

Evaluación de metodologías para la aplicación de sistemas de protección contra la corrosión en el interior de tanques de lastre en embarcaciones marinas

Evaluation of methodologies for the application of protection systems against corrosion inside ballast tanks in marine vessels

Maryory Astrid Gómez Botero *

José Adrián Tamayo Sepúlveda**

Juan Guillermo Castaño González***

Francisco Javier Bolívar Osorio****

Universidad de Antioquia (Colombia)

Paolo Medina García*****

Daniel de la Cruz*****

José Alfredo Morales Torres*****

Corporación de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo de la Industria Naval, Marítima y Fluvial, COTECMAR, (Colombia)

* Ph.D. Docente-Investigadora, Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales -CIDEMAT-, Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia). maryory.gomez@udea.edu.co.

** Ingeniero. Estudiante de doctorado. CIDEMAT. adrian.tamayo@udea.edu.co

*** Ph.D. Docente-investigador. CIDEMAT. juan.castano@udea.edu.co

**** Ph.D. Docente-investigador. CIDEMAT. francisco.bolivar@udea.edu.co

***** M.Sc. Gestor de Programas de Investigación. Corporación de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo de la Industria Naval, Marítima y Fluvial -COTECMAR-, Cartagena de Indias (Colombia). paolo.medina@mindefensa.gov.co.

***** Ingeniero Jefe División de Pinturas. COTECMAR. ddelacruz@cotecmar.com.

***** Ingeniero Gestor de Programas de Investigación. COTECMAR. jamoralesto@unal.edu.co.

Correspondencia: Maryory Astrid Gómez Botero. Universidad de Antioquia, calle 70 n° 52-21. Medellín (Colombia). Teléfono: (57-4) 2196679. Fax: (57-4) 2196679 maryory.gomez@udea.edu.co

Resumen

Este artículo presenta los resultados de la evaluación del desempeño y metodologías de preparación superficial para la aplicación de un sistema de pinturas utilizado en tanques de lastre de embarcaciones marinas. Se caracterizaron las herrumbres típicas encontradas en superficies de embarcaciones, se realizaron pruebas de campo haciendo diferentes preparaciones de superficies en áreas de difícil acceso que permitieran controlar el grado de contaminación por sales solubles, comparando diferentes métodos (Método Bresle, Sleeve test, Saltsmart, cromatografía iónica) y varios perfiles de anclaje (sand blasting, grata y lija, escariador y piqueteo) con el fin de determinar la combinación de los métodos más eficientes en la práctica para la preparación de zonas de difícil acceso. Se evaluaron las propiedades de un sistema de pinturas en laboratorio y en campo durante 7 meses de exposición. Se encontró que los métodos de preparación de superficie por piqueteo y grata + lija son los que presentan el mayor contenido de sales ($>$ de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), superando el límite máximo permitido de $5.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. A partir del método de preparación con escariador están por debajo de los $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Palabras clave: corrosión, Método Bresle, preparación superficial, Prueba Chlor, sales solubles, Saltsmart.

Abstract

In this paper, different methodologies of surface preparation for applying a paint system used in ballast tanks of marine vessels are studied and their influences in the performance of the paint system are evaluated. Typical rusts found on boat surfaces were characterized, field tests were conducted with different surface preparations in hard-to-reach areas, controlling the contamination degree by soluble salts and comparing different methods (Bresle method, Sleeve test, Saltsmart test and ion chromatography) and different roughness profiles (sand blasting, power grinding and sandpaper, scraping and picketing) in order to determine the more efficient combination of methods for the surface preparation in hard-to-reach areas. Different properties of a paint system were evaluate during laboratory and field exposure tests. The final exposure time was 7 months. It was found that the methods of surface preparation by picketing and power grinding + sandpaper have the higher salt contents ($>$ $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), exceeding the maximum permitted limit of $5.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Keywords: bresle method, Chlor test, corrosion, saltsmart, soluble salts, surface preparation.

Fecha de recepción: 22 de enero de 2016
Fecha de aceptación: 1 de septiembre de 2016

INTRODUCCIÓN

La aplicación de recubrimientos protectores es una de las alternativas más adecuadas para proteger superficies metálicas. Los recubrimientos de protección contra la corrosión deben tener una barrera física efectiva que impida el acceso de especies agresivas a la interface metálica, en especial cuando las estructuras se encuentran en ambientes hostiles como es el agua de mar. Adicionalmente, los recubrimientos protectores deben tener la capacidad de inhibir el proceso corrosivo cuando la barrera protectora es interrumpida o impedir la adhesión de microorganismos en el caso de las pinturas antiincrustantes [1], [2].

Uno de los temas de mayor atención en la industria de las pinturas ha sido el estudio permanente de las causas y mecanismos de la degradación prematura del sistema metal-pintura. Los numerosos estudios realizados en este tema han demostrado que la presencia de sales solubles en la intercara metal-pintura tiene un efecto negativo sobre la mayoría de los sistemas de pintura, incluyendo aspectos como: papel que juega el sustrato metálico, la naturaleza, origen, detección, niveles esperados y niveles críticos de las sales solubles, así como niveles de riesgo de fallo prematuro del sistema de pintura, el ambiente de exposición y las medidas de prevención [3]-[6].

En los últimos años se ha investigado el origen de las sales solubles antes de la aplicación de sistemas de pintura, y se ha encontrado que pueden ser varias las fuentes contaminantes. Tales fuentes incluyen: el agua de lavado, contaminación en la operación de sandblasting por la utilización de abrasivos contaminados, inadecuada preparación de superficie dejando residuos de pinturas contaminadas, contaminación por solventes atrapados entre las diferentes capas de sistemas de pintura, contaminación procedente de los trabajadores durante el manejo y transporte, contaminación atmosférica, entre otras [7], [8].

Entre los contaminantes más relevantes presentes en la intercara metal-pintura se encuentran los cloruros procedentes principalmente del ambiente marino y los sulfatos presentes en los ambientes industriales [6], [9], [10]. En la mayoría de las ocasiones, ni el chorreado con abrasivo (Sandblasting) ni otros procesos como el escariado o las rutinas mecánicas consiguen eli-

minar la totalidad de las sales solubles presentes en la superficie metálica [9], [11]-[13].

