

LIMITACIONES DE LA RESISTENCIA DE POROS A PARTIR DE DATOS DE EIS PARA LA EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS DTM EN BASE A UNA RESINA ACRÍLICA AUTORETICULABLE

PORE RESISTANCE LIMITATIONS FROM EIS DATA FOR THE EVALUATION OF ORGANIC DTM COATINGS BASED ON A SELF-CROSSLINKING ACRYLIC RESIN

<https://doi.org/10.15332/iteckne.v19i1.2626>

PUBLICACIÓN ANTICIPADA

El Comité Editorial de la revista ITECKNE aprueba la publicación anticipada del presente manuscrito dado que ha culminado el proceso editorial de forma satisfactoria. No obstante, advierte a los lectores que esta versión en PDF es provisional y puede ser modificada al realizar la corrección de estilo y la diagramación del documento.

ACCEPTED FOR PUBLICATION

The Editorial Board of ITECKNE journal approves the early publication of this manuscript since the editorial process has been satisfactorily completed. However, it warns readers that this PDF version is provisional and may be modified by proof-reading and document layout processes.

LIMITACIONES DE LA RESISTENCIA DE POROS A PARTIR DE DATOS DE EIS PARA LA EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS DTM EN BASE A UNA RESINA ACRÍLICA AUTORETICULABLE

PORE RESISTANCE LIMITATIONS FROM EIS DATA FOR THE EVALUATION OF ORGANIC DTM COATINGS BASED ON A SELF-CROSSLINKING ACRYLIC RESIN

M. Vanegas*, J.J Medina*, L.F. Vesga**, W. Bejarano*.

mauricio.vanegas@pintuco.com

john.medina@pintuco.com

fvesga@corrosioncic.com

bejwilliam@gmail.com

*Compañía PINTUCO, Medellín, Colombia.

**Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC), Piedecuesta, Colombia.

RESUMEN

Las resinas acrílicas base agua del tipo autoreticulables son usadas actualmente en la formulación de pinturas usadas para la protección de materiales expuestos a la corrosión atmosférica. Estas resinas, dada su denominación de “autoreticulables”, inician su proceso de “entrecruzamiento”, una vez son aplicadas sobre la superficie previamente preparada. Se espera que con el tiempo incrementen su protección, debido a su mecanismo de curado (autoreticulación)

Láminas metálicas recubiertas con estas resinas fueron sometidas a la evaluación bajo condiciones simuladas de Niebla Salina Neutra (ASTM B117), Niebla Salino Ácida (ASTM G85 A1) y Cámara Húmeda (ASTM D4585). Los procesos de degradación del recubrimiento fueron monitoreados mediante pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y, asimismo, se realizaron observaciones visuales, de acuerdo con las normas ASTM D714 y ASTM D610, buscando identificar y cuantificar la aparición de ampollas y productos de corrosión, correspondientemente. Los resultados revelaron que, para la evaluación en cámara salina estándar (NSS) y salino-ácida o acidulada, las rápidas caídas de resistencia de poros (Rpo) para el sistema de recubrimientos eran coincidentes con la formación de ampollas. Contrario a lo anterior, los resultados en la cámara húmeda mostraron incrementos en la Rpo, lo que evidencia desde el punto de vista eléctrico una mayor oposición al paso de corrientes, no obstante, se observó la aparición efectiva de ampollas sobre la superficie recubierta.

PALABRAS CLAVE: Resina acrílica base agua, polímero autoreticulable, EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), resistencia de poros (Rpo), circuito equivalente, cámara salina, cámara salino-ácida, ampollamiento, corrosión, DTM (*Direct to Metal*).

ABSTRACT

Self-crosslinking Water-based acrylic resins are currently widely used in the formulation of paints for the protection of materials exposed to atmospheric corrosion. These resins, given their "self-crosslinking" designation, initiate their crosslinking process once they are applied on a previously prepared surface. It is expected that with time they will increase their protection, due to their continuing self-crosslinking mechanism.

In this work, metallic plates coated with these resins were evaluated under simulated salt neutral spray (ASTM B117). The coating degradation processes were monitored by Electrochemical

Impedance Spectroscopy (EIS) and visual inspection, according to ASTM D610 and ASTM D714, aiming to identify and quantify the appearance of blistering and corrosion products. The results revealed rapid drops in pore resistance (Rpo) for systems exposed to neutral salt spray (NSS), saline-acidic or acidified conditions, which coincided with the formation of blisters. On the contrary, the systems in the wet chamber showed an increase in the Rpo, which evidences from an electrical point of view a greater opposition to the passage of current. Notwithstanding, still the appearance of blisters on the coated surfaces was observed.

KEYWORDS: Water based acrylic resin, self-crosslinking polymer, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), pore resistance (Rpo), equivalent circuit, saline chamber, saline-acid chamber, blistering, corrosion, DTM (Direct to Metal).

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 30 años, se ha generalizado el uso de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), para la evaluación del comportamiento de recubrimientos aplicados para la protección de estructuras metálicas [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]. En medio de la técnica de Impedancia Electroquímica, los circuitos equivalentes (C.E.), son una combinación de elementos eléctricos (resistencias, capacitancias, inductancias y otras formas de impedancia distribuidas), que dan las mismas respuestas de impedancia que un sistema en evaluación en todas las frecuencias, y por lo tanto permiten analizar el desempeño de un recubrimiento, gracias al comportamiento eléctrico de este, que puede ser modelado a partir de los C.E [8], [9], [10], [11]. Otro parámetro importante es el de Resistencia de Poro (Rpo), que se obtiene de las curvas de EIS mediante el uso de los C.E. Este es el parámetro más utilizado por los investigadores, para los análisis del comportamiento de sistemas de recubrimientos [12]. La Rpo se define como la resistencia óhmica que ejerce el recubrimiento al paso de agentes agresivos (iones cloruro, iones sulfato, en solución acuosa, vapor de agua, etc.). Mediante el análisis de este parámetro es posible determinar, por tanto, el comportamiento del recubrimiento e incluso permite predecir la aparición de fallas visibles en el mismo, como son la formación de ampollas y/o productos de corrosión.

