

EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL SISTEMA PRIMER EPOXICO RICO EN ZINC/ACABADO POLISILOXANO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF SYSTEMS EPOXY ZINC RICH PRIMER/POLYSILOXANE TOPCOAT BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

ANDRES ALBERTO GUZMAN ROSAS

Compañía Global de Pinturas, aaguzman@pintuco.com

LUZ MARINA OCAMPO C.

Universidad Nacional de Colombia, lmocampo@unal.edu.co

Recibido para revisar enero 26 de 2011, aceptado abril 8 de 2011, versión final abril 15 de 2011

RESUMEN: En este trabajo fue estudiado el sistema primer epóxico rico en zinc / acabado polisiloxano aplicado sobre láminas de acero al carbono laminado en caliente y sometido a cámaras de corrosión acelerada (inmersión total, niebla salina, ciclo de corrosión y prohesión) por un período de hasta 5000 horas. Las probetas bajo estudio se evaluaron cada 20 días por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica y al final de la prueba se realizaron chequeos visuales y microscopía óptica para ver la morfología de la interface metal-recubrimiento y microespectroscopia Raman para identificar la presencia de posibles productos de corrosión. Los resultados de impedancia fueron simulados por medio de circuitos eléctricos equivalentes. Para el sistema se encontraron módulos de impedancia del orden de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ en prohesión, $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ en ciclo de corrosión, $109 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tanto niebla salina como en las inmersiones totales ($\text{NaCl } 10^{-2}\text{M}$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-2}\text{M}$). Este sistema tuvo durante el tiempo de pruebas un comportamiento excelente con altas resistencias de película y de transferencia de carga y bajas capacitancias de película y de doble capa.

PALABRAS CLAVE: corrosión, impedancia, polisiloxano, pruebas aceleradas, epóxico rico en zinc.

ABSTRACT: In this work was studied the epoxy zinc rich primer / polysiloxane topcoat system on hot rolled carbon steel. This system was exposed in accelerated corrosion testing chambers (total immersion, salt fog, corrosion cycle and prohesion) for 5000 hours. The specimens under study were evaluated every 20 days by electrochemical impedance spectroscopy and at the end of the test were performed visual checks and optical microscopy to see the morphology of the metal-coating interface and Raman microspectroscopy to identify the presence of corrosion products. The impedance results were simulated by equivalent electrical circuits. The modules impedance were about $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ in prohesion, $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ in corrosion cycle, $109 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in salt fog and in total immersion (10^{-2}M NaCl and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-2}\text{M}$). This system had an excellent behavior during the test, with high resistance of film and charge transfer and low capacitance of film and double layer.

KEYWORDS: accelerated test, corrosion, impedance, polysiloxane, zinc rich epoxy.

1. INTRODUCCION

Dentro de los metales, el acero al carbono es utilizado en construcciones en ambiente marino, plantas de generación de energía, transporte, procesos químicos, petroquímica, tuberías, construcción, entre otros. Este acero presenta una gran tendencia a la corrosión cuando está expuesto al ambiente, generando pérdidas económicas alrededor del 4% del producto interno bruto en los países industrializados y por tanto debe ser protegido. [1, 2, 3]

Entre los métodos de protección se cuenta con la protección catódica y anódica, inhibidores de

corrosión y recubrimientos. Siendo, los recubrimientos orgánicos los más utilizados por sus bajos costos y fácil aplicación. Estos pueden funcionar por barrera (siendo la resina y el espesor de película seca aplicado, los factores más importantes), por mecanismos químicos (se utilizan pigmentos activos anticorrosivos) y electroquímicos (cuando se usan recubrimientos que funcionan por protección catódica). [3, 4, 5]

Para el estudio del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos en el tiempo, las pruebas aceleradas son las más importantes, entre las que se tiene la cámara de humedad, ciclo de humedad-UV, prohesión y niebla salina. Éstas a su vez van

acompañadas de chequeos visuales subjetivos por su alta dependencia de la experiencia de la persona que realiza el chequeo y por no poder conocer los mecanismos de degradación de las películas. Como respuesta a esta necesidad, aparece la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual puede indicar cambios en el sistema (metal-recubrimiento) antes de que sean visibles y caracterizar dos fenómenos básicos: deterioro del recubrimiento por acción de un electrolito y el incremento de la velocidad de corrosión en el sustrato.[2, 3, 6, 7]