Por lo tanto, para alcanzar una mayor efectividad en la eliminación de estas sales hidrosolubles se hace necesario el empleo de agua en el proceso de preparación superficial (chorreado en húmedo). Sin embargo, este tipo de preparación, en el que no se utiliza abrasivo, resulta ineficiente para eliminar capas de alto espesor de herrumbre y en algunos casos la capa de laminación. Adicionalmente, con este proceso no es posible producir en la superficie del acero los perfiles de rugosidad que se requieren para la adherencia y buen funcionamiento posterior del recubrimiento de pintura.

Ambos procesos pueden fusionarse en uno solo, y dar lugar al chorreado húmedo con abrasivo, que combina las mejores características de cada uno. Mientras la limpieza con abrasivo metálico esférico en seco solo consigue reducir el contenido de sales solubles a 100 mg/m^2 , con el chorreado con abrasivo húmedo se alcanza a reducir estas sales a niveles entre 0.5 a 1.0 mg/m^2 [9], [11]-[13].

Aunque no ha sido posible establecer unos niveles críticos universales para el contenido de sales solubles en la intercara metal-pintura, se aceptan como niveles guía 30 mg/m^2 para condiciones de inmersión y 100 mg/m^2 para exposición en la atmósfera. En general, por motivos de seguridad se aconseja no superar el umbral de 30 mg/m^2 , con el fin de prevenir una falla prematura del sistema de pintura [9], [14].

También es reconocido que el comportamiento de los recubrimientos protectores se afecta principalmente por el estado del sustrato inmediatamente antes de la aplicación del recubrimiento, lo cual es controlado por el óxido, las sales solubles, el perfil superficial y la contaminación con partículas [14], [15].

Los diferentes sistemas de pintura utilizados como recubrimientos protectores experimentan una degradación progresiva de sus propiedades, por lo cual pierden su eficacia para proteger el sustrato.

Entre los factores que se han identificado como generadores de la degradación de una pintura se pueden citar, entre los más importantes, la

contaminación atmosférica, ambientes con alta humedad, variaciones de la temperatura, presencia de especies potencialmente dañinas (como las sales solubles), entre otros [16].

En la actualidad se cuenta con métodos estandarizados de ensayo para la evaluación de las pinturas de acuerdo con sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y ópticas, con un alto grado de precisión y fiabilidad. Sin embargo, respecto a la evaluación de la calidad de su protección anticorrosiva no está todo definido. Esto se debe principalmente a que los ensayos de envejecimiento natural requieren tiempos de exposición excesivamente largos (hasta varios años).

Con el fin de mejorar los tiempos de respuesta y evaluación en el comportamiento de una pintura se han desarrollado ensayos acelerados de laboratorio. Tanto para los ensayos de envejecimiento natural como para los acelerados, la evaluación del poder protector de la pintura o recubrimiento se hace por inspección visual y comparación con estándares, como los establecidos en las normas ASTM, SSPC o VIS. No obstante, esta evaluación puede presentar diferencias debido a la subjetividad de la evaluación visual [16].

En esta investigación se estableció como hipótesis que no todos los métodos de preparación superficial que se aplican actualmente en operaciones de mantenimiento en los tanques de lastre permiten remover completamente los contaminantes de la superficie metálica. Con algunos métodos es posible una remoción adecuada de estos contaminantes para la aplicación del sistema de pinturas, mientras que con otros se obtienen niveles no permisibles de contaminantes para la aplicación del recubrimiento.

Para corroborar dicha hipótesis se prepararon muestras de acero naval sin usar y usado mediante diferentes metodologías de preparación superficial para establecer su eficiencia en el control del grado de contaminación por sales solubles, el grado de limpieza superficial y los perfiles de anclaje generados.

Para la selección de las metodologías de preparación superficial se tuvo en cuenta las limitaciones de acceso a zonas de reparación en tanques de lastre en rutinas de mantenimiento. Además, se evaluó un sistema de pintura epóxico comúnmente utilizado para la protección de tanques de lastre,

aplicado sobre superficies preparadas con los diferentes métodos, mediante ensayos acelerados de laboratorio y pruebas de campo.

METODOLOGÍA

Caracterización de herrumbres

De acuerdo con la apariencia y color se seleccionaron las herrumbres más comunes que se presentan en los tanques de lastre de las embarcaciones que ingresan para mantenimiento en COTECMAR. Esta actividad se consideró necesaria para identificar su naturaleza y definir, a partir de los resultados, un convertidor de herrumbre apropiado.

Las herrumbres se caracterizaron por espectroscopia micro-Raman (Horiba Jobin Yvon, modelo Labram HR) de alta resolución y cromatografía iónica (Dionex ICS 1100). En el análisis por cromatografía iónica se encontró que estas herrumbres presentaban un contenido de cloruros de 86.8 ppm.

Preparación de probetas y aplicación del sistema de pinturas

Se prepararon probetas de 10x15x0.9 cm de acero naval sin usar y extraídas de partes de tanques de lastre que ya fueron retiradas de servicio por motivos de mantenimiento o reemplazo. En la tabla 1 se muestran los métodos de preparación seleccionados.

Con el método de *sandblasting* se prepararon las placas hasta el grado de limpieza recomendado por el proveedor del sistema de pinturas. Sobre las placas sometidas a los diferentes métodos de preparación superficial se aplicó un sistema de pinturas comúnmente empleado en tanques de lastre, con y sin lavado previo de las superficies. Tanto el agua de lavado como la arena de sandblasting se analizaron por cromatografía iónica con el fin de conocer su contaminación por cloruros y sulfatos y se obtuvo los siguientes resultados: i) agua de lavado: cloruros 30 ppm y sulfatos 20 ppm, ii) arena del Sandblasting: cloruros 7 ppm y sulfatos 2.2 ppm. Estos análisis muestran la contaminación cruzada que se da con estos dos insumos utilizados en la limpieza.

