1. ANTECEDENTES

Durante el paso del tiempo se ha tenido grandes problemas con la descomposición de los materiales metálicos usados en tuberías y tanques empleados en el campo del transporte y almacenamiento de productos petroquímicos. Esto se debe a que la emisión de gases en este proceso cada vez es más crítico y el aumento de agua en estos crudos ha generado ambientes ácidos que aceleran los daños producidos por corrosión en estos recubrimientos metálicos.

Esta degradación natural de elementos metálicos ha conllevado a una gran cantidad de problemas que deben solucionarse, para ello se ha llevado la implementación de recubrimientos poliméricos para frenar la corrosión ocasionada por el ambiente.

Los daños causados por la corrosión cuestan miles de millones de dólares al año. El control de la corrosión requiere una comprensión profunda de los mecanismos y fenómenos involucrados, y este entendimiento se logra mejor mediante métodos analíticos avanzados [1]. Uno de los métodos más utilizados en la industria para evaluar el desempeño y rendimiento de los recubrimientos es, espectroscopia de impedancia electroquímica que mediante la creación de un circuito equivalente asociado a cada uno de los parámetros establecidos nos permite evaluar corriente y voltaje a través del tiempo, mostrando así la resistencia que cada recubrimiento opone al fenómeno de corrosión [2][3].

En el 2005 se escribió un artículo donde se desarrollaron técnicas para determinar el efecto relativo de los contaminantes en la velocidad de corrosión y caracterizar los productos de corrosión formados, concluyendo que el SO_2 ejerce un efecto más acusado que los iones cloruros en la velocidad de corrosión del acero al carbono. Las técnicas que se utilizaron para esta investigación fueron impedancia

electroquímica (EIS) y difracción de rayos X (DRX) para caracterizar la capa de productos de corrosión formados sobre el acero al carbono[4].

En 2011 se realizó un trabajo para evaluar el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos comerciales a base de solventes aplicados sobre láminas de acero al carbono 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 [5].

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el desempeño de los recubrimientos poliméricos en medio ácido y salino para hacer la elección apropiada para dar solución al problema planteado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la mejor alternativa de los tres sistemas de recubrimiento a evaluar teniendo en cuenta su rendimiento al control de la corrosión mediante los resultados de impedancia electroquímica e inspección visual.
- Evaluar el estado actual de los recubrimientos y su ayuda al control de la corrosión expuesto a diferentes tiempos de exposición en cámara ácida y cámara salina.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Probetas de sustrato metálico acero ASTM A 106 grado C para tuberías, con tres capas de recubrimientos, imprimante barrera y esmalte en formatos de 20*10 cm fueron suministrados por la empresa Sika Colombia S.A. Bajo términos de confidencialidad. Las probetas fueron expuestas a 500, 1000, 1500 y 2000 horas en cámara salina [6][7], y 600, 1200, 1800, 2400 horas en cámara acida con abertura en V en probetas expuestas en cámara salina [8].

Tabla 1. Sistemas de recubrimientos inorgánicos de cinc a base etil silicato suministrados por Sika bajo acuerdo de confidencialidad.

	Sistema 3	Sistema 6	Sistema 9
Imprimante	Inorgánico de Cinc a base de etil silicato	Inorgánico de Cinc a base de etil silicato	Inorgánico de Cinc a base de etil silicato
Barrera	Epóxica Poliamida	Epóxica Poliamida	Epóxica Poliamida
Esmalte	Poliuretano	Polisiloxano	Poliaspártico
Designación	S3	S6	S9

3.1 INSPECCION VISUAL

Las probetas sometidas a cámara salina, se realizó prueba de inspección visual basados en las características de ampollamiento y oxidación basados en la normas NTC 3951 KIV.

3.2 PRUEBA MICOSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Por medio de SEM se realiza un mapeo general del tamaño y componentes de las capas presentes en cada una de las probetas expuestas en cámara salina a 2000 horas.

3.3 PRUEBA DE DIFRACCION DE RAYOS X

Se realiza prueba de difracción de rayos x para la obtención de productos de corrosión en la zona “V” de las probetas en cámara salina a 2000 horas.

3.4 PRUEBA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Las probetas de los tres sistemas expuestos a cámara salina fueron llevadas a una jaula de Faraday 20*20*20 cm, el montaje de la celda fue elaborado con electrodo principal de Ag/AgCl, contra electrodo de acero inoxidable, con una área expuesta de 4 cm² lejos de la superficie en V de cada probeta, solución salina de NaCl al 3% en peso, se aplicó un potencial de 200 mV a una frecuencia de 1000000 a 1 Herz con un potencióstato - galvanostato Gamry 600. Norma referencia ASTM G106-89.[10][11]

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

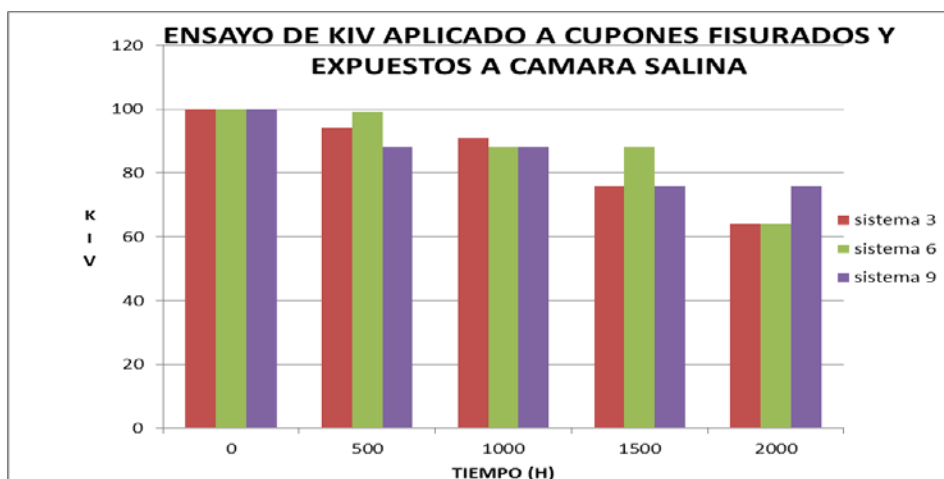
4.1 EVALUACIÓN DE KIV (OXIDACIÓN)

Los sistemas S3, S6 y S9 (Ver figura 1) con acabados de poliuretano, Polisiloxano y Poliaspártico respectivamente se mantuvieron en el umbral del 60% en su valor de KIV indicando que su preparación superficial fue de alta calidad y protege al recubrimiento por un tiempo mayor a las 2000 horas en condiciones agresivas de humedad y temperatura.

