

Técnicas de Corriente Continua e Impedancia Aplicadas a Materiales Metálicos Pintados

Luis S. Hernández
Laura A. Hernández-Alvarado

Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Av. Sierra Leona 550, 78210 San Luis Potosí, SLP, México.
hersal@uaslp.mx

Resumen

Los ensayos electroquímicos se han usado predominantemente para la evaluación del desempeño anticorrosivo y/o para proporcionar un mejor entendimiento de cómo las películas de pintura protegen a los sustratos metálicos. El objetivo de esta revisión es ayudar en la selección de uno o más ensayos electroquímicos, que puedan complementar otros ensayos, proporcionando un método de clasificación del grado de corrosión para comparar el desempeño de diferentes recubrimientos. Se revisan los ensayos electroquímicos de evolución del potencial de corrosión, resistencia a la corriente continua, curvas de polarización, resistencia de polarización e impedancia, sin pretender que sea un estudio exhaustivo y limitándose, principalmente, a las pinturas o recubrimientos convencionales; es decir, las aplicadas en forma líquida y que al secar se transforman en película sólida.

Palabras clave: Corrosión, electroquímica, películas de pintura, curvas de polarización.

Abstracts

The electrochemical predominant tests were done to evaluate the anticorrosive performance and/or to provide a better understanding of the behavior of the painting films on the protection of metallic substratum. The objective of this review is to help in the selection of one or more electrochemical tests, that can complement others tests to supply a classification method to find out the degree of corrosion to compare the performance of the different coatings.

The electrochemical tests are revised to evaluate the development of the potential of corrosion, the resistance to direct current, polarization curves, polarization resistance and impedance without seeking an exhaustively study and taking care mainly the conventional paintings or coatings; that is, those applied in the liquid form and when they dry they are transformed in a solid film.

Key works: Corrosion, electrochemical, film painting, polarization curves.

Resumo

Os ensaios eletroquímicos têm sido usados predominantemente para a avaliação do desempenho anticorrosivo e/ou para obter um melhor entendimento de como as películas de pintura protegem aos sustratos metálicos. O objetivo desta revisão é ajudar na seleção de um ou mais ensaios eletroquímicos que possam complementar outros ensaios, proporcionando um método de classificação do grau de corrosão para comparar o desempenho de diferentes recobrimientos. São revisados os ensaios eletroquímicos de evolução do potencial de corrosão, resistência à corrente contínua, curvas de polarização, resistência de polarização e impedância. Não se pretende que o estudo seja exaustivo, sendo que ele se limita principalmente às pinturas ou recobrimientos convencionais, isto é, às aplicadas em forma líquida y que ao secar se transformam em película sólida.

Palavras-chave: Corrosão, electroquímica, películas de pintura, curva de polarização.

Introducción

El mayor problema para los fabricantes de pinturas en producir nuevos recubrimientos es el de evaluación. La calidad de una pintura está estrechamente relacionada con el tiempo que ejerce sus funciones en forma eficiente. Cuanto mayor sea este tiempo, mayor será su calidad. A la mayor calidad se le asigna también un mayor valor; por lo tanto, la habilidad para fijar precio, caracterizar y aun garantizar la calidad de un recubrimiento dependerá de la habilidad para medir y predecir la durabilidad de ese recubrimiento. La exacta predicción de los tiempos de vida de las pinturas, también permitirá a los usuarios fijar con precisión los esquemas de repintado y mantenimiento.

El desarrollo de métodos cuantitativos para la evaluación de las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento implica la existencia de parámetros que por un lado, cumplan con la condición de ser representativos de los mecanismos de corrosión y, por otro, sean accesibles a la medida en un tiempo lo más breve posible. Esta necesidad ha llevado a los investigadores a la utilización de métodos electroquímicos para determinar el poder protector de los recubrimientos de pintura, métodos particularmente atractivos por su gran sensibilidad y que encuentran el soporte científico en la naturaleza electroquímica de los fenómenos de corrosión; sin embargo, debido a que los recubrimientos orgánicos se utilizan con propósitos decorativos y de protección, los requerimientos de calidad en los ensayos de durabilidad se han concentrado predominantemente en la retención de color y brillo. En las décadas pasadas, los métodos para clasificar los recubrimientos de acuerdo a estas propiedades ópticas han alcanzado una gran exactitud y seguridad, en contraste con la clasificación de su calidad protectora. A pesar de los múltiples esfuerzos, para evaluar la protección contra la corrosión cuantitativamente por mediciones eléctricas y electroquímicas tradicionales, o por relacionarla con las propiedades implicadas en la función barrera de las películas de pintura, la decisión final sobre la aplicación de recubrimientos protectores aún se basa, en muchos casos, en los ensayos clásicos de envejecimiento y/o corrosión acelerada y en los resultados de la exposición a ambientes naturales (1). Estos ensayos son esencialmente los únicos que han sido normalizados en los países industrializados.

No obstante su aplicación general, frecuentemente se constata que los resultados de estos ensayos acelerados entran en contradicción con el comportamiento en la práctica. Parece razonable no esperar un mejor acuerdo entre ellos, debido a que la agresividad del medioambiente es muy diferente para cada ensayo, ya que se ha demostrado que muchos factores diferentes afectan las propiedades de las películas protectoras. Un ejemplo de estas contradicciones se presentó con la utilización del fosfato de zinc como pigmento inhibidor. Este compuesto frecuentemente ha sido empleado como sustituto de pigmentos tóxicos, en la formulación de imprimaciones anticorrosivas ecológicamente aceptables (2, 3). Se obtuvieron resultados experimentales muy diferentes con este pigmento: los ensayos acelerados dieron resultados

deficientes, mientras que los largos ensayos de exposición a la intemperie fueron alentadores (4).

Por otro lado, los ensayos de exposición natural presentan como principales limitaciones, además del largo tiempo de espera hasta alcanzar conclusiones fiables, la subjetividad en la interpretación de los resultados obtenidos. Mucho se sabe cualitativamente sobre las causas de degradación de los sistemas de pinturas, pero mucho queda por hacer para entender estas causas cuantitativamente. A través de la optimización de las técnicas electroquímicas, se reemplazará el "arte" de la evaluación de los recubrimientos por una ciencia. A través de la comprensión de los fenómenos electroquímicos que provocan la falla, puede seguirse un método científico para diseñar mejores recubrimientos resistentes a la corrosión.

