

Niveles de protección anticorrosiva en atmósfera marina proporcionada por recubrimientos de bajo impacto ambiental

Levels of anticorrosive protection in marine atmosphere provided by coatings with low environmental impact

Joel Herradda Villanueva^{1*}; Pablo Aguilar Marín²

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Santa, Av. Universitaria s/n - Ciudad Universitaria, Nuevo Chimbote, Perú.

² Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

* Autor correspondiente: jherradda@gmail.com (J. Herradda)

DOI: [10.17268/rev.cyt.2021.02.07](https://doi.org/10.17268/rev.cyt.2021.02.07)

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha estudiado los niveles de protección anticorrosiva proporcionada por recubrimientos de bajo impacto ambiental sobre placas de acero ASTM A 131-01, expuestas a la atmósfera marina de Chimbote, Perú. Placas de dimensiones 100x150x3 mm, sin y con recubrimientos de tipo alquídico, acrílico, epóxico y siloxano, fueron expuestas a una distancia de 250 m del mar durante tres años y evaluadas según normas ISO 12944, ISO 8503-4, ISO 4628, ISO 9223, SSPC-SP5, SSPC-PA1, SSPC-PA2, ASTM D 4541-09, SIS 05 5900, entre otras. veinticuatro placas con recubrimiento llevan incisiones de 75 mm de longitud y 0,5 mm de ancho. A los tres años de exposición, se encontró que para las muestras con recubrimiento, el grado de ampollamiento (ISO 4628-2), oxidación del sustrato (ISO 4628-3), corrosión y delaminación alrededor de una incisión (ISO 4628-8), distancia de delaminado a partir de una incisión (ISO 4628-8) fueron, respectivamente: a) recubrimiento alquídico 5(S5), Ri5, Grado 4 y 14,35mm, b) recubrimiento acrílico 4(S4), Ri3, Grado 2 y 1,93mm, c) recubrimiento epóxico 4(S4), Ri4, Grado5 y 7,23mm, d) recubrimiento siloxano 2(S2), Ri2, Grado1 y 0,25mm. Los recubrimientos acrílico base agua, epóxico y Siloxano de altos sólidos, mostraron los mejores niveles de protección anticorrosiva.

Palabras clave: corrosión atmosférica; recubrimiento; impacto ambiental.

ABSTRACT

In this work, the levels of anticorrosive protection provided by coatings with low environmental impact on ASTM A 131-01 steel plates, exposed to the marine atmosphere of Chimbote, Peru, have been studied. Plates of dimensions 100x150x3 mm, without and with coatings of alkyd, acrylic, epoxy and siloxane type, were exposed at a distance of 250 m from the sea for three years and evaluated according to ISO 12944, ISO 8503-4, ISO 4628 standards. ISO 9223, SSPC-SP5, SSPC-PA1, SSPC-PA2, ASTM D 4541-09, SIS 05 5900, among others. Twenty-four coated plates have incisions 75 mm long and 0.5 mm wide. After three years of exposure, it was found that for the coated samples, the degree of blistering (ISO 4628-2), oxidation of the substrate (ISO 4628-3), corrosion and delamination around an incision (ISO 4628- 8), delamination distance from an incision (ISO 4628-8) were, respectively: a) alkyd coating 5 (S5), Ri5, Grade 4 and 14.35mm, b) acrylic coating 4 (S4), Ri3, Grade 2 and 1.93mm, c) epoxy coating 4 (S4), Ri4, Grade5 and 7.23mm, d) siloxane coating 2 (S2), Ri2, Grade1 and 0.25mm. The acrylic coatings based on water, epoxy and high solids Siloxane showed the best levels of anticorrosive protection.

Keywords: atmospheric corrosion; coating; environmental impact.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando las estructuras metálicas trabajan expuestas al ambiente sin protección adecuada se corroen rápidamente, especialmente en zonas costeras por acción de los iones cloruro y sulfatos contenidos en el medio atmosférico combinados con la humedad, polución y temperatura (Mackay, et al., 2016).

Estudios a nivel mundial han demostrado que el costo general de la corrosión asciende al menos a 5–6 % del PBI y que el 20–25% de este costo podría evitarse utilizando tecnologías apropiadas de control de la corrosión (Fragata, 2002; Ashida, et al., 2017).

La corrosión es un proceso que transforma la masa de un material en óxidos; consiste en la reacción electroquímica de un metal con el medio donde se encuentre ocasionando el deterioro del material y consecuentemente la pérdida de sus propiedades (Albrecht y Hall, 2003; Camejo, J., et al., 2018).

La atmósfera contiene agentes corrosivos, especialmente en zonas próximas al mar. Para que la corrosión producida por una atmósfera sea significativa, la humedad relativa del ambiente debe exceder un valor crítico que se encuentra dentro del rango de 60 – 80 % (MICAT, 1988).

La contaminación del aire es una de las causas de carácter agresivo que afecta a los materiales. Existen muchos tipos de contaminantes como son: humo, polvo, cenizas, gases diversos y otras sustancias; los cloruros y los sulfatos resultan ser los componentes más agresivos sobre todo en presencia de humedad (Leygraf, et al., 2016).

Los significativos gastos que la corrosión de los materiales acarrea debido a la destrucción de la infraestructura civil e industrial al reducir su vida útil, ha demandado el desarrollo y aplicación de sistemas de protección para mitigar los efectos del fenómeno corrosivo sobre las estructuras metálicas (Scott, 2000; Domingo, 2016).

Se sabe que la corrosión es un proceso controlable (Koch & Virmani, 2002; Momber, et al., 2015). Uno de los mecanismos de control lo constituyen los sistemas de protección utilizando recubrimientos; son estos recubrimientos los que reciben el impacto de la atmósfera, minimizando la corrosión del material sobre el que se aplicó (Elsner, 2003; Sai y Ramanan, 2016).

Los recubrimientos orgánicos son los materiales más utilizadas desde hace décadas, tanto para la protección de superficies grandes como pequeñas (Fragata, 2002). La gran mayoría de los recubrimientos protectores están compuestos por una matriz polimérica y un conjunto de pigmentos e inhibidores, que proporcionan a esta una resistencia elevada a la penetración de agua y oxígeno, así como aumento de la durabilidad del polímero, incrementando su resistencia a la erosión (Morcillo, 2002; Abdel y Madkour, 2018).

Los recubrimientos que tradicionalmente se han venido utilizando como anticorrosivo contienen en su formulación componentes tóxicos tales como cromo hexavalente, plomo, estroncio y otros; además los componentes orgánicos volátiles (COV) que representa alrededor del 60% de contenido en volumen, éstos en el proceso de pintado evaporan directamente al medio ambiente generando contaminación.

Afrontamos dos grandes problemas: la contaminación del ambiente por la toxicidad de los recubrimientos anticorrosivos y el alto costo de la protección de infraestructura metálica, principalmente de acero (Albrecht & Hall, 2003). En el mundo, desde la década del 70 según el reporte de Keane & Weaver (1979), se cuenta con recubrimientos anticorrosivos formulados con componentes tales como tanatos metálicos y óxido de zinc, fosfato de zinc, fosfato ácido de calcio, etc., cuyo uso se ha probado que tiene buena performance anticorrosiva con mínimo impacto sobre el medio ambiente (Shifler, 2005; Cadena et al., 2013).