Tabla 2. Índice de KIV de oxidación para los sistemas S3, S6 y S9.

tiempo	sistema 3	sistema 6	sistema 9
0	100	100	100
500	94	99	88
1000	91	88	88
1500	76	88	76
2000	64	64	76

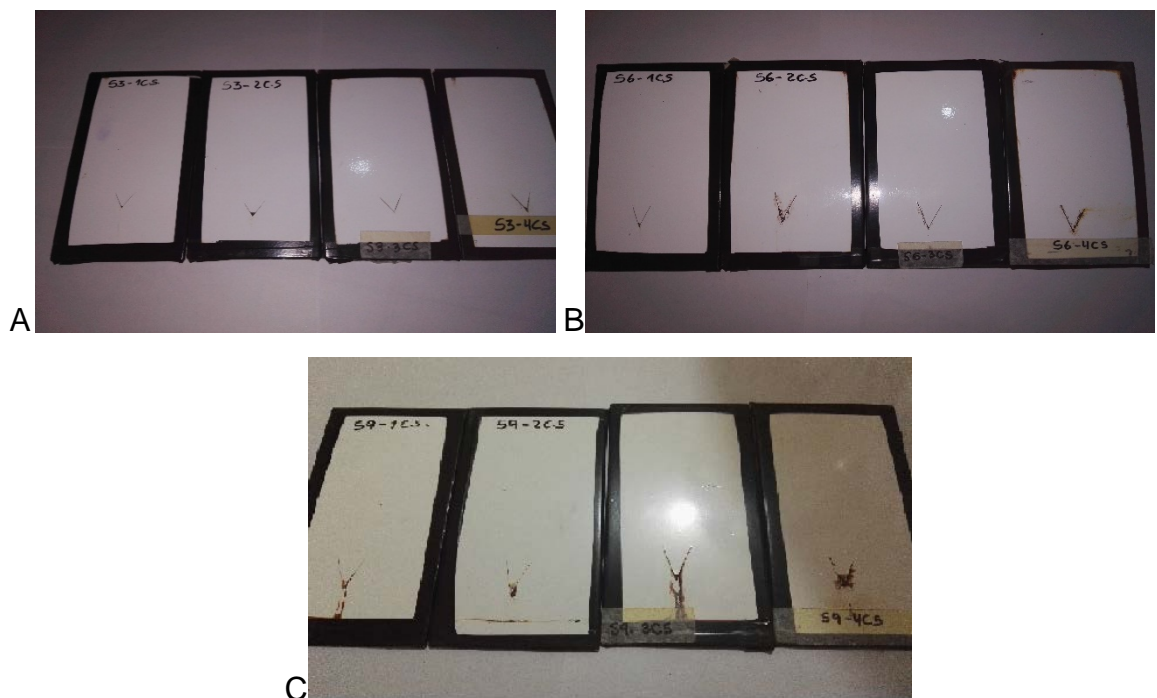
Figura 1. Ensayo de KIV aplicado a cupones expuestos a cámara salina durante 500, 1000, 1500 y 2000 horas.



4.2 EVALUACIÓN DE KIV (AMPOLLAMIENTO)

Las siguientes figuras dan evidencia de la determinación de ampollamiento en cada uno de los recubrimientos y sistemas evaluados, (ver figura 2).

Figura 2. Evidencia de ampollamiento en los recubrimientos sistemas s3, s6, s9 a 500, 1000, 1500 y 2000 horas en cámara salina A, B y C respectivamente.



Como podemos observar para los tres sistemas en ninguna probeta hay presencia de ampollamiento, de esta forma podemos decir que el recubrimiento está cumpliendo un buen trabajo impidiendo la formación de corrosión desde la parte externa hasta cada una de las capas del recubrimiento[12].

4.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Las micrografías presentadas a continuación de los sistemas S3,S6,S9 a 2000 horas, expuestas en cámara salina NaCl al 5 %. (ver figuras 3, 4 y 5) se observan los espesores de cada capa, S3 con 351,29 μm , S6 con 268,85 μm , S9 con 354,55, lo que expresa claramente que son recubrimientos de espesores muy altos[13]. También vemos los respectivos porcentajes de elementos químicos presentes en su composición, (ver figuras 6, 7, 8, 9 y 10). Las probetas fueron montadas en baquelita y pulidas para su respectiva inspección por SEM.

En los resultados encontramos que el imprimante inorgánico de cinc a base de etil silicato muestra altas concentraciones de Zn y Si,(ver figura 6) en base a estos elementos este imprimante es un inhibidor de la corrosión, según la literatura este imprimante es inhibidor de la corrosión por protección catódica del acero por un elemento menos noble que el hierro que por su carácter electroquímico se convierten en ánodo, protegiendo a la hierro[13].

En la barrera se encuentra con altos contenidos de Si, Mg, Ti, (ver figura 7) que refuerzan la protección del hierro a la exposición o inmersión de un ambiente corrosivo como salpiques, polvo o vapores industriales, también otorga la ventaja de formar una película como refuerzo para los sistemas epóxicos o poliuretanos.

En la variación de los esmalte nos encontramos con poliuretano S3, tiene como elementos principales el C, Ti, Ba (ver figura 8) , Polisiloxano S6 tiene como elementos principales Ti, Si, O, C, (ver figura 9), Poliaspártico S9 tiene como elementos principales Ti, C, O, estos tres esmaltes son los recubrimientos finales para la protección y decoración de estructuras metálicas en este caso tubería expuestas a la intemperie y a los rayos UV y ambientes agresivos(ver figura 10)[13].

Figura 3. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal del sistema 3, medición de capas del recubrimiento; imprimante, barrera y esmalte.

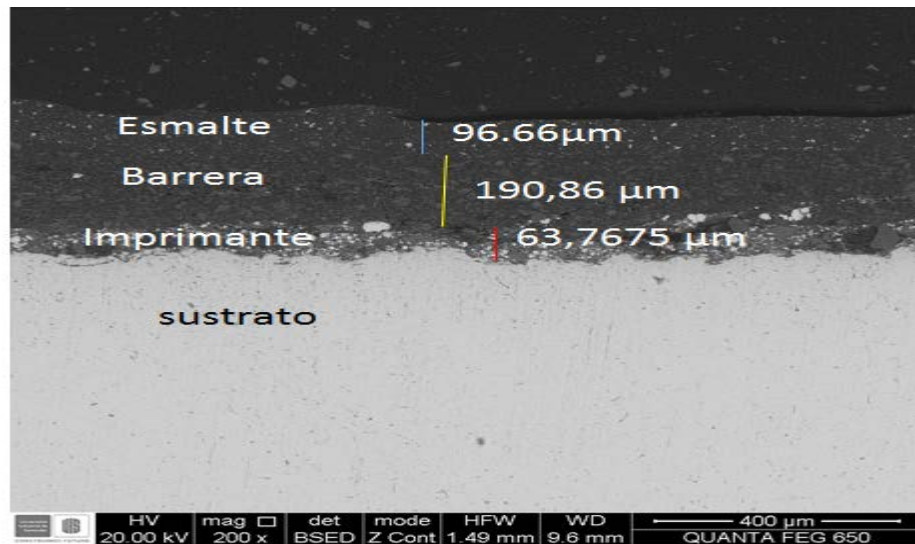


Figura 4. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal del sistema 6, medición de capas del recubrimiento; imprimante, barrera y esmalte.

