

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLÍMERICOS
CON BASE EPÓXICA AUTOIMPRIMANTE DE ALTO CONTENIDO DE
SÓLIDOS**

CARLOS ALBERTO COTE LIZARAZO

CRISTIAN CAMILO VALENCIA GUERRERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2016

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLÍMICOS
CON BASE EPÓXICA AUTOIMPRIMANTE DE ALTO CONTENIDO DE
SÓLIDOS**

CARLOS ALBERTO COTE LIZARAZO

CRISTIAN CAMILO VALENCIA GUERRERO

Trabajo para optar al título de ingeniero metalúrgico

DIRECTOR

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ph.D Corrosion and Protection

CODIRECTOR

CÉSAR AUGUSTO LÓPEZ

Químico en recubiertos I+D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director de proyecto, Darío Yesid Peña Ballesteros por el apoyo y asesoramiento brindado a lo largo de todo este proyecto.

A nuestro codirector César López, quien brindó su continuo seguimiento en el desarrollo de este trabajo.

A todos los compañeros del Grupo de investigación en corrosión (GIC) quienes siempre estuvieron dispuestos a compartir sus conocimientos y consejos.

Al profesor Hugo Estupiñán por su aporte en esta investigación.

Al Laboratorio de Espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander, dirigido por el profesor Cabanzo por las pruebas que se realizaron allí.

A la corporación CIMA por el apoyo brindado durante la consecución de este logro.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
1.INTRODUCCIÓN	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. OBJETIVO GENERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	16
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO	16
3.2. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	16
3.3. INSPECCIÓN VISUAL.....	17
3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)	17
3.5. ESCPECTROSCOPIA RAMAN	17
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO	18
4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	19
4.3. INSPECCIÓN VISUAL: FACTOR DE CUANTIFICACIÓN DE DAÑO (KIV)....	23
4.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)	26
4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	30
5. CONCLUSIONES	32
6.RECOMENDACIONES.....	33
BIBLIOGRAFÍA.....	38

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1: Micrografía óptica del sustrato metálico en el cual se aplicó el recubrimiento. 1000x.	18
Figura 2: Diagrama de bode (Teta vs Frecuencia) para todos los sistemas con 2000 horas de exposición en cámara ácida y en cámara salina.....	19
Figura 3: Diagrama de bode ($ Z $ vs Frecuencia) para todos los sistemas con 2000 horas de exposición en cámara ácida y en cámara salina.....	20
Figura 4: Circuito equivalente de Randles.	21
Figura 5: Circuito equivalente para recubrimientos con daño avanzado.....	21
Figura 6: Variación del índice KIV con el tiempo de exposición en horas para los diversos sistemas expuestos a la cámara salina.	23
Figura 7: Macrografías de las probetas expuestas en cámara salina a tiempos 1 (500 horas) y 4 (2000 horas). En las probetas que presentaron ampollamiento se realizó el levantamiento señalado con: <i>a</i> , antes del levantamiento y <i>d</i> , después del mismo.	25
Figura 8: Micrografía electrónica y mapa químico por rayos X para el corte transversal del sistema S11 a 2000 horas de exposición en la cámara salina.	26
Figura 9: Micrografía electrónica y mapa químico por rayos X para el corte transversal del sistema S12 a 2000 horas de exposición en la cámara salina.	27
Figura 10: Espectro obtenido mediante EDS aplicado a la capa esmalte y la capa barrera del sistema S11 con una exposición en cámara salina de 2000 horas.	29
Figura 11: Espectro obtenido mediante EDS aplicado a la capa esmalte y la capa barrera del sistema S12 con una exposición en cámara salina de 2000 horas.	29

Figura 12: Espectro Raman obtenido de la probeta expuesta en el campo petrolero.....**30**

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Sistemas de recubrimientos de dos capas suministrados por la empresa bajo acuerdo de confidencialidad.....	16
Tabla 2: Composición química elemental obtenida del acero empleado como sustrato para la aplicación de los recubrimientos.	18
Tabla 3: Evolución de los elementos del circuito equivalente.	22
Tabla 4: Determinación del factor de zona.....	40
Tabla 5: Determinación del factor de tamaño.....	40
Tabla 6: Determinación del factor de densidad.	41

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A.....	40
---------------------	-----------

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS CON BASE EPÓXICA AUTOIMPRIMANTE DE ALTO CONTENIDO DE SÓLIDOS.

AUTORES: CARLOS ALBERTO COTE LIZARAZO, CRISTIAN CAMILO VALENCIA GUERERERO.

PALABRAS CLAVE: Recubrimientos poliméricos, resina epóxica, corrosión, espectroscopia de impedancia electroquímica.

DESCRIPCIÓN: En la presente investigación se emplearon las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica e inspección visual para evaluar la degradación presentada en sistemas de recubrimientos poliméricos doble capa compuestos por una resina epóxica con 90% de sólidos y 3 esmaltes diferentes (poliuretano, polisiloxano y poliaspártico) tras 2000 horas de exposición en cámaras ácida y salina. A la par, se realizaron las mismas pruebas para un recubrimiento comercialmente disponible. Mediante estas pruebas se determinó que los sistemas que empleaban como esmalte poliuretano y poliaspártico brindaron protección adecuada al sustrato metálico en el cual estaban aplicados. Además, utilizando SEM y EDS se halló la presencia de elementos propios de pigmentos pasivadores como lo son el dióxido de titanio y el fosfato de zinc, lo que explicaría la conservación de las propiedades electroquímicas a través del tiempo para los diversos sistemas. Mediante EDS se encontró que el sistema cuyo esmalte era polisiloxano presentó penetración de cloruros en dicha capa. Adicionalmente se caracterizó la herrumbre formada en una probeta desnuda expuesta a condiciones reales en un campo petrolero mediante espectroscopia Raman y en esta se halló lepidocrocita y goethita, producto que puede tener lugar en ambientes que cuenten con la presencia de compuestos de azufre y cloro.

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: CORROSION EVALUATION OF EPOXIC SELF-ADHESIVE POLYMERIC COATINGS WITH HIGH SOLID CONTENT

AUTHORS: CARLOS ABLERTO COTE LIZARAZO, CRISTIAN CAMILO VALENCIA GUERERERO.

KEY WORDS: Polymeric coatings, epoxy layer, corrosion, Electrochemical impedance spectroscopy.

DESCRIPTION: In this research, electrochemical impedance spectroscopy and visual inspection were used to evaluate the behaviour of double layer polymeric coatings systems with a barrier that has a 90% of solids content and three different topcoats (polyurethane, polysiloxane and polyasparthic) after 2000 hours in salt fog exposure and acid fog exposure. The same experiments were applied to a commercial available coating to get a reference. With this test was determined that systems with polyurethane and polyasparthic topcoat had the most protective properties on the corrodible steel in which they were applied. Furthermore, using SEM and EDS techniques, the presence of protective pigments as titanium dioxide and zinc phosphate was found, with these pigments would be possible to keep the electrochemical properties during the exposure time in the different systems. With EDS, chlorides penetration into the polisiloxane topcoat system was identified and it was a sign of the low electrochemical properties obtained in this system. Additionally the rust created on a bare steel specimen surface exposed in an oilfield to real conditions was characterized using Raman spectroscopy and in this, goethite and lepidocrocite was found. This product can exist in environments with sulphur and chlorine compounds presence, then, the simulated environments gave an approximation of the real behavior of the coatings systems.

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.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de degradación de los metales conocido como *Corrosión* ha sido mitigado mediante diversos métodos a lo largo de la historia: protección catódica, recubrimientos, selección de materiales, inhibidores, entre otros [1]. Los recubrimientos, cuyo concepto hace referencia a “una mezcla heterogénea de productos que una vez aplicada se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las que ha sido concebida” [2], han sido empleados para esta tarea dado a su versatilidad, en especial, los poliméricos.