Marco Teórico

La protección primaria proporcionada por los recubrimientos orgánicos, consiste en limitar la movilidad de las especies corrosivas hacia el sustrato y la salida de los productos de corrosión desde el mismo sustrato. El transporte de oxígeno y agua, a través de la película de pintura, puede controlar el proceso de deterioro, pero en muchos casos, una cantidad suficiente de estas especies está presente para llevar a cabo la corrosión. La movilidad iónica es reducida provocando un incremento en la resistencia óhmica y disminución de la disolución. Debido a la presencia de la película de pintura, los potenciales del ánodo y cátodo ya no son iguales. Ocurre una caída de potencial (iR), en la solución, como consecuencia del paso de corriente (i) a través de la película resistiva (R). El efecto resultante es que algo de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo es tomado por la caída de potencial a través de la película y, por lo tanto, no está disponible para conducir las reacciones controladas por activación. La resistencia óhmica, representada por la línea AB, en la figura 1, se observa que reduce la corriente de corrosión.

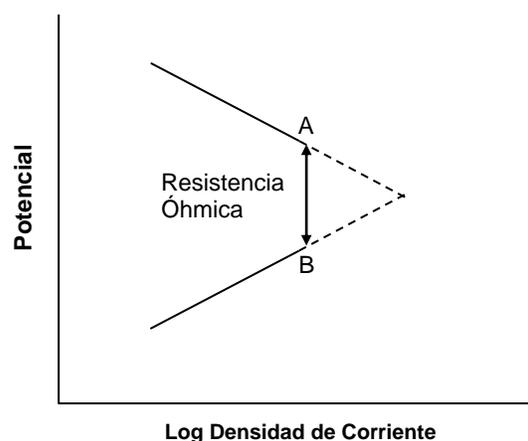


Figura 1. Efecto de la resistencia óhmica en las polarizaciones anódica y catódica.

Varios procesos acontecen cuando un recubrimiento está en contacto con un electrolito, ocurre una rápida, homogénea, absorción de agua y llenado de cualquier poro existente en la superficie del recubrimiento orgánico. Esta es seguida por una más lenta absorción de agua en las interfases (pigmento-aglutinante, substrato-aglutinante y superficies internas) y una posible sustitución iónica en el polímero. Además, ocurren reacciones químicas y electroquímicas entre los pigmentos, la imprimación y el substrato. Finalmente, se presenta la falla del recubrimiento por ampollamiento o pérdida de cohesión.

Ya que la interfase metal pintado/solución implica una separación de cargas por un dieléctrico (la película de pintura) y que, además, la degradación por corrosión del metal pintado involucra conversión recíproca entre electrones y especies químicas en la interfase; entonces, las técnicas electroquímicas pueden utilizarse para seguir estos procesos. Existen algunas revisiones sobre este tema (5-10).

La noción de que el desempeño anticorrosivo de un material metálico recubierto con una pintura, podía ser evaluado por caracterización de su resistencia iónica, fue probada por primera vez por Bacon y col. (11). Mayne (12) llegó a la conclusión que la modesta inhibición del ingreso de las sustancias imprescindibles para la corrosión (oxígeno y agua), proporcionada por los recubrimientos orgánicos, no podía explicar el mecanismo de protección de estos recubrimientos sobre el acero. El papel principal de un recubrimiento orgánico tipo barrera es adherirse al substrato y mantener una alta resistencia iónica, lo que inhibe la habilidad de los ánodos y cátodos locales de llevar a cabo las reacciones de transferencia de electrones a velocidades apreciables (13). Esto se consigue impidiendo, parcialmente, la penetración del electrolito pero, más significativamente, minimizando la formación de una fase acuosa en la citada interfase. Las reacciones de transferencia electrónica anódicas y catódicas ocurren fácilmente en la presencia de tal fase acuosa. Estos procesos dan como resultado la formación de productos de corrosión y generación de iones hidroxilo, respectivamente. Tanto los iones hidroxilo como los productos de corrosión son capaces de inducir la deslaminación del recubrimiento; por lo tanto, el daño y deslaminación del recubrimiento se presentan en defectos del recubrimiento o áreas del mismo de baja resistencia. Desde hace tiempo se sugirió (14) que los recubrimientos con una resistencia umbral menor a 10^7 ohmios/cm², no eran protectores, mientras aquellos que mostraban resistencias dos órdenes de magnitud mayores que ésta, sí lo eran. En consecuencia, la determinación de la resistencia eléctrica del recubrimiento, de su área de defectos y de la densidad de sitios anódicos y catódicos proporciona una estimación valiosa que describe el grado de protección proveída por un recubrimiento.

Mediciones Potencial/Tiempo Evolución del Potencial de Corrosión [E_{corr}]

Un metal, recubierto o no, dentro de un electrolito alcanza, después de un tiempo variable, un estado estacionario en el que las corrientes parciales anódicas y catódicas son iguales y

de signo opuesto. El potencial del metal en la solución es su potencial en reposo, en circuito abierto o potencial mixto de corrosión (E_{corr}). La variación de E_{corr} en función del tiempo de inmersión permite obtener información sobre la evolución del estado de la película de pintura y, en particular, del estado de la superficie del substrato metálico. El hecho de que el E_{corr} del acero pintado se aproxime al E_{corr} de disolución del hierro, aproximadamente -600 mV, respecto al electrodo de calomelanos saturado (mV_{ecs}), puede interpretarse como que el recubrimiento, por aumentar su porosidad, protege cada vez menos al substrato. Por otra parte, un cambio hacia potenciales más nobles podría señalar el comienzo de la formación de una hipotética película protectora y la disminución de la corrosión. No obstante, es importante apuntar que la evolución de E_{corr} con el tiempo hacia valores positivos no significa necesariamente una disminución en la velocidad de corrosión. Por ejemplo, al considerar los diagramas potencial/pH, un desplazamiento positivo del potencial a un valor dado de pH dentro de una zona de corrosión, posiblemente debido a una despolarización catódica, significaría un incremento en corrosión. Respecto a estas mediciones, conviene hacer las siguientes observaciones:

a) La medida del potencial puede realizarse sólo cuando el recubrimiento está impregnado por el electrolito. Es por esta razón por la que en los primeros instantes del ensayo, en ocasiones, no es posible obtener una lectura estable. Dependiendo de la menor o mayor permeabilidad del recubrimiento al oxígeno, agua y iones del medio, así se tardará más o menos tiempo en conseguir esa lectura del potencial. Por ejemplo, para un sistema de pinturas epóxico-poliuretano aplicado sobre acero galvanizado, con un espesor total de $104 \mu\text{m}$ y en contacto con una solución al 3% de NaCl, no se obtuvieron lecturas estables de potencial aún después de 260 días de inmersión (15). La lectura de un E_{corr} también sugiere la existencia de una fase acuosa en la interfase metal/recubrimiento. Desafortunadamente, no puede determinarse el área del substrato metálico, en contacto con la fase acuosa, a partir de E_{corr} .

b) Las medidas de potencial pueden estar afectadas por la posible caída óhmica que provoque el recubrimiento de pintura. Con recubrimientos nuevos y de alta resistencia es necesario utilizar un voltímetro con una impedancia de entrada, que sea al menos dos órdenes de magnitud mayor que la del sistema recubrimiento-electrolito.