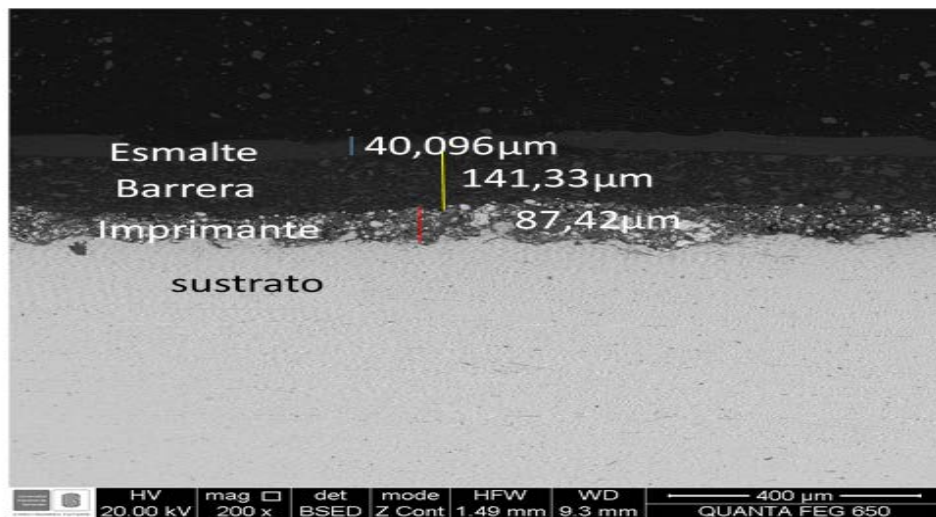


Figura 5. Micrografía electrónica de barrido para corte transversal del sistema 9, medición de capas del recubrimiento; imprimante, barrera y esmalte.

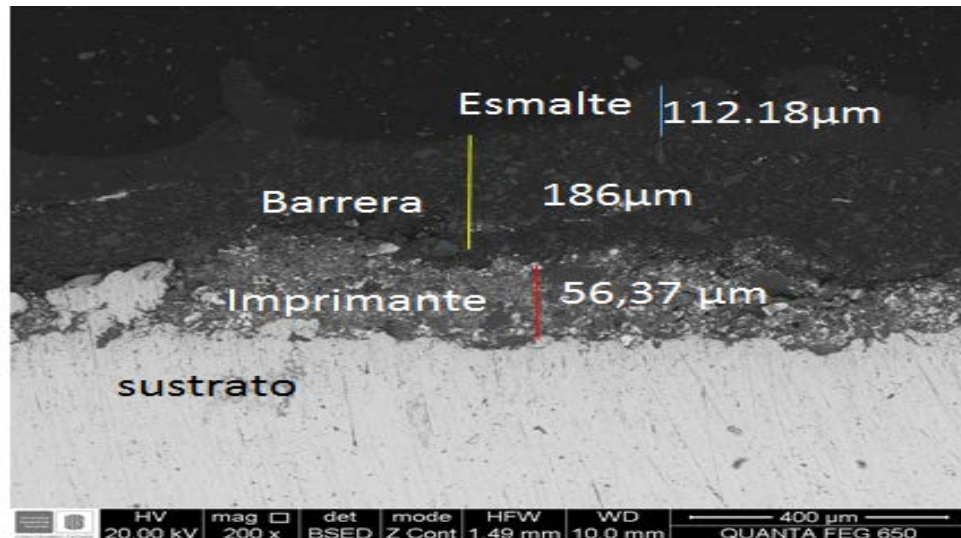


Figura 6. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes en el imprimante inorgánico de Zinc a base de etil silicato usado en los tres sistemas S3,S6,S9.

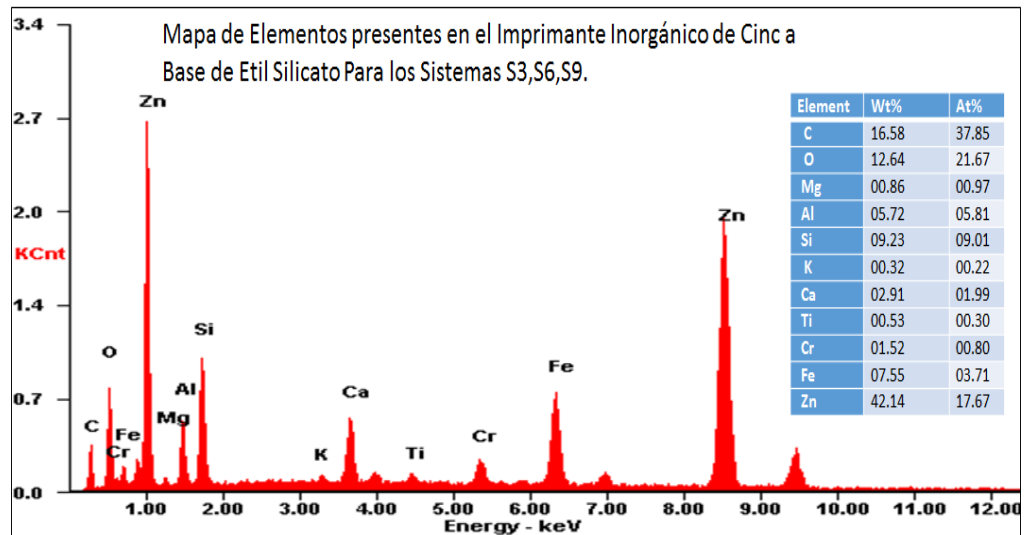


Figura 7. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes en la barrera Epóxica poliamida usado en los tres sistemas S3, S6, S9.

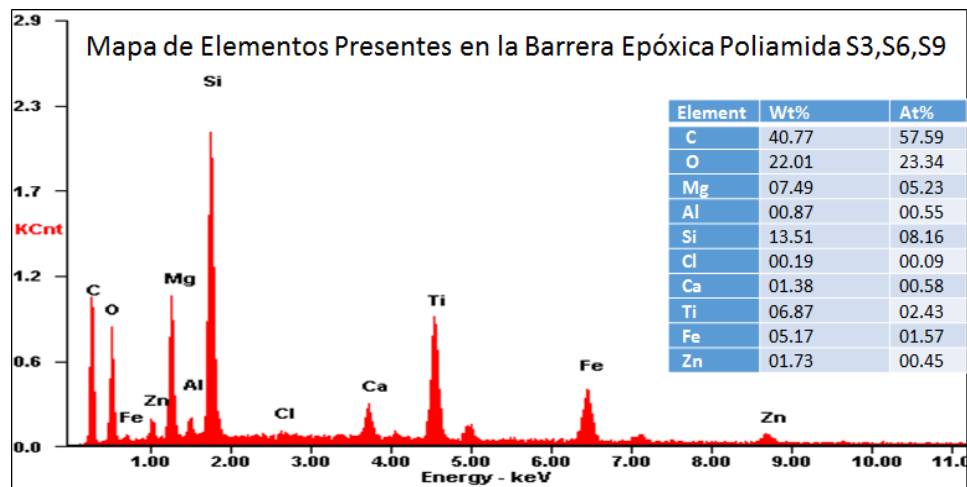


Figura 8. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes en el esmalte poliuretano S3.