Para la evaluación del desempeño de los recubrimientos se han implementado técnicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en la cual se emplea una señal de corriente alterna aplicada a un electrodo y se mide la respuesta que presenta este. Los equipos empleados para esta técnica miden la corriente y el voltaje contra el tiempo, a diferentes frecuencias, para dar lugar al espectro de impedancia. De estas mediciones es posible detectar la resistencia a la polarización de un sistema y también detectar efectos de difusión o fenómenos de adsorción y desorción, donde se asocia siempre cada parámetro a un componente de un circuito eléctrico equivalente para una mejor interpretación [3].

Estos materiales se encuentran bajo estudio desde hace varias décadas puesto que para su mejoramiento ha sido necesario estudiar sus diversas propiedades: se ha encontrado que su vida útil se puede aumentar con un incremento en el espesor, y que los mecanismos de falla pueden incluir absorción de agua por parte del recubrimiento y difusión de iones como el Cl^- [4].

En 1998 se trabajó en el desarrollo de diversos pigmentos y mejoras de los mismos, el uso de fosfato de zinc empezó a ser mayor puesto que se buscaba suprimir la adición de cromo a causa de su carácter carcinógeno [5].

En la década del 2000 los estudios fueron bastante diversificados: se incorporaron de mayor manera los óxidos de titanio para la mejora de propiedades ópticas por su gran resistencia los rayos ultravioleta [6]. Se realizaron estudios más detallados de la interacción entre capas de recubrimientos y de la mejora que se tenía al emplear recubrimientos con múltiples capas [7]. También se empezó a trabajar en los recubrimientos nano-estructurados, encontrando mejora en la protección otorgada al sustrato metálico por parte del recubrimiento al incorporar nanotubos de carbono [8].

En la actualidad se está trabajando en diversas características el campo de los recubrimientos: se han adicionado inhibidores de carácter orgánico [9] e inorgánico [10] obteniendo mejoras en las propiedades protectoras; se ha incursionado en el campo de los recursos renovables para la elaboración de estos materiales implementando aceite vegetal para su fabricación, conservando buenas propiedades en los recubrimientos producidos a partir de la materia prima ya mencionada [11]. Estudios en recubrimientos híbridos se han llevado a cabo encontrando mejora tanto en las propiedades mecánicas como en las propiedades electroquímicas [12]. Entre los estudios recientes también se encuentra el desarrollo de recubrimientos inteligentes, los cuales conservan de gran manera las propiedades electroquímicas con el tiempo, al tener nano-adiciones de dióxido de titanio y sílice [13].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión en diversos sistemas de recubrimientos poliméricos base epóxica autoimprimante con alto contenido de sólidos sometidos a ambientes simulados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar cuál de los sistemas de recubrimientos brinda una mayor protección cuando se somete a la cámara ácida y a la cámara salina mediante EIS e inspección visual.
- Caracterizar los productos de corrosión formados en una probeta desnuda expuesta en campo para identificar los agentes corrosivos que más incidencia tienen en la degradación.
- Evaluar un sistema de recubrimiento disponible en el mercado para comparar el desempeño de los nuevos sistemas con este.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Probetas de cuatro sistemas de recubrimientos doble capa (ver Tabla 1) aplicados sobre láminas de acero de 200x100x3 mm fueron suministradas por la empresa bajo acuerdo de confidencialidad. Las probetas fueron expuestas a 0, 500, 1000, 1500 y 2000 horas en cámara ácida(CA) sin fisura y en la cámara salina(CS) con fisura. Los componentes empleados en el ambiente ácido fueron sulfito de sodio y ácido sulfúrico, mientras que en el medio salino se empleó una solución de NaCl.

Tabla 1: Sistemas de recubrimientos de dos capas suministrados por la empresa bajo acuerdo de confidencialidad.

SISTEMA	BARRERA-AUTOIMPRIMANTE	ESMALTE
S10	Resina Epóxica 90% sólidos.	Poliuretano
S11	Resina Epóxica 90% sólidos.	Poliaspártico
S12	Resina Epóxica 90% sólidos.	Polisiloxano
S17	Epoxi-Poliamida verde	Polisiloxano

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

Se realizó la caracterización microestructural del acero sobre el cual se aplicó el recubrimiento, atendiendo a las normas ASTM E3-01 para la preparación y ASTM E407-07 para realizar el ataque y revelar la microestructura.

Adicionalmente se realizó el ensayo de espectroscopia de emisión por chispa para conocer la composición química elemental del acero.

3.2. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Las probetas con los recubrimientos fueron analizadas mediante EIS, utilizando una celda de tres electrodos: electrodo de trabajo, la probeta; contraelectrodo, acero inoxidable AISI 316 L y electrodo de referencia Ag/AgCl. Se empleó una

solución de NaCl 3% en peso, se hizo un barrido de 10^5 a 1 Hertz, se aplicó un potencial de 200 mV y se empleó un área de exposición de 4cm^2 . Se realizó en un potenciostato/galvanostato Gamry 600. Se empleó como referencia la norma ASTM G106-89.

3.3. INSPECCIÓN VISUAL

Se realizó en las probetas expuestas a cámara salina bajo las directrices de la norma NTC 3951 para cupones fisurados, mediante la cual se determina el índice KIV como medida del desempeño de los recubrimientos. Se tienen en cuenta para el cálculo de este índice fenómenos como: ampollamiento, cuarteamiento, agrietamiento, herrumbre y erosión.

3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

Se analizó la sección transversal de las probetas mediante SEM y mapeo químico para asociar la evolución electroquímica con la composición química de los sistemas. Fueron realizadas estas pruebas con un microscopio SEM-EDS EVO MA10 Carl Zeiss con detector EDS-SSD Oxford en la Universidad Nacional de Colombia con sede en Medellín.

3.5. ESCPECTROSCOPIA RAMAN

Se empleó espectroscopia Raman para identificar los productos de corrosión formados en una probeta de acero desnudo expuesta a condiciones reales en un campo petrolero bajo los siguientes parámetros: Longitud de onda: 532 nm; Potencia: $157\mu\text{W}$, 173 mW y 3.20 mW; Aumento 50x y tiempo de adquisición: 100 segundos, en 10 acumulaciones.. Se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico Guatiguará.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

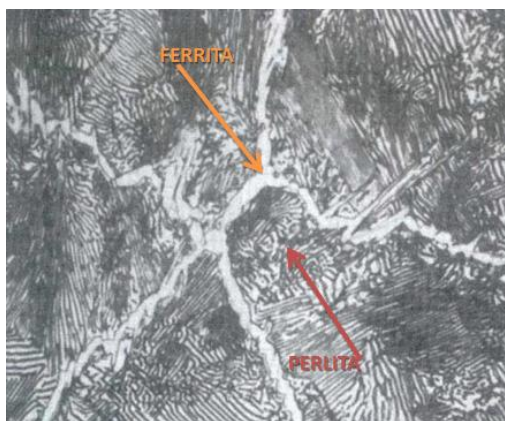
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

En la tabla 2 se exponen los resultados del ensayo de espectrometría de emisión por chispa donde se ve la adición de elementos como el cromo y el níquel en niveles tales que se consideran “elementos incidentales” [14]. De acuerdo a la composición mostrada es posible clasificar este acero como ASTM A 106, grado C para tuberías [15]. Además, el acero tiene una microestructura de perlita en una matriz ferrítica (Figura 1).

Tabla 2: Composición química elemental obtenida del acero empleado como sustrato para la aplicación de los recubrimientos.