Por lo anterior, ha sido justificado el uso extendido de esta técnica, para la evaluación del comportamiento de recubrimientos en condiciones de exposición aceleradas y controladas, como son nieblas salinas (NSS o AAS), cámara húmeda, entre otros [13], [14]. La disminución del valor de Rpo en el tiempo, implica una degradación del recubrimiento que, a su vez, se traduce en un mayor flujo de agentes corrosivos a través de la película de recubrimiento. Lo anterior, se traduce en reacciones de estos agentes agresivos con el sustrato metálico que originan ampollamiento y productos de corrosión [15]. La EIS se ha complementado con otras técnicas instrumentales de evaluación tales como FTIR, DSC, XPS, SEM para dar información del desempeño de los recubrimientos [16], [17], [18].

En el ámbito de los recubrimientos orgánicos, el componente principal es el ligante o resina y ésta es la responsable mayoritaria del desempeño de los acabados. En el marco de este estudio se utilizó como resina una emulsión acrílica autoreticulable, como ligante de los sistemas DTM evaluados. Existe literatura de investigaciones de sistemas poliméricos reticulables base solvente, pero no se evidenció alguno donde se evaluarán emulsiones acrílicas autoreticulables con EIS [19].

Una característica clave que le imparte esta resina a las pinturas es la capacidad de autoreticulación de sus grupos funcionales a temperatura ambiente (mediante mecanismos de curado tanto oxidativos como fotocatalíticos).

Las formulaciones basadas en ligantes acrílicos autoreticulables iniciarán este proceso tan pronto como se apliquen y pueden requerir entre 2 y 4 semanas hasta que algunas propiedades hayan alcanzado su máximo nivel de desempeño.

La evaluación mediante la técnica de EIS de un sistema DTM con resina acrílica base agua de tipo "autoreticulable", sometido a condiciones controladas fue llevado a cabo, en exposición de cámara

salina (NSS), salino-ácida (AAS) y humedad relativa al 100%, con el fin de evaluar el comportamiento de este recubrimiento mediante pruebas de EIS, así como el seguimiento a la aparición de ampollas y/o productos de corrosión, de acuerdo con las normas ASTM D714 y ASTM D610, respectivamente.

El seguimiento llevado a cabo sobre las variables de Rpo y capacitancia del recubrimiento (Cco), en cada uno de los tiempos monitoreados fue, a su vez comparado con el análisis visual del sistema de recubrimiento expuesto, con el fin de determinar si, efectivamente, existe una correlación directa entre los parámetros extraídos de las curvas de EIS, a través de los análisis de los circuitos equivalentes y la aparición de defectos sobre la película del recubrimiento.

Mediante el análisis de estos espectros se busca determinar los cambios en la Rpo y la Cco de cada probeta evaluada para las diferentes horas de exposición, con el fin de identificar a través de estos parámetros diferentes fenómenos que permitan deducir el comportamiento del sistema de recubrimiento.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales y métodos experimentación

2.1.1 Materiales

- Pintura acrílica DTM blanca (Pintuco, Colombia). Es un recubrimiento base agua mono componente autoreticulado al 45% de sólidos por volumen.
- Solvente de limpieza de superficies metálicas (Pintuco, Colombia).

2.1.2 Preparación de las muestras

Se utilizaron paneles metálicos de acero al carbono (*hot rolled*) Q235 (150 mm x 75 mm x 3 mm) que se prepararon superficialmente con chorro abrasivo de mineral sintético (silicato de hierro), a un grado comercial SSPC-6. Tras el pulido, las láminas se desengrasaron cuidadosamente con el solvente de limpieza de superficies metálicas. La Ilustración 1a, muestra la preparación superficial realizada mediante el chorro abrasivo. En la Ilustración 1 (b), se observa el estado final de las probetas.

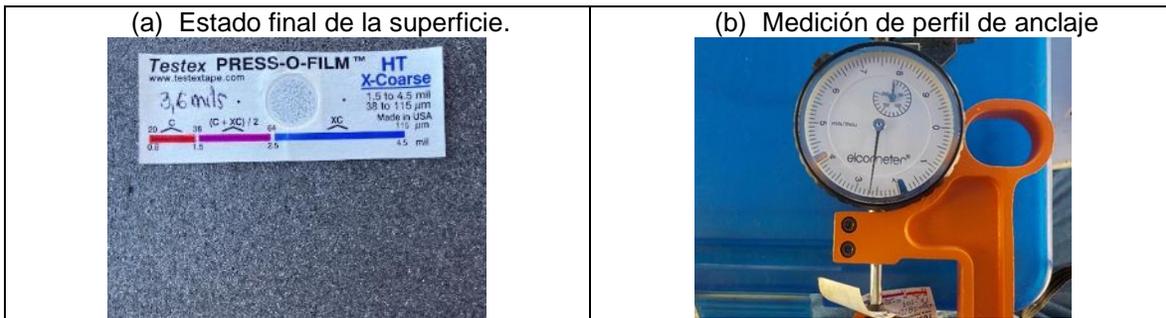
Ilustración 1. Preparación superficial mediante chorro abrasivo



Durante el proceso de preparación superficial se llevaron a cabo actividades de aseguramiento de calidad que comprenden ensayos de inspección visual, mediciones de perfil de anclaje y evaluación del contenido de sales.

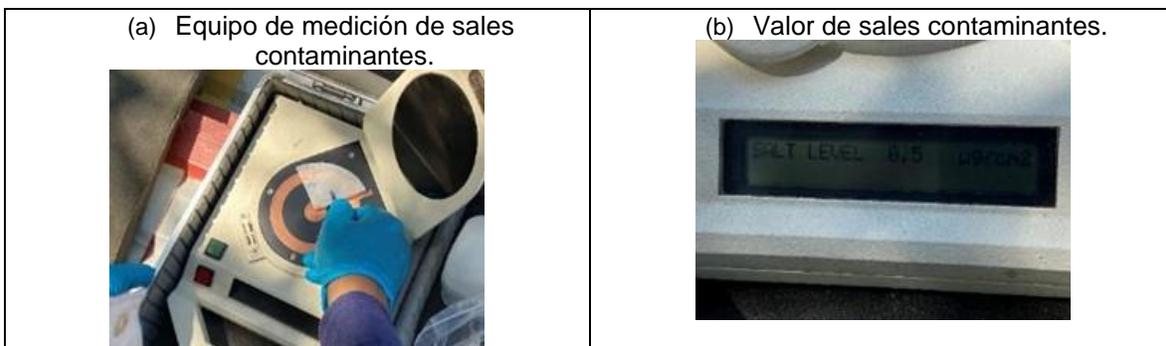
El perfil de anclaje se midió, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D4417, método C, tal cual como es mostrado en la Ilustración 2. los resultados obtenidos se encuentran entre 2 y 3 mils.