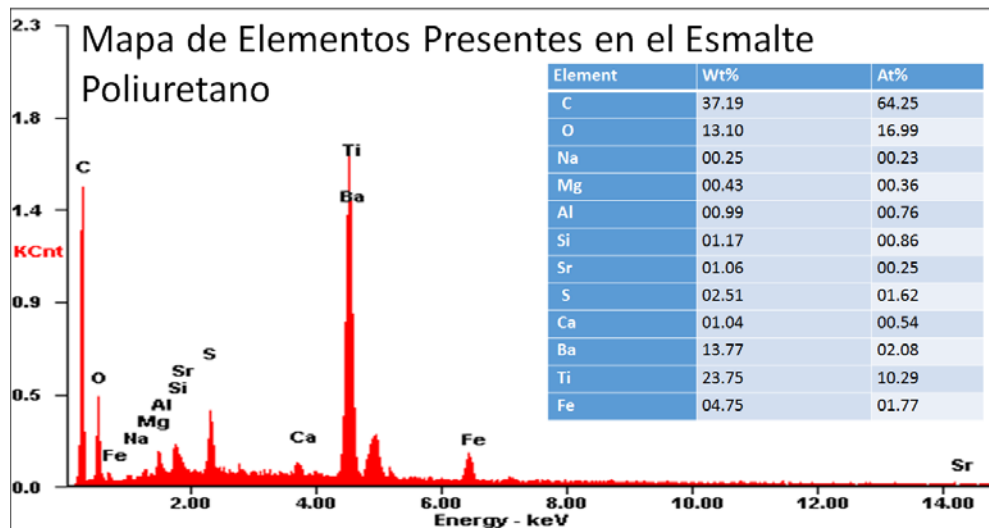
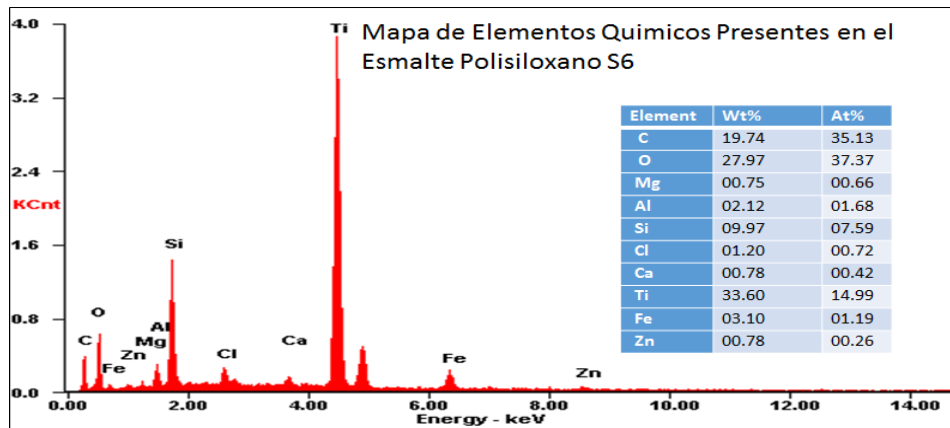
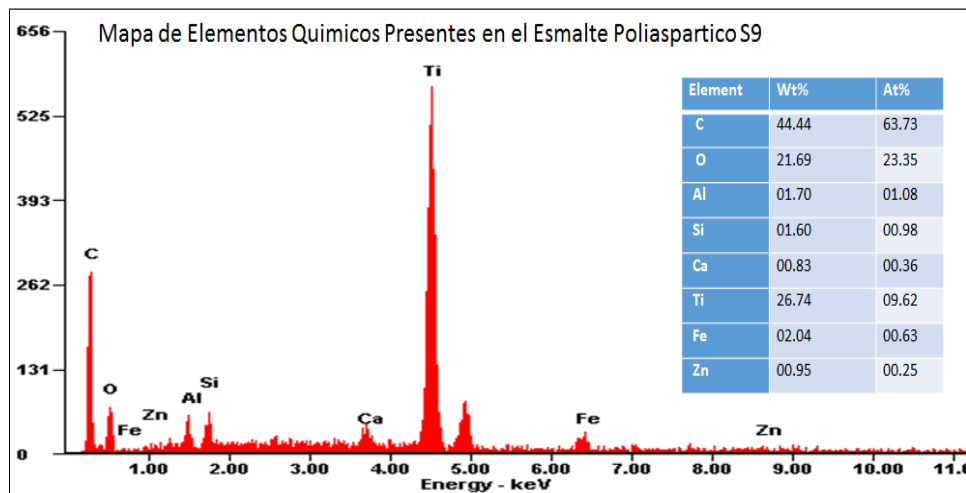


Figura 9. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes el esmalte Polisiloxano S6.



Basado en el difractograma del esmalte Polisiloxano (ver figura 9), se nota la aparición de Cl, un agente importante para la presencia de corrosión que es una influencia negativa en las propiedades electroquímicas; aun teniendo la presencia del Cl este recubrimiento también obtiene la mayor cantidad de Ti (ver figuras 8, 9 y 10) que permite la formación de óxido de titanio como elemento pasivador que se interpone en la oxidación del hierro en el sustrato.

Figura 10. Resultados obtenidos por EDS para los elementos presentes el esmalte Poliaspártico S9.



4.4 ANÁLISIS DIFRACCIÓN DE RAYOS X DRX DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

El análisis cualitativo de los productos de corrosión realizado en la zona expuesta (corte en V) a las probetas de cámara salina a 2000 horas, que fueron adaptadas a un porta muestras PMMA (polimetil metacrilato), se obtuvieron cinc (Zn) y óxido de cinc (ZnO) como producto común de los tres sistemas debido a que son aportados por el imprimante rico en cinc, óxido de titanio (TiO₂), como producto común de la barrera que aporta el Ti para la formación de este óxido (ver tabla 3, figura 11, 12 y 13), de esta manera se da coherencia a los resultados obtenidos por SEM[13].

Tabla 3. Productos de corrosión presentes en las probetas S3, S6, S9.

