

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ingeniería. Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT).

NÚCLEO DISCIPLINAR: Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

TÍTULO DEL TRABAJO: PROTECCIÓN DEL ACERO MEDIANTE PINTURAS ANTICORROSIVAS CON INHIBIDORES DE TIPO ORGÁNICO.

AUTOR/ES: Blustein G., Di Sarli A., Romagnoli R. y del Amo B..

E-MAIL DE LOS AUTORES: pinturashigienicas@cidepint.gov.ar

PALABRAS CLAVES: Protección contra la corrosión; Impedancia electroquímica.

PALAVRAS CHAVES: Proteção contra a Corrosão; Impedância eletroquímica.

INTRODUCCIÓN

Las pinturas anticorrosivas tradicionales contenían minio o cromatos como pigmento inhibidor. La toxicidad de estos compuestos y las restricciones legales impuestas a su empleo han llevado a la búsqueda de nuevos pigmentos, eficientes pero de bajo impacto ambiental [1].

En este trabajo se propone al benzoato de hierro como pigmento anticorrosivo alternativo y no tóxico. La acción inhibidora de los benzoatos solubles sobre la corrosión del acero en medio acuoso es un hecho conocido [2-5]; sin embargo, las sustancias solubles no son aptas para su empleo en pinturas anticorrosivas debido a su rápida lixiviación por el agua que permea a través de los poros de la película. En tal sentido, el benzoato de hierro, presenta solubilidad adecuada para ser incorporado en una pintura anticorrosiva.

En este trabajo se estudió la acción inhibidora del benzoato de hierro en suspensión acuosa y en cubiertas orgánicas base solvente.

OBJETIVOS

Los objetivos trazados en esta investigación fueron, en primer lugar, elaborar un pigmento anticorrosivo ambientalmente amigable y luego formular con éste pinturas anticorrosivas eficientes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación y caracterización del benzoato de hierro

El benzoato de hierro se preparó en el laboratorio por precipitación a partir de benzoato de amonio y nitrato férrico. Luego fue caracterizado en lo que respecta a su composición, solubilidad y pH del extracto acuoso.

Paralelamente se determinó el potencial de corrosión en función del tiempo para probetas de acero SAE 1010 en suspensión del inhibidor en NaClO_4 0,025 M, con y sin óxido de cinc.

Las curvas de polarización se obtuvieron empleando suspensiones de benzoato de hierro en NaClO_4 0,5 M, para ello se utilizó una celda convencional de tres electrodos con un contraelectrodo de platino de gran área y un electrodo de calomel saturado como referencia. Como electrodo de trabajo se empleó acero SAE 1010 incluido en teflón, con un área expuesta de $0,20 \text{ cm}^2$ y pulido con esmeril 600. La velocidad de barrido fue de $3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en todos los casos.

Finalmente, se estudió la morfología y composición de la película protectora formada sobre el acero en suspensión acuosa de benzoato de hierro, en presencia y ausencia de óxido de cinc mediante microscopía electrónica de barrido (MEB/EDAX).

Formulación, elaboración y aplicación de las pinturas

Las pinturas se formularon con un contenido de pigmento anticorrosivo de 30 % en volumen sobre el total de pigmento (ver *Tabla 1*). Los pigmentos complementarios fueron dióxido de titanio, talco y barita; los ligantes, una resina alquídica y una epoxi/poliamídica y los solventes aguarrás mineral para las pinturas alquídicas y xileno/metil isobutil cetona/acetato de butilo para las epoxídicas. Las pinturas fueron aplicadas con pincel hasta un espesor final de película seca de $70 \pm 5 \mu\text{m}$.

Componentes	Pinturas	
	Epoxídica	Alquídica
Benzoato de hierro	13.6	13.6
Barita	12.5	12.5
Talco	12.5	12.5
Dióxido de titanio	5.0	5.0
Óxido de cinc	1.2	1.2
Mica	-----	-----
Resina epoxídica / resina poliamida (1 / 1)	26.6	-----
Resina alquídica	-----	26.6
Solventes	28.6	28.6

Tabla 1. Composición de las pinturas (% en volumen)

Ensayos realizados sobre los paneles de acero pintados

Los paneles pintados fueron expuestos a ensayos acelerados: resistencia a la niebla salina (ASTM D 117), cámara de humedad (ASTM D 2247) y la degradación de las cubiertas fueron monitoreadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron con una celda en la que la probeta pintada era el electrodo de trabajo, como contra electrodo se usó una malla de Pt-Rh de impedancia despreciable y un electrodo de calomel saturado como referencia. Los espectros de impedancia, realizados en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,5 M, fueron realizados en el modo potencioestático, al potencial de corrosión, en el rango de frecuencia $5 \cdot 10^{-3} \text{Hz} < f < 1 \cdot 10^6 \text{Hz}$; la amplitud de la señal fue de 10mV pico a pico. El procesamiento de los datos fue llevado a cabo mediante un conjunto de programas desarrollados por Boukamp.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización del benzoato de hierro:

La relación estequiométrica existente entre el catión férrico y el anión benzoato sugiere que la fórmula mínima del compuesto formado es $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$. (ver *Tabla 1*)

El resultado de solubilidad (*Tabla 1*) indica que el benzoato de hierro es apto para ser empleado en una cubierta orgánica [6].