Tabla 1. Métodos de preparación superficial de las probetas

Tipo de preparación superficial				
Probetas nuevas		Probetas usadas		
Sand blasting	Grata y lija #80	Escariador	Sand blasting	Piqueteo
Sa2½	NA	NA	Sa2½	NA

Para cada método de preparación indicado en la tabla 1 se realizaron medidas de sales solubles en laboratorio por triplicado después de la limpieza y se procedió a aplicar los recubrimientos. Con el fin de evaluar la incidencia en el rendimiento de las pinturas se aplicó el sistema de pinturas sobre las probetas preparadas por los diferentes métodos. Además, en otra serie de probetas se utilizó una capa de un convertidor de herrumbre como pintura de imprimación o *primer* antes de aplicar el sistema de pinturas. En la tabla 2 se muestran detalles de la aplicación del sistema de pinturas.

Tabla 2. Detalles de la preparación superficial y del sistema aplicado

Estado inicial de la superficie		Espesor (µm)	Área total (m²)
Placas nuevas	Sandblasting sin convertidor	Primer 125-150	6
		Acabado 125-150	6
Placas usadas	(grata y lija # 80, escariador, sandblasting, piqueteo) sin convertidor.	Primer 125-150	5.67
		Acabado 125-150	5.67
	(grata y lija # 80, escariador, sandblasting, piqueteo) con convertidor.	Primer 125-150	5.67
		Acabado 125-150	5.67

Durante la aplicación del sistema de pintura se realizaron los controles de calidad requeridos: medición de perfil de rugosidad, temperaturas del ambiente y superficie, así como la humedad relativa (ver tabla 3).

Tabla 3. Controles de calidad realizados para la aplicación del sistema de pinturas

Preparación de superficie		Rugosidad (mils)	Humedad Relativa (%)	Temperatura Superficie (°C)	Temperatura Ambiental (°C)	Temperatura de Rocío (°C)
Nuevas	Sand blasting	3.1	75.2	39.9	33.4	28.5
	Sand blasting	4.8	75.2	38.5	33.4	28.5
Probetas Usadas Con convertidor	Piqueteo	5.2	75.2	35.1	33.4	28.5
	Grata y lija # 80	3.4	75.2	36.3	33.4	28.5
	Grata y lija # 80	4.1	77.3	34.4	32.1	27.8
	Láminas Cold rolled*	3.5	78.1	35.0	32.4	28.3
Probetas Usadas Sin convertidor	Sand blasting	3.28	69.4	49.1	34.5	28.35
		3.2	73.8	42.1	33.4	28.3
	Piqueteo	5.8	67.4	38.0	33.6	28.1

* Preparadas para realizar pruebas de doblez e impacto.

Para determinar el grado de contaminación remanente por sales solubles con los métodos de limpieza utilizados (sandblasting, grata y lija # 80, es-cariador eléctrico y piqueteo) se seleccionaron tres métodos de extracción de sales de campo (Método Bresle, Sleeve test y Método Saltsmart) y un método de laboratorio (cromatografía iónica).

Para la extracción de las muestras por analizar por cromatografía iónica se empleó el método Swabbing o lavado Superficial. Se delimitó un área de 100 cm² de la placa para analizar, y se hizo un frotado con 4 algodones impregnados de agua desionizada y un quinto algodón seco se frotó sobre la superficie. Luego los algodones se llevaron a un beaker y se calentaron a una temperatura entre 60 y 70 °C por una hora; posteriormente la solución fue llevada a un balón e 50 ml para su análisis, escurriendo los algodones lo máximo posible.

Evaluación del desempeño del sistema de pinturas en laboratorio y en campo

En laboratorio, las probetas preparadas se evaluaron mediante cámara de niebla salina (ASTM B117) [17] durante 5000 horas, ensayo de inmersión total

(ASTM D870) [18] durante 5400 horas y exposición en cámara de humedad (ASTM D1735) [19] durante 1600 horas.

El ensayo de campo se realizó instalando 54 probetas en un tanque de lastre de una embarcación en operación para evaluar el desempeño del sistema de pintura en condiciones reales. El ensayo se programó para exponer las probetas dentro del tanque del buque durante 7 meses con una evaluación parcial a los 3 meses de exposición.

El contenido de volátiles se obtuvo de acuerdo con la norma ASTM D2369-10 [20], mientras que el contenido de Compuestos Orgánicos volátiles se determinó de acuerdo con la norma ASTM D3960-05 [21].

El espesor de película seca (DFT) del sistema de pintura se midió con medidores electrónicos según la norma SSPC SP-2; el brillo en la capa de acabado del sistema de pintura se determinó siguiendo la norma ASTM D523-08 [22].

Para la medida del color del sistema de pintura (acabado) se tuvo en cuenta la norma ASTM D2244-09 [23].

La fuerza de adhesión o adherencia del sistema de pintura se determinó usando los probadores de adhesión “pull-off” de acuerdo con la norma ASTM D4541-09 [24].

La prueba de doblez o flexibilidad se realizó según el procedimiento de la norma ASTM D522-93a (2008) [25]; la de impacto, según el procedimiento de la norma ASTM D 2794 [26] y los defectos del sistema de pinturas fueron identificados de acuerdo con la norma ASTM D5162-08 [27].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Herrumbres caracterizadas por espectroscopía micro-Raman

En la figura 1 se muestran los espectros micro-Raman de dos herrumbres suministradas por COTECMAR. El espectro de la figura 1a) corresponde a una herrumbre de color rojo-negro, en la cual se puede apreciar una banda fuerte en 250 cm^{-1} y otras bandas en 308 , 378 , 527 y 650 cm^{-1} , lo cual indica la existencia de la lepidocrocita [28]. El espectro de la figura 1b) corresponde a una herrumbre de color marrón, la cual presenta dos bandas fuertes en

310 y 390 cm^{-1} y otras bandas débiles alrededor de 490, 535, 606 y 726 cm^{-1} , valores cercanos a los esperados para la Akaganeíta [28].