Chimbote es una ciudad ubicada en la costa norte de Perú a orillas del Océano Pacífico con una población de 474052 habitantes (INEI, 2020). En esta, se desarrolla gran actividad industrial en las áreas de pesca, siderurgia transportes y metal mecánica, se encuentra permanentemente bajo la influencia y los efectos corrosivos de la atmósfera marina, el spray marino que se desplaza tierra adentro lleva consigo una cantidad considerable de iones cloruro debido a la salinidad superficial del mar en esta zona, que alcanza 35 PSU (Marina de Guerra del Perú, 2018). Por otra parte, se emite al ambiente significativas cantidades de contaminantes, entre ellos dióxido de azufre que libera al ambiente el parque automotor y las instalaciones industriales dedicadas al procesamiento de conserva y harina de pescado Wenjuan, et al., (2014). Para la protección del ataque corrosivo se utiliza grandes volúmenes de anticorrosivos, muchos de ellos contienen pigmentos contaminantes y alto contenido de componentes orgánicos volátiles que también afectan el medio ambiente.

En Perú hay pocos estudios referentes a protección anticorrosiva en atmósfera marina proporcionada por recubrimientos amigables con el medio ambiente, el poco conocimiento de sus bondades hace que su utilización actualmente no sea aún a gran escala en nuestro medio considerando que se emplea grandes volúmenes de anticorrosivos especialmente en la costa Noriega, et al., (2003). Estudios realizados sobre la corrosividad de la atmósfera Aguilar et al., (2011), revelaron que, en la franja costera de Chimbote, desde la orilla del mar hasta 12 Km, las categorías de corrosividad de la atmósfera son, muy alta y extremadamente alta C_5 y $>C_5$, respectivamente (ISO 9223, 2012). Si tenemos en cuenta que en el puerto de Chimbote la humedad relativa promedio es 82%, la velocidad de depósito de iones Cl^- y SO_2 (ISO 9225, 2012) es de 27,15mg/m²d y 8,27mg/m²d, respectivamente Herradda et al., (2014); considerando además que la velocidad promedio del viento en el año es de 35 Km/h, se corrobora que la zona es de extremadamente alta corrosividad.

El presente estudio fue realizado con la finalidad de determinar el nivel de protección anticorrosiva proporcionada por cuatro tipos de recubrimientos anticorrosivos, tres de ellos de bajo impacto ambiental y uno tradicional para comparación de desempeño. Los resultados muestran las bondades de los recubrimientos: alquídico tradicional base solvente, acrílico base agua, epóxico y siloxano base solvente de altos sólidos, en la protección anticorrosiva de acero ASTM A 131-01 en atmósfera marina. Se ha encontrado que, para el periodo estudiado, los recubrimientos acrílico base agua, epóxico y Siloxano de altos sólidos, mostraron protección anticorrosiva superior al tradicional alquídico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente trabajo de investigación el objeto bajo estudio estuvo conformado por placas de acero ASTM A 131-01 Grado A, de dimensiones 150 x 100 x 3 mm protegidas contra la corrosión con recubrimientos de cuatro tipos: alquídico tradicional base solvente, acrílico base agua, epóxico y siloxano de altos porcentajes de sólidos en volumen.

Las placas de acero ASTM A 131-01 Grado A, fueron preparadas de planchas fabricadas por la empresa siderúrgica, SIDERPERÚ. La composición química de este acero se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero naval ASTM A 131-01 Grado A fabricado por SIDERPERÚ

C_{max} (%)	Mn (%)	P_{max} (%)	S_{max} (%)	Si_{max} (%)
0,21	2,5 C _{min}	0,035	0,035	0,05

La pintura alquídica, de un solo componente, disolvente aguarrás mineral, 34 % de sólidos en volumen y curado por evaporación de solventes, de la marca Vencedor.

La pintura acrílica base agua, de un solo componente, disolvente aguarrás mineral, 35 % de sólidos en volumen y curado por evaporación de solventes, del fabricante CPPQ.

La pintura epóxica, de dos componentes, de relación de mezcla, cuatro de resina y uno de catalizador, 87 % de sólidos en volumen y curado por evaporación de solventes, elaborada por CPPQ.

La pintura de siloxano, de dos componentes, disolvente aguarrás mineral, cuatro de resina, uno de catalizador, 90 % de sólidos en volumen y curado por evaporación de solventes, producida por el fabricante CPPQ.

Previo al proceso del pintado, las placas fueron sometidas a un proceso de desengrasado con agua a presión. Luego, para eliminar todo vestigio de óxidos y otras sustancias, se llevó a cabo el arenado al grado de metal blanco, según norma SSPC-SP-5 (2007).

Seguidamente se midió la rugosidad de la superficie de las placas, utilizando el rugosímetro PCE-RT 2200, de conformidad con la norma ISO 8503-4 (2012).

Las placas fueron pintadas mediante la técnica de aerografía utilizando pistola neumática de gravedad. Se pintaron nueve placas con cada tipo de recubrimiento. El tiempo de secado fue de alrededor de 20 horas a temperatura ambiente. Se midió el espesor seco de los recubrimientos utilizando un medidor magnético Elcometer 456, de acuerdo con la norma SSPC-PA-2 (2012).

Para cada tipo de recubrimiento, utilizando un cutter, se procedió a practicar una incisión de 75 mm de longitud y 0,5 mm de ancho en su superficie. En esta incisión las placas de acero quedan directamente expuestas a la atmósfera.

Las placas fueron instaladas sobre una estructura fabricada de madera (bastidor) que fue construida siguiendo las instrucciones de las normas ISO 12944 (1998) e ISO 8565 (2012).

En la Figura 7 (ver anexos), se aprecia la disposición de las placas con recubrimientos de pintura. También se instalaron cuatro placas sin recubrimiento.

La estación de ensayo conteniendo las probetas (muestras) fue ubicada a la intemperie en zona marina, a 250 m de la orilla del mar, en la Bahía “El Ferrol”, Urbanización La Libertad, ciudad de Chimbote, Perú. Las coordenadas del lugar se presentan en la Tabla 7 (ver anexos). En el entorno de este lugar operan varias fábricas de conserva y harina de pescado, talleres de metalmecánica, astilleros y el tráfico vehicular es intenso.

Después de 1, 2 y 3 años de exposición a la atmósfera marina, las muestras fueron retiradas de la estación de ensayo para hacer el seguimiento a los efectos corrosivos de la atmósfera sobre las muestras sin recubrimiento y para evaluar el nivel de protección anticorrosiva de los recubrimientos. Utilizando normas internacionales,

se evaluó, entre otros aspectos: el grado de ampollamiento (ISO 4628-2, 2004), el grado de oxidación (ISO 4628-3, 2004), el grado de corrosión y delaminación alrededor de la incisión (ISO 4628-8, 2004). Conforme se establece en la norma ISO 4628-2 (2004) el grado de ampollamiento se evalúa mediante comparación de las ampollas que presenta la superficie de la muestra con imágenes de las cartillas gráficas contenidas en la norma. Se compara la densidad superficial y el tamaño de las ampollas. La densidad superficial de ampollas se designa con números enteros que van desde 0 (ninguna ampolla), hasta 5 (muy alta densidad de ampollas) y el tamaño con el símbolo Si donde i es un número entero que va desde 1 (muy pequeñas ampollas), hasta 5 (muy grandes ampollas). De acuerdo a la norma ISO 4628-3 (2004) el grado de oxidación se determina mediante comparación del grado de oxidación de la superficie de las muestras con las imágenes de las cartillas gráficas que contiene la norma. El grado de oxidación se designa con el símbolo Ri seguida de un número entero que va desde 0 (0% de área oxidada) hasta 5 (40 a 50 % de área oxidada). Así, el Grado de oxidación Ri 4 significa 8% de superficie de la muestra oxidada. Según la norma ISO 4628-8 (2004), el grado de corrosión y delaminación alrededor de las incisiones se evalúa mediante comparación del estado de corrosión y el estado de delaminación alrededor de la incisión en las muestras con las imágenes de las cartillas gráficas contenidas en la norma. Se catalogan desde Grado 1 (muy ligera) hasta Grado 5 (severa). La distancia de delaminación a partir de la incisión, de acuerdo con esta misma norma se puede expresar en milímetros (mm) medidas transversalmente a la incisión. Para ello, se selecciona zonas convenientes y se mide la longitud total alcanzada por la delaminación en forma perpendicular a la incisión, se le resta el ancho original de la incisión y el resultado se divide entre dos. De todos los datos obtenidos se registra el promedio. Este valor representa la distancia promedio en milímetros alcanzada por la delaminación transversal a partir de la incisión (ver figura 6 en anexos). En caso de que la delaminación sea muy irregular, la distancia de delaminación se puede determinar seleccionando zonas representativas; en cada una de ellas se determina el área delaminada, se le resta el área original de la incisión y se divide esta diferencia entre dos veces la longitud de la incisión. Finalmente, se hace el registro del promedio de los valores encontrados.