Componentes	Formula Quimica	Sistemas
Zinc	Zn	S3, S6, S9
Oxido de zinc	ZnO	S3, S6, S9
Simoncoleita	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ H ₂ O	S3
Sulfuro de zinc	ZnS	S3
Oxido de titanio	TiO ₂	S3, S9
Oxido de cromo (III)	Cr ₂ O ₃	S3, S9
Oxido de cromo vanadio	Cr ₂ V ₄ O ₁₃	S3
Oxido de hierro	Fe _{2.936} O ₄	S3
silicuro de magnesio	Mn ₃ Si	S6
cromo vanadio	VCr	S6
Rutilo y Anatasa	TiO ₂	S6
Piroaurita	(Fe ₂ Mg ₆ (OH) ₁₆ CO ₃ (H ₂ O) _{4.5}) _{0.375}	S6
Fosfuro de silicio	SiP	S6
Dworniquita	NiSO ₄ ·H ₂ O	S6
Magnetita	Fe ₃ O ₄	S6
Franklinita	ZnFe ₂ O ₄	S6
Simoncoleita	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ H ₂ O	S9

Figura 11. Difractograma de la probeta S3.

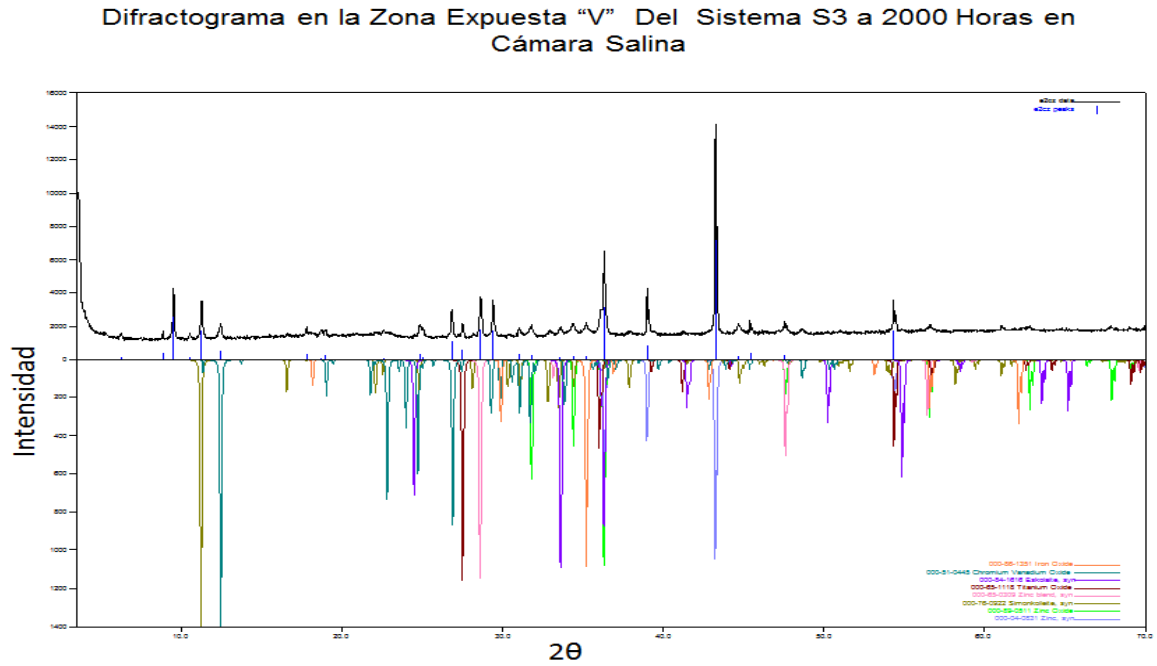


Figura 11. Difractograma de la probeta S6.

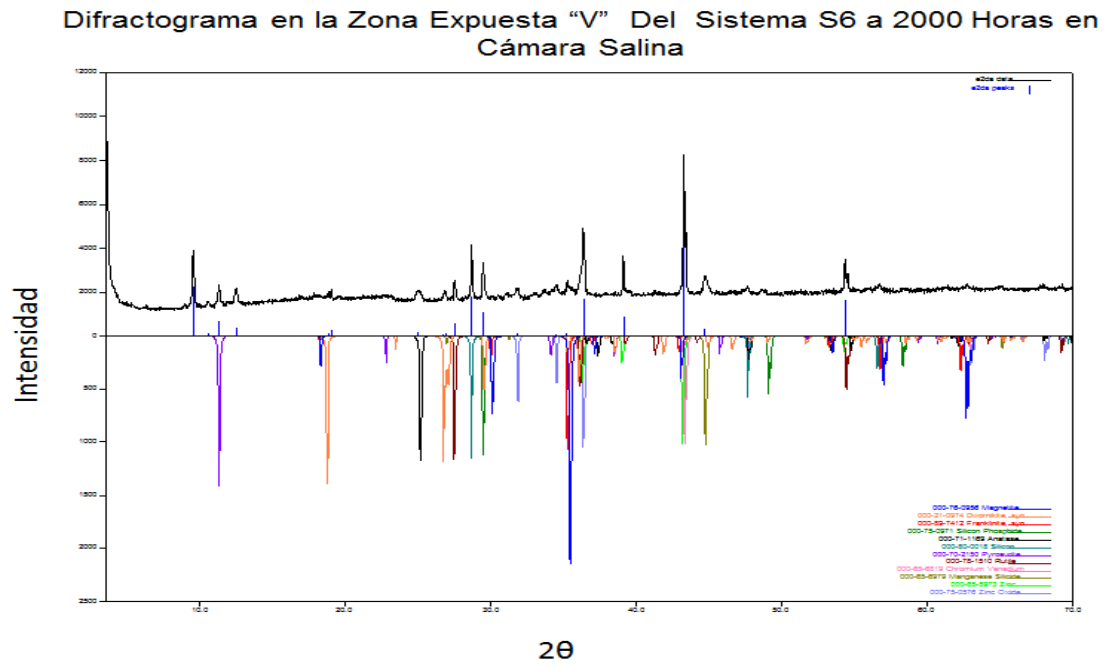
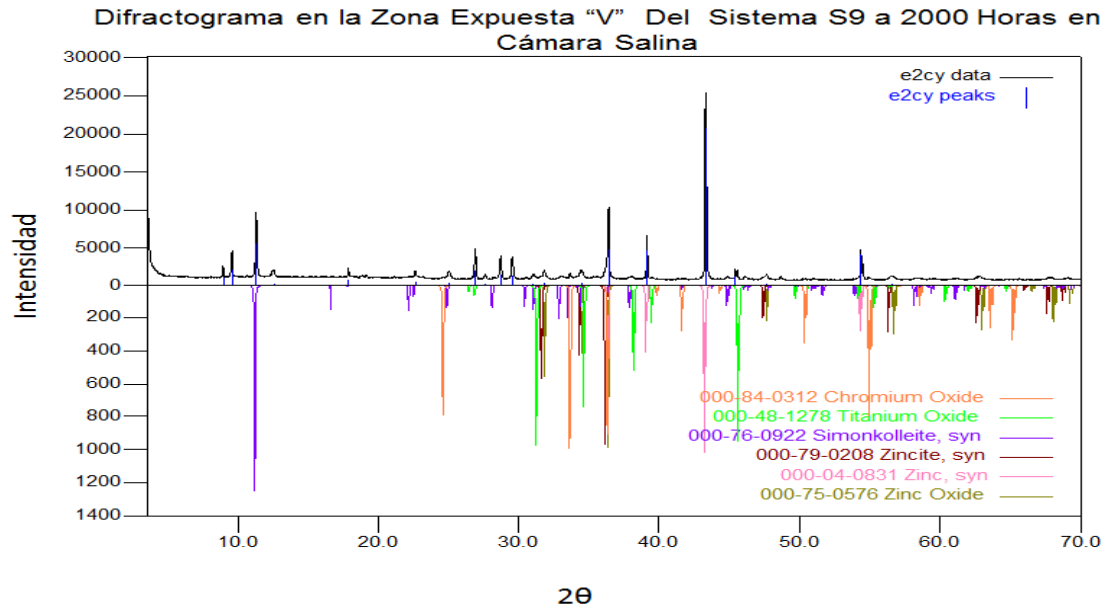