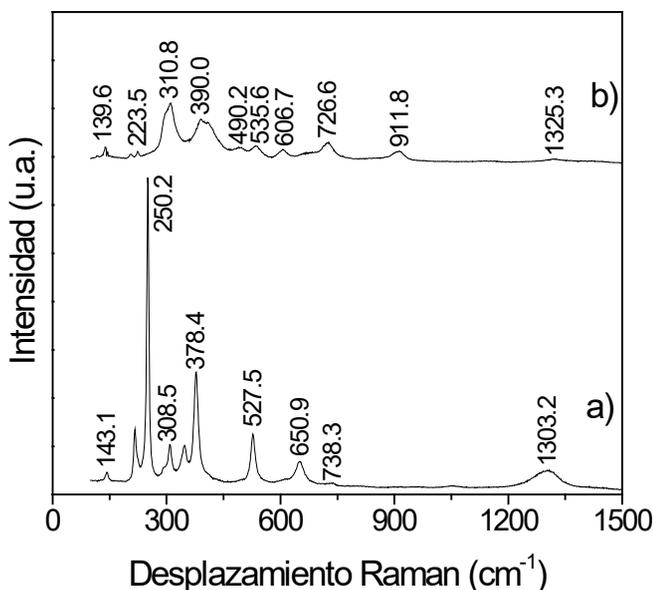


Figura 1. Espectroscopia micro-Raman de a) una herrumbre de color rojo-negro y b) una herrumbre de color marrón, suministradas por COTECMAR.

Otras herrumbres de color marrón claro y pardo oscuro fueron suministradas por la Corporación y se caracterizaron por espectroscopía micro-Raman. Los resultados se muestran en la figura 2. En el espectro de la figura 2a) se encontraron dos bandas fuertes en 312 y 390 cm^{-1} y otras bandas débiles alrededor de 492, 535.6, 609 y 720 cm^{-1} , valores correspondientes a la presencia de Akaganeíta. En el espectro de la figura 2b) se puede apreciar una banda fuerte en 666.1 cm^{-1} y otra banda en 307, cm^{-1} , valores que permiten identificar las señales Raman de la magnetita [28].

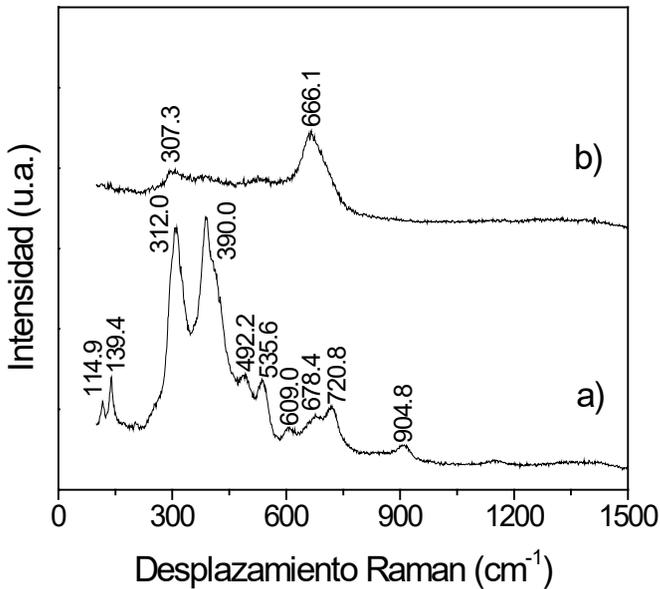


Figura 2. Espectroscopia Raman de una segunda muestra de herrumbre suministrada por COCTECMAR

Contenido de sales solubles medido después de la preparación superficial de las probetas

En la figura 3 se presentan los resultados del nivel de sales solubles obtenidos en las diferentes probetas empleando los métodos de campo Bresle, Saltsmart y Chlor Test (Sleeve test). Los resultados mostrados en la figura 3 corresponden a las probetas preparadas superficialmente sin lavar.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede ver que los valores más altos de sales solubles son obtenidos con la preparación por piqueteo sin lavar, seguido por el proceso de preparación por grata y lija sin lavar, escariador sin lavar y por último el proceso de sandblasting. Este mismo comportamiento se observa en las probetas lavadas.

El nivel encontrado de sales solubles para los diferentes procesos de preparación superficial se clasifica, de mayor a menor contenido, de la siguiente manera: Piqueteo > Grata y Lija > escariador > Sandblasting.

Los métodos de preparación de superficie por piqueteo, grata + lija y escariador superan el límite máximo permitido de $5.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (línea sólida en la figura 3) para el proceso de pintura, según lo establecido por la OMI en la resolución MSC 215 (82) [29] y la NACE N° 5 /SSPC-SP 12.

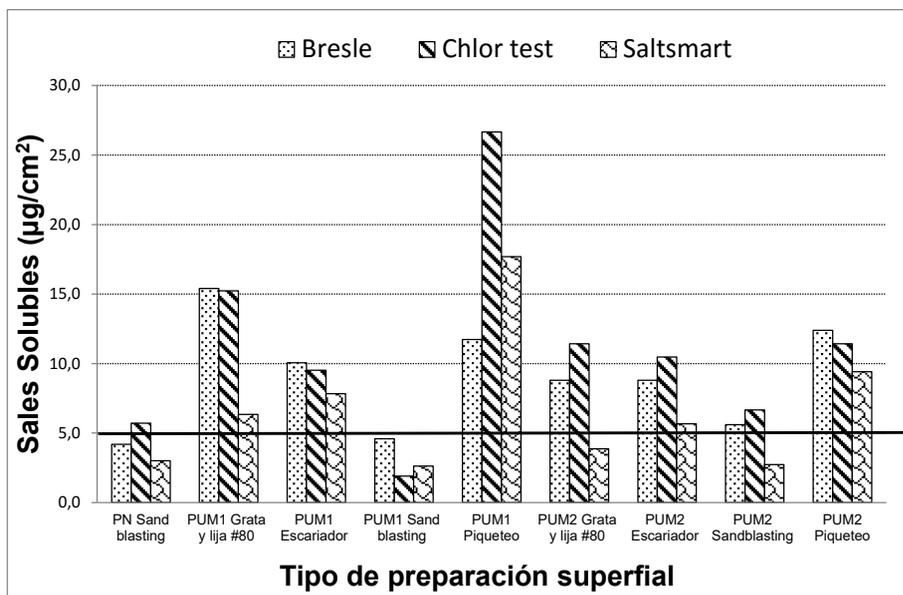


Figura 3. Contenido de sales solubles remanentes determinadas con los 3 métodos de campo ensayados

En cuanto a los métodos de campo para la medición de sales solubles, se encuentra una mayor detección con el método de Chlor test (solo mide cloruros), seguido por el método Bresle (mide la suma de cloruros, sulfatos y otros) y por último el método Salt Smart (mide la suma de cloruros, sulfatos y otros).