Ilustración 2. Medición del perfil de anclaje



La determinación del contenido de sales se realizó con un equipo “SCM 400 Salt Contamination Meter”, mostrado en la Ilustración 3 (a), siguiendo los lineamientos de la norma SSPC Guide 15, “Field methods for extraction and Analysis of Soluble Salt on steel and Other Nonporous Substrates”. La Ilustración 3, muestra el equipo y las mediciones realizadas, las cuales de modo general se encuentran por debajo de los 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Ilustración 3. Determinación del contenido de sales superficiales



El revestimiento acrílico se aplicó sobre lámina con pistola convencional a dos manos, se curaron por 15 días en Cartagena (Colombia), a temperatura ambiente entre 28°C y 32°C, temperatura de sustrato entre 32°C y 38°C y humedad relativa entre 72% y 82%.

2.1.3 Caracterización de las muestras

Una vez las muestras curaron completamente se procedió con la caracterización de estas. Los espesores de la película seca fueron medidos con un equipo POSITECTOR 6000, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D7091 “Standard Practice for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to Ferrous Metals and Nonmagnetic, Nonconductive Coatings Applied to Non-Ferrous Metals”, y la norma SSPC PA2, según la cual se deben realizar tres mediciones por spot. La totalidad de las mediciones se encontraron entre los 3 mils y 4 mils.

La adherencia “pull off”, se determinó con un equipo el Medidor de adherencia por tracción PosiTest AT-M, bajo los lineamientos de la norma ASTM D4541-17: “Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers”, método E. Las mediciones se encontraron entre 800 psi y 1000 psi.

De otra parte, la continuidad de la película fue garantizada usando un “*Holiday detector*” “ELCOMETER 270, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D5162 “Standard Practice for Discontinuity (Holiday) Testing of Nonconductive Protective Coating on Metallic Substrates”, método A, usando un potencial de 9 Voltios.

2.1.4 Niebla Salina Estándar (NSS)

A nivel de laboratorio, permite la simulación de procesos corrosivos y a partir de su uso se valida la aparición de fallas tales como: ampollamiento, corrosión y avance de corrosión entre otros.

Se utilizó cámara de Niebla Salina Estándar SF 500 (Atlas, USA). Los parámetros de la prueba están dados, de acuerdo con la norma ASTM B117, los cuales básicamente son:

- Solución salina: salmuera de NaCl al 5% en peso, con agua tipo IV (ASTM D1193).
- pH de solución: entre 6.5 y 7.2.
- Temperatura de la cámara de niebla salina: $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.1.5 Cámara salino-ácida (AAS)

A nivel de laboratorio, permite la simulación de procesos corrosivos y a partir de su uso se valida la aparición de fallas tales como: ampollamiento, corrosión y avance de corrosión, entre otros.

Se utilizó la cámara CSF CLICLYC SALT FOG 850 (Atlas, USA). Los parámetros de la prueba están dados, de acuerdo con la norma ASTM G85 A1, los cuales son básicamente:

- Solución salina: salmuera sintética de NaCl al 5% en peso, con agua tipo IV (ASTM D1193).
- pH de solución: entre 3.1 y 3.3.
- Temperatura de la cámara de niebla: $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.1.6 Cámara humedad (HUM)

A nivel de laboratorio permite simular ambientes con alta humedad relativa, posibilitando la aparición de fallas tales como ampollamiento, corrosión y avance de corrosión, entre otros.

Los parámetros de la prueba están dados de acuerdo con la norma ASTM D4585. Los cuales son básicamente:

- Temperatura: $38 \pm 2^\circ\text{C}$.
- Humedad relativa 100%
- Agua tipo IV (ASTM D1193)

2.1.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las medidas de impedancia fueron llevadas a cabo usando equipo de mediciones electroquímicas MULTICIC® A800 (CIC-Colombia) en un rango de frecuencia desde 10^5 Hz hasta 10^{-2} Hz. Las muestras fueron inmersas al momento de la medición en una solución de NaCl al 2% en peso, en agua desionizada, en una celda plana convencional de 3 electrodos, con un área efectiva de 30 cm^2 . Como electrodo de referencia y contraelectrodo, se usaron electrodos cilíndricos de acero inoxidable 316.

Los datos de impedancia fueron leídos en el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), aplicando una perturbación sinusoidal de 20 mV.

La celda electroquímica se ubicó en una jaula de Faraday, para evitar interferencias con campos electromagnéticos externos y corrientes parásitas.

Las mediciones del MULTICIC, fueron validadas mediante comparación directa con la respuesta entregada por un equipo GAMRY 6000 (Gamry, USA).

2.2. Desarrollo experimental

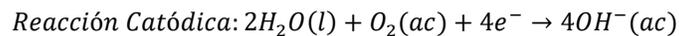
Se realizaron exposiciones de 4 láminas por metodología (NSS, AAS y HUM) durante 100, 200, 400, 800, 1600 y 3000 horas. Se midió la impedancia a un tiempo cero (t_0) y los 6 tiempos antes indicados (t_{100} , t_{200} , t_{400} , t_{800} , t_{1600} y t_{3000}). También, se realizaron inspecciones visuales y registros fotográficos como seguimiento a la aparición de ampollas y/o productos de corrosión, de acuerdo con las normas ASTM D714 y ASTM D610, respectivamente.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir de los circuitos equivalentes se obtuvieron los valores para la Resistencia de poro (R_{po}) y capacitancia del recubrimiento (C_{co}), en cada uno de los tiempos monitoreados. Se compararon con el análisis visual del sistema de recubrimiento expuesto, con el fin de determinar, si efectivamente existe una correlación directa entre los parámetros extraídos de las curvas de EIS, a través de los análisis de los circuitos equivalentes y la aparición de defectos sobre la película del recubrimiento.