El comportamiento general del potencial, respecto al tiempo, de un substrato de acero con un recubrimiento convencional epóxico, puede examinarse utilizando un diagrama de Evans como el representado en la figura 2. Un recubrimiento epóxico recién expuesto, con propiedades de barrera excelentes y prácticamente sin discontinuidades (zonas sin recubrir) o defectos a través del recubrimiento, normalmente exhibe un potencial entre 0.3 y 0.0 V, donde la superficie del acero protegida con el recubrimiento polimérico, se comporta básicamente como un electrodo de reducción de O₂. Como se observa en la figura 2, en este rango de 0.0-0.3 V, la canti-

dad de área anódica o corroída podría ser menor al 0.001% del total del área expuesta.

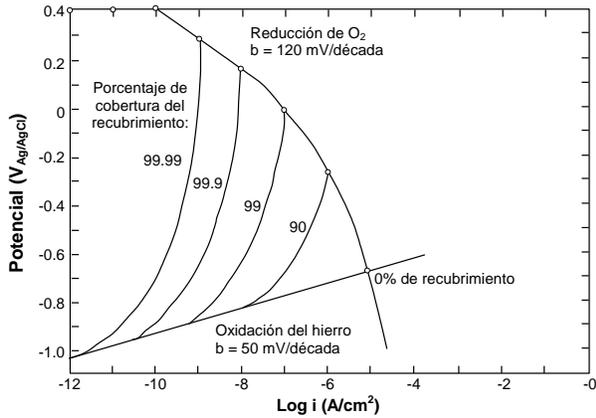


Figura 2. Diagrama esquemático de Evans para un acero recubierto (9).

Cuando el porcentaje de área anódica se incrementa, el potencial del acero recubierto disminuirá, alcanzando, eventualmente, el potencial de una superficie de acero desnudo, aproximadamente $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Un incremento de 1% a 100%, del área metálica que se corroe, resultará en un decremento significativo del potencial del sustrato recubierto y este desplazamiento del potencial puede ser bastante útil para monitorear la degradación.

Probablemente la valoración más útil de la evolución de E_{corr} aplicada a acero pintado, fue realizada por Wormwell y Brasler (16). La ya clásica gráfica de este estudio, del valor medio de un número considerable de especímenes, se presenta en la figura 3a. La disminución inicial del potencial corresponde a la absorción de agua y iones. La elevación del potencial subsecuente es consecuencia del bloqueo de los poros por productos de corrosión, con el correspondiente incremento en resistencia óhmica, y de la acción inhibitoria de los constituyentes de la pintura.

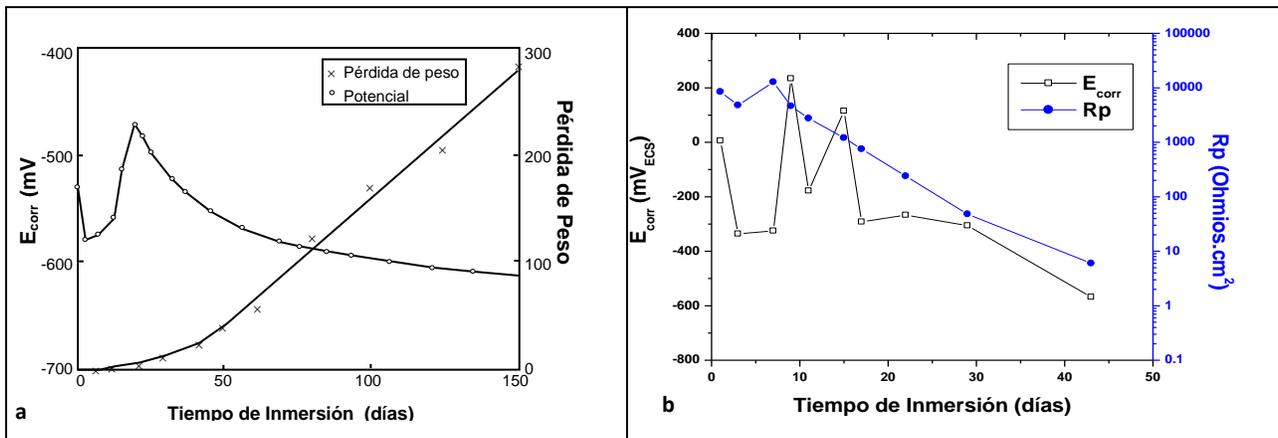


Figura 3. Curvas de evolución de E_{corr} en función del tiempo de inmersión: a) medido simultáneamente con la pérdida de peso para muestras de acero pintado en agua de mar artificial (16); b) medido simultáneamente con la R_p , sin corrección por caída óhmica, para una pintura vinílica sobre acero en solución 0.5 M de perclorato de sodio (17).

Finalmente, la disminución gradual del potencial coincide con el principio de la oxidación (aparición de herrumbre), indicado por la correspondiente pérdida de peso. A partir de esta figura se concluye que el periodo requerido para alcanzar el pico de la curva representa la vida útil de la pintura. Este periodo se extendió en proporción al espesor de la película de pintura aplicada. Esta figura es realmente una forma idealizada, ya que las curvas correspondientes a especímenes individuales fueron mucho más irregulares.

En la figura 4, se observan los cambios de potencial presentados por paneles de acero, limpio y precorroído, recubiertos con un recubrimiento epóxico típico (MIL-P-24441, tipo IV, con $155 \mu\text{m}$ de espesor promedio). El recubrimiento epóxico aplicado sobre acero limpio aparentemente detiene el inicio de la corrosión, mientras que los valores sobre acero pre-

corroído disminuyen continuamente con el tiempo de exposición, acercándose al potencial del acero desnudo. Los potenciales promedio de paneles, en los que una imprimación convertidora de herrumbre se aplicó previa al recubrimiento epóxico, sugieren que después de cerca de 20 días de exposición, la humedad difundida reinicia el proceso de conversión de herrumbre. Después de aproximadamente 40 días, el inicio del incremento en los potenciales de los paneles ofrece nuevas áreas para la especulación.

Existe una controversia sobre la utilidad de este tipo de medidas para conocer los mecanismos de corrosión de metales pintados o para realizar una evaluación de las propiedades protectoras de los recubrimientos de pintura. La revisión más completa sobre esta técnica, aplicada a metales pintados, fue hecha por Wolstenholme (5), quien concluye que no

existe una relación directa entre la velocidad de corrosión y la magnitud de E_{corr} .