ELEMENTO	C	Al	Cr	Mn	Nb	Ni	P
%Peso	0.361	0.291	0.0397	0.259	0.0599	0.0109	0.0187
ELEMENTO	Si	Sn	Ti	Va	W	S	
%Peso	0.23	0.0141	0.0301	0.00534	0.0426	0.0473	

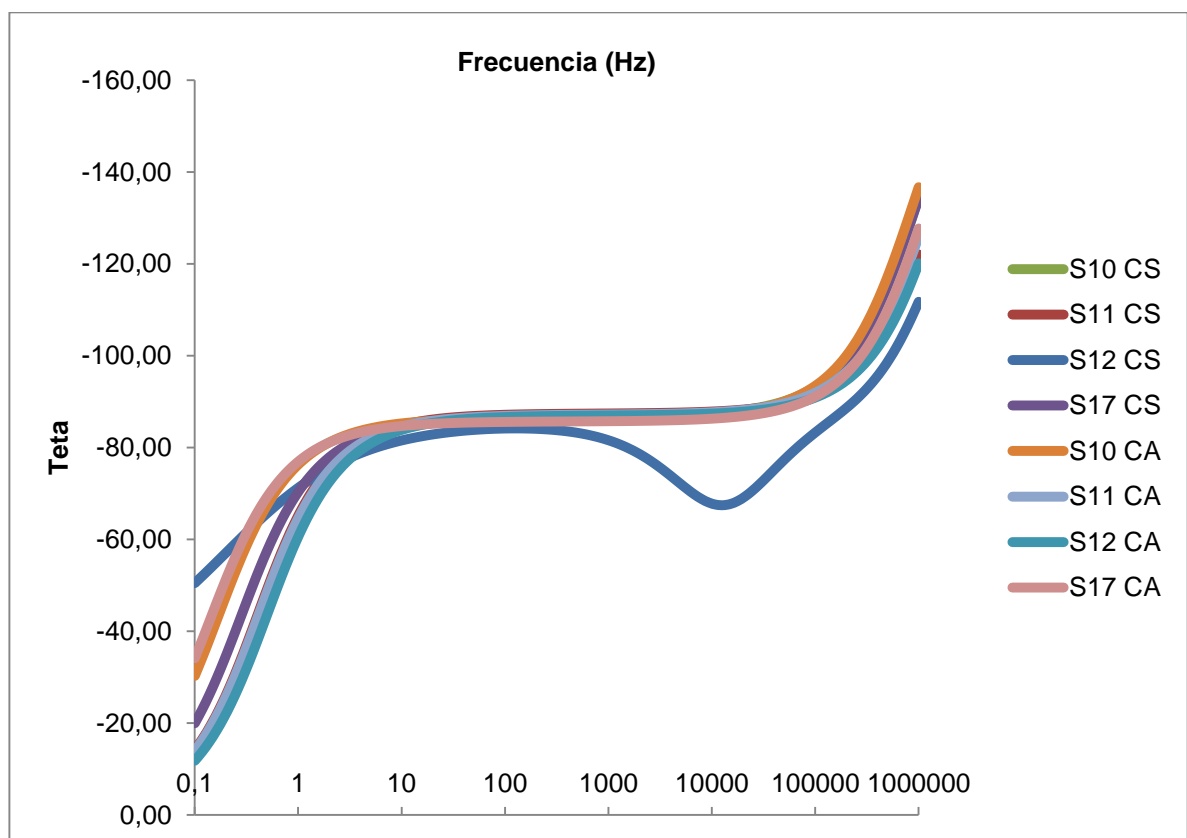
Figura 1: Micrografía óptica del sustrato metálico en el cual se aplicó el recubrimiento. 1000x.



4.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

En la figura 2, se presentan los diagramas de bode para los diversos sistemas de recubrimientos estudiados. Allí se observa cómo la mayoría de sistemas conserva su comportamiento capacitivo y por lo tanto, su integridad como recubrimiento pasadas las 2000 horas de exposición. Sin embargo, el S12 presentó un comportamiento menos capacitivo y más resistivo reflejado en la presencia de dos máximos, indicio de que el recubrimiento está permitiendo el paso de agentes agresivos [16]. Este comportamiento se evalúa en la zona entre los 10^1 y los 10^6 puesto que allí se detectan cambios a nivel iónico y molecular [17].

Figura 2: Diagrama de bode (Teta vs Frecuencia) para todos los sistemas con 2000 horas de exposición en cámara ácida y en cámara salina.



En la Figura 3 se observa que todos los recubrimientos cuentan con valores de $|Z|$, en una frecuencia de 0.1 Hz, capaces de proteger el sustrato metálico puesto que son superiores a $10^8 \Omega\text{cm}^2$ [18, 19].

La interpretación de la mayoría de los espectros de impedancia obtenidos se realizó empleando el circuito de la Figura 4. Este circuito cuenta con los siguientes parámetros: R_s , resistencia de la solución; C_{ct} , capacitancia del recubrimiento y R_{po} , la resistencia de los poros del recubrimiento [20]. Además, se empleó el software ZPlot y ZView para la simulación de los datos y más completo análisis.

Figura 3: Diagrama de bode ($|Z|$ vs Frecuencia) para todos los sistemas con 2000 horas de exposición en cámara ácida y en cámara salina.

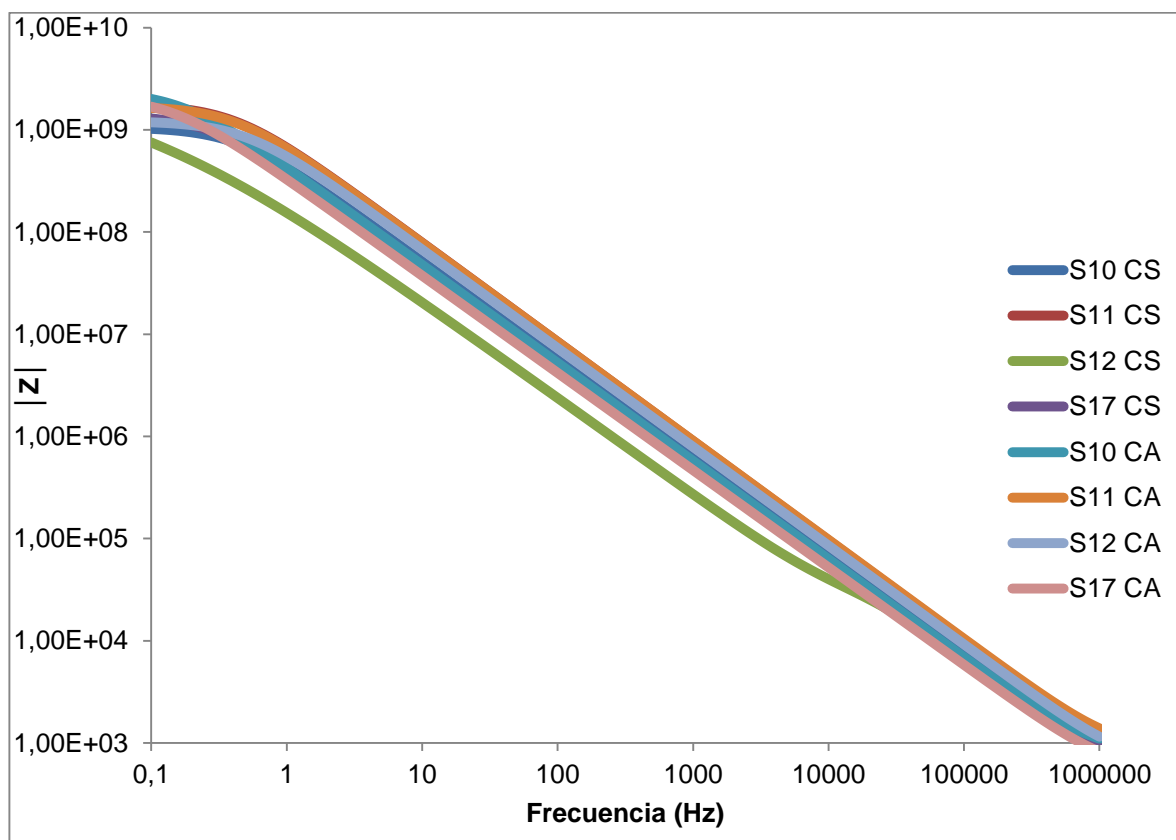
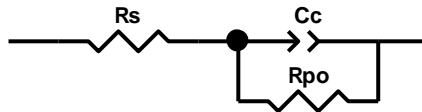
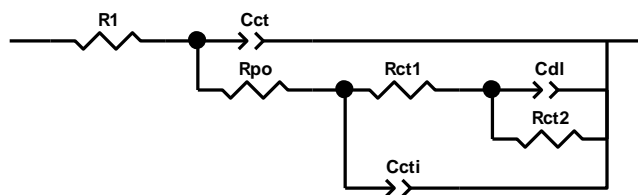


Figura 4: Circuito equivalente de Randles.