En el presente artículo se presentan los resultados de la evaluación del comportamiento anticorrosivo del sistema primer epóxico rico en zinc/acabado polisiloxano aplicado sobre láminas de acero al carbono laminado en caliente y sometido a cámaras de corrosión acelerada, por medio de medidas de impedancia electroquímica y chequeos visuales al final. Los resultados de impedancia fueron simulados por medio de circuitos eléctricos equivalentes que mejor representarían el comportamiento obtenido. Al final del ensayo se realizaron microscopías ópticas para evaluar la presencia de productos de corrosión en la interface metal/pintura y espectroscopia Raman para identificar los productos de corrosión presentes en esa interface.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Recubrimientos y preparación superficial

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 y Polisiloxano.

En la Tabla 1 se muestran las principales características de dichos recubrimientos. Estos se aplicaron con pistola *spray* convencional sobre acero al carbono laminado en caliente y preparado con chorro de arena hasta grado comercial *SSPC SP6*. Los recubrimientos fueron posteriormente curados por 15 días a condiciones ambientales normales antes de ser sometidos a las pruebas de corrosión aceleradas e impedancia.

Tabla 1. Características de recubrimientos

Table 1. Characteristics of coatings

Recubrimiento	Primer Epoxi Zinc	Polisiloxano
Naturaleza Química	Epóxica rica en zinc	Híbrida Epoxi – silicona
Naturaleza Química Catalizador	Poliamida	Organosilanos
Pigmentos	Oxido de hierro, aleación sílica-alúmina, polvo de zinc	TiO ₂ , CaSiO ₃ , sílica.
Porcentaje Sólidos por volumen	65% (Catalizado)	93% (Catalizado)
Viscosidad (KU)	75 (Catalizado)	100 (Catalizado)
Espesor de película (mils)	2-4	3 – 7

2.2 Ensayos de corrosión acelerada

Las muestras recubiertas fueron expuestas a los siguientes ensayos de corrosión acelerada:

1. Ensayo de niebla salina durante 5000 horas bajo la norma ASTM B 117.
2. Ensayo cíclico de corrosión durante 5000 horas con 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) bajo la norma ASTM G 154 - 1 día a baja temperatura ($\approx -10^\circ\text{C}$) - 6 días de exposición en niebla salina continua según la norma ASTM B 117 - 1 día a baja temperatura ($\approx -10^\circ\text{C}$).
3. Pruebas de inmersión total en soluciones de NaCl 10^{-2} M y Na₂SO₄ 10^{-2} M durante 4500 horas.
4. Prohesión durante 4800 horas bajo la norma ASTM G85 Apéndice 5.

2.3 Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia fueron realizadas cada 20 días de exposición en equipos *Gamry Potenciostat/Galvanostat/ZRA 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 (las probetas aplicadas) y como electrodos de referencia

calomel saturado y sulfato mercurioso, según el caso de la solución de trabajo utilizada ($\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-2} \text{ M}$). 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. Los datos obtenidos en las medidas de impedancia fueron simulados por medio de circuitos eléctricos equivalentes. El software libre utilizado para las simulaciones fue el *Zview* Versión 3.2c y los componentes del circuito fueron consecuentemente relacionados con los fenómenos fisicoquímicos que ocurrieron en el sistema

2.4 Chequeos visuales

Para acompañar los ensayos de corrosión y fortalecer los resultados obtenidos por medio de *EIS* se realizaron los siguientes chequeos visuales: ampollamiento, cuarteamiento, grado de corrosión y avance de corrosión en la incisión bajo las normas ASTM D 714, D 660, D 610, y D 1654, respectivamente.