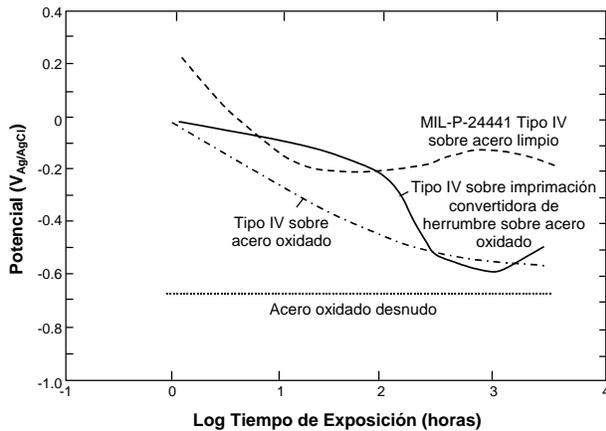


Figura 4. Valores potencial-tiempo de tres tipos distintos de interfaces recubrimiento epoxico/substrato, en agua de mar artificial (ASTM D-1141) aireada (9).

Numerosos estudios indican que las mediciones de E_{corr} algunas veces son difíciles de interpretar y no son suficiente garantía, por sí mismas, para un seguimiento del deterioro del recubrimiento y corrosión del sustrato metálico. Sin embargo, la literatura científica también relata estudios donde esta técnica ha demostrado ser una herramienta adecuada (5,6), señalando que la evolución de E_{corr} es un método simple, no destructivo, que requiere equipo relativamente barato para clasificar la degradación total por corrosión de metales pintados, cuando otras alternativas son inviables, y puede proporcionar información complementaria cuando se combina con otras técnicas (figura 3b). Aunque la determinación del potencial de corrosión del sustrato recubierto, es la medición electroquímica más fácil de realizar, sólo 9 de los 176 artículos publicados de 1989 a 1994, revisados por Murray (9), incluyeron valores de E_{corr} .

Resistencia a la Corriente Continua

En las técnicas de corriente continua (cc), el movimiento iónico es forzado a través de la película de pintura en una dirección u otra, ocasionando aceleración o desaceleración de la corrosión del metal pintado, dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado. La resistencia a la cc es una técnica simple que sólo requiere un electrodo de referencia, un polímero de alta impedancia, un multímetro y un medio electrolítico en contacto con el área pintada a ser evaluada. Los voltajes aplicados son cercanos a 1 voltio, considerados como muy grandes para un ensayo no destructivo para muestras inmersas y que pueden causar cambios permanentes al metal pintado (18).

Mucha de la información sobre los mecanismos de corrosión, distribución y transporte de agua y iones, dentro de las películas de pintura, ha sido obtenida utilizando esta técnica (7), por lo que probablemente sea más apropiada como una

herramienta de investigación, que como una técnica de clasificación de la corrosión de metales pintados. No obstante, Bacon (11), después de medir 300 sistemas de pinturas en agua de mar, llegó a las siguientes conclusiones: (a) las medidas de resistencia a la cc eran razonablemente rápidas, (b) aparentemente no se producía daño en el sistema de pinturas cuando la corriente pasaba por el recubrimiento por periodos cortos (5 segundos), (c) si la resistencia era mayor a $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, la pintura proporcionaba buena protección; (d) si la resistencia era menor a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, la protección era deficiente. Este método consistía en medir el potencial del sistema, primero en circuito abierto y, después de cortocircuitada la celda, a través de una resistencia conocida. Para pinturas que actúan impidiendo el movimiento de los iones entre áreas anódicas y catódicas, una alta resistencia al movimiento iónico puede justificar la protección conferida. Una alta resistencia a la cc también puede ser el resultado de otros mecanismos de protección como el que involucra la presencia de iones inhibidores en la formulación del recubrimiento, baja permeabilidad al oxígeno, al agua, etc.

Gran parte del trabajo realizado con esta técnica se ha hecho en películas desprendidas (no adheridas al sustrato). La resistencia a la cc de películas desprendidas no siempre es una guía confiable para el desempeño de una pintura, mientras que las mediciones en películas adheridas a sustratos metálicos, aparentemente, si dan una buena indicación de que tan efectivamente la pintura protege al sustrato (11). Sussex y Scantlebury (19) sugirieron dudas sobre la interpretación del trabajo sobre la resistencia a la cc y establecieron que la medición con cc es realmente un simple punto en un diagrama de impedancia, mientras que se requiere de ensayos de impedancia a múltiples frecuencias para medir la resistencia de la película de pintura. Con la introducción de los equipos comerciales para espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), que permiten la medida de una impedancia de baja frecuencia, considerada equivalente a la resistencia a la cc, esta última técnica cayó en cierto desuso; sin embargo, existe un ligero interés por volver a usarla, ya que los recubrimientos de mayor espesor y de mejor calidad desafían el rango superior de medida de los equipos actuales para EIE (9).

Curvas de Polarización

Para metales sin recubrir, en condiciones ideales, pueden calcularse las velocidades de corrosión a partir de estas curvas pero en sistemas más complicados, como los metales recubiertos, sólo puede obtenerse información cualitativa del estudio de la forma de las curvas. El aspecto benéfico de los recubrimientos puede ser evaluado polarizando la muestra recubierta en la región activa y comparando las densidades de corriente para las distintas pinturas al mismo potencial. La disminución en densidad de corriente será proporcional a la efectividad de la acción protectora (8). El propósito principal de establecer curvas de polarización para metales recubiertos, está relacionado con el interés en determinar los requerimientos de corriente impresa para sistemas de protección catódica (10).

Dos limitaciones importantes de este método de evaluación de la corrosión en metales pintados son: su falta de repetibilidad y su carácter de técnica destructiva, debido a que los grandes desplazamientos desde el potencial de corrosión pueden cambiar las condiciones de la interfase metal/recubrimiento y provocar defectos en la película de pintura. Aun cuando no se observe falla de la pintura, como resultado del ensayo, las muestras sujetas a polarización pueden mostrar curvas de menor pendiente, indicando un mayor grado de deterioro que aquellas que no han sido ensayadas (5). Tomashov y col. (7) aplicaron polarización catódica en pinturas aislantes muy delgadas (1-6 μm) y descubrieron que la película aislante se volvía conductora de la electricidad a los potenciales más negativos y se perforaba por la corriente. Leidheiser (20) sugiere que la obtención repetitiva de curvas de polarización catódica es una prueba muy agresiva (y por lo tanto acelerada), de la integridad del recubrimiento y de la resistencia del mismo a la deslaminación catódica. Otro problema es que al potencial verdadero de la superficie metálica deberá sumársele la caída óhmica del potencial, debido a la alta resistencia de la pintura.