Una vez obtenidas las mediciones del contenido de sales solubles, se procedió a identificar cuáles son las especies presentes y predominantes en estas sales; para esto se utilizó el análisis por cromatografía iónica, y se obtuvo los resultados que se presentan en la figura 4.

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 4, solo los aniones de Cl^- y SO_4^{2-} se encuentran presentes en las sales solubles de las probetas utilizadas. En estos resultados se puede observar que el anión predominante es

el cloruro, el cual mantiene esta tendencia en todos los métodos de preparación superficial. La presencia predominante de cloruros se debe al ambiente marino, mientras que en el caso de los sulfatos se debe al ambiente industrial.

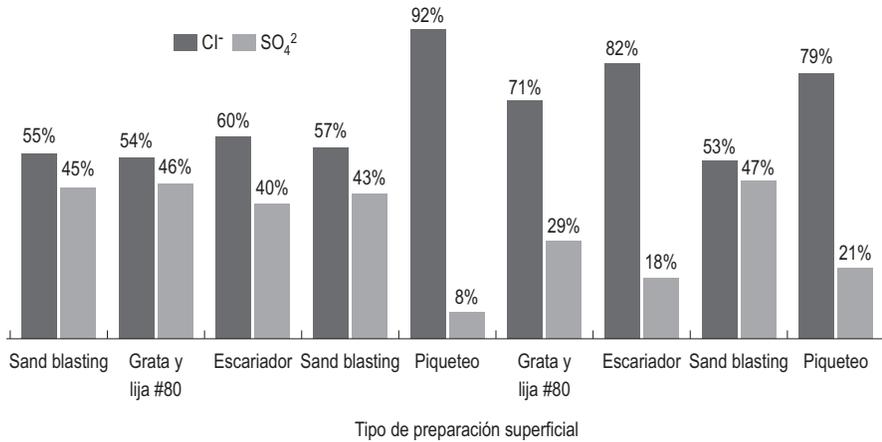


Figura 4. Distribución de especies predominantes en las sales solubles

Caracterización del sistema de pinturas

El sistema de pinturas empleado arrojó como contenido de volátiles 29.6 %, contenido de sólidos 70.4 %, compuestos orgánicos volátiles 308.6 g/l; los tres parámetros cumplen con lo establecido en la ficha técnica del producto.

La adherencia del sistema de pinturas se obtuvo en las probetas nuevas con tratamiento superficial de sandblasting, antes y después de las pruebas de laboratorio y de campo. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Adherencia del sistema de pintura antes y después de los ensayos de laboratorio y de campo

Ensayo	Adherencia		
	Inicial (Mpa)	Final (Mpa)	Disminución (%)
Cámara Salina (5000 h)	9.3 ± 0.01	5.9 ± 0.10	37%
Cámara de humedad (1600 h)	9.3 ± 0.01	9.67 ± 0.03	-4%
Inmersión total (5400 h)	9.3 ± 0.01	7.16 ± 0.02	23%
Campo	9.3 ± 0.02	9 ± 0.06	3%

Los resultados obtenidos muestran una disminución del 37 % en el valor de adherencia en el ensayo de cámara de niebla salina después de 5000 horas de exposición; este resultado está de acuerdo con el ampollamiento presente en estas probetas, ya que presentaron varias ampollas de un tamaño significativo 4 de poca frecuencia (4F). En el ensayo de inmersión se presentó una disminución en la adherencia del 23 %. Estos valores demuestran que empieza a perderse la adherencia en las capas de pintura después de 5400 horas (7.5 meses) de inmersión.

En los ensayos en cámara de humedad y la exposición en el tanque de lastre (ensayo de campo) se presenta una ligera disminución en el valor de la adherencia de las capas de pintura. La forma de desprendimiento en los ensayos realizados no se logró obtener desde el sustrato. En todos los casos se obtuvo un desprendimiento cohesivo entre las capas de las pinturas, lo cual demuestra un gran valor de adherencia entre el primer y el sustrato.

El ensayo de doblez se realizó por triplicado y en la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5. Resultados del ensayo de doblez del sistema de pintura

Muestra	Espesor		Ensayo de doblez
	Media		
	µm	mils	
1	352	14	Hasta 90 mm se observa desprendimiento de la pintura, siendo más pronunciado hasta los 30 mm; hay evidencia de grietas en toda la longitud de la probeta.
2	321	13	Hasta 120 mm se observan grietas visibles y hay evidencia de pequeñas grietas en toda la longitud de la probeta.
3	439	18	Hasta 80mm se observa grietas visibles; hay evidencia de grietas en toda la longitud de la probeta.

Los resultados obtenidos en los ensayos de doblez (tabla 5) muestran un comportamiento muy bajo en la flexibilidad para el sistema de pinturas, ya que las probetas ensayadas presentan grietas en toda la longitud de la probeta. El sistema de pintura, aunque sufre agrietamiento, no sufre desprendimiento en la zona de doblez (ver figura 5).



Figura 5. Ensayo de doblez a probetas con el sistema de pinturas aplicado

En la tabla 6 se presentan los resultados del ensayo de impacto. Los valores encontrados indican una resistencia al impacto por debajo de 34 lb/pulg. A partir de este valor comienzan a aparecer grietas en la base de la zona de impacto.