Las imágenes registradas para ser incluidas en este trabajo fueron obtenidas con una cámara fotográfica Canon EOS 5Ds.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Corrosión del acero ASTM a 131-01

La clase de rugosidad de la superficie de las placas de acero sin recubrimiento fue N9, con un parámetro Ra de 6,3 μm (ISO 8503-4 (2012)).



a) Dos años de exposición

b) Tres años de exposición

Figura 1. Morfología de los productos de corrosión de las placas de acero ASTM A 131-01 Grado A, después de, a) dos años y, b) tres años, de exposición a la atmósfera de la ciudad de Chimbote, a 250 m de la orilla del mar.

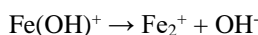
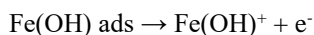
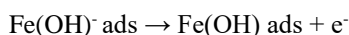
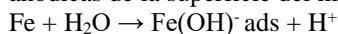
En la Figura 1 a y b, se presenta fotografías de placas de acero de bajo carbono ASTM A 131-01 Grado A, que fueron expuestas durante dos y tres años, respectivamente, a la atmósfera marina, con categoría de corrosividad C5 (ISO 9223, 1992), en la bahía “El Ferrol,” ciudad de Chimbote, Ancash, Perú. Las imágenes fueron obtenidas con cámara fotográfica Canon EOS 5Ds. En las imágenes se aprecia los productos de corrosión del acero como una manifestación de la severidad de la acción corrosiva de la atmósfera del lugar.

Durante los primeros días de exposición se observa la formación de una fina capa de productos de corrosión que alcanzan a cubrir toda la superficie del metal; el crecimiento subsiguiente de la capa es el resultado de la difusión de agua de la humedad del ambiente que forma una película sobre el metal, hacia el interior y de la difusión de iones de hierro hacia el exterior de la superficie metálica.

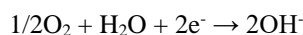
En una prolongada exposición a la atmósfera, el número y tamaño de las partículas precipitadas se incrementa hasta cubrir completamente la superficie del metal. Estos precipitados son los productos de corrosión. Los productos de corrosión forman costras gruesas de baja adherencia. Estos productos comprenden diversos tipos de óxidos, óxidos hidratados, hidróxidos y diversas sustancias cristalinas y amorfas que se formaron como resultado de las reacciones entre los elementos químicos del acero y los componentes de la atmósfera.

Los productos de corrosión en forma de costras de grosor creciente, de coloración marrón oscura y marrón naranja, fueron identificados como pertenecientes al compuesto goetita (α -FeOOH). Las capas de color marrón rojizo revelan la presencia del producto amorfo δ -FeOOH y de lepidocrocita (γ -FeOOH).

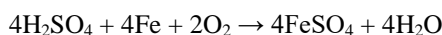
El mecanismo de disolución del Fe ocurre por las siguientes reacciones químicas de oxidación en las zonas anódicas de la superficie del metal:



Y en las zonas catódicas, la reducción del oxígeno disuelto en la película de humedad:



La corrosión atmosférica es estimulada por la presencia de azufre; el SO_2 formado es adsorbido y oxidada por la capa de productos de corrosión, hacia el SO_4^{2-} . El ácido sulfúrico resultado de la oxidación del oxígeno absorbido en la capa de herrumbre ya formada, ataca al acero de acuerdo a la reacción



Los productos de corrosión (Figura 1) de color marrón corresponden a goetita (α -FeOOH), los de color naranja a la Akaganeita (β -FeOOH), los de color marrón rojizo es un compuesto amorfo (δ -FeOOH).

Las capas de color rojo revelan la presencia de lepidocrocita (γ -FeOOH). Las áreas más oscuras corresponden a magnetita (Fe_3O_4). La magnetita se forma mediante oxidación de hidróxido de hierro (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Shifler, 2005). (Ver también figura 8 en anexos)

La akaganeita es un componente típico de los productos de corrosión que se forma en atmósfera marina. Los cloruros del mar resultado de su salinidad junto con el óxido de azufre SO_2 desempeñan un importante rol en la corrosión del acero.

En una atmósfera marina, como es el presente caso, también se forman compuestos con contenidos de cloruros tal como la lawrencita (FeCl_2), el compuesto $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y el compuesto $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Morcillo y Arroyave, 1997).

La corrosión procede en celdas localizadas en forma de nidos alrededor de partículas de cloruros (Camejo, 2018).

El lugar de exposición, cercana al mar (a 250 m), también es un lugar urbano y evidencia la presencia de lepidocrocita, goetita, magnetita, de magemita hidratada (γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Las capas de corrosión presentan considerable porosidad y pequeñas fisuras. Con el tiempo el número y tamaño de estas discontinuidades decrece a causa de su aglomeración o compactación. Debido a la baja adherencia las capas de productos de corrosión se van desprendiendo con el paso del tiempo y con el progreso del fenómeno corrosivo.

Las protuberancias son las ampollas que se iniciaron aleatoriamente en diversos puntos de la superficie del metal en contacto con el oxígeno y otros componentes de la atmósfera. Parte de la masa inicial de las placas metálicas se transformaron en productos de corrosión, debilitándolas mecánicamente al reducir su espesor.

El tipo de corrosión es mayormente corrosión uniforme. Aleatoriamente, en la superficie de un metal, en presencia de una película de humedad, se forman celdas de corrosión con zonas anódicas y catódicas.

3.2. Performance de los recubrimientos

Los espesores promedio de los recubrimientos fueron los siguientes: alquídico 75µm; acrílico 125µm; epóxico 450µm, Siloxano 325µm. El grado de adherencia fue en promedio 6,9 MPa.

El desempeño de los recubrimientos se manifiesta como grado de ampollamiento, oxidación y delaminación en torno a la incisión de las muestras con recubrimiento, alquídico tradicional base solvente, acrílico base agua, epóxico y siloxano de altos sólidos.

Los alquídicos son una forma de poliéster. El ingrediente principal es el ácido ftálico y el alcohol principal es glicerol. El mecanismo de formación de película es de oxidación al aire a temperatura ambiente; la polimerización es por reacción con oxígeno. Los acrílicos son una clase de pintura que contiene material plastificado, de secado rápido y poseen una alta resistencia a los rayos UV. Los epóxicos reaccionan con un agente de curado de carboxilo, hidroxilo, fenol o amina, forman el recubrimiento por polimerización con aminas o poliamidas y también por esterificación con ácidos grasos, a temperatura ambiente. Los siloxanos contienen silicio, oxígeno e hidrógeno. Los átomos de silicio se unen a uno o más sustituyentes orgánicos, creando compuestos con diversas propiedades y aplicaciones. forman una capa muy impenetrable y resistente contra las fuerzas de la naturaleza (el sol, los rayos UV, el calor, los cambios de temperatura, la humedad, la lluvia, los contaminantes atmosféricos).