Una curva de polarización típica de reducción de O_2 sin corregir, de una muestra de acero recubierta con una capa de uretano de espesor considerable, expuesta al agua de mar artificial (ASTM D-1141) aireada, se presenta en la figura 5. La respuesta con una corrección de la caída de potencial iR para la misma muestra se incluye en la mencionada figura. Se observa que el valor de i_{lim} es enmascarado por completo por la caída de potencial iR y si los valores de E vs. I (o $\log I$) sin corregir fueran utilizados, el coeficiente de difusión correspondiente calculado tendría un error de al menos 10^3 .

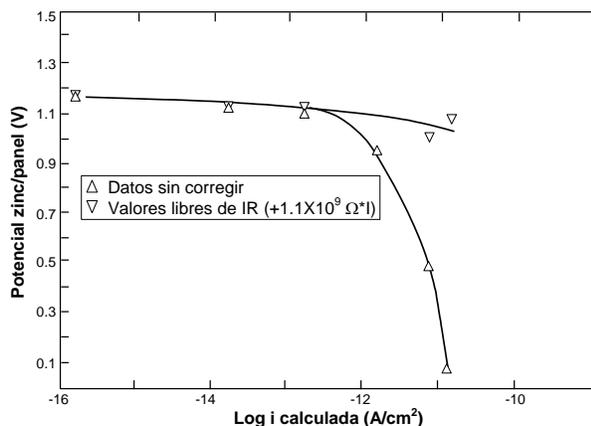


Figura 5. Variación del potencial contra la densidad de corriente para un recubrimiento de uretano de 0.635 cm de espesor sobre una imprimación epóxica (10).

Una práctica extendida al utilizar esta técnica es hacer una incisión en la película de pintura para exponer el sustrato metálico. Los resultados de estas muestras deterioradas probablemente reflejarán solamente las condiciones del

metal desnudo y no darán idea de las reacciones en la superficie del metal recubierto para una película de pintura intacta. Por otro lado, los estudios sobre películas de pintura defectuosas podrían ser muy útiles, ya que raramente se encuentran películas perfectas en situaciones reales. A pesar de las limitaciones citadas, se afirma que las curvas de polarización han mostrado ser útiles, para una clasificación de los recubrimientos de pintura, en investigaciones en que se comparan los resultados obtenidos con recubrimientos sumergidos en diferentes medios, con su comportamiento real en el transcurso de ensayos de corrosión (7, 21).

Resistencia de Polarización

Esta técnica consiste en determinar la pendiente de la curva intensidad-potencial en o cerca del E_{corr} , dicha pendiente denominada resistencia de polarización (R_p), es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , si el sistema está controlado por transferencia de carga. Las ventajas principales de esta técnica son: a) el potencial aplicado es pequeño, por ejemplo ± 10 mV, por lo que la superficie de la probeta apenas es perturbada por la medición; b) las mediciones son casi instantáneas. Entre los inconvenientes se puede citar la dificultad de interpretación de los resultados, conocida la dificultad de aplicación de esta técnica en medios de elevada resistividad, como las películas de pintura, en los que se requiere una compensación de la caída óhmica para no falsear los resultados.

Los resultados de varios investigadores que han utilizado la R_p y no han tenido en cuenta tal efecto, han quedado por ello invalidados (5), ya que lo que se mide en realidad es una suma de las resistencias debidas a la película de pintura, R_i (resistencia iónica del recubrimiento impregnado por el electrolito), y la verdadera resistencia de polarización del proceso corrosivo que se desarrolla en la base de los poros del recubrimiento, R_t (resistencia de transferencia de carga). A estas mediciones se les ha llamado mediciones de pseudo- R_p (7).

No obstante, haciendo medidas de R_p , sin corrección por caída óhmica, se ha llegado a establecer que los valores obtenidos tienen una tendencia definida, cuanto mayor es la R_p más débil es la corrosión y más eficaz la protección del recubrimiento, disminuyendo dichos valores con el tiempo de inmersión, lo que indica la degradación del material metálico pintado de una manera consistente con las tendencias de la evolución de E_{corr} , obtenidas en las mismas muestras (figura 3b). Este comportamiento se ha observado, en un caso, sobre acero galvanizado pintado en solución de NaCl (7); y en otro, usando barnices vinílicos pelables, sobre acero al carbono, en atmósferas de SO_2 y/o NaCl (22). Bureau (23) mostró que los valores de R_p corregidos por caída óhmica fueron mucho mayores que los valores correspondientes de la resistencia iónica de las películas de pintura desprendidas, concluyendo que la corrosión fue controlada por resistencia de polarización en lugar que por R_i de la película de pintura. Mikhailovskii y col. (7) calcularon que sólo el 20% del cambio de potencial podría ser atribuido a la caída óhmica de potencial en la película de pintura, y que el factor limitante de una

mayor velocidad de reacción era la inhibición de la reacción catódica en los poros y defectos de la película aislante.

Obviamente, la corrección por caída óhmica del potencial a través de la película de pintura es un problema que reduce la utilidad de esta técnica. Gupta (21) presenta resultados particularmente satisfactorios utilizando R_p , no sólo en la evaluación de recubrimientos de pintura, sino en la determinación de la agresividad de electrolitos, preparación de la superficie del sustrato antes de aplicar la pintura y optimización de las formulaciones de las pinturas. Sin embargo, ha habido muy pocas publicaciones recientes que utilicen esta técnica para materiales metálicos recubiertos con películas orgánicas (10), debido principalmente a que el valor de la R_p deberá ser esencialmente el mismo que aquel determinado a bajas frecuencias mediante EIE (Z_{max}) o por la técnica de resistencia a la cc (R_{max}).