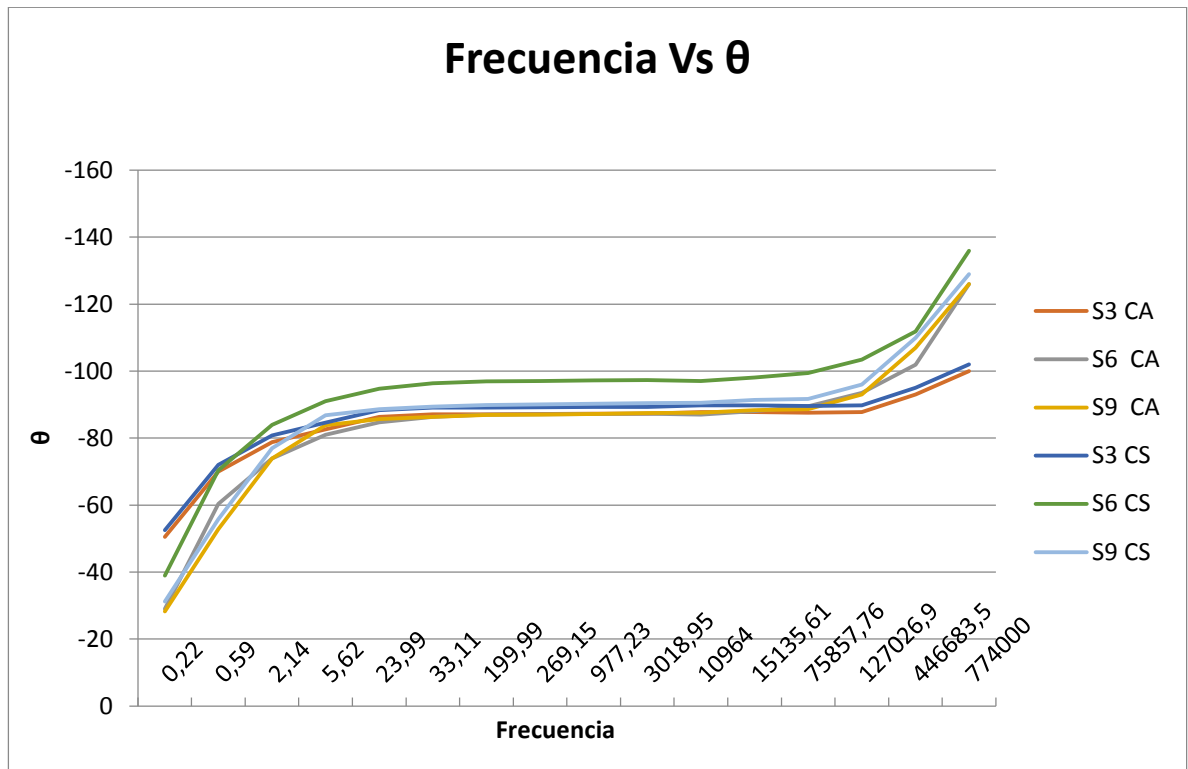
Figura 12. Difractograma de la probeta S9.



4.5 PRUEBA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA EIS

En la figura 14 se muestra los diagramas de bode (grafica de ángulo de fase) de los sistemas estudiados S3,S6 y S9 todos los sistemas mantienen su comportamiento capacitivo manteniendo la integridad del sustrato cumpliendo su función como recubrimiento, después de transcurridas las 2000 horas de exposición.

Figura 13. Diagrama de bode teta Vs Frecuencia de los sistemas S3, S6, S9 sometidos a cámara salina y cámara acida durante 2000 horas.



Se denota en la figura 15, que manteniendo los valores superiores a $10^8 \Omega\text{cm}^2$ de $|Z|$ en una frecuencia de 0,1 Hz de los tres sistemas, según la literatura son capaces de proteger el sustrato metálico[10][14], evitando el desgaste de este por corrosión, alargando la vida útil del sustrato.

Bajo los parámetros del circuito equivalente de Randles (ver figura 16) R_s , resistencia de la solución, C_{ct} , capacitancia del recubrimiento y R_{po} , resistencia de los poros de recubrimiento utilizando el software adicional Zplot y Zview para la simulación de los datos para su análisis[9].

Figura 14. Diagrama de bode |Z| Vs Frecuencia Hz para los sistemas S3, S6, S9 sometidos a cámara salina y cámara acida durante 2000 horas.