Tabla 6. Resultados del ensayo de impacto realizado al sistema de pintura

Muestra	Espesor		Clasificación						
	Media		Altura (lb/pulg.)						
1	μm	mils	30	32	34	36	35	34.8	34.5
	311	12	No falló	No falló	No falló	Falló	Falló	Falló	No falló
Altura (lb/pulg.)									
2	μm	mils	34	34.5	36	35	33.8	32	31
	360	14	No falló	Falló	Falló	Falló	Falló	No falló	No falló
Altura (lb/pulg.)									
3	μm	mils	32	34	33	33.5	33.8	32.8	33.1
	432	17	No Falló	Falló	No falló	No falló	Falló	No falló	Falló

La evaluación del brillo de las pinturas se realizó en las probetas expuestas al ensayo de inmersión con 504 horas de exposición. En este tiempo se encontró una variación del brillo del 14.49 % (ángulo de 60°) para el sistema de pinturas (tabla 7).

Tabla 7. Variación del brillo del sistema de pintura en el ensayo de inmersión 504 horas

EVALUACIÓN DE BRILLO DEL SISTEMA DE PINTURAS													
Angulo : 60°													
Muestra	Inicial				Prom.				Final		Prom.	Var. (%)	
1	8.7	8.3	8.1	8.40					8	7.6	7.9	7.72	8.86
2	14.6	13	15	13.78					8.9	10.2	14	10.92	26.19
3	8.4	8.9	8.6	8.58					7.5	8	8.3	7.92	8.42
												Promedio	14.49

La evaluación de la variación del color en las pinturas se realizó en las probetas expuestas al ensayo de inmersión con 504 horas de exposición. En este tiempo, el mayor Delta de E (DE) encontrado presenta un valor de 1.02 en la muestra 3 para el sistema de pinturas (tabla 8).

Tabla 8. Variación de color del sistema de pinturas, ensayo de inmersión 504 horas

EVALUACIÓN DEL COLOR DEL SISTEMA DE PINTURAS													
Muestra 1													
Par.	Inicial				Prom.				Final		Prom.	Delta (ΔE)	
L	76.5	76.4	76.4	76.8					76.2	76.7	76	76.47	0.72
a	-2.2	-2.2	-2.2	-2.3					-2.3	-2.5	-2.4	-2.38	
b	7.6	7.6	8	7.4					8.8	8.7	8.3	8.4	
Muestra 2													
Par.	Inicial				Prom.				Final		Prom.	Delta (ΔE)	
L	76.7	76.8	76.7	76.52					76.7	76.9	76.8	76.68	0.73
a	-2.2	-2.3	-2.2	-2.1					-2.5	-2.5	-1.8	-2.35	
b	7.6	7.5	8	7.92					8.3	8.4	8.9	8.58	
Muestra 3													
Par.	Inicial				Prom.				Final		Prom.	Delta (ΔE)	
L	76.8	76.7	76.8	76.88					76.5	77	76.7	76.73	1.02
a	-2.3	-2.5	-2.1	-2.3					-2.5	-2.4	-2.5	-2.45	
b	7.4	7.4	7.6	7.48					8.8	8.2	8.5	8.48	

Resultados del desempeño del sistema de pinturas en las pruebas de laboratorio

- *Exposición en cámara de niebla salina*

En el ensayo de cámara de niebla salina, solamente tras 1414 horas de exposición, al inspeccionar con lupa se pudo evidenciar la presencia de un microampollamiento con una frecuencia media de tamaño 8 y clasificación 8M en la superficie de las probetas usadas lavadas y preparadas con escariador.

Al finalizar el ensayo, después de 5000 horas de exposición, se evidenciaron unas pocas ampollas tres o cuatro <<8F (tamaño: menor a 8, frecuencia: poca) en las probetas usadas sin lavar preparadas con escariador, así como en las probetas usadas, lavadas y preparadas con lija y piqueta (figura 6); el microampollamiento en las probetas usadas, lavadas y preparadas con escariador aumentó de frecuencia poca a media y en las probetas nuevas preparadas con sandblasting se pudieron observar a simple vista varias ampollas, grado 4F (tamaño: 4; frecuencia: poca).

La corrosión en la superficie se presenta desde el inicio de la exposición. A las 116 horas se observa una corrosión mínima con puntos aislados grado 9S (superficie corroída inferior al 0.03 %) en las probetas usadas, sin lavar y preparadas con sandblasting, escariador y piqueta, así como en probetas usadas, lavadas y preparadas con sandblasting, lija y piqueta.

Luego de 5000 horas de exposición se encontraron pequeños puntos o superficie corroída menor al 0.1 (8P) en la mayoría de las probetas; solo las probetas usadas sin lavar y preparadas con escariador presentan una corrosión mínima grado 9P. También se observó un porcentaje de oxidación en la incisión del 100 % en la mayoría de probetas. Solo las probetas usadas, lavadas y preparadas con piqueta presentan un porcentaje de oxidación del 50 %.

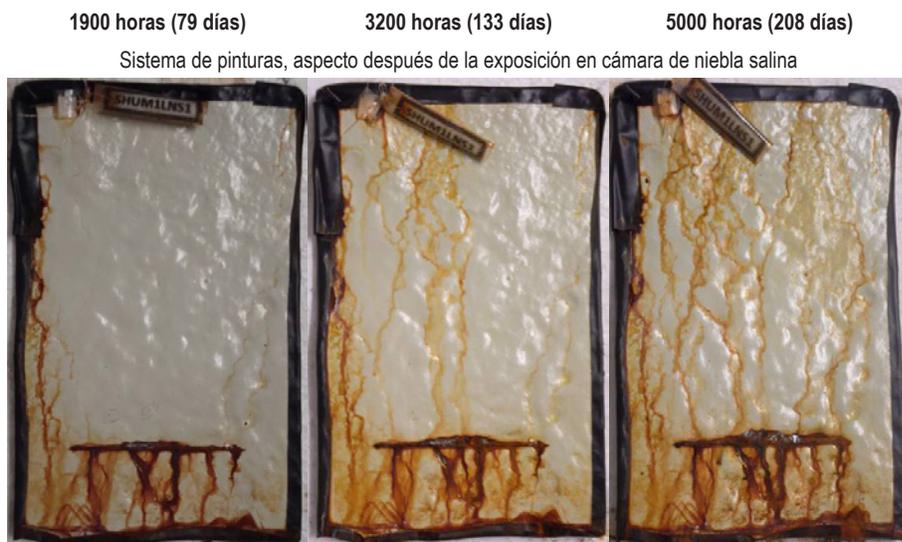


Figura 6. Imágenes de las probetas preparadas con grata+lija # 80, sin lavar y con convertidor de herrumbre, después de diferentes tiempos de exposición en la cámara de niebla salina

- *Exposición en cámara de inmersión total*

En el ensayo de inmersión total, después de 1200 horas de exposición, se comienza a observar con lupa ampollas clasificadas en los grados 8M y 8F (tamaño: 8; frecuencia: media y poca) en las probetas usadas, lavadas y preparadas con escariador, lija y piqueta; en el resto de las probetas no se evidenció ampollamiento.