3.2.1. Grado de ampollamiento

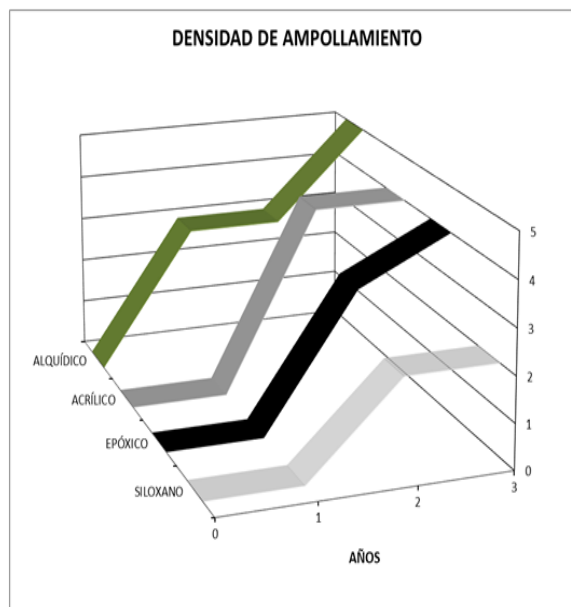
El grado de ampollamiento que ocasionó la corrosividad del ambiente sobre cada uno de los recubrimientos se evalúa mediante la densidad (cantidad de ampollas por unidad de área) y tamaño de las ampollas (ISO 4628-2, 2004).

Tabla 2. Densidad superficial de ampollamiento de recubrimientos en función del tiempo (ISO 4628-2, 2004)

TIEMPO (AÑOS)	DENSIDAD SUPERFICIAL DE AMPOLLAS			
	ALQUÍDICO	ACRÍLICO	EPÓXICO	SILOXANO
0	0	0	0	0
1	3	0	0	0
2	3	4	3	2
3	5	4	4	2



a)



b)

Figura 2. a) Ampollamiento de densidad 4, densidad media según ISO 4628-2 (2004) en una muestra de recubrimiento anticorrosivo acrílico base agua. b) Representación gráfica de la evolución de la densidad superficial de ampollamiento de las muestras en función del tiempo de exposición.

Los valores promedio de densidad de las ampollas observadas en este estudio se presentan en las tablas 2 y el tamaño de ampollas en la tabla 5 (ver anexos), y su evolución en el tiempo se puede observar en las figuras 2 b) y figura 5 b) (ver anexos). En ellas podemos apreciar que el recubrimiento alquídico al cabo del primer año, ya había alcanzado un grado de ampollamiento 3(S3), es decir, densidad media y tamaño mediano de ampolla, mientras los otros no mostraron ampollamiento para este período.

En el segundo año de exposición los recubrimientos, acrílico, epóxico y siloxano comienzan a presentar ampollamiento y al cabo de este periodo mostraron grado 4(S3) alta densidad tamaño grande, 3(S3) densidad media tamaño mediano y 2(S3) baja densidad tamaño mediano, respectivamente; puede verse que en el segundo año el recubrimiento acrílico base agua se ampolló más significativamente.

Al tercer año de exposición el ampollamiento muestra un comportamiento particular para los recubrimientos alquídico y siloxano que alcanzaron respectivamente grados S5 (muy alta densidad), tamaño muy grande y S2 (baja densidad y tamaño pequeño), respectivamente; en los recubrimientos acrílico y epóxico el ampollamiento evoluciona de forma similar hasta alcanzar ambos, grado de ampollamiento de S4 (alta densidad y tamaño grande).

La poca similitud en la forma como se presenta el ampollamiento en los recubrimientos puede tener varios factores como la composición y espesor de los mismos que de hecho son muy diferentes, así mismo la diferente permeabilidad de la película de pintura. Es oportuno remarcar que los recubrimientos generalmente se los aplica conformando parte de un sistema compuesto por un imprimante, un recubrimiento base, un intermedio y un recubrimiento de acabado, es en este sistema donde muestran su mejor desempeño.

3.2.2. Grado de oxidación (Ri)

El grado de oxidación de las muestras se evalúa con la norma ISO 4628-3 (2004). Los valores promedio correspondientes a esta manifestación del ataque corrosivo del ambiente sobre las muestras se presenta en la Tabla 3 y la evolución del grado de oxidación en el tiempo, en la Figura 3.

Tabla 3. Grado de oxidación (Ri) de los sustratos en función del tiempo de exposición ISO 4628-3 (2004)

TIEMPO (AÑOS)	GRADO DE OXIDACIÓN (Ri)			
	ALQUÍDICO	ACRÍLICO	EPÓXICO	SILOXANO
0	0	0	0	0
1	3	1	0	0
2	4	2	2	1
3	5	3	4	2

Podemos apreciar que el recubrimiento alquídico presenta oxidación temprana en el transcurso del primer año de exposición alcanzando un grado de oxidación Ri3, es decir, un porcentaje de área oxidada del 1 %. En un proceso más lento, le sigue el recubrimiento acrílico base agua alcanzando para este mismo periodo el grado Ri 1, esto es 0,05 % de área oxidada. Los recubrimientos epóxico y siloxano no presentaron oxidación en el primer año por lo que se catalogan como Ri0. En el segundo año de exposición el avance de la oxidación es un poco lenta probablemente debido a la formación de las primeras capas de óxido que se compactan y forman un efecto de barrera contra la humedad y el oxígeno retrasando un tanto la oxidación. Al cabo de este periodo los valores promedios alcanzados son: para el recubrimiento alquídico Ri 4 (8 % de superficie oxidada), para los recubrimientos acrílico y epóxico Ri2 (0,5 % de superficie oxidada). El recubrimiento siloxano presentó muy poca superficie oxidada alcanzando en promedio un Ri1 (0,05 % de superficie oxidada). Al término del estudio el grado de oxidación alcanzado por las muestras con recubrimientos alquídico, acrílico y epóxico es, respectivamente, Ri 5 esto es, 50 % de la superficie de las muestras presenta oxidación; Ri 3 es decir 1% de superficie oxidada, Ri 4; las muestras con recubrimiento siloxano presentaron mínima oxidación (0.5 % de su superficie), es decir, un grado de oxidación Ri2. Cabe remarcar que el recubrimiento epóxico presenta un proceso de oxidación acelerada en el segundo y tercer año de exposición; esto puede haber ocurrido debido a que este tipo de recubrimiento al ser aplicado como único, presenta progresivo adelgazamiento de película por efecto de los Rayos UV del ambiente, hecho que favorece la permeabilidad del agua y del oxígeno que como se sabe son agentes que favorecen la oxidación del acero de bajo carbono.