Entre las principales ventajas de los métodos electroquímicos, de cc , se encuentra que son relativamente fáciles de aplicar y requieren de equipo simple y relativamente barato; sin embargo, ninguno de los ellos es idealmente apropiado como ensayo de clasificación del grado de corrosión de metales pintados.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las principales ventajas de utilizar la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), con respecto a las técnicas tradicionales de cc , son la habilidad para estudiar la corrosión en medios de baja conductividad, el uso de pequeñas señales que no perturban el sistema a ser medido y la eliminación de errores, debido a la caída de potencial a través de un recubrimiento orgánico de alta resistencia eléctrica. La EIE ha sido capaz de detectar los primeros signos de degradación del recubrimiento y también de proporcionar información sobre los mecanismos de corrosión de un metal recubierto (24-26). Para la interpretación de los datos de impedancia es necesario contar con un modelo (circuito equivalente), que al recibir una señal de corriente alterna (ca) experimente un comportamiento similar al del electrodo estudiado. La mayoría de los datos de impedancia encontrados en la literatura, para materiales metálicos recubiertos con polímeros, que han sido expuestos a medios corrosivos, están en concordancia con el modelo general mostrado en la figura 6, donde:

- R_e Resistencia del electrolito. Resistencia determinada experimentalmente a partir de la conductividad del electrolito y de la distancia entre los electrodos de trabajo y de referencia.
- C_p Capacidad del recubrimiento.
- R_i Resistencia iónica del recubrimiento o resistencia de los poros, debida a la formación de caminos de conducción de iones a través del recubrimiento, por la penetración del electrolito
- C_d Capacidad de la doble capa electroquímica. Como esta capacidad es una constante para un metal específico

en contacto con una solución acuosa, y puede ser calculada a partir del conocimiento del área total del metal humectado debajo del recubrimiento, su valor es considerado como una medida del área deslaminada, mientras que Cd en función del tiempo indica la velocidad de deslaminación.

- R_t Resistencia a la transferencia de carga de las reacciones de corrosión.

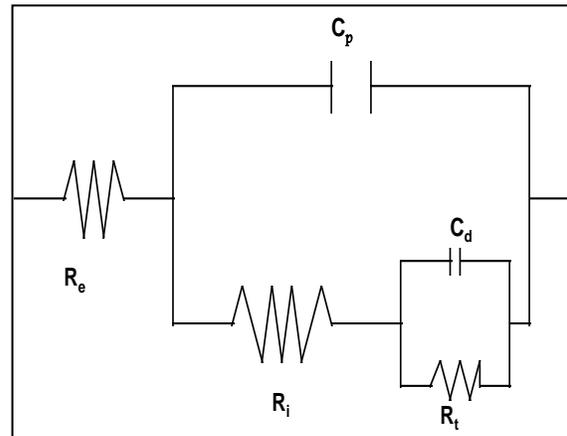


Figura 6. Modelo para la impedancia de materiales metálicos recubiertos con polímeros (26).

Otros elementos frecuentemente encontrados al estudiar la impedancia de sistemas recubiertos, son:

- Z_w Impedancia de Warburg. Impedancia que indica y cuantifica, la presencia de una limitación difusional al transporte de especies desde y hacia los sitios de corrosión. Aparece en serie con R_t .
- Q Elemento de fase constante, que aparece en paralelo con R_t . Se ha señalado que Q representa todos los fenómenos electroquímicos dependientes de la frecuencia, como la capacidad de la doble capa y los procesos difusionales.

Este modelo general contiene los elementos eléctricos más importantes y puede ser modificado, excluyendo o agregando dichos elementos, hasta que se ajuste a un caso específico. Si bien es conveniente describir el sistema metal-recubrimiento en términos de un circuito equivalente, es muy importante determinar los componentes de este modelo a partir de los datos medidos de impedancia.

Una vez que se ha completado la medición, los datos de impedancia (Z) usualmente se representan en diagramas de Nyquist (Z imaginaria vs Z real) y/o de Bode ($\log |Z|$ vs \log de la frecuencia [f]). La forma del diagrama indica el circuito equivalente apropiado para el sistema metal/recubrimiento/electrolito. Ya que los diagramas de Bode contienen escalas logarítmicas son preferidos, en muchos casos, especialmente para análisis inicial de datos o con fines

comparativos. Los diagramas de Nyquist han sido ampliamente utilizados; sin embargo, debido a que los datos de impedancia abarcan varios órdenes de magnitud, pueden pasarse por alto importantes relaciones debido a la selección de la escala. Por lo tanto, los diagramas de Nyquist y otro tipo de representaciones deberán utilizarse para un análisis de datos más detallado, después de que todo el intervalo de datos ha sido examinado usando el formato de Bode (27). Lin y col. (28), afirman, que los diagramas de Bode son más sensibles a los cambios en la contaminación superficial del sustrato y que resulta mucho más fácil y claro representar varias curvas correspondientes a distintas condiciones, que la representación en el plano complejo.

En la figura 7, se muestran las diferentes etapas que pueden aparecer, en diagramas de Nyquist, cuando el sistema metal/pintura es expuesto a un medio agresivo. Al inicio de la exposición, cuando el recubrimiento se encuentra en buena condición (figura 7a), se observa un comportamiento capacitivo. El diagrama mostrado corresponde a un semicírculo incompleto, en ocasiones de aproximadamente $10^{10} \Omega$, que

no puede completarse, debido a limitaciones del equipo de medida. Este semicírculo contiene información sobre las propiedades del recubrimiento y sugiere que el electrolito ha empezado a permear a través del recubrimiento. Cuando el recubrimiento empieza a deteriorarse, el radio del semicírculo disminuye. Los valores de impedancia están ahora dentro del intervalo del instrumento de medida y es posible obtener completo el primer semicírculo. Esto permite la determinación de los parámetros R_i y C_p .

De acuerdo al circuito equivalente de la figura 6, el diagrama de Nyquist puede mostrar un semicírculo más (figura 7b). El semicírculo inicial de altas frecuencias está relacionado con el recubrimiento de pintura, mientras que el siguiente semicírculo, de bajas frecuencias, está relacionado con el proceso de corrosión que se desarrolla en el metal base a través de los poros del recubrimiento que conectan aquél con el medio exterior. Del segundo semicírculo, en ocasiones, es posible calcular R_t y C_d , de forma análoga a como se calcularon R_i y C_p .