Este comportamiento (microampollamiento) continúa observándose durante el transcurso del ensayo. Después de 5400 horas de inmersión se observan pocas ampollas en las probetas; su tamaño se mantiene en menor grado (8) y en las probetas usadas, sin lavar y preparadas por sandblasting no se observa ampollamiento en la superficie.

La corrosión en la superficie se evidencia desde las primeras inspecciones realizadas. Después de 90 horas de inmersión se puede apreciar cómo las probetas usadas, sin lavar y preparadas con sandblasting y piqueteo, así como las probetas usadas, lavadas y preparadas con escariador, lija y piqueta, presentan una corrosión mínima con puntos aislados, clasificación

9S (superficie corroída inferior a 0.03 %). En las demás probetas no se observa corrosión.

Al finalizar el ensayo, después de 5400 horas de exposición, se observan puntos de oxidación distribuidos en toda la superficie, con un porcentaje menor al 0.3% (clasificación 7P) y corrosión 6P (puntos de oxidación distribuidos en toda la superficie, con un porcentaje menor al 1 %).

- *Exposición en cámara de humedad*

Después de 1350 horas (56 días) de exposición en la cámara de humedad se comienza a observar un microampollamiento grado 8F (tamaño: 8, frecuencia: poca), el cual se presenta en casi todas las probetas. Solo hay dos casos en los que no se presenta ampollamiento: en las probetas usadas, sin lavar y preparadas por sandblasting y lija, así como las probetas usadas, lavadas y preparadas por sandblasting y lija.

A las 1600 horas (67 días) de exposición continúa el mismo patrón de microampollamiento con poca frecuencia; no se evidencia ninguna evolución o crecimiento en las ampollas.

Las probetas presentan muy poca oxidación en la superficie a las 100 horas (5 días) de exposición. Comienza a observarse una corrosión mínima con puntos aislados, clasificación 9S (superficie corroída inferior al 0.03 %), solo en las probetas usadas lavadas preparadas con escariador. Completadas las 600 horas (25 días) de exposición, se presenta un mayor número de probetas con una corrosión mínima de puntos aislados, clasificación 9S (superficie corroída inferior al 0.03 %), en muestras sin lavar, tanto preparadas con lija como piqueteadas, así como en muestras lavadas preparadas con escariador.

Este patrón de oxidación continúa durante todo el ensayo y finalmente, a las 1600 horas (67 días) de exposición, se presenta corrosión mínima con puntos aislados, clasificación 9S (superficie corroída inferior al 0.03 %), en las probetas sin lavar preparadas por sandblasting o piqueteadas y en muestras lavadas preparadas con escariador; solo las probetas usadas, sin lavar y preparadas con lija y grata presentan una corrosión mínima con puntos aislados, clasificación 8S (pequeñas manchas aisladas, superficie corroída menor al 0.1).

En la incisión aparecen puntos de corrosión menores al 10 % a las 100 horas (5 días) de exposición en casi todas las probetas. Solo las probetas lavadas, preparadas con sandblasting y preparadas por piqueteo no presentan puntos de corrosión en la incisión.

A las 1600 horas (67 días) de exposición se presenta oxidación en la incisión en todas las probetas, y se observa corrosión del 84 % en las probetas usadas, sin lavar y preparadas con sandblasting, 60 % en las probetas sin lavar y preparadas con escariador, 55 % en las probetas usadas, sin lavar y preparadas con piqueta, 37 % en las probetas lavadas y preparadas con piqueta. En el resto de probetas se presenta una corrosión en la incisión menor del 20%.

Resultados del desempeño del sistema de pinturas en las pruebas de campo

El retiro de las probetas instaladas en el tanque de lastre se realizó después de siete meses de exposición. Después de la limpieza, al realizar inspección en las probetas se observaron algunos poros en las probetas usadas, sin lavar y preparadas por sandblasting o con escariador. Estos poros podrían originarse en ampollas que reventaron después de la exposición. Asimismo, en las probetas nuevas preparadas con sandblasting se encontraron algunos puntos de ampollamiento que se pueden clasificar como 8F (tamaño: 8; frecuencia: poca), los cuales solo se observaron con lupa; el resto de las probetas se encuentra en buen estado sin presencia de ampollas.

Después de la inspección visual se observó en todas las probetas una corrosión mínima con puntos aislados, clasificación 9S (superficie corroída inferior al 0.03). Tal grado de corrosión puede ser provocado por el óxido presente en el agua del tanque y no por la oxidación propia de las placas. Todas las probetas de este sistema presentan una capa amarilla de productos de corrosión en toda la superficie, la cual se evidenció desde la inspección a los tres (3) meses. Esta capa se limpió utilizando un paño impregnado con un solvente adecuado para poder observar el estado de la última capa de pintura.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de las pruebas de doblez, resistencia al impacto y adherencia mediante ensayos de “pull-off”, se concluye que el sistema de

pintura epóxico evaluado presenta buena adherencia pero baja elasticidad y flexibilidad (muy poca resistencia a esfuerzos cortantes).

Tanto en el análisis de sales solubles realizado a la herrumbre como en la medición de las mismas en todas las probetas preparadas para la aplicación de las pinturas se pudo comprobar que al superar el nivel crítico de sales solubles de acuerdo con la OMI disminuye el desempeño frente al ampollamiento de un sistema de pintura con el tiempo, excepto cuando se utilizó el método de preparación por sandblasting, con el cual se obtuvo menores niveles de sales solubles.