2.5 Microscopia óptica y microespectroscopía Raman

Para la microscopia óptica se realizaron cortes transversales de las muestras recubiertas, luego fueron colocadas entre láminas de aluminio y embutidas en resina epóxica. Después fueron pasadas por lijas 220, 300, 400, 600, alúmina de $12.5 \mu\text{m}$ y pasta de diamante de $3 \mu\text{m}$. Se utilizó un microscopio *Olympus*. Los espectros Raman se realizaron en un equipo Microraman LabRAM HR *Horiba Jobin Yvon*, con un láser He-Ne de 632.81 nm , potencia de 0.97 mW , distancia focal de $200 \mu\text{m}$, asegurando una profundidad de análisis de $10 \mu\text{m}$. Estos espectros permitieron determinar los productos formados por la acción pasivadora del primer.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 2 se ilustra el comportamiento del sistema que se obtuvo experimentalmente durante el tiempo expuesto a las distintas pruebas de corrosión acelerada. Para el caso de niebla salina se puede apreciar una sola constante de tiempo hasta los primeros 37 días de prueba. A partir de los 75 y hasta los 154 días de ensayo días se observa la formación de una segunda constante de tiempo. Para los 175 y 201 días de exposición se aprecia una tercera constante de tiempo. Caso muy similar se da en la prueba cíclica de corrosión, donde durante los 59 primeros días se puede visualizar una

solo constante de tiempo, pasado 75 días de ensayo una segunda constante de tiempo y a los 201 días es apreciable una tercera constante de tiempo. Esta primera constante de tiempo es atribuida a la parte polimérica del sistema, la segunda constante refleja la presencia de los productos de pasivación producto de la acción del primer epoxi-zinc y la tercera es asociada a procesos difusivos en la capa de productos de corrosión del zinc, una difusión no ideal (Finite Length Diffusion - FLD) que se da cuando se tiene una capa de difusión finita y con una sola frontera. [8]

Los módulos de impedancia del sistema en la prueba de niebla se mantuvieron en el orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante gran parte del tiempo expuesto y solo hasta finalizar el ensayo el módulo cae a valores del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Para el ciclo se observa un comportamiento muy uniforme del módulo durante los 154 días de ensayo, cuyos valores son del orden de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ y solo al finalizar la prueba se da una caída a valores del orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. En este último tipo de pruebas donde el sistema tiene etapas de recuperación cuando se somete a bajas temperaturas y no tiene exposición continua a electrolitos, se resalta la fuerte contribución del polisiloxano con su componente inorgánica que ofrece resistencia térmica y al UV. Los módulos que registra este sistema en este tipo de ambientes son más altos que los encontrados en otros sistemas anticorrosivos de nueva generación como es el caso recubrimientos orgánicos modificados con flúor-polímeros donde se tienen impedancias del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ o en polímeros conductores como las polianilinas con valores del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [3,9]

Los productos de corrosión del zinc presentes en la interface metal/sistema (figura 1) tanto para la prueba de niebla salina y ciclo de corrosión fueron identificados por espectroscopia Raman (figura 2).



Figura 1. Micrografías transversales para Epoxi-zinc/ Polisiloxano

Figure 1. Transversal micrographs for Epoxy zinc/ Polysiloxane

En el espectro de la figura 2 se puede detectar un pico de $Zn_{1+x}O$ (#) a los 560 cm^{-1} , este es el primer compuesto que se forma como resultado de la exposición del zinc a ambientes agresivos. Con el paso del tiempo de exposición se forman productos identificados como *simonkolleite* (0) [$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$], con bandas típicas en $212, 255, 267, 393, 543\text{ cm}^{-1}$. [10]

Para el caso de inmersiones en cloruros y sulfatos hasta los 21 días se observa una constante de tiempo correspondiente a la componente polimérica del sistema. En cloruros después de 62 días y en sulfatos pasado 43 se da la presencia de los productos de corrosión del zinc como sucedió en las pruebas de niebla y ciclo (figura 2 (a)), esto se atribuye a la pasivación del sustrato, lo cual se evidencia en la presencia de dos constantes de tiempo. Los módulos de impedancia alcanzados en estas inmersiones son del orden de $10^9\ \Omega \cdot \text{cm}^2$

y no presentan variaciones significativas en el transcurso de las pruebas.