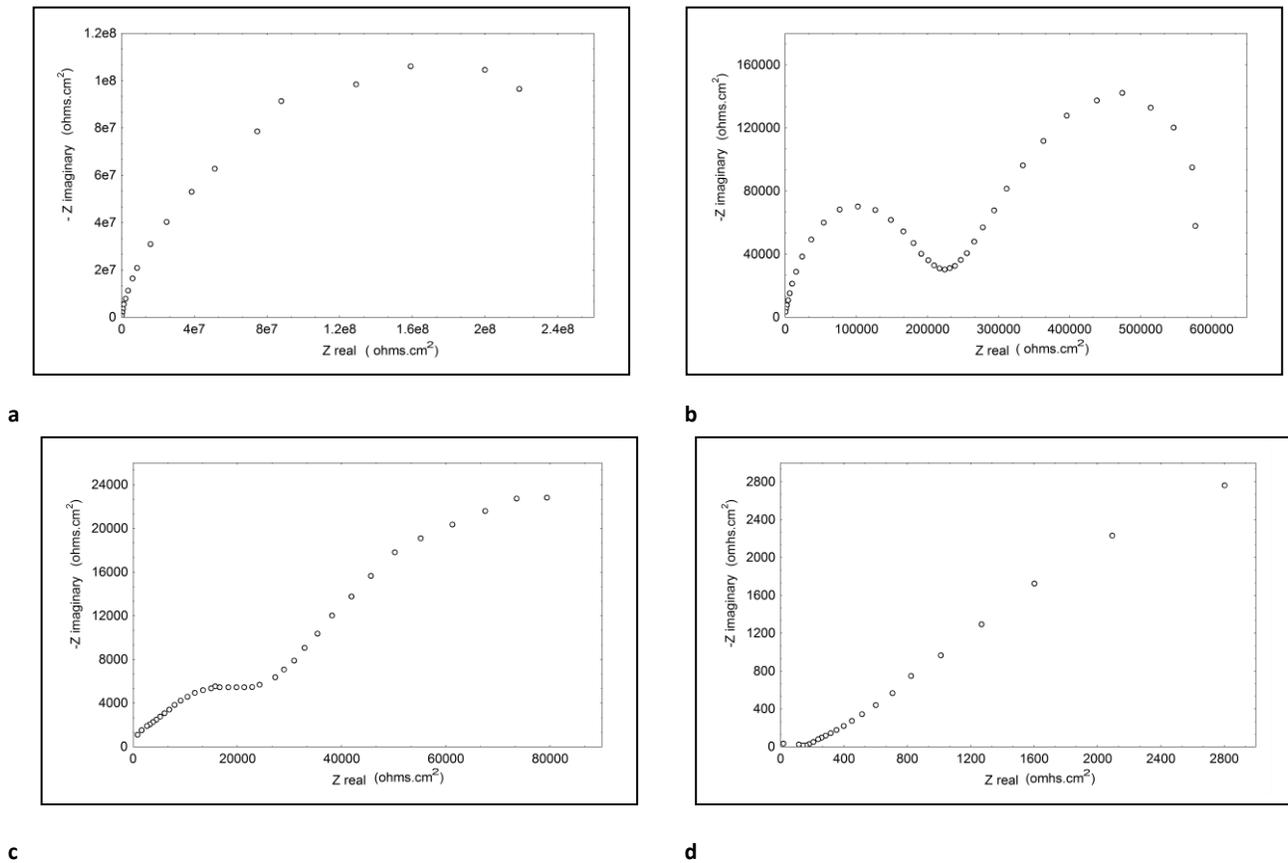


Figura 7. Diagramas de Nyquist para un sistema acero/pintura vinílica/solución de NaCl al 3% en función del tiempo de inmersión: a) 1 hora, b) 24 horas, c) 120 horas, d) 576 horas (29).

Conforme a la descripción anterior, un dato importante es el tiempo al cabo del cual aparece un segundo semicírculo pues implica que el sustrato se está corroyendo debajo del recubrimiento. Cuanto más corto sea este tiempo, menores son las propiedades protectoras de la pintura. Cambios en el tamaño de la semicircunferencia son asociados con cambios en los procesos de corrosión. Ya que ésta está relacionada con R_t y C_d , un aumento en su tamaño (figura 7c), señala que la velocidad de corrosión decrece. Esto último podría ser el resultado de un bloqueo de los sitios activos por la formación de productos de corrosión y/o el agotamiento de los reactivos debajo del recubrimiento. El empobrecimiento creciente de reactivos es puesto de manifiesto por el hecho que, a tiempos de inmersión más largos (figura 7d), comienza a definirse una “cola difusional” (línea recta a 45° grados con respecto a la abscisa), en la zona de bajas frecuencias.

La figura 8, muestra los diagramas de Bode para dos series de pinturas vinílicas pigmentadas con fosfato de zinc, con diferentes relaciones de pigmento en volumen. Aunque el tiempo de inmersión para todas fue de 1 hora, la figura ilustra

esquemáticamente los cambios que pueden ocurrir en un material metálico recubierto en contacto con un electrolito. Las gráficas de Bode de los electrodos recubiertos con las pinturas de la serie 1V-9V, muestran dos segmentos distintos. Una sección recta a altas frecuencias, asociada a un comportamiento capacitivo, con una pendiente cercana a -1. A frecuencias menores, la recta cambia de dirección transformándose en una línea aproximadamente paralela al eje de las abscisas, la impedancia es independiente de la frecuencia, indicando un comportamiento resistivo de $|Z|$. Las pinturas 9V, 3V, 7V y 6V, mostraron una transición gradual del comportamiento capacitivo al resistivo, presentando también valores de resistencia total de la película de pintura (R_f), a las frecuencias más bajas, de alrededor de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las gráficas de plano complejo (Nyquist), de estas 4 pinturas son del tipo mostrado en la figura 7a. Contrariamente, las pinturas 4V, 8V, 5V y 1V, mostraron una transición capacitiva-resistiva relativamente aguda y valores de R_f progresivamente más bajos, entre 10^7 y $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las gráficas de plano complejo para estas pinturas son similares a la figura 7b.

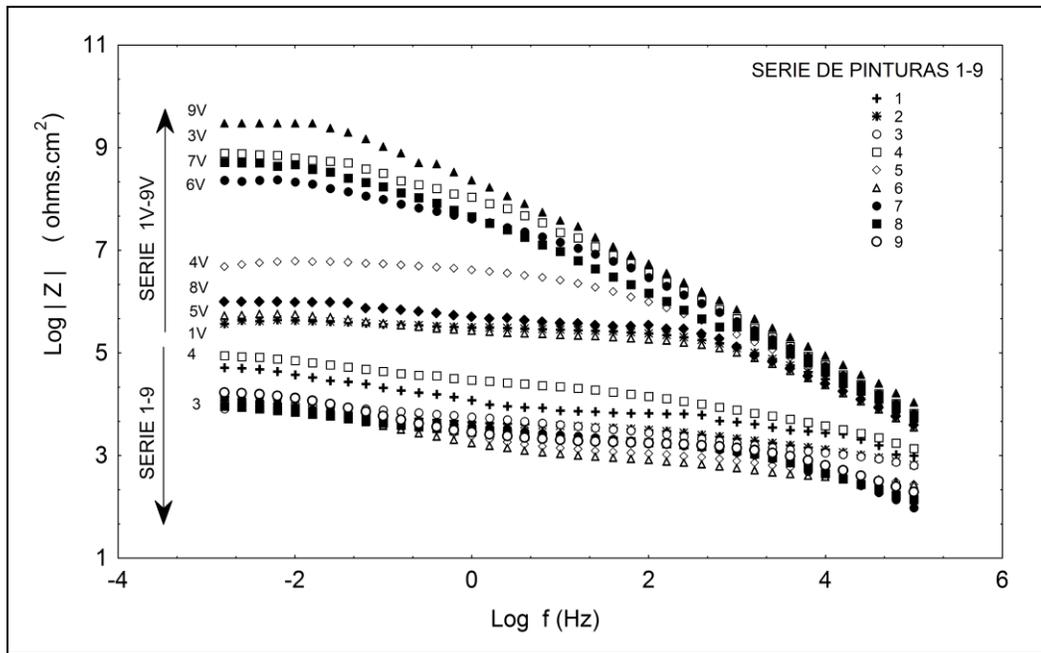


Figura 8. Diagramas de Bode de placas de acero recubierto con dos series de pinturas vinílicas, después de 1 hora de inmersión en solución de NaCl al 3% (29).