Después de analizar los métodos de preparación superficial empleados en la limpieza de las probetas frente al nivel de sales solubles, se puede concluir que el sandblasting presenta la mayor eficiencia en la remoción de sales solubles, seguido de escariador, grata y lija, y el método de piqueteo la menor eficiencia.

Respecto al contenido de sales solubles, los métodos de preparación de superficie por piqueteo y grata + lija son los que presentan el mayor contenido de sales ($>$ de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), superando el límite máximo permitido de $5.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. A partir del método de preparación con escariador, el contenido de sales solubles es inferior a $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

En la evaluación de desempeño del sistema de pintura se encontró que la aplicación del convertidor de herrumbre no representa una ventaja en el comportamiento del desempeño, ya que la respuesta fue similar entre las probetas sin convertidor y con convertidor.

En las probetas preparadas por sandblasting y lavadas se encontró mayor contenido de sales solubles que en las muestras preparadas por este método sin lavado. Esto se atribuye a la contaminación con cloruros hallada en el agua de lavado y en la arena utilizada.

El desempeño del sistema de pintura frente a la resistencia a la corrosión en la superficie se puede clasificar en una condición buena para capas de pintura utilizadas en tanques de lastre. Este criterio se basa en la inspección visual realizada en todos los ensayos efectuados y en el porcentaje

estimado de áreas con fallas en las capas establecidas en la resolución MSC 215 (82) de la OMI.

REFERENCIAS

- [1] M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances", *Surfaces and Coatings Technology*, vol. 258, pp. 17-37, 2014.
- [2] F. Echeverría *et al.*, "Caracterización fisicoquímica y biológica de la bahía de Cartagena en la zona de Mamonal para la evaluación de pinturas antiincrustantes en condiciones estáticas", *Revista Facultad de Ingeniería*, n° 39, pp. 7-20, 2007.
- [3] M. Morcillo, "Soluble salts: their incidence on the protection of metallic structures by paint coatings", *Rev. de Met.*, vol. 39, pp. 219-227, 2003.
- [4] J. M. Bastidas *et al.*, "Mild steel corrosion in saline solutions. Comparison between bulk solutions and steel-coating interfacial solutions," *J. Coat. Technol.*, vol. 70, n° 882, pp. 61-66, July 1998.
- [5] H. Youce *et al.*, "Effect of soluble salts of steel surface on anti-corrosive properties of chlorinated rubber coating", *J. Chin. Soc. Corr. Protect.*, vol. 32, n° 6, pp. 460-466, 2012.
- [6] D. de la Fuente *et al.*, "The settling of critical levels of soluble salts for painting," *Prog. Org. Coat.*, vol. 58, n° 1, pp. 23-32, Jan. 2007.
- [7] D. De La Fuente, "Avances en el conocimiento de las sales solubles y de su efecto en el comportamiento del sistema acero recubrimiento orgánico". Ph.D. dissertation, Dept. Quím. Fís. Applic., Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 2004.
- [8] D. de la Fuente and M. Rohwerder, "Fundamental investigation on the stability of the steel/coating interfaces contaminated by submicroscopic salt particles", *Prog. Org. Coat.*, vol. 61, n° 2-4, pp. 233-239, Feb. 2008.
- [9] D. De la Fuente, B. Chico, and M. Morcillo, "The effects of soluble salts at the metal/paint interface: advances in knowledge", *Port. Electrochem. Act.*, vol. 24, n° 2, pp. 191-206, 2006.
- [10] D. de la Fuente *et al.*, "Methods for salt contamination of steel corrosion products: A characterization study", *Mat. Corros.*, vol. 58, n° 10, pp. 781-788, 2007.
- [11] M. Morcillo, "Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints", *Prog. Org. Coat.*, vol. 36, n° 3, pp. 137-147, July 1999.

- [12] S. Policastro *et al.*, "Investigating the Failure Mechanisms for an Epoxy-Polyamide Coating in a Seawater Environment", *ECS Trans.*, vol. 41, n° 15, pp. 53-74, 2012.
- [13] P. Sørensen *et al.*, "Influence of substrate topography on cathodic delamination of anticorrosive coatings", *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, n° 2, pp. 142-149, 2009.
- [14] F. H. Smith, "Field joint coating of pipelines—effect of soluble salt contamination on 2-layer heat shrink sleeve performance", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 63, n° 2, pp. 105-115, 2016.
- [15] M. Melancon *et al.*, "The effect of four commercially available steel decontamination processes on the performance of external coatings", in *NACE: International Corrosion Conference Series*. San Antonio, Texas, USA, 2014.
- [16] J. Simancas, "Estudio de distintas variables con influencia en el comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos anticorrosivos de pintura aplicados sobre acero". Ph.D. dissertation, Dept. Cienc. Mat. Ing. Met., Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 1991.
- [17] ASTM B117-11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. United States, October 2011.
- [18] ASTM D870-15 Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion. United States, February 2015.
- [19] ASTM D1735-14 Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Fog Apparatus, United States, June 2014.
- [20] ASTM D2369-10 (reapproved 2015) Standard Test Method for Volatile Content of Coatings. United States, June 2015.
- [21] ASTM D3960-05 (reapproved 2013) Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings, United States, November 2013.
- [22] ASTM D523-08 Standard Test Method for Specular Gloss, United States, 2008.
- [23] ASTM D2244-09 Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences for Instrumentally Measured Color Coordinates, United States, 2009.
- [24] ASTM D4541-09 Standard Test Method for Pull-Off Strength Coatings Using Portable Adhesion Testers, United States, January 2009.
- [25] ASTM D522-93a Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings, United States, 2008.
- [26] ASTM D2794-93 (reapproved 2010) Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact), United States, 2010.

- [27] ASTM D5162-08 Standard Practice for Discontinuity (Holiday) Testing of Nonconductive Protective Coating on Metallic Substrates, United States, June 2008.
- [28] M. Hanesch, "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies", *Geophysical Journal International*, 2009, vol. 177, n° 3, pp. 941-948.
- [29] IMO, Resolution MSC.215(82) Performance Standard for Protective Coatings for Dedicated Seawater Ballast Tanks in All Types of Ships and Double-Side Skin Spaces of Bulk Carriers (IMO PSPC).