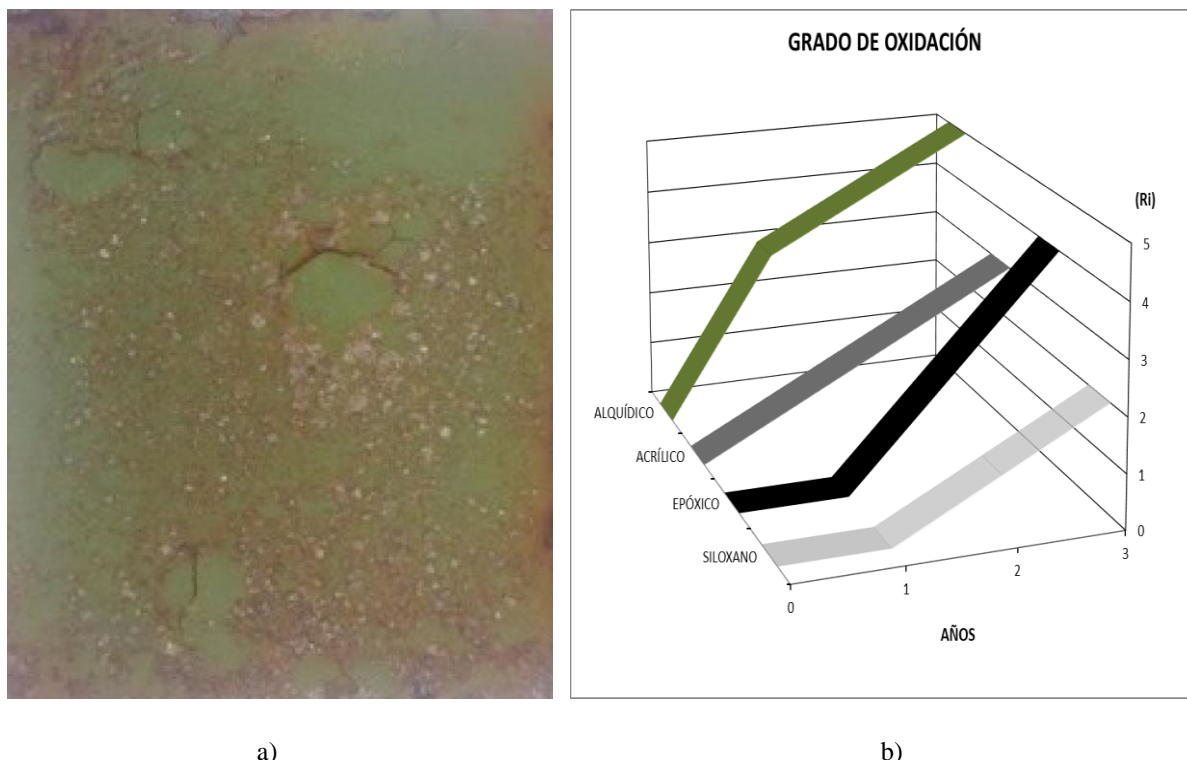


Figura 3. a) Grado de oxidación Ri 3, es decir, 1% de área oxidada (ISO 4628-3, 2004) de la superficie de una placa pintada con anticorrosivo alquídic tradicional. b) Representación gráfica de la evolución del grado de oxidación de los sustratos en función del tiempo de exposición.

3.2.3. Corrosión y delaminación alrededor de una incisión

El grado de corrosión y delaminación alrededor de una incisión se evaluó con la norma ISO 4628-8 (2004) en una escala de gradación que va desde Grado 1 (muy leve) hasta Grado 5 (severa). Los grados de corrosión y delaminación alrededor de la incisión originados se resumen en la Tabla 4 y su evolución en el tiempo, se representa en la figura 4. Podemos apreciar que al cabo del primer año de exposición, las muestras con recubrimiento siloxano no presentaron corrosión ni delaminación alrededor de la incisión; en cambio, los recubrimientos alquídic, acrílico y epóxico presentan corrosión y delaminación de grado 1 (muy leve); la evolución de la corrosión y delaminación en el segundo año es prácticamente nula en los recubrimientos alquídic y acrílico; esto era de esperarse debido al efecto barrera que forma progresivamente los productos de la corrosión durante algún periodo en la incisión reduciendo la permeabilidad al oxígeno y agua de la humedad del ambiente, en el tercer año vuelve a incrementarse el grado de corrosión y delaminación en muestras de ambos recubrimientos alcanzando finalmente grado 2 (leve). El recubrimiento epóxico muestra una particular y pronunciada corrosión y delaminación alrededor de la incisión alcanzando grado 3 (moderada) al cabo de dos años y grado 5 (severa) a los tres años. Este comportamiento puede estar asociado al paulatino incremento de permeabilidad de la película de pintura por efecto de reticulación y la poca tolerancia a los rayos UV del ambiente. El recubrimiento siloxano presenta ligera corrosión y delaminación en el transcurso del segundo año de exposición alcanzando grado 1 (muy leve) y permaneció sin incremento en el tercer año debido a la barrera temporal que forma los productos de corrosión en la incisión disminuyendo la permeabilidad en dicha zona.

El recubrimiento siloxano presenta una mayor participación del oxígeno en la formulación, por lo tanto, se podría decir que está más oxidado; a esto se suma el hecho de que la energía de enlace en los polímeros siloxano que es del tipo -Si-O- (-silicio-oxígeno-), es mucho mayor que en los recubrimientos orgánicos de enlace del tipo -C-C- (-carbono-carbono-). Podemos sumar a esto la hidrofobicidad, baja conductividad térmica y alta flexibilidad de los siloxanos; por estas características son más resistentes a la corrosividad del ambiente.

En general, los resultados del estudio revelan el rápido deterioro del recubrimiento tradicional alquídic, la temprana degradación del epóxico, la alta performance del recubrimiento siloxano, el buen desempeño del acrílico base agua que fue uno de los que conservó mejor el color debido a su resistencia a los Rayos UV.

Tabla 4. Grado de corrosión y delaminación alrededor de una incisión de los sustratos en función del tiempo de exposición ISO 4628-8 (2004).

TIEMPO (AÑOS)	GRADO DE CORROSIÓN Y DELAMINACIÓN			
	ALQUÍDICO	ACRÍLICO	EPÓXICO	SILOXANO
0	0	0	0	0
1	1	1	1	0
2	1	1	3	1
3	4	2	5	1

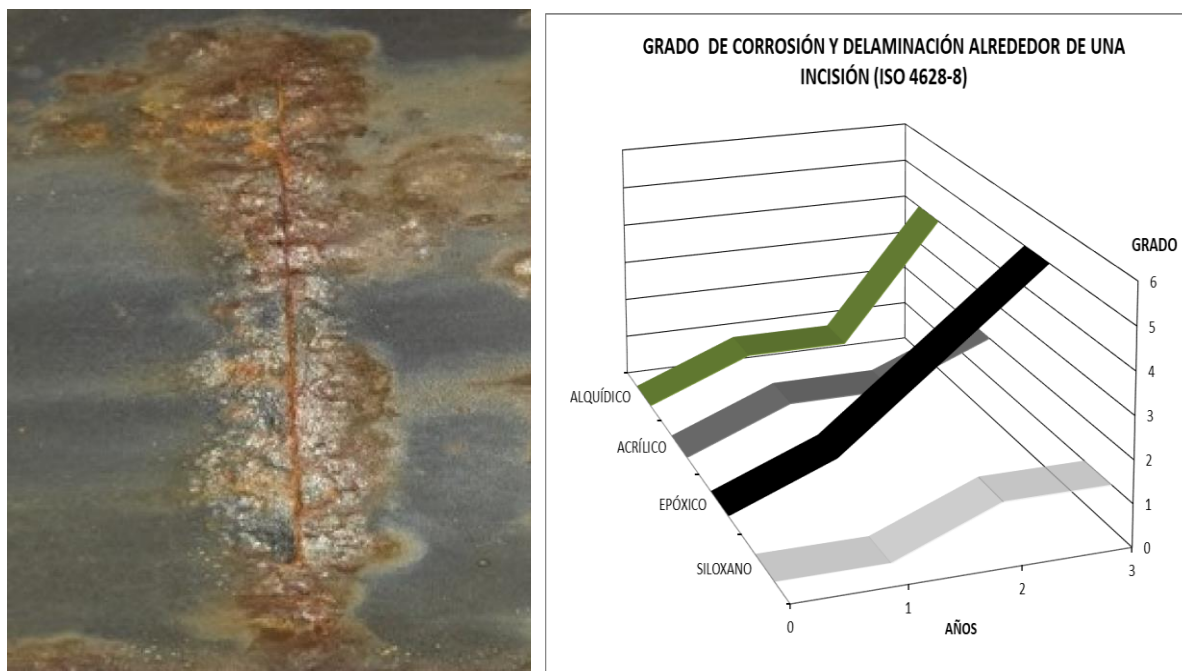


Figura 4. a) Grado de corrosión y delaminación alrededor de una incisión en una placa de acero pintada con anticorrosivo epóxico correspondiente a Grado 5 (severa) según ISO 4628-8 (2004). b) Representación gráfica del grado de corrosión y delaminación alrededor de una incisión en las muestras en función del tiempo de exposición.