En el caso del sistema S12 expuesto en la cámara salina se hizo necesario emplear un circuito diferente como el presentado en la Figura 5, en este se introduce: Rct, la resistencia del recubrimiento, Cdl una capacitancia de doble capa pertinente a la interface metal recubrimiento [21] y una nueva resistencia y capacitancia que se asocian a discontinuidades presentes en el recubrimiento como lo son los macro-defectos [22] o en ocasiones los pigmentos pasivadores [16]. La aplicación de este circuito se realizó bajo el supuesto de que las dos capas del recubrimiento presentaron una naturaleza diferente y por ende se detectaron individualmente mediante la EIS.

Figura 5: Circuito equivalente para recubrimientos con daño avanzado.



El valor de χ^2 , parámetro que representa la la diferencia entre los datos medidos y los esperados (obtenidos del circuito equivalente) y la evolución de los elementos del circuito equivalente para cada sistema se encuentran en la Tabla 2. Se registraron como medida de desempeño del recubrimiento Cct y Rpo. Se destacan los bajos valores de Rpo que se presentaron en el sistema S12 cuando se expuso en la cámara salina, estos se encuentran por debajo de lo establecido por algunos

autores donde se considera que la mínima resistencia del poro debe ser de 10^7 o $10^6 \Omega\text{cm}^2$ [23].

La evolución de los parámetros con el tiempo no tiene una tendencia clara, sin embargo, esta situación ha sido reportada en experimentos previos [20]. La causa de este suceso puede ser la presencia de pigmentos pasivadores que reaccionan al entrar en contacto con el electrolito dando lugar a cambios en las tendencias tradicionales de evolución de las propiedades electroquímicas del recubrimiento. Se puede ver que el sistema S11, en general, presentó los valores más bajos de capacitancia, por ende una menor absorción de agua [19].

Tabla 3: Evolución de los elementos del circuito equivalente.

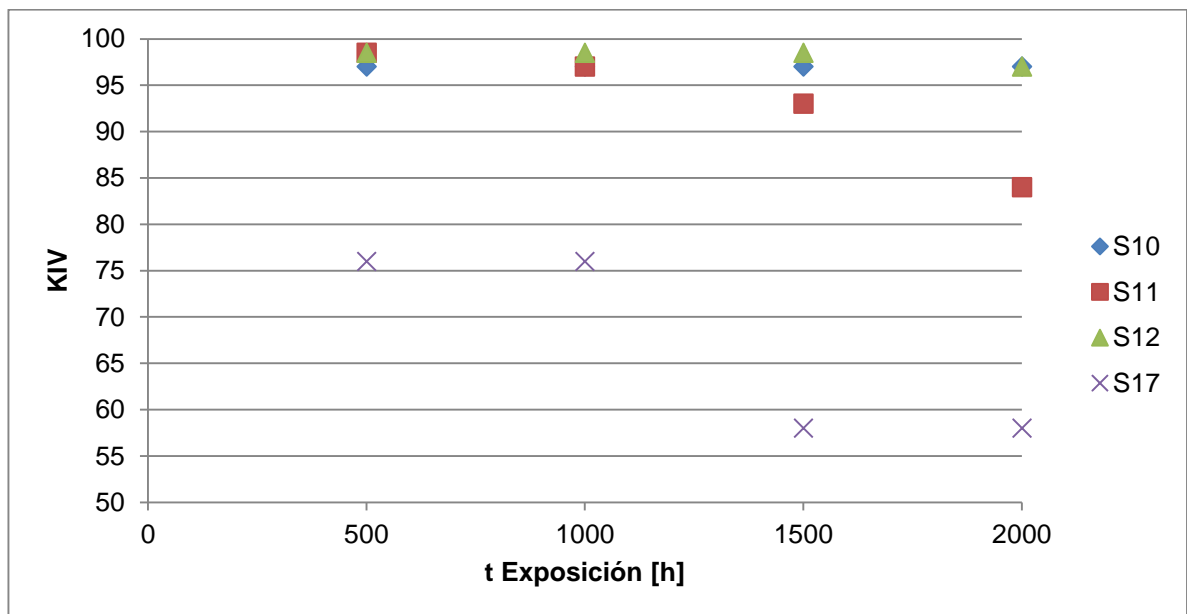
t(h)	CÁMARA ÁCIDA			CÁMARA SALINA			SISTEMA
	Cct (F/cm ²)	RPo (Ωcm^2)	X ²	Cct (F/cm ²)	RPo (Ωcm^2)	X ²	
0	2.52E-10	2.10E+07	3.56E-03	2.52E-10	2.10E+07	3.56E-03	S10
500	3.16E-10	1.31E+09	5.00E-03	3.46E-10	9.93E+08	9.97E-03	
1000	3.15E-10	4.17E+08	4.23E-03	3.11E-10	1.19E+09	4.88E-03	
1500	3.05E-10	1.44E+09	3.04E-03	3.41E-10	9.94E+08	6.53E-03	
2000	3.89E-10	2.35E+09	8.65E-03	3.56E-10	1.06E+09	6.23E-03	
0	3.33E-10	1.22E+09	6.47E-03	3.33E-10	1.22E+09	6.47E-03	S11
500	2.98E-10	1.36E+09	3.39E-03	8.68E-10	1.56E+05	9.14E-04	
1000	2.94E-10	9.17E+08	6.47E-03	3.31E-10	1.42E+09	7.96E-03	
1500	2.51E-10	1.33E+09	5.31E-03	2.54E-10	7.13E+07	6.42E-03	
2000	2.31E-10	1.71E+09	6.43E-03	2.28E-10	1.76E+09	4.30E-03	
0	2.40E-10	6.94E+04	7.82E-03	2.40E-10	6.94E+04	7.82E-03	S12
500	3.66E-10	9.61E+08	6.32E-03	4.10E-10	3.35E+05	1.54E-03	
1000	3.76E-10	7.04E+08	8.15E-03	6.73E-10	4.76E+04	6.29E-04	
1500	5.14E-10	1.95E+05	1.10E-03	3.45E-10	3.78E+03	6.14E-04	
2000	2.70E-10	1.23E+09	6.59E-03	3.15E-10	5.85E+04	6.13E-04	
0	5.54E-10	2.24E+09	1.94E-03	5.54E-10	2.24E+09	1.94E-03	S17
500	5.65E-10	1.80E+09	5.78E-03	4.47E-10	1.08E+09	4.25E-03	
1000	3.99E-10	1.58E+09	1.65E-03	4.97E-10	3.61E+06	4.61E-03	
1500	4.96E-10	2.30E+09	6.65E-03	5.62E-10	2.13E+09	8.65E-03	
2000	5.18E-10	2.15E+09	3.94E-03	4.13E-10	1.41E+09	7.01E-03	

4.3. INSPECCIÓN VISUAL: FACTOR DE CUANTIFICACIÓN DE DAÑO (KIV)

El índice KIV fue calculado para los cupones fisurados, es decir los expuestos en cámara salina puesto que el macrodefecto inducido permite evaluar el ampollamiento. Se realizó de la manera establecida en el Anexo A. Según la bibliografía consultada se estableció un valor mínimo de aceptación de $KIV = 60$, donde valores superiores a 60 indican que no hay degradación considerable en el recubrimiento, mientras que valores inferiores señalan que el recubrimiento presenta daño considerable [24].

En la Figura 6 se observa que los sistemas S10, S11 y S12 conservaron su integridad con el tiempo puesto que el valor de KIV no fue inferior a 60 transcurridas las 2000 horas de exposición. Por el contrario, el sistema S17 no conservó sus propiedades puesto que el valor de este índice decayó transcurridas las 1500 horas.

Figura 6: Variación del índice KIV con el tiempo de exposición en horas para los diversos sistemas expuestos a la cámara salina.