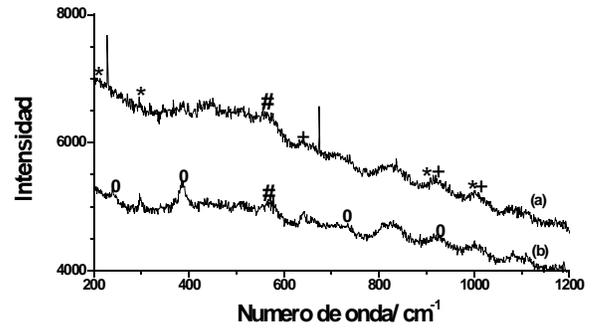


Figura 2. Espectroscopia Raman de los óxidos de zinc (Primer Epoxi-zinc)

Figure 2. Raman spectroscopy of zinc oxides (Epoxy zinc primer)

Tabla 2. Diagramas Nyquist y Diagramas Bode para Primer epoxi-zinc/Polisiloxano en ensayos de corrosión acelerada
Table 2. Nyquist diagram and Bode diagram for Epoxy zinc primer/Polysiloxane in accelerated corrosion tests

Prueba	Diagrama Nyquist	Diagrama Bode (Módulo de impedancia)
Niebla Salina 11 mils		
Ciclo Corrosión 10 mils		
Prohesión 10 mils		
Inmersión NaCl 10⁻²M 11 mils		
Inmersión Na₂SO₄ 10⁻²M 10 mils		
	Z real / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Frecuencia / Hz

Aunque el sistema presenta un comportamiento algo inferior en la inmersión en sulfatos que en cloruros, es claro que estos recubrimientos se pueden trabajar tanto en ambientes marino como industrial.

En la prueba de prohesión los recubrimientos están expuestos concentraciones de cloruros y sulfatos un poco más realistas con lo encontrado en ambientes de campo. En la tabla 2 se aprecia el buen desempeño del sistema a lo largo de esta prueba. Se encuentran dos constantes de tiempo y valores del módulo de impedancia del orden de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante los 196 días de pruebas. En la primera columna aparecen los espesores de película seca utilizados en los recubrimientos.

Se observa cierta variabilidad en el comportamiento de la impedancia en los primeros días de exposición en cámara, debido a que el sistema se encontraba aún curando cuando

se hizo su ingreso a esta y además por la capa pasiva originada de la acción del primer.

Los productos que conformaban la capa de pasivación del primer rico en zinc para la inmersión en sulfatos y la prueba de prohesión también se pueden apreciar en el espectro Raman de la figura 2 (b). En ella se puede detectar un pico de Zn_{1+x}O (#) a los 560 cm^{-1} , como sucedió en las otras pruebas aceleradas. Con el paso del tiempo se forman otros tipos productos presentes en la oxidación del zinc cuando se encuentra expuestos a ambientes industriales, estos identificados como $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*) y $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (+) con bandas típicas en 208, 292, 403, 613, 620, 955, y 961 cm^{-1} . [10]

Con los resultados encontrados se infiere que el sistema cuenta con recubrimientos de un nivel de porosidad muy bajo, alta resistencia dieléctrica, alto nivel impermeabilidad, pocos defectos y alto grado de entrecruzamiento garantizando así pocas regiones hidrofílicas. Además se evidencia la alta sinergia de los dos recubrimientos de naturaleza química diferentes. Por un lado, el polisiloxano con su aporte de la parte inorgánica que brinda hidrofobicidad a la película y mejora el entrecruzamiento de la misma, dándole mayores resistencias térmica, mecánica, química y al UV y por otro lado el primer epóxico rico en zinc con su acción de protección catódica por ánodos de sacrificio.