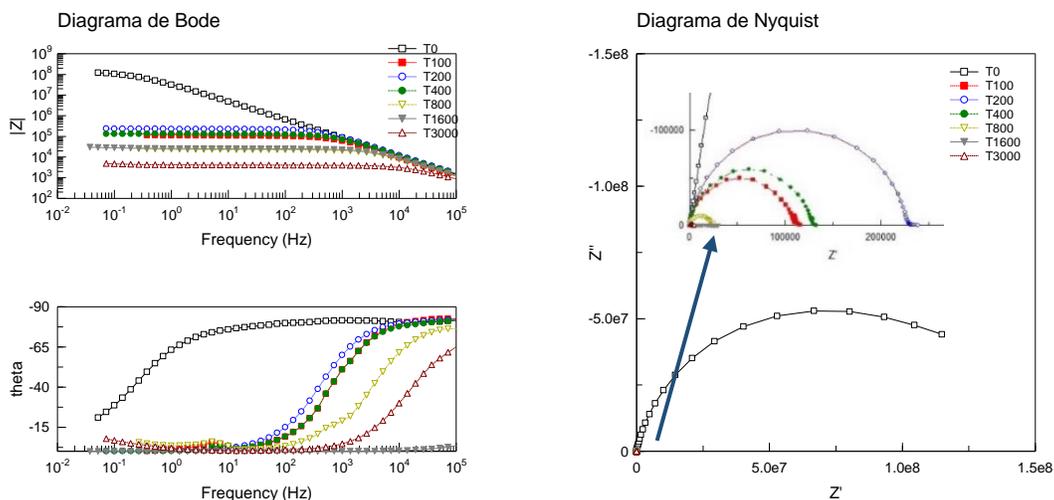
3.1. Exposición en ambiente salino ácido

Como es bien conocido, la corrosión de los metales involucra reacciones electroquímicas en el ánodo y cátodo.



Esto es aplicable en el análisis de los procesos de degradación de los recubrimientos por mediciones electroquímicas. Los gráficos de Bode y Nyquist en la Ilustración 4, muestran el comportamiento del recubrimiento para la exposición en la cámara salino-ácida.

Ilustración 4 Diagrama de Bode – Nyquist para exposición bajo Niebla Salina Ácida

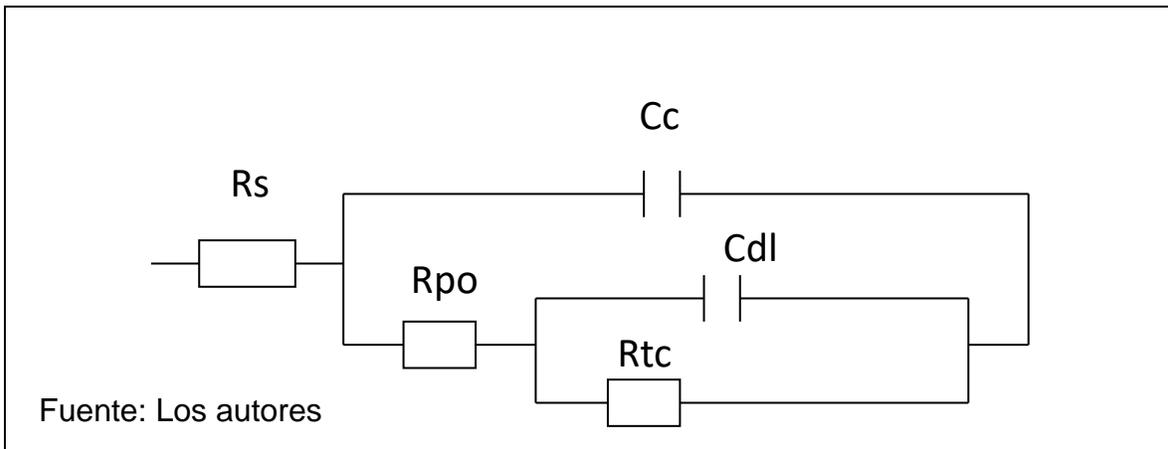


Fuente: Los autores

Inicialmente, para el sistema evaluado sin exposición ($t=0$ horas a los 15 días de aplicada la probeta), el recubrimiento muestra una alta impedancia ($1.26 \cdot 10^8$ Tabla 1), luego de las primeras 100 horas de exposición la R_{po} cae abruptamente hasta valores de $1.09 \cdot 10^5$. Este comportamiento significa que existe una pérdida muy rápida de la R_{po} y, por tanto, una rápida difusión de los contaminantes agresivos de la exposición a través de la película.

Los valores de R_{po} fueron obtenidos mediante análisis de circuito equivalente (C.E) con el software ZVIEW de Zcribner; utilizando para ello un C.E. mostrado en la Ilustración 5, este modelo de CE es usado normalmente para la simulación de los recubrimientos, cuando ya hay procesos de corrosión en la interfase [20].

Ilustración 5. Circuito equivalente utilizado para el cálculo de parámetros R_{po} y C_{co} .



Con 100 horas de exposición, aún no se observa la aparición de defectos como ampollas y/o productos de corrosión, tal como lo muestra la Tabla 2. La formación de ampollas sobre la superficie recubierta es solamente evidenciada, después de 400 horas de prueba (Tabla 2, e Ilustración 10) en la cámara salino ácida cuando el nivel de la R_{po} ha caído a valores de $1.30 \cdot 10^5$ (Tabla 1Tabla 1. Comportamiento R_{po} en el tiempo para los ambientes expuestos).

Tabla 1. Comportamiento R_{po} en el tiempo para los ambientes expuestos

Resistencia de Poros ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			
Hora	Prueba en Humedad	Prueba en AAS	Prueba en NSS
0	$8.18 \cdot 10^8$	$1.26 \cdot 10^8$	$1.08 \cdot 10^9$
100	$2.75 \cdot 10^9$	$1.09 \cdot 10^5$	$9.64 \cdot 10^7$
200	$6.98 \cdot 10^8$	$2.29 \cdot 10^5$	$1.77 \cdot 10^5$
400	$6.31 \cdot 10^9$	$1.30 \cdot 10^5$	$2.27 \cdot 10^4$
800	$3.42 \cdot 10^9$	$2.28 \cdot 10^4$	$5.30 \cdot 10^4$
1600	$9.85 \cdot 10^7$	$2.53 \cdot 10^4$	$4.12 \cdot 10^3$
3000	$8.08 \cdot 10^6$	$4.16 \cdot 10^3$	$4.67 \cdot 10^3$

Fuente: Los autores.