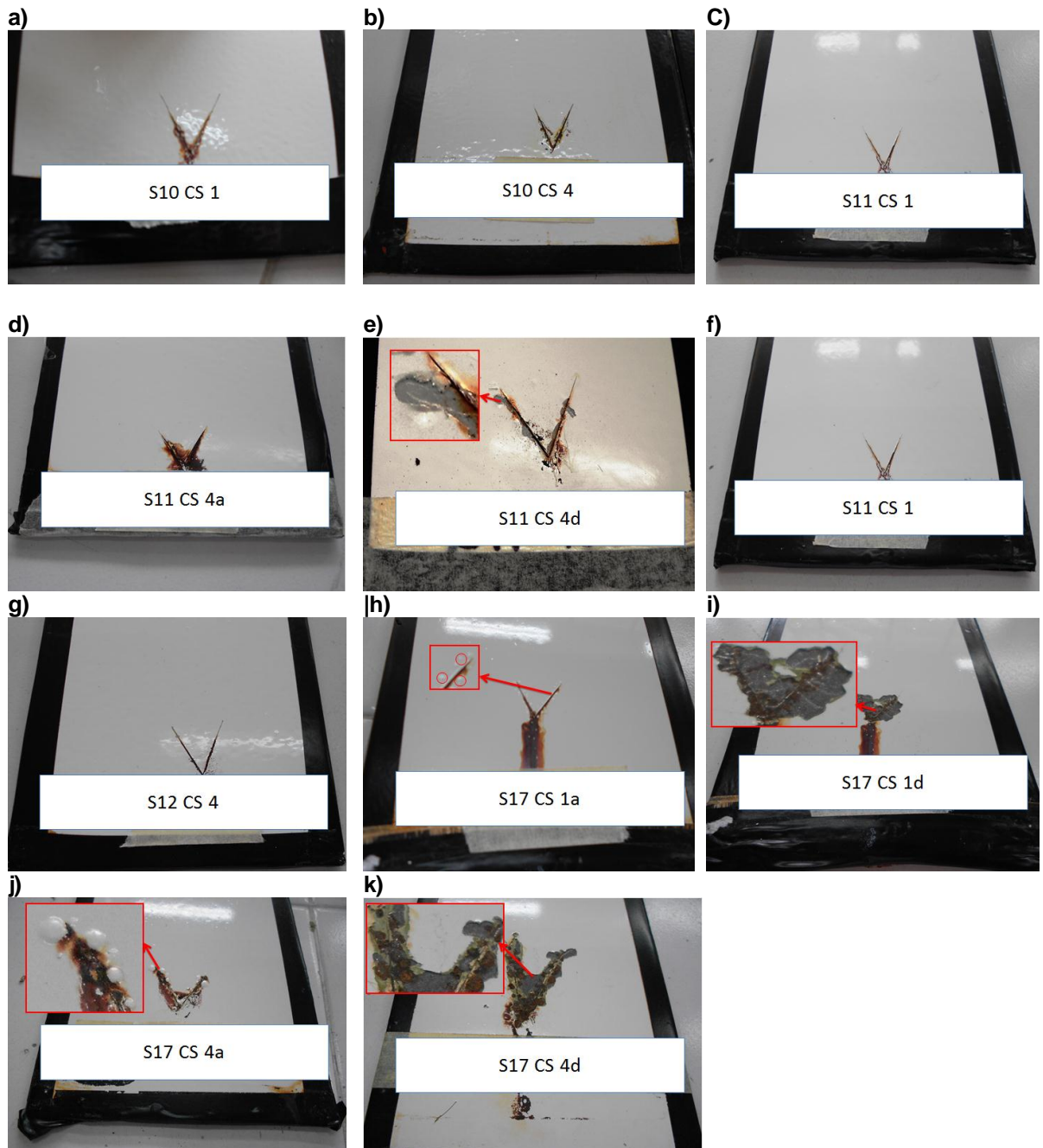
Los sistemas S10 y S12 no presentaron ampollamiento (ver Figuras 7a, 7b, 7f y 7g) y la presencia de productos de corrosión en la fisura fue mínima. El sistema 17 presentó ampollamiento (ver Figuras 7f y 7h) y los productos de corrosión en él se expandieron alrededor de la fisura y el sistema S11 presentó un ampollamiento leve (Figura 7 d).

También se caracterizaron los ampollamientos presentados atendiendo a la siguiente clasificación encontrada en la literatura: anódico, cuando se genera herrumbre bajo la ampolla; catódico, cuando la herrumbre se deposita alrededor de la ampolla y osmótico cuando no se encuentran productos de corrosión [25].

De lo anterior se afirma que el ampollamiento del sistema S11 es de carácter osmótico y se presentó en la interfaz esmalte-imprimante (figura 7e), entonces no se generó afectación del sustrato metálico. Por otra parte, el ampollamiento presentado en el sistema S12 tiene un carácter dual: anódico y catódico (figuras 7i y 7k), en este se ve perjudicado el sustrato y se presenta degradación del mismo, por lo tanto no se ofrece una protección adecuada por parte del recubrimiento.

De las dos barreras bajo estudio: epóxica 90% sólidos y poliamida verde (ver Tabla 1) se observa una mejor respuesta a la presencia de un defecto (la fisura inducida) en la resina epóxica, perteneciente a los sistemas S10, S11 y S12, puesto que la corrosión no progresa en estos sistemas como si lo hizo en el S17 cuya barrera es la poliamida verde.

Figura 7: Macrografías de las probetas expuestas en cámara salina a tiempos 1 (500 horas) y 4 (2000 horas). En las probetas que presentaron ampollamiento se realizó el levantamiento señalado con: *a*, antes del levantamiento y *d*, después del mismo.



4.4. ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

En las micrografías (Figuras 8 y 9) se observan las capas correspondientes al acero, la barrera autoimprimante, el esmalte y la resina empleada para el montaje de las muestras. En la capa de la barrera autoimprimante se localiza un gran número de discontinuidades las cuales se atribuyen a las cargas y pigmentos adicionados a los recubrimientos. Según la revisión bibliográfica los pigmentos suelen ser óxidos metálicos como óxido de titanio (TiO_2), alúmina (Al_2O_3) y óxido de magnesio (MgO) [2] y con base al mapa electroquímico se puede inferir que los pigmentos mencionados hacen parte de estos recubrimientos de acuerdo a la distribución de elementos presentada.

Figura 8: Micrografía electrónica y mapa químico por rayos X para el corte transversal del sistema S11 a 2000 horas de exposición en la cámara salina.