Los bajos valores de R_f mostrados por la serie de pinturas 1-9, indican que los recubrimientos poseían porosidad inherente y que una cantidad significativa de electrolito ha penetrado a través de los poros del recubrimiento. La no linealidad del segmento de alta frecuencia, de algunos de los espectros,

ha sido asociada con un estado continuo de cambio de las muestras de acero recubierto, debido al consumo de electrolito. Además esta serie presentó un patrón de comportamiento diferente, ya que la transición capacitiva-resistiva fue desplazada hacia frecuencias significativamente mayores (i.e.

> 10⁴ Hz). Las gráficas de plano complejo son similares a la mostrada en la figura 7c.

Mayor información sobre los posibles mecanismos involucrados en la degradación y corrosión, así como una evaluación de los parámetros del sistema, sólo puede obtenerse por un detallado análisis de los datos de impedancia auxiliándose de un software apropiado, como el "Equivalent Circuit", de Boukamp (30).

Una desventaja de esta técnica es la escasa reproducibilidad de los datos y diagramas de impedancia y de los parámetros derivados de ellos. De por sí, el número de réplicas de las medidas de impedancia se ve limitado por distintas consideraciones: lentitud de las medidas (cada diagrama puede tomarse más de una hora), escasez de material, el hecho de que el principal propósito de muchos investigadores es seguir los cambios temporales de especímenes expuestos a soluciones salinas, en lugar de obtener información cuantitativa precisa; etc. Esta situación muestra la naturaleza aleatoria del mecanismo de degradación de la pintura, especialmente en las fases más avanzadas de deterioro. Felii y col. (24) sugieren que para asegurar información cuantitativa sobre el deterioro de la pintura con el tiempo, es conveniente exponer un número considerable de réplicas para obtener resultados estadísticamente significativos.

Agradecimiento. El autor agradece la colaboración de los Drs. Beatriz del Amo y Roberto Romagnoli, del Ing. Claudio López y del Programa de Corrosión del Golfo de México de la Universidad A. de Campeche.

Referencias

1. FUNKE, W., *JOCCA*. 62, 63-67, 1979.
2. GOLDIE, B. P. F., *JOCCA*. 70(9), 257-267, 1988.
3. HARE, C. H., *Protective Coatings. Fundamentals of Chemistry and Composition*. Pittsburgh, Pennsylvania: Technology Publishing Company, 343, 1994.
4. ROMAGNOLI, R.; VETERE, V. F., *Anales. CIDEPINT*, La Plata, Argentina: 249-264, 1994.
5. WOLSTEMHOLME, J., *Corr Sci*. 13, 521-530, 1973.
6. WALTER, G. W., *Corr Sci*. 26(1), 27-38, 1986
7. WALTER, G. W., *Corr Sci*. 26(1), 39-47, 1986,
8. VON FRAUNHOFER, J. A.; BOXAL, J., *Protective Paint Coatings for Metals*. Portcullis Press, U.K., 1976.
9. MURRAY, J. N., *Prog. Org. Coat.* 31, 255-264, 1997.
10. MURRAY, J. N., *Prog. Org. Coat.* 31, 375-391, 1997.
11. BACON, R. C.; SMITH, J. J.; RUGG, F. M., *Ind. Eng. Chem.* 40, 161, 1948.
12. MAYNE; J.E.O. En: SHRIER, L. L., editor. *Corrosion*, Butterworth, London, England, 1977.
13. SCULLY, J. R.; HENSLEY, S. T., *Corrosion*. 50(9), 705-716, 1994.
14. LEIDHEISER, H., *Prog. Org. Coat.* 7, 79, 1979.
15. HERNÁNDEZ, L. S.; HERNÁNDEZ, C.; CAMPOS, R., *Pinturas y Acabados Industriales*. No. 207, 46-53, 1993.
16. WORMWELL, F.; BRASHER, D. M., *J. Iron & Steel Inst.*, 162, 129, 1949.
17. del AMO, B.; ROMAGNOLI, R.; VETERE, V. F.; HERNÁNDEZ, L. S., *Prog. Org Coat.* 33 (1), 28-35, , 1998.
18. GALVÁN, J. C. Tesis doctoral. España: Universidad Complutense de Madrid, 1987.
19. SUSSEX, G. A. M.; SCANTLEBURY, J. D., *JOCCA*, 66, 142, 1983.
20. LEIDHEISER, H.; En: LEIDHEISER, H., editor. *Corrosion Control by Coatings*. Science Press, Princeton, NJ, 1979, 143-169.
21. SATYANARAYANA GUPTA, D. V., *J. Coat. Tech.* 53(681), 41-48, 1981.
22. HERNÁNDEZ, L. S.; MORCILLO, M. En: *Memorias II Congreso Nacional sobre Tecnología Metalúrgica*. Instituto Mexicano del Petróleo, México, D.F.: 1990, 563-580.
23. BUREAU, M., *Corros. Trait. Prot. Finish.* 16, 235, 1968.
24. FELIU, S.; MORCILLO, M.; FELIU Jr, S., *Surf. Coat. Inter.* 78(8), 338-341, 1995.
25. RAMMELT, U.; REINHARD, G., *Prog. Org. Coat.* 21, 205-226, 1992.
26. TSAI, C. H.; MANSFELD, F.; *Corrosion*. 49(9), 726-737, 1993.
27. Application Note AC-1, EG&G, Princeton Applied Research, Princeton, NJ, 1989.
28. LIN, C.; NGUYEN, T., MCKNIGHT, M. E., *Prog. Org. Coat.*, 20, 169-186, 1992.
29. HERNÁNDEZ; L. S.; GARCÍA, G.; LÓPEZ, C.; DEL AMO, B.; ROMAGNOLI, R., *Surf. Coat. Inter.* 82, 19-25, 1999.
30. BOUKAMP, B. A., *Solid State Ionics*. 20, 31, 1986.