Tabla 2. Ampollamiento (ASTM D714) y corrosión (ASTM D610) en función del tiempo

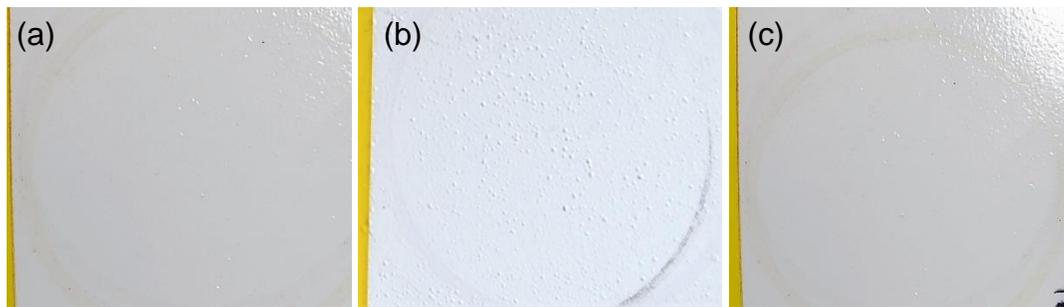
Hora	Prueba en Humedad		Prueba en ASS		Prueba en NSS	
	ASTM D714	ASTM D610	ASTM D714	ASTM D610	ASTM D714	ASTM D610

0	10	10	10	10	10	10
100	10	10	10	10	10	10
200	8P	10	10	10	4P	10
400	8D	10	6M	10	2p	10
800	8D	9-S	6M	10	2p	10
1600	8D	9-S	6M	10	2p	10
3000	8D	9-S	4MD	10	2p	10

Fuente: Los autores

Las fotografías de la Ilustración 6 muestran el nivel de ampollamiento después de inspección visual para la prueba en Cámara de Humedad (a) con 200 horas, en NSS (b) con 200 horas y en ASS (c) con 400 horas.

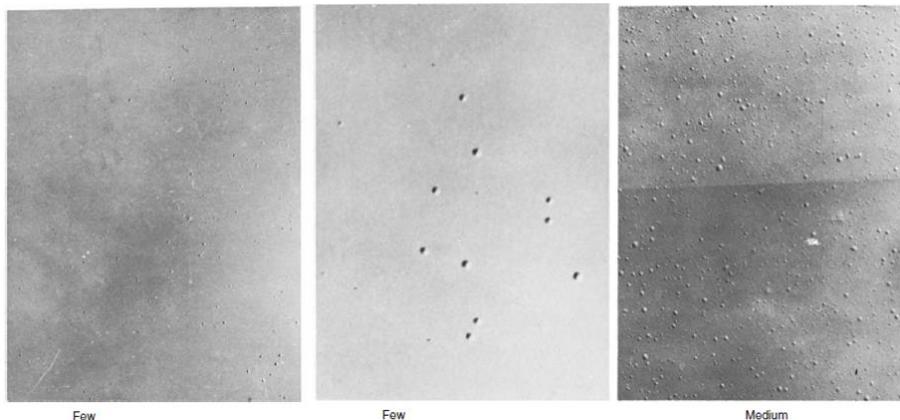
Ilustración 6 Ampollamiento Fotografía en Humedad (a), Fotografía en NSS (b) y Fotografía en (ASS) (c)



Fuente: Los autores

La Ilustración 7, muestra la fotografía de referencia basada en la norma ASTM D714, en el proceso de calificación del ampollamiento

Ilustración 7. Estándares Pictóricos Ampollamiento (8P, 4P y 6M, respectivamente)



Fuente: ASTM D714.

De otra parte, el gráfico de diferencia de fase (theta) vs. Log. Frecuencia, muestra para el espectro sin exposición (0 horas), un comportamiento capacitivo (valores de fase θ) cercanos a 90 grados, típico de un recubrimiento con adecuada protección. Después de 100 horas de exposición, la fase

cae rápidamente a valores de alrededor de 50 grados para una frecuencia de 1 KHz. Este comportamiento es un indicio de pérdida de la eficiencia de protección del recubrimiento.

El análisis del comportamiento de estos dos parámetros (Rpo y diferencia de fase), para el recubrimiento en este medio de exposición permiten efectivamente predecir la aparición de defectos en el recubrimiento, tal y como ha sido expuesto por varios autores [21], [22], [23].

3.2. Exposición en Cámara de Niebla Salina Estándar

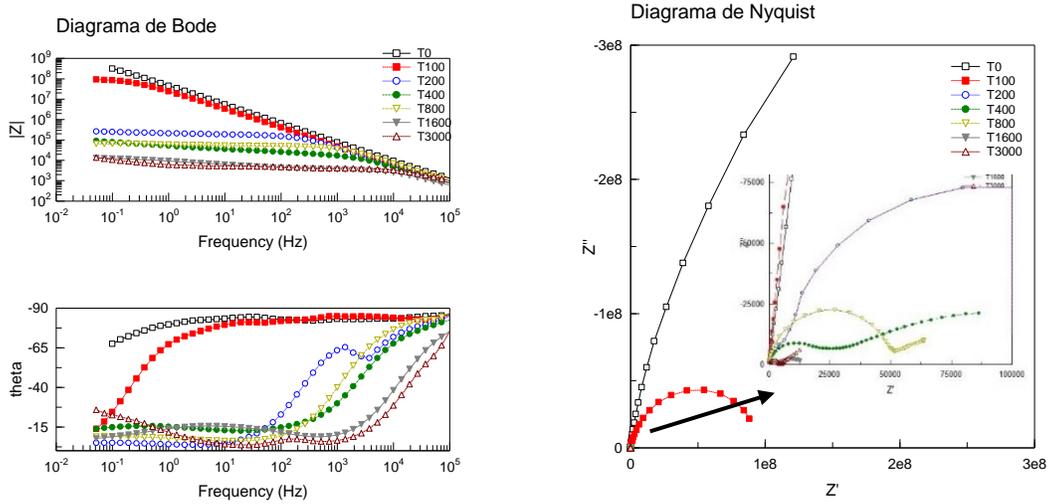
La **Ilustración 8** muestra el comportamiento de la impedancia electroquímica para la exposición bajo NSS. Al igual que en la cámara salino ácida, el valor inicial de la Rpo del recubrimiento se encuentra en valores altos: $1.09 \cdot 10^9$ (Tabla 1), siendo señal de un recubrimiento bien aplicado con un buen tiempo de curado y una buena reticulación para este caso específico.