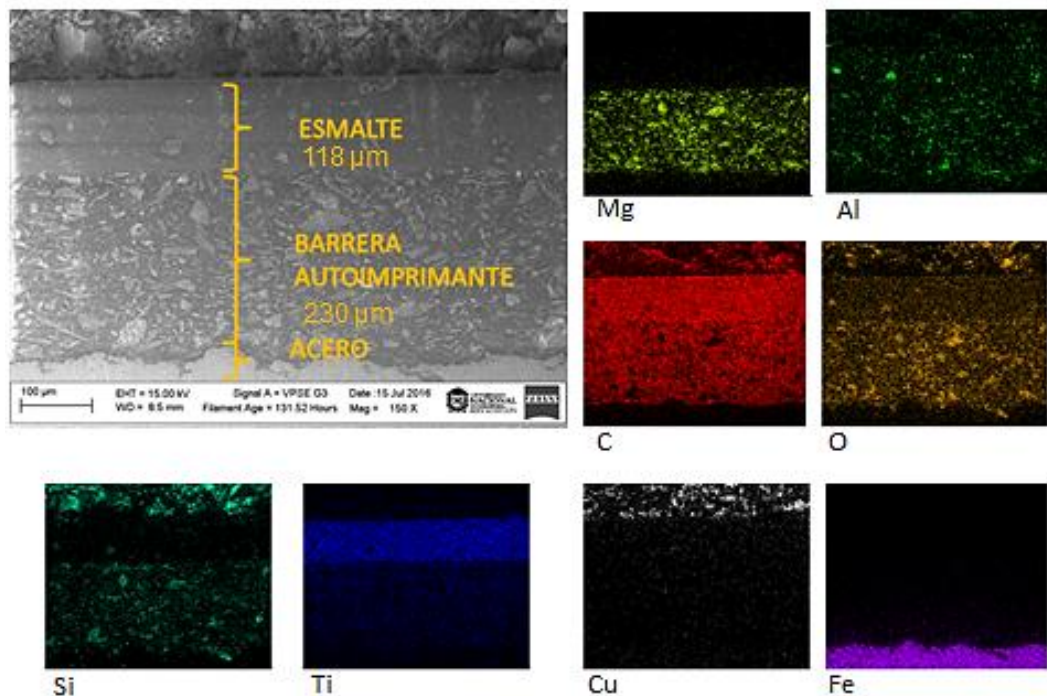
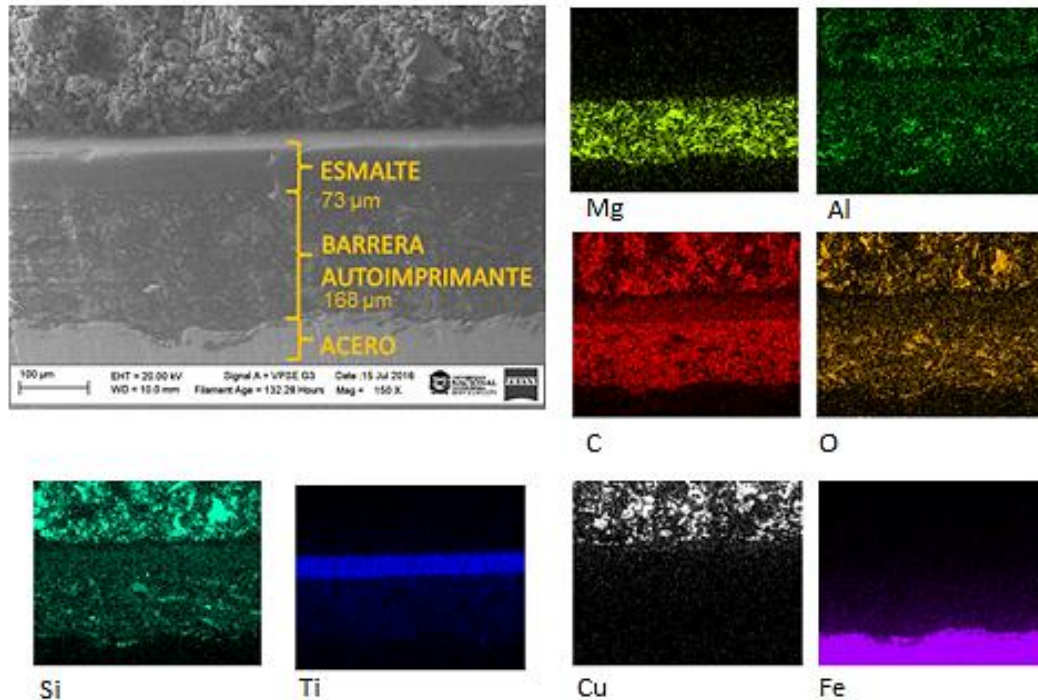


Figura 9: Micrografía electrónica y mapa químico por rayos X para el corte transversal del sistema S12 a 2000 horas de exposición en la cámara salina.



Se destaca la gran concentración de titanio en los esmaltes que además de brindar protección contra la corrosión, cuando se encuentra en forma de dióxido de titanio brinda blancura a los recubrimientos. Entre las figuras 8 y 9 hay una diferencia notable entre el carbono de los esmaltes, siendo mayor el del poliaspártico. Este comportamiento sugiere una mayor presencia de carbonatos, (carga habitual para dar blancura en los recubrimientos) o bien, una mayor densidad de las cadenas carbonadas que posee el polímero que compone esta capa.

Otra característica que varía es el espesor. En el sistema S11 se tiene que la capa esmalte mide 118 µm y la barrera autoimprimante 230 µm, para un total de 348 µm. Y en el sistema S12 los espesores son 73 µm para el esmalte y 168 µm para la barrera autoimprimante, para un total de 241 µm. Esta propiedad es importante en el desempeño de los recubrimientos puesto que en general es

proporcional al grado de protección que ofrecen. Sin embargo como el esmalte es disímil en los dos sistemas estudiados, no es posible afirmar que el espesor sea la única causa de la diferencia en su desempeño.

En la Figura 10 se encuentran los espectros obtenidos por medio del EDS donde se obtuvieron los siguientes elementos para el esmalte del sistema S11: *C, O, Mg, Al, Si, Ti, Fe* y *Cu*. Y para la barrera se encontraron: *C, O, Mg, Al, Si, Ti, Fe, Cu* y *Zn*.

Por otra parte, en la Figura 11 se encontró: *O, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Ti, Fe, Cu* y *Zn* para el esmalte y *C, O, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, Fe, Cu* y *Zn* para la barrera.

Se destaca la presencia de cloro exclusivamente en el esmalte del sistema S12, lo cual podría estar asociado a la pérdida de propiedades electroquímicas registradas en este sistema debido al ingreso de este elemento al esmalte.

Es probable que el zinc y el fósforo encontrados en la barrera autoimprimante se encuentren en forma de fosfato de zinc, dado que este compuesto ha presentado resultados favorables al ser implementado en recubrimientos para el control de la corrosión [26].

Figura 10: Espectro obtenido mediante EDS aplicado a la capa esmalte y la capa barrera del sistema S11 con una exposición en cámara salina de 2000 horas.

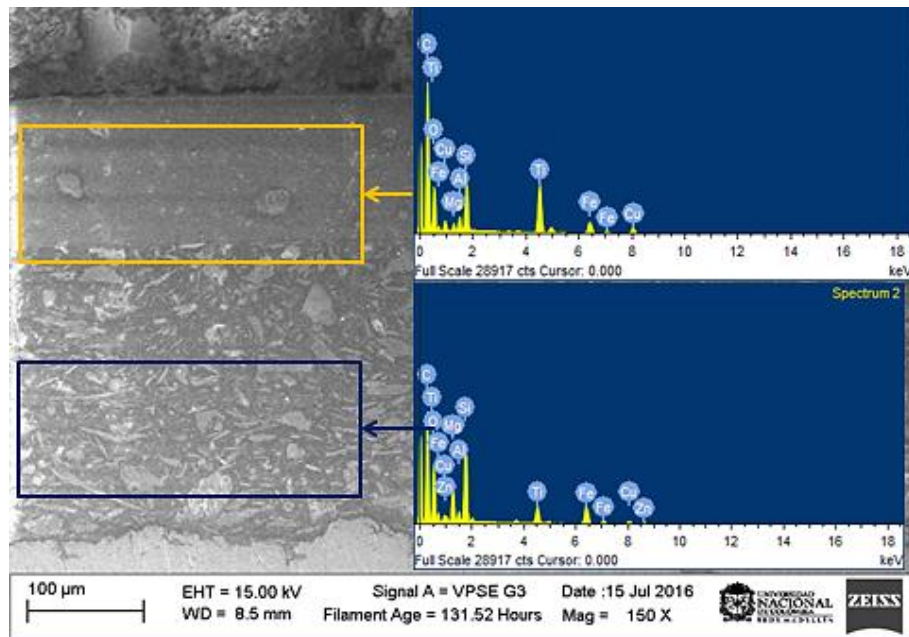
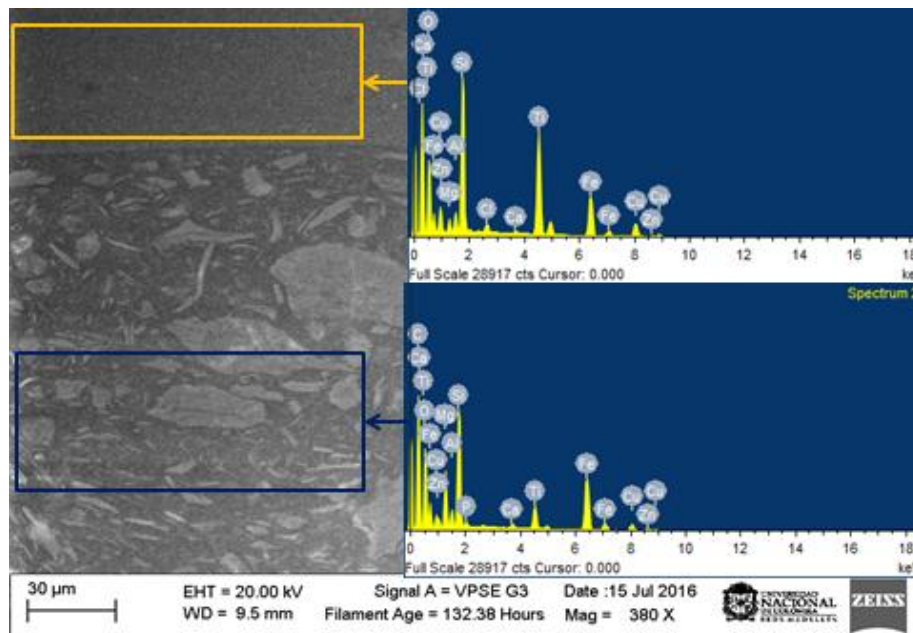