Debido a las razones anteriores el polisiloxano es uno de los recubrimientos altos sólidos y ambientalmente amigables más usados en la actualidad para ser aplicado a estructuras metálicas que serán expuestas a ambientes altamente corrosivos. Un ejemplo de esta aplicación se muestra en el estudio realizado aplicando el recubrimiento híbrido epoxi-silicona (*Silikopon EF*/ nombre comercial) catalizado con un organosilano (*Dynasytan AMEO*/nombre comercial) sobre acero *Cold rolled* y 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 son muy similares a los mostrados en este trabajo. Se observó un buen comportamiento del sistema en el transcurso del tiempo en presencia de distintos electrolitos y se alcanzaron módulos de impedancia del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, además con buena adhesión del recubrimiento al sustrato. Se debe aclarar que en este caso el sistema no tenía ningún tipo de primer y el sustrato era distinto. [1]

Otro ejemplo de estos tipos recubrimientos hídricos orgánico/inorgánico, son epóxicos modificados con silanos aplicados sobre acero al carbono y expuestos a ciclos higrotérmicos, donde se registran módulos de impedancia del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. O aplicados sobre aleaciones de aluminio y expuestos a ambientes con altas concentraciones de cloruros, presentando impedancias de hasta $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [11,12]

Este comportamiento encontrado para el polisiloxano se considera excelente cuando se compara con otros sistemas amigables con el ambiente como es el caso de recubrimientos base agua anticorrosivos (epóxicos o alquídicos) que al ser sometidos a ambientes industriales y marinos simulados en laboratorio muestran impedancias no tan buenas del orden entre 10^4 y $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. [13,14]

3.1 Simulaciones por medio de circuito eléctrico equivalente

Para la construcción de los circuitos eléctricos equivalente se tuvo en cuenta que cada componente tuviera relación con los fenómenos que sucedían en el sistema recubrimiento- metal.

Tabla 3. Circuitos eléctricos equivalentes en el tiempo para Primer epoxi-zinc/Polisiloxano en ensayos de corrosión acelerada

Table 3. Electrical equivalent circuits in the time for Epoxy zinc primer/Polysiloxane in accelerated corrosion tests

CEE	Figura 3	Figura 4	Figura 5
Prueba	Tiempo/días	Tiempo/días	Tiempo/días
Niebla Salina	37	75 - 154	175 - 201
Ciclo Corrosión	59	75 - 175	201
Inmersión NaCl	21	62 - 190	
Inmersión Na ₂ SO ₄	21	43 - 190	
Prohesión		Todo el ensayo	

Los circuitos eléctricos que simulan los resultados encontrados por medio de la impedancia en todas las pruebas se muestran en las figura 3, 4 y 5. La tabla 3 muestra los tiempos en que cada circuito eléctrico equivalente describe mejor le comportamiento del sistema en las diferentes pruebas de corrosión aceleradas.

Dentro de estos circuitos 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 la simulación de las capacitancias se hizo uso de elementos de fase constantes (CPE) y así poder compensar efectos de la no idealidad de las capacitancias obtenidas, debido a lo heterogéneo de la película. Dependiendo de la capacitancia simulada se aplica la nomenclatura C_p -CPE y C_{dl} -CPE. En el circuito de la figura 5 aparecen una C_{corr} (CPE) y una R_{corr} , que son atribuidas a la difusión no ideal que se presenta en las pruebas de niebla salina y ciclo de corrosión.

Cuando se hace uso de elementos de fase constante la impedancia se puede representar con el siguiente artificio matemático:

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

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 seudo-capacitancia y n que puede variar entre 0 y 1, con $n=1$ para un capacitor puro, $n=0$ resistor puro, $n=0.5$ un sistema poroso y $0.5 < n < 1$ un sistema con cierto grado de porosidad o rugosidad. [8, 15,16]

En la tabla 4 se puede ver que para la prueba de niebla salina y ciclo de corrosión la R_p tiene un valor casi constante los primeros 60 días de prueba y a partir de este tiempo sufre una caída hasta llegar a un valor de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Una tendencia similar presenta R_{ct} llegando a un valor de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al finalizar la prueba en el caso de niebla, mientras que para el ciclo se presentan valores altos del orden de $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ que solo caen pasado 150 días de ensayo.