Después de 100 horas de exposición en el ambiente salino, la Rpo baja disminuye a niveles de $9.64 \cdot 10^7$. Este valor es considerado en el ámbito de las impedancias aún como valores aceptables. De igual forma, el comportamiento de la diferencia de fase aún muestra valores capacitivos (θ alrededor de 90°). El análisis visual no muestra aun la aparición de defectos visibles. Después de 200 horas de exposición se observa una caída del valor de Rpo hasta valores de $1.77 \cdot 10^5$. Este valor es considerado relativamente bajo para este tipo de recubrimientos y ya para las 200 horas de exposición, se observa la aparición de ampollas de tamaño 4 y densidad poca (Tabla 2), según los lineamientos de la norma ASTM D610. Por su parte, al igual que en la cámara salino-ácida, se observa una rápida disminución de la diferencia de fase, indicando una pérdida del comportamiento capacitivo del recubrimiento que, a su vez, implica una disminución de la efectividad de la protección de éste. La ilustración

Para este medio de exposición, efectivamente, se observa cómo los cambios grandes de la Rpo (así como su caída hasta órdenes de 10^5 al igual que cambios significativos en la diferencia de fase) vienen acompañados de la aparición de defectos visibles en el recubrimiento.

Hay estudios que demuestran que incrementar el orden de 10^3 a 10^6 en un sistema epóxico autoreparable, mejoró el desempeño de resistencia a la corrosión en esta cámara [24].

Ilustración 8. Diagrama de Bode - Nyquist para exposición bajo NSS

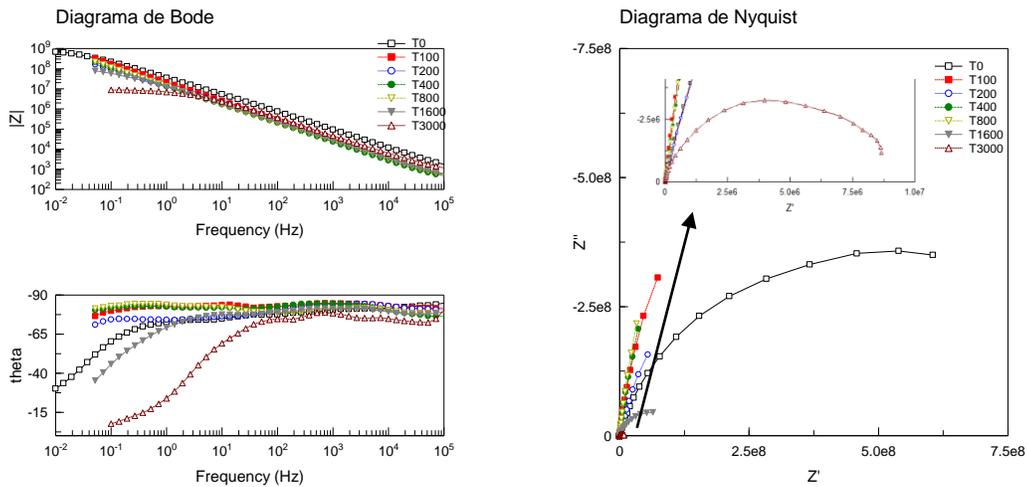


Fuente: Los autores

3.3. Exposición en cámara húmeda

Los gráficos de Bode y Nyquist mostrados en la **Ilustración 9** revelan el comportamiento del recubrimiento para la exposición en la cámara húmeda.

Ilustración 9. Diagrama de Bode - Nyquist para exposición bajo Humedad



Fuente: Los autores.

Inicialmente ($t=0$ horas), el recubrimiento muestra una alta impedancia ($8.18 \cdot 10^8$), luego de las primeras 100 horas de exposición la R_{po} se incrementa hasta un valor de $2,75 \cdot 10^9$.

Este comportamiento evidencia una especie de incremento en el entrecruzamiento de la resina, favoreciendo el aumento de la Rpo. Para los monitoreos de las 200, 400 y 800 horas, el valor de la Rpo calculado a partir del circuito equivalente continua aún en valores relativamente altos, manteniéndose después de 800 horas en valores de $3.42 \cdot 10^9$ (Tabla 1; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). No obstante, después de 200 horas de exposición, se observa la formación de ampollas en el recubrimiento, tal como lo muestra la Tabla 2 y únicamente después de 1600 horas de exposición, se observa una caída significativa en la Rpo, que desciende a valores de $9.85 \cdot 10^7$, siendo éstos aún valores relativamente altos. Aún después de 3000 horas de exposición en la cámara de 100% de humedad, se obtienen valores de Rpo del orden de $8.08 \cdot 10^6$, considerados aceptables en los análisis tradicionales de Rpo a partir de EIS, empero, sobre la probeta se observa una densidad alta de ampollas de tamaño 8, según los lineamientos de la norma ASTM D610, tal como lo muestra la Tabla 2.