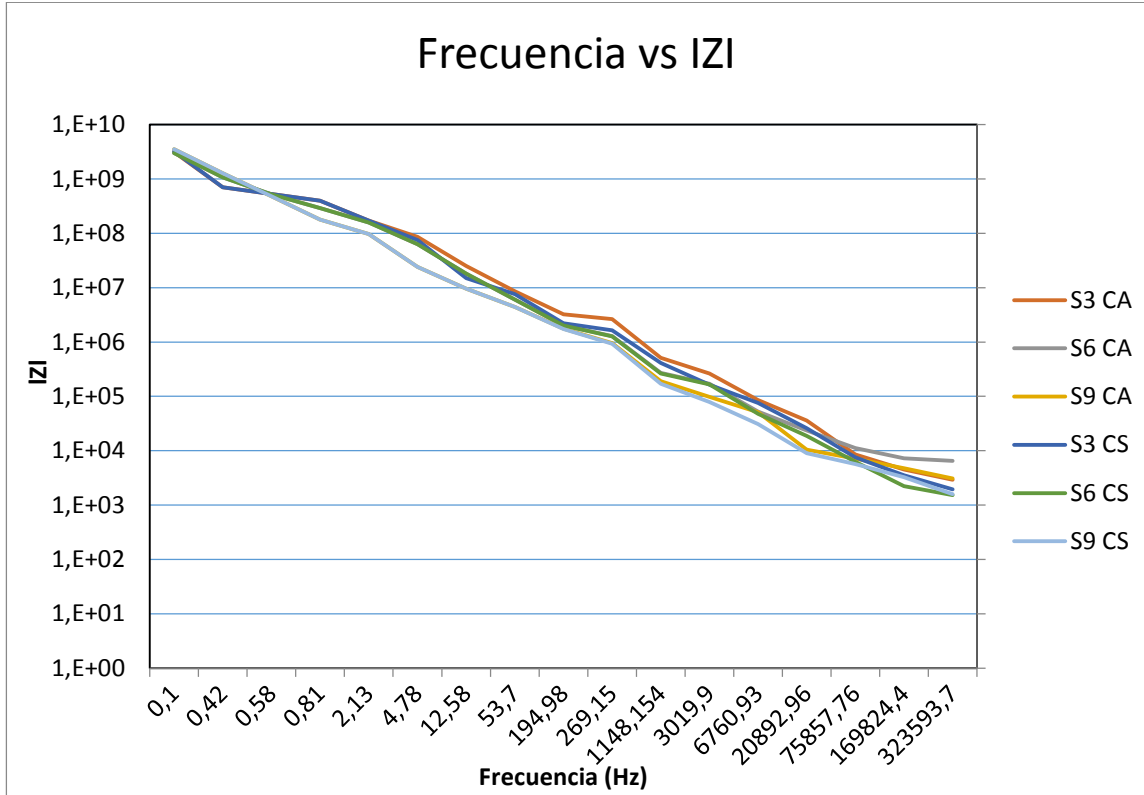
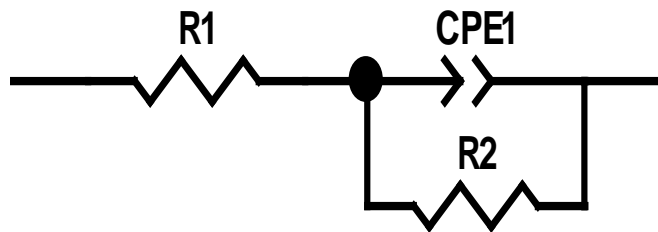


Figura 15. Circuito de Randles.



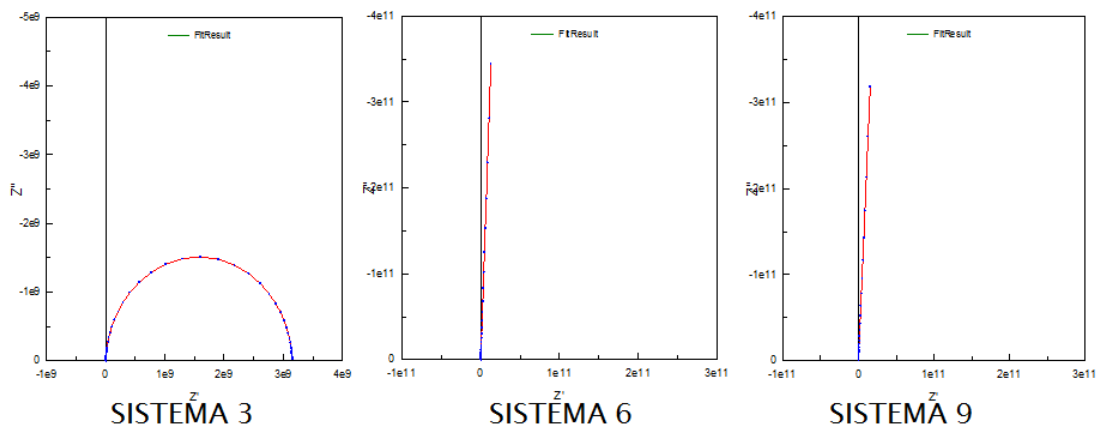
Basados en los datos obtenidos de la simulación se corrobora una tendencia (ver tabla 7) de los recubrimientos a ejercer la protección del sustrato, sus valores se

mantiene luego de las 2000 horas sin perder propiedades impidiendo la permeabilidad de agentes externos para evitar la corrosión.

Tabla 4. Evolución de los elementos en el circuito equivalente de Randles.

CÁMARA ÁCIDA				CÁMARA SALINA			SISTEMA
t(h)	Cct (F/cm ²)	RPo (Ωcm ²)	χ ²	Cct (F/cm ²)	RPo (Ωcm ²)	χ ²	
0	4.89E-10	2.35E+09	7.35E-03	4.89E-10	2.35E+09	7.35E-03	
500	4,67E-10	2.17E+09	5.00E-03	4,80E-10	2.25E+09	6.97E-03	
1000	4.50E-10	2.10E+09	5.23E-03	4.74E-10	2.20E+09	6.88E-03	S3
1500	4.43E-10	1.44E+09	7.04E-03	4.67E-10	2.19E+09	6.53E-03	
2000	4.35E-10	1.39E+09	8.65E-03	4.63E-10	2.14E+09	6.23E-03	
0	4.33E-10	1,71E+09	7.47E-03	4.33E-10	1.76E+09	7.47E-03	
500	3.98E-10	1.69E+09	7.39E-03	4.26E-10	1.73E+09	7.14E-03	
1000	3.94E-10	1.63E+09	7.47E-03	4.21E-10	1.70E+09	7.96E-03	S6
1500	3.51E-10	1.59E+09	7.31E-03	4.04E-10	7.68E+09	7.42E-03	
2000	3.31E-10	1.57E+09	7.43E-03	3.98E-10	1.64E+09	7.30E-03	
0	5.70E-10	2.42E+09	6.94E-03	5.70E-10	2.42E+09	6.94E-03	
500	5.67E-10	2.30E+09	6.78E-03	5.68E-10	2.37E+09	5.25E-03	
1000	5.62E-10	1.80E+09	6.65E-03	5.65E-10	3,30E+09	5.61E-03	S9
1500	5.58E-10	1.70E+09	6.65E-03	5.62E-10	3.23E+09	5.65E-03	
2000	5.55E-10	1.65E+09	6.94E-03	4.59E-10	3.18E+09	5.01E-03	

Figura 16. Modelo Nyquist de los sistemas 3, 6 y 9 a 2000 horas en cámara salina.



5. CONCLUSIONES

Al determinar KIV (oxidación), el índice de desempeño en las probetas de todos los sistemas mostraron un buen comportamiento de aceptación, esto quiere decir que cada uno de los recubrimientos con sus diferentes esmaltes (poliuretano, polisiloxano y poliaspártico), expuestos hasta un tiempo total de 2000 horas en un ambiente de cámara salina, no disminuyeron del 60% cumpliendo los requisitos exigidos por la norma.

Debido a que no hay presencia de ampollamiento en ningún sistema, podemos concluir que cada uno de los esmaltes mencionados son una muy buena barrera presentada para obstaculizar el ingreso de corrosión al interior de cada capa del recubrimiento y brindan un buen acabado estético.