El grado de delaminación alrededor de las incisiones presentó poca irregularidad. En la tabla 6 presentamos los valores promedio de la delaminación en las muestras de los recubrimientos estudiados y en la figura 6 b) se muestra la evolución en los tres años de exposición (ver anexos). Puede apreciarse que el recubrimiento alquídico presenta mayor grado de delaminación y el siloxano el menor. La delaminación alrededor de la incisión se produce por la acumulación de productos de corrosión debido a la reacción electroquímica entre el sustrato metálico y los componentes del medio, principalmente oxígeno, agua, cloruros y sulfatos. En general, los productos de corrosión van formando capas que se compactan progresivamente reduciendo el contacto del sustrato con el medio ambiente reduciendo también la permeabilidad al oxígeno y al agua, fenómeno que destruye la superficie de contacto metal recubrimiento paulatinamente, afectando la adherencia, causando delaminación.

La comparación de desempeño de los recubrimientos de bajo impacto ambiental con el recubrimiento alquídico tradicional muestra que el recubrimiento acrílico base agua y los recubrimientos epóxico y siloxano de altos sólidos tienen un efecto anticorrosivo superior. A la luz de estos resultados creemos que podemos utilizarlos en sustitución de los recubrimientos anticorrosivos tradicionales, las nuevas formulaciones en base agua y base solvente de altos sólidos contienen en su composición pigmentos como el óxido de hierro, fosfato de zinc y otros, además la emisión de componentes orgánicos volátiles es mínima todo esto tiene mínimo impacto sobre el medio ambiente.

El estudio realizado en la Bahía el Ferrol en el puerto de Chimbote, Perú muestra resultados que guardan relación con los obtenidos por Noriega y su grupo de colaboradores en el año 2003 en la costa de la ciudad de Lima, los resultados del estudio titulado Formulación y Comportamiento de Pinturas Anticorrosivas Acrílicas Base Agua muestran las excelentes bondades en la protección anticorrosiva de los recubrimientos de bajo impacto ambiental. También encontramos reportes de resultados de estudios realizados en otros lugares, como los de Almeida (2002). Nuevas tecnologías de pinturas para acero y acero zincado expuestos a la atmósfera. Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica, en este estudio se encontró que las nuevas formulaciones exentas de cromo hexavalente y plomo, tienen excelente protección anticorrosiva sobre aceros. Así también Fragata (2002) en su estudio La pintura como técnica de protección anticorrosiva. Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II reporta resultados que muestran las bondades de los recubrimientos de bajo impacto ambiental en la protección de los metales entre otras en las zonas costeras de Iberoamérica.

4. CONCLUSIONES

El recubrimiento tradicional anticorrosivo alquídico base solvente, utilizado en el estudio para efectos de comparación de nivel de protección anticorrosiva, ofreció aceptables niveles de protección hasta los dos años para posteriormente degradarse rápidamente debido a que estas formulaciones siguen reaccionando apreciablemente con el oxígeno del ambiente, es así que a los tres años alcanzó el mayor deterioro. Presenta ampollamiento de grado 3(S3) mediana densidad, tamaño mediano al cabo del primer año de exposición llegando a 5(S5) muy alta densidad, tamaño muy grande, al cabo del tercer año; la oxidación de grado Ri3 1% de área oxidada en el primer año y grado Ri5 50% de área oxidada en el tercer año; presenta el mayor grado de delaminación y corrosión alrededor de la incisión siendo su evolución anual desde Grado 1 muy ligera, grado 3 moderada y grado 5 severa respectivamente (ISO 4628-8:2004).

El recubrimiento acrílico base agua, mostró un nivel moderado de protección anticorrosiva para el periodo estudiado. Al cabo de dos años de exposición presenta grado de ampollamiento según ISO 4628-2 (2004) de 4(S2) densidad alta tamaño pequeño, incrementándose ligeramente en el tercer año de exposición para llegar a 4(S4) densidad alta tamaño grande. La oxidación, así como el grado de corrosión y delaminación alrededor de la incisión son mínimos para el periodo estudiado, habiendo alcanzado respectivamente los siguientes grados (norma ISO 4628-3:2004 e ISO 4628-8:2004) Ri1 0,05% de superficie oxidada, Ri2 0.5% de superficie oxidada y Ri3 1 % de superficie oxidada; Grado 1 muy ligera corrosión y delaminación, Grado 2 ligera delaminación y corrosión; dado que en este tipo de recubrimiento en la formación de película se lleva a cabo una unión por atracción física entre moléculas de resina sin reacción química, una vez seca es resistente al agua y a los rayos UV por lo que mantuvo un buen nivel de color.

El recubrimiento epóxico ofreció alto nivel de protección anticorrosiva solo para dos años, al cabo de los cuales presentó un grado de ampollamiento 3(S3) densidad media tamaño mediano, para incrementarse rápidamente a 4(S4) alta densidad tamaño grande; en el tercer año (ISO 4628-2:2004), el grado de oxidación alcanzó en cada año sucesivamente Ri0 o sea 0% de área oxidada, Ri2 0,5% de área oxidada, Ri4 8 % de área oxidada (ISO 4628-3:2004) es similar al del recubrimiento acrílico para el mismo periodo, pero el grado de corrosión y delaminación alrededor de la incisión progresó significativamente alcanzando sucesivamente Grado 1 muy ligera delaminación y corrosión y Grado 5 severa corrosión y delaminación; este comportamiento se debe a que el recubrimiento epóxico es muy susceptible a degradación por rayos UV tornándose cada vez más permeable al agua y al oxígeno.

El recubrimiento siloxano mostró un nivel alto de protección anticorrosiva para tres años de exposición, presentó grado de ampollamiento 2(S2) baja densidad tamaño pequeño (norma ISO 4628-2:2004), grado de oxidación Ri2 0,5% de superficie oxidada; esto es mínima oxidación de la superficie del sustrato, la corrosión y delaminación alrededor de la incisión es de Grado 1 muy ligera corrosión y delaminación al término de tres años de exposición en atmósfera de categoría de corrosividad C5, esto es prácticamente nulos para tres años de exposición (norma ISO 4628-8:2004). Los recubrimientos de siloxano forman una capa resistente a los rayos UV, el calor, los cambios de temperatura, la humedad, la lluvia, los contaminantes atmosféricos, etc. es el recubrimiento que brindó el mejor nivel de protección anticorrosiva.