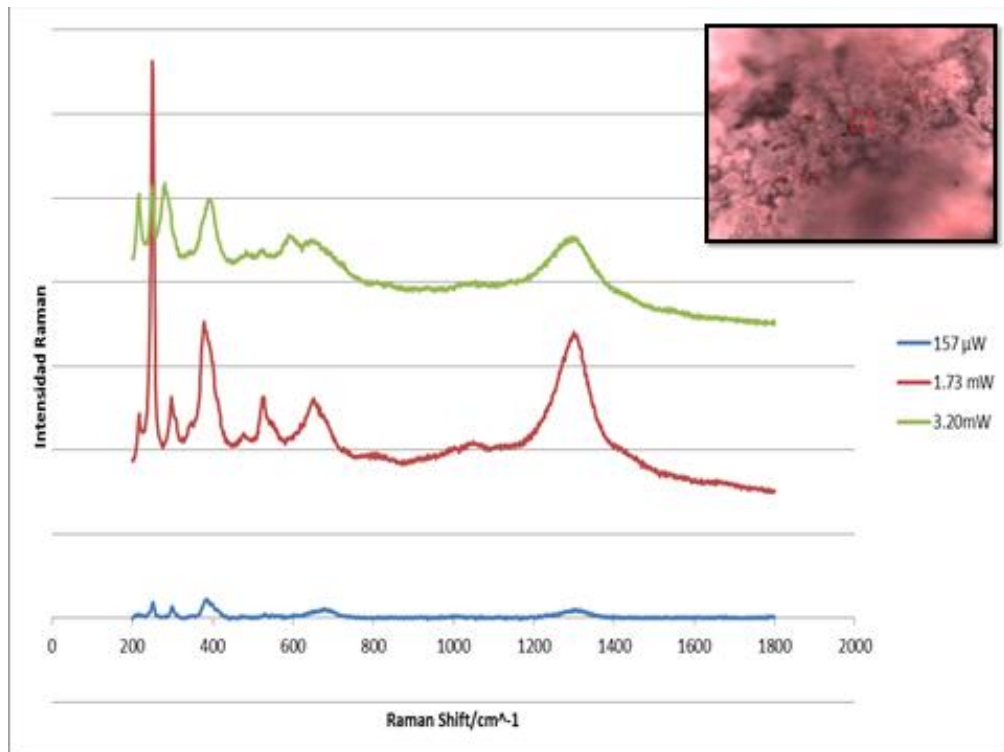
Figura 11: Espectro obtenido mediante EDS aplicado a la capa esmalte y la capa barrera del sistema S12 con una exposición en cámara salina de 2000 horas.



4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la figura 12 se observan espectros de Raman de la muestra expuesta a condiciones reales en un campo petrolero se observan bandas más definidas cuando se empleó una potencia de 1.73 mW. De las bandas obtenidas, las siguientes están ligadas a la lepidocrocita(γ -FeOOH): 248, 376, 526, 651 y 1297 cm^{-1} . Estas bandas coinciden con las reportadas en otros espectros: 250, 380, 526, 651, y 1304 cm^{-1} . [27;28] Es notorio también un único pico a 300 cm^{-1} que podría pertenecer a la goethita (α -FeOOH) [29], con esto no se descarta la existencia de este hidróxido a raíz de que se podría formar goethita bajo la lepidocrocita.

Figura 12: Espectro Raman obtenido de la probeta expuesta en el campo petrolero.



Se encuentra que los productos obtenidos se pueden formar en ambientes agresivos que contienen cloruros y compuestos de azufre, lo cual sería similar a las condiciones empleadas en los ambientes simulados por lo que la exposición en estos ambientes puede brindar una aproximación de su comportamiento en campo. Los iones correspondientes a estos compuestos darían lugar a un aumento en la tasa de corrosión [30]. Además, la formación de tales hidróxidos posibilitaría el daño de los equipos por su carácter quebradizo y su poca adherencia.

5. CONCLUSIONES

- Los sistemas S10 y S11 cumplieron con los criterios exigidos en el KIV y en la EIS por lo que su aplicación en un ambiente industrial podría ser considerada.
- El sistema S11 presentó un mejor comportamiento al ser evaluado mediante EIS tanto en medio salino como en medio ácido al ser el sistema que presentó la menor capacitancia.
- A causa de que los productos de corrosión formados posiblemente se originaron en una atmosfera con presencia de compuestos de azufre y cloro, el estudio de los recubrimientos en los ambientes simulados empleados (cámara ácida y cámara salina) puede brindar una aproximación sobre el comportamiento de los mismos en campo.
- Aunque el sistema S17 presentó baja capacitancia y alta impedancia tras la exposición en los ambientes simulados, su desempeño en la prueba de inspección visual señala que brindaría una menor protección en caso de presentar defectos.

6. RECOMENDACIONES

- Exponer las probetas fisuradas a la cámara ácida para poder observar su comportamiento ante un macro-defecto por medio de la prueba de inspección visual.
- Realizar la prueba EIS en diversos puntos desde la fisura hacia el borde la probeta para obtener un perfil de impedancias que describa el avance del daño.
- Evaluar los diversos sistemas a tiempos mayores de exposición para conocer si las propiedades electroquímicas se siguen conservando con el tiempo.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **JONES , DENNY A.** *Principles and Prevention of Corrosion.* s.l. : Prentice Hall, 1996.
2. **CALVO, JORDI.** *Pinturas y recubrimientos, Introducción a su tecnología.* s.l. : Ediciones Díaz de Santos, 2009.
3. **COTTIS, ROBERT and TURGOOSE , STEPHEN.** *Electrochemical Impedance and Noise.* s.l. : NACE International, 1999.
4. **MONETTA, F, et al., et al.** *Protective properties of epoxy-based organic coatings on mild steel.* s.l. : Progress in organic coatings, 1993. pp, 353- 369.
5. **MURPHY, MICHAEL.** *Thecnical Developments in 1998: Organic Coatings, Processes and Equipment.* s.l. : Metal Finishing, 1998. pp, 54- 81.
6. **RINCÓN, M E, et al., et al.** *Optical Characterization of tandem absorber/reflector system based on titanium oxide-carbon coatings.* s.l. : Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. pp, 1421- 1425.
7. **BEREKET, GÖZEN and HÜR, EVRIM.** *The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayered polypyrrole/poly(5-amino-1-naphtol) coatings.* s.l. : Progress in organic coatings, 2009. pp, 116- 124.
8. **AGLAN, ANWAR, et al., et al.** *Formulation an evaluation of nano-structured polymeric coatings for corrosion protection.* s.l. : Surface and coating technology, 2007. pp, 370- 378.
9. **NGUYEN THUY, DUONG, et al., et al.** *Corrosion protection of carbon steel by solven free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors.* s.l. : Progress in organic coatings, 2016. pp, 331- 341.