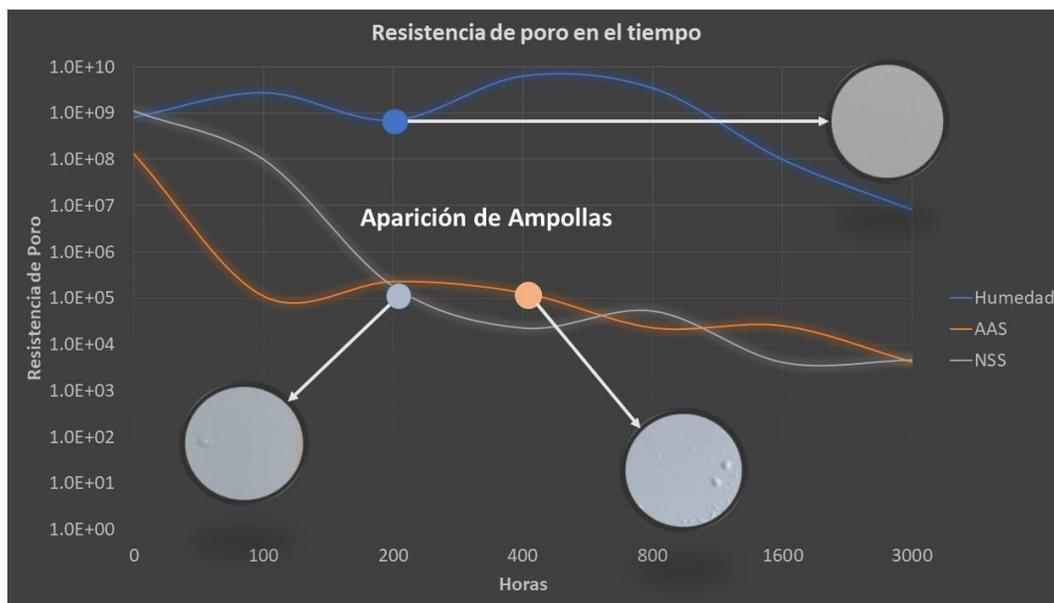
Lo anterior, muestra claras limitaciones en el comportamiento de la Rpo, para llevar a cabo análisis del comportamiento de recubrimiento acrílicos autoreticulables expuestos a un medio húmedo.

Un análisis sobre los valores de capacitancia del recubrimiento (Cco) muestran incrementos de este parámetro relativamente altos, al pasar de $5.41 \cdot 10^{-9}$ faradios a valores de $1.36 \cdot 10^{-8}$ faradios, después de 200 horas de exposición. Este comportamiento efectivamente coincide con la aparición de las ampollas sobre la probeta, tal como fue mostrado en la Tabla 2; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Lo anterior, significa que, si bien, el análisis de la Rpo para una resina acrílica “autoreticulable” no puede anticipar la formación de ampollas y/o productos de corrosión sobre este tipo específico de recubrimientos, el análisis de la Cco evidenciado en un incremento significativo de la capacitancia del recubrimiento sí puede, efectivamente, anticiparse al defecto (ampollamiento).

3.4. Análisis del comportamiento de la Rpo.

La Ilustración 10 muestra el comportamiento de la Rpo en el tiempo para los tres medios expuestos.

Ilustración 10. Comparación Rpo en el tiempo



Fuente: Los autores.

La rápida caída de la Rpo en la cámara salino ácida, al disminuir en tres órdenes de magnitud durante las primeras 100 horas de exposición logra efectivamente anticipar la aparición de defectos, haciéndose evidente después de 400 horas de exposición. Por su parte, para la exposición en la

cámara salina, así mismo, se observa una rápida caída del valor de la Rpo aun cuando con una menor pendiente, al pasar de $1.09 \cdot 10^9$ a valores de $1.77 \cdot 10^5$, pero después de 200 horas de exposición se observa la aparición de fallas en el recubrimiento.

Lo anterior, demuestra que los cambios rápidos y/o caídas hasta valores por debajo de 10^6 en recubrimientos de este tipo coinciden o anticipan la aparición de defectos la superficie recubierta.

En contraste, el comportamiento de la Rpo en la exposición de cámara húmeda al 100% no logró evidenciar la aparición de defectos, dado que el sistema de recubrimiento mantuvo un alto valor de Rpo aún después de 1600 horas de exposición. Sin embargo, la aparición evidente de fallas en el recubrimiento se dio a las 200 horas de exposición. Este resultado lleva a concluir que el análisis del comportamiento de la Rpo para la evaluación del comportamiento de un recubrimiento acrílico DTM base agua expuesto en un medio de relativa “baja agresividad” (baja concentración de iones en solución) revela evidentes limitaciones cuando se trata de anticipar la aparición de fallas en este tipo de sistemas de recubrimiento.

4. CONCLUSIONES

- El análisis de la Rpo es una herramienta predictiva del comportamiento de un recubrimiento acrílico autoreticulable DTM cuando éste es expuesto en atmósferas controladas con electrolitos de altas cargas iónicas, tales como la cámara salino y salino-ácida.
- En ambientes de alta humedad y baja carga de electrolitos, la Rpo no es criterio suficiente para determinar el desempeño de un recubrimiento acrílico autoreticulable DTM.
- Se deben revisar teorías de volumen libre, coeficientes de difusión, fenómenos de absorción y estudios morfológicos en la formación de película durante el secado que puedan explicar por qué para las resinas acrílicas autoreticulables no existe correlación de la Rpo como herramienta predictiva del comportamiento del recubrimiento en ambientes de alta humedad y baja carga de electrolitos.
- Las resinas acrílicas autoreticulables, efectivamente, incrementan su “efecto barrera” contra los fenómenos de corrosión cuando son expuestas en ambientes de baja corrosividad.
- El análisis de los cambios de la capacitancia del recubrimiento podría ofrecer información más relevante acerca del comportamiento del recubrimiento en ambientes simulados con baja carga iónica.
- La formación de ampollas para la exposición en ambientes de bajas cargas iónicas, donde además no se observan valores bajos de Resistencia de poros ($< 1 \cdot 10^6$) no pueden necesariamente estar asociados con fenómenos de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Ministerio de Ciencia y Tecnología de Colombia (MinCiencias), por su apoyo económico para llevar a cabo el estudio que origina el presente artículo.