Los recubrimientos acrílico base agua, epóxico de 87% de sólidos en volumen y Siloxano de 90% de sólidos en volumen, mostraron mejor nivel de protección anticorrosiva en atmósfera marina que el recubrimiento tradicional alquídico modificado base solvente, éste

Los resultados del estudio muestran que para el periodo de tres años de exposición en atmósfera de corrosividad C5, los recubrimientos de bajo impacto ambiental Acrílico base agua, Epóxico base solvente de altos sólidos y Siloxano base solvente de altos sólidos, mostraron mejor protección anticorrosiva al acero de bajo carbono

que el anticorrosivo tradicional alquídico base solvente, por lo que creemos que pueden ser utilizados en sustitución de los anticorrosivos tradicionales, de esta manera podemos minimizar la contaminación al medio ambiente proveniente del uso de recubrimientos anticorrosivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel and Madkour M. 2018. "Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review," pp. 11–22.
- Aguilar, P. y Chavez, M. 2003. Comportamiento en Atmósfera Marina de dos Recubrimientos Epóxicos. En 24° CONBRASCORR 4º Seminario de Revestimientos e Pintura. (4º: 2003: Rio de Janeiro, Brasil).
- Albrecht, P. and Hall, T. 2003. Atmospheric corrosion resistance of structural steels. *Materials in Civil Engineering* 15(1): 2-24.
- Almeida, E. 2002. Nuevas tecnologías de pinturas para acero. Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temática Pátina, XV.D/CYTED). Madrid.
- Almeida, E., Santos, D. 2006. Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: Environmental-friendly versus traditional paint systems. *Progress in Organic Coatings* 57(5): 11–22.
- Ashida Y., Daigo Y, y Sugahara K. 2017. «An Industrial Perspective on Environmentally Assisted Cracking of Some Commercially Used Carbon Steels and Corrosion-Resistant Alloys», pp. 1381-1388.
- ASTM D 4541, Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Tester, 1989.
- Cadena, F., Irusta, L., Fernandez, M. 2013. Performance evaluation of alkyd coatings for corrosion protection in urban and industrial environments, *Progress in Organic Coatings* 76, 1273– 1278.
- Camejo J., Rigoberto M., y Domínguez J. 2018. «Apuntes sobre corrosión y protección contra la corrosión», pp. 5-13.
- Domingo F. 2017. «Principios de la protección de estructuras metálicas en situación de corrosión y fuego.», Inst. Mex. Construcción en Acero. n° 55, p. 52.
- Echeverría, M., Abreu, C., Lau, K., Echeverría, C. 2016. Viability of epoxy–siloxane hybrid coatings for preventing steel corrosion, *Progress in Organic Coatings* 92, 29–43.)
- Elsner, C. 2003. New Developments in Anticorrosive Paints Protective Coatings. 8vo. Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección: 21-25
- Fragata, F. 2002. La pintura como técnica de protección anticorrosiva. Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temát. Pátina, XV.D/CYTED). Madrid.
- Herradda J., Luján G. y Mariños A. 2015. Proyecto de Investigación Depositación de iones Cl⁻ y SO₂ en el ambiente atmosférico de Chimbote
- ISO 12944-2,3,4,8. 2005. Paints and varnishes. Corrosion protection of steel structures by protective paint systems. Classification of environments.
- ISO 9223. 2012. Corrosión of Metals and Alloys Classification of corrosivity of Atmospheres.
- Lyon, S.; Bingham, R., Mills, D. 2016. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Progress in Organic Coatings*
- Leygraf, C. Odnevall, I. Wallinder, J. Tidblad, & Graedel, T. 2016. Atmospheric Corrosion, Wiley, Second Edition, New Jersey.
- Mackay B., Jackson J., Melot D., Scheie J. y Vittonato J. 2016. «La corrosión: La lucha más extensa», *Oilf. Rev.* pp. 36-51.
- Mills, D., and Jamali, S. 2017. *Progress. In Organic. Coatings.* 102, Part A, 8.
- Momber A., Plagemann P. y Stenzel V. 2015. «Performance and integrity of protective coating systems for offshore wind power structures after three years under offshore site conditions», *Renew. Energy*, pp. 606-617.
- Morcillo, M. 2002. Fundamentos sobre protección anticorrosiva de metales en la atmósfera. Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temática Pátina, XV.D/CYTED). Madrid.
- Sai S. and Ramanan R. 2016. "A study on corrosion resistant graphene films on low alloy steel," *Appl. Nanosci.*, pp. 1175–1181.
- Shifler, D. 2005. Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life. *Corrosion Science* 47(5): 2335-2352.
- Steel Structures Painting manual. 1982. Good Painting Practice, System and Specifications SSPC. Pittsburgh.
- Wenjuan Chen, Long Hao, Junhua Dong, Wei Ke. 2014. Effect of sulphur dioxide on the corrosion of a low alloy steel in simulated coastal industrial atmosphere, *Corrosion Science* 83 (2014) 155–163.

ANEXOS

Tabla 5. Tamaño de ampollas (S) de los recubrimientos en función del tiempo ISO 4628-2 (2004)