10. **GUTIÉRREZ DÍAZ, JOSÉ LUIS, et al., et al.** *Steel protection of two composites coatings: Polythiophene with ash or MCM-41 particles containing iron (III) nitrate as inhibitor in chloride media.* s.l. : Progress in Organic Coatings, 2016. pp, 127-135.
11. **RAICOPOL, MATEI, et al., et al.** *Vegetable oil based polybenzoxazine derivatives coatings on Zn-Mg-Al alloy coated steel.* s.l. : Corrosion science, 2015. pp, 368- 395.
12. **DEL ÁNGEL LÓPEZ, D, et al., et al.** *Effect of ZrO₂:SiO₂ dispersion on the thermal stability, mechanical properties and corrosion behavior of hybrid coatings deposited on carbon steel.* s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2014. pp, S423-S432.
13. **SAMBYAL, PRADEEP, et al., et al.** *Designing of smart coatings of conducting polymer poly(aniline-co-phenetidine)/SiO₂ composites for corrosion protection in marine environment.* s.l. : Surface and coatings technology, 2016. pp, 362-371.
14. **The International Nickel Company, Inc.** *Nickel Alloy Steel Pocket Handbook.* New York : s.n., 1971.
15. **American Piping Products Inc.** American Piping Products. [Online] [Cited: 17 10 2016.] <https://www.amerpipe.com/products/carbon-pipe/a106/a106-specifications/>.
16. **VESGA LOPEZ, LUIS FERNEY.** *Estudio acerca de los mecanismos de protección contra la corrosión de recubrimientos orgánicos usando espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).* Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2004.
17. **LVOVICH, VADIM F.** *IMPEDANCE SPECTROSCOPY: Applications to electrochemical and Dielectric Phenomena.* New Jersey : Wiley & Sons, 2012.

18. **BIERWAGEN, GORDON, et al., et al.** *EIS studies of coated metals in accelerated exposure*. 2003. pp. 148-157.
19. **WATERS, NICHOLAS, et al., et al.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Coating Evaluation using a Micro Sensor*. 2014.
20. **MARIA BOS, WIHELMUS.** *Prediction of Coating Durability: Early Detection Using Electrochemical Methods*. Enschede, Países Bajos : Gildeprint drukkerijen B.V., 2008.
21. **LASIA, ANDRZEJ.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York : Springer, 2014.
22. **BEDOYA LORA, FRANKY ESTEBAN and CALDERÓN GUTIÉRREZ, JORGE ANDRÉS.** *Análisis de los Parámetros Determinados por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para la Evaluación del Desempeño de Pinturas*. 2012.
23. **BETHENCOURT, M, et al., et al.** *Electrochemical evaluation of a high solid coating in acid media*. Cadiz : Simulation of Electrochemical Processes, 2005. Vol 48.
24. **CIFUENTES VÉLEZ, PAOLA KATHERINE and SARMIENTO SOTO, FERNANDO.** *Evaluación del Desempeño de un Poliuretano Producido a Partir de Aceite de Ricino Modificado con Glicerol como Recubrimiento Industrial*. 2012.
25. **MATEUS BARRAGAN, MIGUEL.** *Utilización de Técnicas Electroquímicas Aceleradas en el Estudio del Comportamiento de los Recubrimientos Orgánicos Tipo Epóxico Aplicados Sobre Acero al Carbono*. 2004.
26. **ABD EL-GHAFFAR, M A, et al., et al.** *High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly(o-aminophenol)*. Cairo : Progress in organic coatings, 2014. pp, 42- 48.

27. **PEREZ, F R, BARRERO, C A and GARCIA, K E.** *Factors affecting the amount of corroded iron converted into adherent rust in steels submitted to immersion tests.* 2010. pp. 2582-2591.
28. **ALCANTARA, J, et al., et al.** *An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres.* s.l. : Materials Characterization, 2016. pp, 65- 78.
29. **de FARIA, D L and LOPES, F N.** *Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them.* 2007. pp. 117-121.
30. **XIN, ZHANG, et al., et al.** *In situ Raman spectroscopy study of the corrosion products on the surface of carbon steel in solutions containing Cl⁻ and SO₄²⁻.* s.l. : Engineering Failure Analysis, 2011. pp, 1981- 1989.

BIBLIOGRAFÍA

AHMAD, ZAKI. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control.* s.l. : Elsevier Science & Technology Books, 2006.

ASTM International. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. *E3-11.* 2007

ASTM International. Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. *D610 – 08.* 2002.

ASTM International. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. *E407 – 07.* 2015

ASTM International. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. *G106-89.* 2015

ASTM International. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. *D714-02.* 2002.

CAUDRON, E, y otros, y otros. *Identification of hematite particles in sealed glass containers for pharmaceutical uses by Raman microspectroscopy.* 2011. págs. 866-868.

David M. Szum, Elmhurst, Chander P. Chawla, Batavia y Timothy E. Bishop, Algonquin. *RADIATION-CURABLE OPTICAL FIBER COATINGS HAVING REDUCED YELLOWING AND FAST CURE SPEED.* 6,187,835 B1 United States of America, 13 de February de 2001.

de FARIA, D L y LOPES, F N. *Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them.* 2007. págs. 117-121.

JONES , DENNY A. *Principles and Prevention of Corrosion.* s.l. : Prentice Hall, 1996.

OLIVIER, MARIE GEORGES y POELMAN, MIREILLE. *Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances.* 2012.

PEREZ, F R, BARRERO, C A y GARCIA, K E. *Factors affecting the amount of corroded iron converted into adherent rust in steels submitted to immersion tests.* 2010. págs. 2582-2591.

SANCHEZ AMAYA, JOSE MARIA, BETHENCOURT, MANUEL y BOTANA, JAVIER. *Monitoring the degradation of a high solids epoxy coating by means of EIS and EN.* 2007.

Sika Colombia. *Hoja Técnica de Producto: Sikafloor 510 Transparente. Recubrimiento Poliaspártico Transparente de Dos Componentes 100% Sólidos Resistente a Rayos UV, Bajo Olor.* 2015.

TREZZA, T.A y KROCHTA, J.M. *Color Stability of Edible Coatings During Prolonged Storage.* s.l. : Elsevier, 2000.

ANEXO A

ÍNDICE KIV (FACTOR DE CUANTIFICACIÓN DE DAÑOS)

Es una herramienta práctica cuyo fin es cuantificar los daños presentes en un recubrimiento cuando es expuesto a un medio específico. Es aplicado en cupones fisurados y es obtenido mediante la siguiente expresión:

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

Donde, Fz= Factor de zona, factor en el que se relaciona el avance del daño respecto de la fisura de la siguiente manera (24):

Tabla 4: Determinación del factor de zona.

Fz	Condición del daño
2.0	Aleatorio
3.0	A 1mm de la fisura
6.0	A 3mm de la fisura
7.0	A más de 3 mm de la fisura
8.0	En una región entre fisuras
9.0	En más de una región entre fisuras
10.0	En todas las regiones entre fisuras

Ft = Factor de tamaño, se hace referencia a la magnitud de los daños y se expone en la siguiente tabla:

Tabla 5: Determinación del factor de tamaño.

Ft	Condición del daño
3.0	Cuando el diámetro del daño es 3 veces más el ancho de la fisura
2.0	Cuando el diámetro del daño está entre 2 y 3 veces el ancho de la fisura
1.0	Cuando el diámetro del daño es igual al ancho de la fisura
0.5	Cuando el diámetro del daño es inferior al ancho de la fisura

Fd= Factor de densidad, está relacionado con la densidad del daño (ver tabla 6).

Tabla 6: Determinación del factor de densidad.

Fd	Condición del daño
2.0	Cuando es mayor al 50% de la longitud de la fisura, o mayor al 50% del área de la zona entre fisuras
1.0	Cuando representa el 20% y el 50% de la longitud de la fisura, o del área de la zona entre fisuras
0.5	Cuando es menor al 20% de la longitud de la fisura, o del área de la zona entre fisuras