A la Corporación de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo de la Industria Naval Marítima y fluvial (COTECMAR) por todo el apoyo logístico prestado al permitir el montaje de una estación de exposición natural tipo “C5” en sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] B.R. Hinderliter, S.G. Croll, D.E. Tallman, Q. Su, G.P. Bierwagen. Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties., *Electrochemical Acta* 51 (2006), Pag 4505 -4515. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.047>
- [2] J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solutions by electrochemical impedance spectroscopy, *Prog*

- in *Organic Coatings* 46 (2003), Pag 273-279. DOI: [https://doi.org/10.1016 / S0300-9440 \(03\) 00010-9](https://doi.org/10.1016 / S0300-9440 (03) 00010-9)
- [3] S.Duval, M.Keddam, M. Sfaira, A. Shiri, H. Takenouti, Electrochemical impedance spectroscopy of epoxy-vinyl coating in aqueous medium analyzed by dipolar relaxation of polymer, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002), BS20-9. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1512667>
- [4] H. Leidheiser Jr, Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal organic coating interface, *Prog. Organic Coat.* 7 (1979), pag 79 – 104. DOI: [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(79\)80038-7](https://doi.org/10.1016/0300-9440(79)80038-7)
- [5] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti, Influence of the coating-substrate interactions on the corrosion protection: characterization by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating, *Prog. Orgaic Coat.*, 46(200#), Pag 135-147. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00221-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00221-7)
- [6] I.C.P. Margarit-Mattos, EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points, *Electrochimica Acta*, 354 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136725>
- [7] L.F. Vesga, E. Vera, J.H. Panqueva, Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods, *Progress in Organic Coating* 39 (2000) Pag 61-65. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00100-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00100-4)
- [8] I.D. Raistrck, J.R. MacDonald, D.R. Franceschetti, The electrical analogs of physical and chemical process, J.R. MacDonald (ED), *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (2003), Pag 27 -132.
- [9] F. Mansfeld, H. Shih, H. Greene, C.M. Tsai, Analysis of EIS data for common corrosion process., J. Scully, D.C. Silverman, M. Kending (Eds), *Electrochemical Impedance: Analysis and interpretation*, ASTM STP 1188, ASTM, Philadelphia, PA (1993), Psg 37. DOI: <https://doi.org/10.1520/STP18062S>
- [10] B. Normand, H. Takenouti, M. Keddam, H. Liao, G. Monteil, C. Coddet, Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer: application to PEEK thermally sprayed coating, *Electrochim Acta* 49 (2004), Pag 2981-2986. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.057>
- [11] J. Vogelsang, G. Strum, New interpretation of electrochemical data obtained from organic barrier coatings, *Electrochim. Acta* 46 (2001) Pg 3817-3826. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00668-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00668-5)
- [12] J.R. Scully, Electrochemical impedance spectroscopy of organic-coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration, *J. Electrochem. Soc.*, 136(4)(1989), Pag 979-990.
- [13] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, EIS studies of coated metals in accelerated exposure, *Prog. Organic Coat.*, 46(2003), Pag 148-157. DOI: [https://doi.org/10.1016 / S0300-9440 \(02\) 00222-9](https://doi.org/10.1016 / S0300-9440 (02) 00222-9)
- [14] G.P. Bierwagen, J. Li, L.He, L. Ellingson, D.E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance-thermal cycling testing, *Prog. Organic Coat.*, 39(2000), pag 67-78. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00106-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00106-5)
- [15] C.G. Munger, *Corrosion prevention by protective coatings*, NACE international, 1999, Pag 335-340.
- [16] Aman Pathania, Raj Kumar Arya, Sanjeev Ahuja, Crosslinked polymeric coatings: Preparation, characterization, and diffusion studies, *Progress in Organic Coatings*, 105 (2017) Pages 149-162. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.023>
- [17] Husain, J. Chakkamalayath, S.Al-Bahar, Electrochemical impedance spectroscopy as a rapid technique for evaluating the failure of fusion bonded epoxy powder coating, *Engineering Failure Analysis*, 82 (2017) Pages 765-775. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.06.041>
- [18] Harleen Kaur, Jyoti Sharma, Divyansh Jindal, Raj Kumar Arya, Sanjeev Kumar Ahuja, Shashi Bhushan Arya, Crosslinked polymer doped binary coatings for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 125 (2018) Pages 32-39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.026>

- [19] Dongdong Song, Hongxia Wan, Xiaohui Tu, Wei Li, A better understanding of failure process of waterborne coating/metal interface evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, Progress in Organic Coatings, 142 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105558>
- [20] M.W. Kending, S. Jeanjaquet, J. Lumsden, Electrochemical Impedance of Coated Metal Undergoing Loss of Adhesion, Pag 407. Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation STP 1188 ASTM. DOI: <https://doi.org/10.1520/STP18082S>
- [21] E.D. Schachinger, R. Braidt, B. StrauB, A.W. Hassel. EIS study of blister formation on coated galvanised steel in oxidizing alkaline solutions, Corrosion Science, Vol 96 (2015), Pag 6-13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.010>
- [22] Z. Chen, C. He, F. Yu, Y. Wang, “Study and Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Quickly Evaluating the Performance of Coatings and Predicting the Failure Time in the Development of Waterborne Epoxy Micaceous Iron Oxide Coatings”, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 2798 – 2812. DOI: <https://doi.org/10.20964/2017.04.64>
- [23] V.S. Raja, R. Gayathiri Devi, A. Venugopal, N.C. Debnath, J. Giridhar, Evaluation of blistering performance of pigmented and unpigmented alkyd coatings using electrochemical impedance spectroscopy. <http://dspace.library.iitb.ac.in/xmlui/bitstream/handle/10054/1261/14raja444230.pdf?sequence=1>. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00504-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00504-0)
- [24] Jianyang Li, Hongwei Shi, Fuchun Liu, En-Hou Han, Self-healing epoxy coating based on tung oil-containing microcapsules for corrosion protection, Progress in Organic Coatings, 156 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106236>

Listado de Tablas

Tabla 1. Comportamiento Rpo en el tiempo para los ambientes expuestos	8
Tabla 2. Ampollamiento (ASTM D714) y corrosión (ASTM D610) en función del tiempo	8

Listado de Ilustraciones

Ilustración 1. Preparación superficial mediante chorro abrasivo	4
Ilustración 2. Medición del perfil de anclaje	5
Ilustración 3. Determinación del contenido de sales superficiales.....	5
Ilustración 4 Diagrama de Bode – Nyquist para exposición bajo Niebla Salina Ácida	7
Ilustración 5. Circuito equivalente utilizado para el cálculo de parámetros Rpo y Cco.	8
Ilustración 6 Ampollamiento Fotografía en Humedad (a), Fotografía en NSS (b) y Fotografía en (ASS) (c)	9
Ilustración 7. Estándares Pictóricos Ampollamiento (8P, 4P y 6M, respectivamente).....	9
Ilustración 8. Diagrama de Bode - Nyquist para exposición bajo NSS	11
Ilustración 9. Diagrama de Bode - Nyquist para exposición bajo Humedad	11
Ilustración 10. Comparación Rpo en el tiempo	12