El comportamiento de las resistencias en las inmersiones tiene una tendencia similar a las pruebas anteriores. En cloruros y sulfatos la R_{ct} no sufre cambios de valor representativos, manteniéndose en el orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y R_p solo pasa del orden 10^8 a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a la culminación de la exposición en iones cloruros y para la exposición en iones sulfatos solo decae hasta pasado 90 días de ensayo.

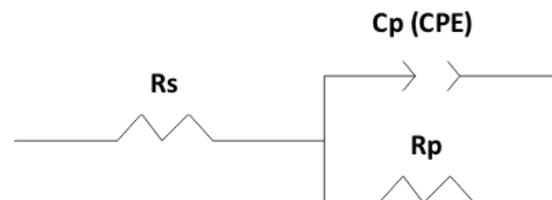


Figura 3. Circuito eléctrico equivalente 1 para Primer epoxi zinc/Polisiloxano

Figure 3. Equivalent electrical circuit 1 for Epoxy zinc primer/Polysiloxane

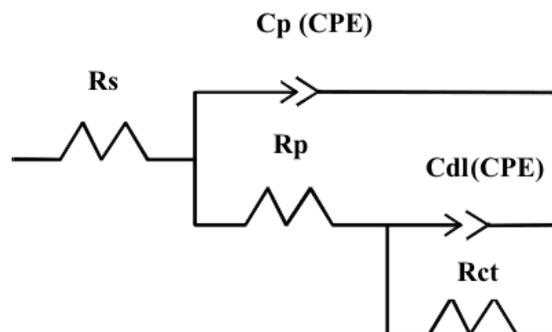


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente 2 para Primer epoxi zinc/Polisiloxano

Figure 4. Equivalent electrical circuit 2 for Epoxy zinc primer/Polysiloxane

Tabla 4. Elementos simulados por medio de circuitos eléctricos equivalentes para Primer epoxi-zinc/Polisiloxano en ensayos de corrosión acelerada

Table 4. Simulated elements by means equivalent electrical circuits for Epoxy zinc primer/Polysiloxane in accelerated corrosion test

	Resistencias Circuito Equivalente		Seudo-capacitancias Circuito Equivalente		n Circuito Equivalente	
	R_p		Y_o (Cp-CPE)		n (Cp-CPE)	
$\Omega \cdot \text{cm}^2$	<p>10¹² 210</p>	$F \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	<p>10¹</p>	π	<p>1.00</p>	
	<p>118 210</p>		<p>10¹</p>		<p>1.0</p>	
Tiempo / días						

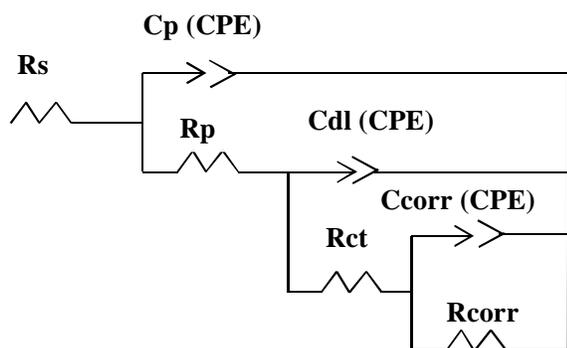


Figura 5. Circuito eléctrico equivalente 3 para Primer epoxi zinc/Polisiloxano

Figure 5. Equivalent electrical circuit 3 for Epoxy zinc primer/Polysiloxane

La simulación de los resultados de prohesion muestran los mejores valores de resistencias, los primeros

120 días de prueba la R_p del sistema tiene poco variabilidad, manteniéndose en valores altos del orden de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ y solo hasta pasado 150 días llega a valores del orden de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que para R_{ct} se observa casi constante en valores del orden de $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Para el caso de Y_o (Cp-CPE) y Y_o (Cdl-CPE) se muestran poco variables durante todas las pruebas, con valores bajos del orden de $10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Esto indica la poca permeabilidad que ofrece la película cuando está en ambientes de posible presencia de agentes corrosivos. Además que se tiene un sistema poco poroso y con mínima cantidad de defectos. Los valores obtenidos son superiores a los encontrados en estudios donde se evalúan recubrimientos epóxicos de altos sólidos tradicionales y con espesores entre 6 y 10

mils que han sido expuestos a cámaras de corrosión con valores de capacitancias del orden de 10^{-10} F.cm⁻² y resistencias de poro del orden de 10^8 Ω.cm². [3, 4]