TIEMPO (AÑOS)	TAMAÑO DE AMPOLLAS (S)			
	ALQUÍDICO	ACRÍLICO	EPÓXICO	SILOXANO
0	0	0	0	0
1	3	0	0	0
2	4	2	3	2
3	5	4	4	2

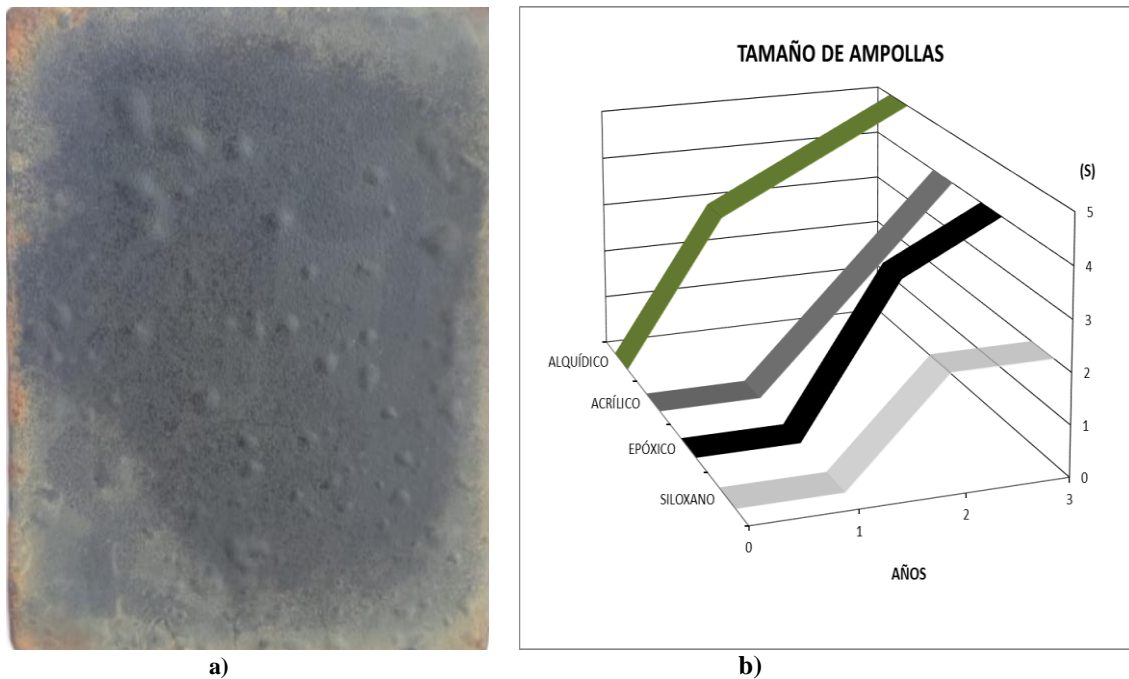
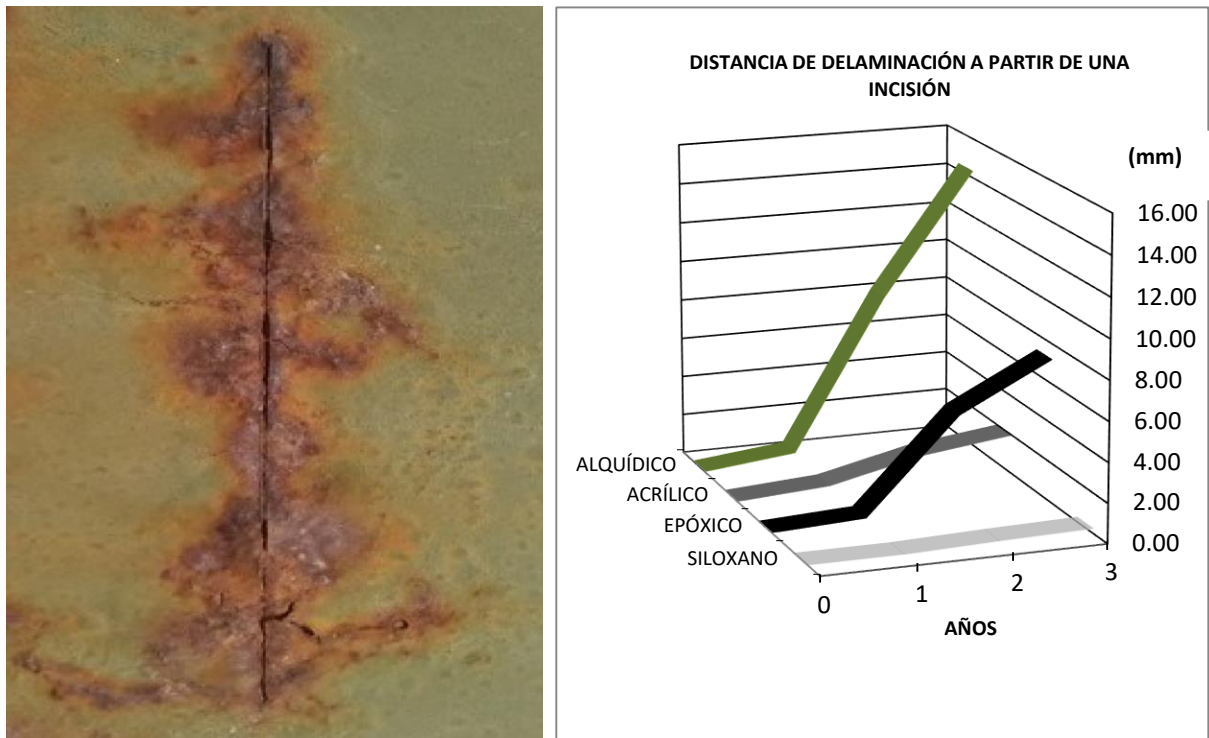


Figura 5. a) Ampollas de tamaño (S3) mediano según ISO 4628-2 (2004) en una muestra de anticorrosivo epóxico de altos sólidos. b) Representación gráfica del tamaño de ampollas (S) que presentaron las muestras, en función del tiempo de exposición.

Tabla 6. Distancia promedio de delaminación a partir de la incisión en el tiempo ISO 4628-8 (2004)

TIEMPO AÑOS	PROMEDIO DE DELAMINACIÓN ALREDEDOR DE UNA INCISIÓN (mm)			
	ALQUÍDICO	ACRÍLICO	EPÓXICO	SILOXANO
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.50	0.30	0.23	0.00
2	8.15	1.35	4.90	0.15
3	14.35	1.93	7.23	0.25



a) b)
Figura 6. a) Distancia y Grado de delaminación alrededor de la incisión en una placa de acero pintada con anticorrosivo alquídico: 14,50 mm; Grado 4(considerable) según ISO 4628-8 (2004). b) Representación gráfica de la distancia de delaminación alrededor de la incisión en las muestras en función del tiempo de exposición.

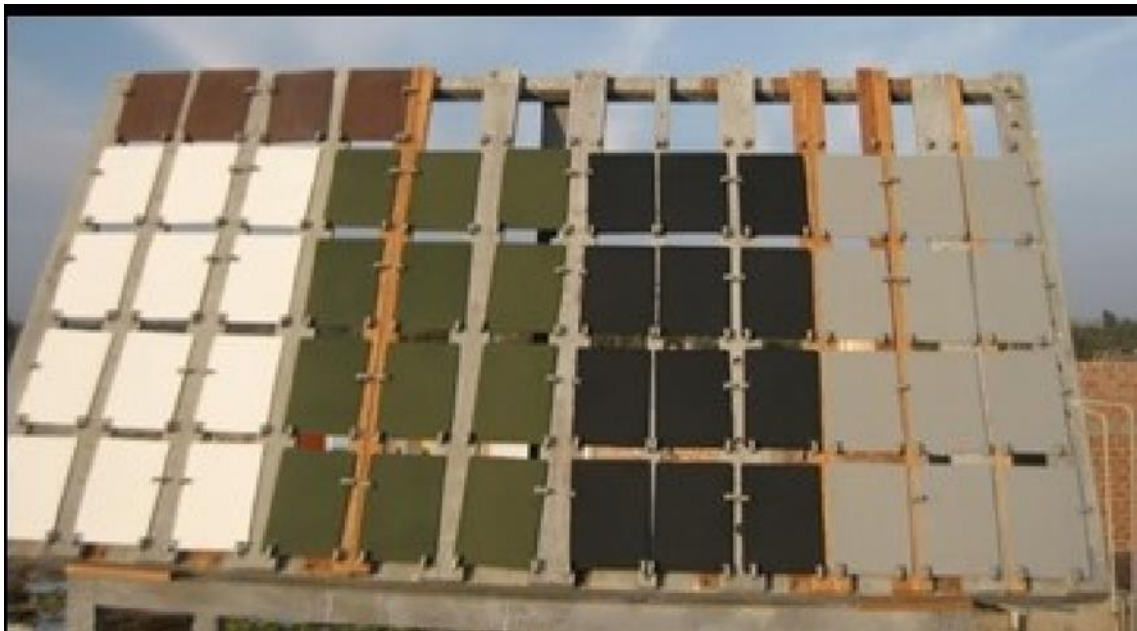


Figura 7. Estación de ensayo conteniendo las muestras consistentes en placas de acero ASTM A 131-1 de dimensiones 150 x 100 x 3 mm, cuatro sin recubrimiento, doce protegidas con recubrimiento alquídico (verde), doce con recubrimiento acrílico (gris), otras doce protegidas con recubrimiento epóxico (negro) y doce protegidas con recubrimiento siloxano (blanco).



Figura 8. Una vista más cercana de la placa de la figura 1 b) al término de tres años de exposición. Las áreas más oscuras corresponden a magnetita (Fe_3O_4).

Tabla 7. Ubicación de la estación de ensayo en la Bahía El Ferrol, Chimbote, Perú

UBICACIÓN DE LA ESTACION	COORDENADAS GEOGRAFICAS	DISTANCIA AL MAR (km)	ALTITUD SOBRE EL NIVEL DEL MAR (m)
Urb. La Libertad, Chimbote, Perú	Latitud Sur $09^{\circ} 07' 04,20''$ Longitud Oeste $78^{\circ} 32' 41,76''$	0,25	5,00