Los tres sistemas muestran según la prueba de EIS que son de alta impedancia lo que conlleva a una buena protección ante la corrosión.

Mediante las técnicas de SEM y DRX, podemos observar que los productos de corrosión formados en las probetas son provenientes de los elementos iniciales usados para la preparación de los recubrimientos, cumpliendo la finalidad de protección del sustrato metálico.

Al realizar la prueba de EIS el recubrimiento que presentó mejor comportamiento tanto en cámara ácida como en cámara salina fue el sistema 6 (Imprimante: inorgánico de cinc a base de etil silicato. Barrera: epóxica poliamida. Esmalte: Polisiloxano), y debido a que ninguno de los tres recubrimientos presentó problema de aceptación en KIV se concluye que este sistema 6 es el que mejor condición presenta en la protección del sustrato metálico. Cabe resaltar que los otros dos

recubrimientos también son aptos para su uso en cualquiera de los dos tipos de ambiente ácido y salino.

6. RECOMENDACIONES

Realizar pruebas de EIS con valores de potencial inferiores a los usados en esta tesis, 5, 10, 20, 50, 100 y 150 mV, para observar su comportamiento en la impedancia.

Realizar pruebas de EIS usando un contra electrodo de grafito para comparar.

Aumentar las dimensiones del área de exposición y del volumen de la solución, usados en EIS para trabajar potenciales bajos.

Se recomienda tener una probeta de inicio que no haya sido expuesta a ninguna prueba en cámara salina o cámara ácido, realizarle a esta las pruebas realizadas de KIV, EIS, SEM, EDS, DRX a para tener un buen punto de comparación de los resultados obtenido.

Medir potencial de corrosión a 10mV en la zona expuesta.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Marcus and F. Mansfeld, "Analytical methods in corrosion science and engineering," 2005.
- [2] "Redefining Electrochemical Measurement Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer AC Circuit Theory and Representation of Complex Impedance Values Impedance definition: concept of complex impedance."
- [3] R. Cottis, S. Turgoose, and NACE International., *Electrochemical impedance and noise*. NACE International, 1999.
- [4] J. José Santana Rodríguez and J. Emilio González González, "ESTUDIO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO AL CARBONO Y SUS PRODUCTOS DE CORROSIÓN MEDIANTE EL EMPLEO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS, DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA," p. 10, 2011.
- [5] A. A. Guzman Rosas, M. Luz, and C. Ocampo, "EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL SISTEMA PRIMER EPOXICO RICO EN ZINC/ACABADO POLISILOXANO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA," vol. 167, pp. 87–95, 2011.
- [6] Astm, "Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces," *ASTM Stand.*, vol. D 610-01, no. Reapproved 2012, pp. 1–6, 2001.
- [7] S. P. ASTM, "B 0117 Operating Salt Spray (Fog) Apparatus," *Astm*, pp. 1–12, 2011.

- [8] A. T. Methods and F. Recovery, "Standard Practice for Conducting Ruggedness Tests 1," vol. 2, no. C, pp. 1–9, 2010.
- [9] ASTM Electrochemical impedance Analysis and interpretation p.450,1993.
- [10] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, and C. Jeffcoate, "EIS studies of coated metals in accelerated exposure," *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, no. 2, pp. 148–157, 2003.
- [11] D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy," *JCT coatings tech*, no. August, pp. 46–52, 2004.
- [12] A. International, "Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints," *Order A J. Theory Ordered Sets Its Appl.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–6, 2006.
- [13] Sika, "Manual De Recubrimientos Para Metal," p. 173, 2015.
- [14] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications," *Mod. Asp. Electrochem.*, vol. 32, pp. 143–248, 1999.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM D 1654. "Stándard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Especimens Subjected to Corrosive Cnviroments". 2008.

ASTM D 610. "Estándar Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces" 2012.

ASTM D 660. "STÁNDAR Test Method For Evaluating Degree of Checking of Exterior Paints" 2011.

ASTM D 714. "Stándard test method for evaluating degree of blisthering of paints" . 2009.

ASTM G106. "Estándar practice for verifiction of algorithm and equipament for electrochemical impedance measurements". 2010.

ASTM G50. "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens".2010.

ASTM G87. "STANDARD practice for conducting moist so 2tests".

CHENG ZHANG, Zhi-Wei Zhang, LIN Liu "Degradatiion in pitting resistance of 316L Stainless Steel Under Hydrostatic Presure", p.6,2016.

GARCÉS RODRÍGUEZ, Roberto Carlos. "Evaluación de la corrosión atmosférica del acero expuesto en diversas atmosferas", Pág. 10. 2002.

GONZÁLEZ GONZÁLES, Juan Emilio Y SANTANA RODRÍGUEZ, Juan José. “Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono y sus productos de corrosión mediante el empleo de técnicas electroquímicas, difracción de rayos x y microscopía electrónica”

Grupo de Corrosión y Protección, Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales – CIDEMAT. “análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas”, Universidad de Antioquia.

I.Q. GUZMÁN ROSAS, Andrés Alberto. “Evaluación de la resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica”, Tesis maestría en ingeniería, ingeniería química.

ISO 8501. “Protección Anticorrosiva de Estructuras de Acero Mediante Pinturas” febrero 2011.

LIU YUCHENG, Zhang Yinlong, YUAN JIANMEI, Ye Mengjing, Xu Junzhong. “Research on corrosion perforation on pipeline by media of high salinity acidic oil–water mixture”. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China.

NAVARRETE VALLES PIURA, Luis Guillermo. “Estudio del desprendimiento catódico de recubrimientos orgánicos aplicados en superficies de acero”. 2008.

WILHELMUS, Maria Boos. “Prediction Of Coating Durability” P.155, 2008.

ANEXOS

ANEXO A. FORMA MATEMÁTICA DE LA EVALUACIÓN DE KIV USADOS PARA LA FORMULA

Ecuación 1: formula KIV.

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

Tabla 5: Factor de zona Fz.

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

Tabla 6: Factor de tamaño Ft.

Ft : Factor de Tamaño
3.0 Grande (diámetro es superior a tres veces el ancho de la fisura).

2.0 Mediano (diámetro esta entre 2 y 3 veces el ancho de la fisura).
--

Tabla 7: Factor de densidad Fd.

1.0 Pequeño (diámetro igual al ancho de la fisura).

0.5 Muy pequeño (diámetro es menor al ancho de la fisura).
--

Fd : Factor de Densidad
2.0 Alta (Cuando es mayor al 50 % de la fisura, o mayor al 50% del área de la zona).

- 1.0 Media (Cuando esta entre el 20% y el 50% de la longitud de la fisura o entre el 20% y el 50% del área de la zona).
- 0.5 Baja(Cuando es menor al 20% de la longitud de la fisura o menor al 20 % del área de la zona).