Los valores de n tuvieron un comportamiento muy similar y uniforme en todo el tiempo de pruebas. Para n (Cp-CPE) se presentaron valores muy cercanos a 1 (0.95), lo que indica una película con poca porosidad y buen entrecruzamiento al momento de su curado.

Esto permite tener un bajo ingreso de agentes iniciadores de proceso corrosivos lo que se refleja en bajo valores de pseudo-capacitancia y valores apropiados de resistencia. Pero no se debe descartar cierto nivel de imperfecciones en la película ya que n (Cdl-CPE) fluctúa entre valores cercanos a 0.8 y 0.5.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto nuevamente que se tiene un sistema con una capacidad de respuesta excelente frente a ambientes agresivos. Con buenas resistencias térmica, mecánica y química, que garantizan una protección eficaz del metal a recubrir.

El sistema solo mostró difusión no ideal pasado 4000 horas de pruebas en la cámara de niebla salina y el ciclo de corrosión. Para este caso el circuito que mejor representa el comportamiento del recubrimiento en estas pruebas se ilustra en la figura 5. Con una R_{corr} de un orden de 10^8 Ω.cm², una Y_o (Ccorr-CPE) de 10^{-8} F.cm⁻².sⁿ⁻¹ y un $n=0.48$, para el caso de niebla salina y una R_{corr} de un orden de 10^{11} Ω.cm², una Y_o (Ccorr-CPE), de 10^{-11} F.cm⁻².sⁿ⁻¹ y un $n=0.7$, para el ciclo de corrosión.

3.2 Chequeos visuales

Los resultados de los chequeos visuales son reportados en la tabla 5. Desde el punto de vista del ampollamiento, se presenta solo un microampollamiento generalizado en casi todas las pruebas, a excepción de la adhesión donde no se registra ningún rastro.

Este ampollamiento se hace visible en la mayoría de los casos a partir de los 115 días de exposición y en una densidad media. En lo referente a corrosión generalizada y cuarteamiento, en las probetas no se registra rastros de puntos de herrumbre y cuarteo en la totalidad de los ensayos. Solo en las probetas expuestas a las cámaras de niebla salina y adhesión se observa un pequeño avance de corrosión en la incisión.

Los resultados de estos tipos de chequeos se encuentran en concordancia con lo encontrado por medio de la impedancia electroquímica, evidenciándose un sistema con alto poder de protección anticorrosiva, alta resistencia dieléctrica y baja permeabilidad.

Tabla 5. Resultados chequeos visuales para Primer epoxi zinc/Polisiloxano

Table 5. Results visual checks for Epoxy zinc primer/ Polysiloxane

Prueba	Niebla salina	Ciclo corrosión	Inmersión NaCl	Inmersión Na ₂ SO ₄	Adhesión
Tiempo / días	201	201	190	190	196
Ampollamiento	6MD	6P	6M	6M	10
Corrosión generalizada	10	10	10	10	10
Corrosión incisión	6	10	-	-	5
Cuarreamiento	10	10	10	10	10

4. CONCLUSIONES

El sistema formado por el primer epóxico rico en zinc y el acabado polisiloxano muestra un desempeño excelente cuando está expuesto a diferentes ambientes que pueden causar deterioro de la película y generación de procesos farádicos. Presenta una buena barrera dieléctrica que solo decae a más de 4000 horas de ensayos acelerados. Esto manifiesta la alta sinergia que se da entre los dos recubrimientos, el primero con su mecanismo de protección catódica y el segundo con sus componentes orgánicas e inorgánicas que brindan altas resistencias químicas, térmicas y mecánicas. Se puede recomendar el uso de este sistema tanto para ambientes marinos como industriales o urbano-industriales.

La espectroscopia de impedancia electroquímica, acompañada de chequeos visuales, puede ser una excelente herramienta para monitorear el desempeño de recubrimientos orgánicos anticorrosivos. Ya que esta técnica ayuda a tener más claridad de los fenómenos físico-químicos que puedan estar ocurriendo en la interface metal-recubrimientos.

AGRADECIMIENTOS

A la Empresa Compañía Global de Pinturas S.A por el aporte de los recubrimientos, probetas y préstamo de las cámaras para los ensayos acelerados de corrosión.

A la DIME (Dirección de Investigaciones de Medellín) de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo financiero al proyecto 8332.

REFERENCIAS

- [1] QIAN, M.; SOUTAR, A.; TAN, X.; ZENG, X. and WIJESINGHE, S. Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel. En: Thin Solid Films. 2009, no. 57, p. 5237- 5242.
- [2] ZHANG, J.; HU, J.; ZHANG, J. and CAO, C. Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS. En: Progress in Organic Coatings. 2004, no. 51, p. 145-151.
- [3] LIU, X.; XIONG, J.; LV, Y. and ZUO, Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. En: Progress in Organic Coatings. 2009, no. 64, p. 497-503.
- [4] SKALE, S.; DOLECEK, V. and SLEMNIK, M. Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating systems. En: Progress in Organic Coatings. 2008, no. 62, p. 387-392.
- [5] HINDERLITER, B.; CROLL, S.; TALLMAN, D.; SU, Q. and BIERWAGEN, G. Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties. En: Electrochimica Acta. 2006, no. 51, p. 4505-4515.
- [6] INONE, P.; GARCIA, C. and RUVOLO-FILHO, A. Evaluating Barrier Properties Of Organic Coatings by Water Permeation And Electrochemical Methods. En: Journal of Coatings Technology. 2003, vol. 75, no. 939, p. 29-37.
- [7] LOVEDAY, D.; PETERSON, P. and RODGERS, B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy *Part 2: Application of EIS to Coatings*. En: JCT Coatings Tech. 2004, p. 88-94.
- [8] HU, J.; ZHANG, J.; ZHANG, J. and CAO, C. Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys. En: Corrosion Science. 2005, no. 47, p. 2607-2618.
- [9] HAMDY, A.; BECCARIA, A. and TEMTCHENKO, T. Corrosion protection of AA6061 T6 by fluoropolymer coatings in NaCl solution. En: Surface & Coatings Technology. 2002, no. 155, p. 176-183.
- [10] MARCHEBOIS, H.; JOIRET, S.; SAVALL, C.; BERNARD, J. and TOUZAIN, S. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy. En: Surface and Coatings Technology. 2002, no. 157, p. 151-161.
- [11] SHON, M. and KWON, H. Comparison of surface modification with amino terminated polydimethylsiloxane and amino branched polydimethylsiloxane on the corrosion protection of epoxy coating. En: Corrosion Science. 2009, no. 51, p. 650-657.
- [12] JI, W.; HU, J.; LIU, L.; ZHANG, J. and CAO, C. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. En: Surface & Coatings Technology. 2007, no. 201, p. 4789-4795.
- [13] SPENGLER, E.; FRAGATA, F.; MARGARIT, I. and MATTOS, O. Corrosion protection of low toxicity paints. En: Progress in Organic Coatings. 1997, no. 30, p. 51-57.
- [14] POTVIN, E.; BROSSARD, L. and LAROCHELLE, G. Corrosion protective performance of commercial low-VOC epoxy/urethane coatings on hot-rolled 1010 mild steel. En: Progress in Organic Coatings. 1997, no. 31, p. 363-373.
- [15] AHN, S.; CHOI, Y.; KIM, J. and HAN, J. A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method. En: Surface & Coatings Technology. 2002, no. 150, p. 319-326.
- [16] ITAGAKI, M.; WATANABE, K. and NODA, K. Analysis on organic film degradation by dynamic impedance measurements. En: Corrosion Science. 2006, no. 48, p. 3802-3811.