El pH de la suspensión de benzoato de hierro demuestra que no es apto, por sí solo, para formular una pintura dado que la protección del acero comienza a $\text{pH} > 7$ (*Tabla 1*). En este sentido, la adición de ZnO eleva el pH de la mezcla pigmentaria y conduce a la

formación de películas protectoras más eficientes. Además, el catión Zn^{++} genera la precipitación de oxihidróxidos de Zn en las áreas catódicas [7-8], polarizándolas.

Composición		Propiedades	
benzoato % p/p	Fe % p/p	Solubilidad/ppm	pH extracto acuoso
64,6	10,4	95	3,5

Tabla 2. Composición, solubilidad y pH del benzoato de hierro

Ensayos electroquímicos sobre acero:

El valor del potencial de corrosión (~ -550 mV vs. ECS) revela que la suspensión de benzoato de hierro, por su elevada acidez, corroe “per se” el acero (ver *Fig. 1*). La adición de ZnO lo desplazó hacia la zona de pasividad (~ -200 mV vs. ECS).

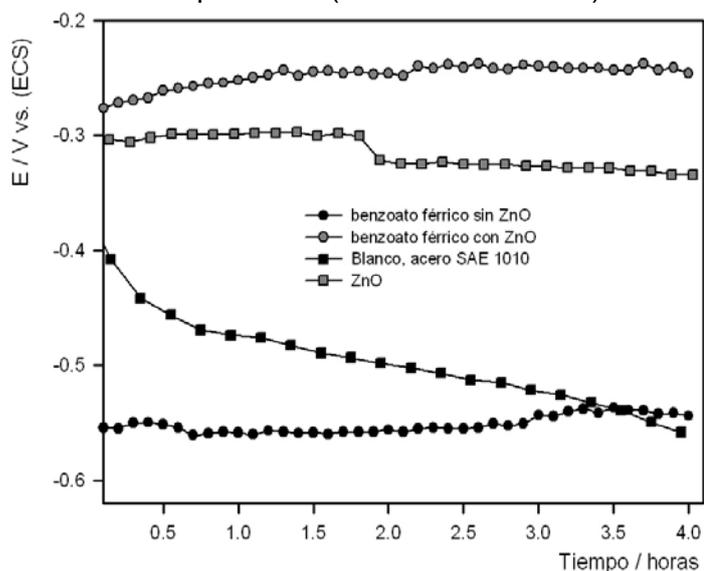


Figura 1. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de exposición para electrodos de acero en suspensión acuosa de diferentes pigmentos.

La curva de polarización anódica (*Fig. 2*) del acero en suspensión de benzoato de hierro mostró la existencia de una pasividad que se generó con una elevada densidad de corriente y condujo a la formación sobre el sustrato de acero de una gruesa película de productos de corrosión. La adición de ZnO disminuyó la densidad de corriente crítica de pasivación y la corriente en la zona pasiva.

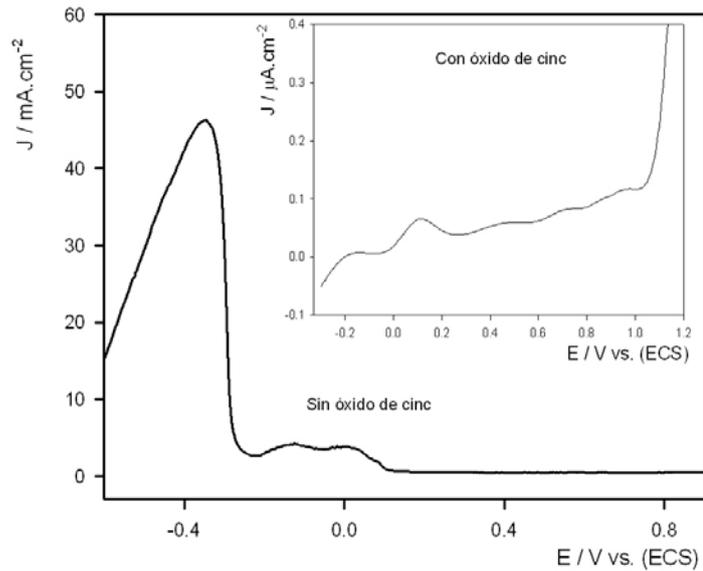


Figura 2. Curva de polarización anódica para electrodos de acero en suspensión acuosa de diferentes pigmentos

A partir de las curvas catódicas del acero se calcularon las corrientes de oxígeno, ($\sim 0.8 \text{ mA.cm}^{-2}$) para la suspensión de benzoato férrico, la cual es algo menor que la que se obtiene empleando el electrodo de acero en el electrolito soporte ($\sim 1.5 \text{ mA.cm}^{-2}$) y disminuye aún más con el agregado de óxido de cinc.

Ensayos superficiales:

Luego de 24 horas de inmersión en la suspensión de benzoato de hierro, el panel de acero presentó una película uniforme, sobre la cual se observó la presencia de formaciones globulares. La película crecida sobre el metal base estaba constituida, principalmente por óxidos de hierro no expansivos como así también las formaciones globulares (*Fig. 3a-3b*). Sin embargo aunque aparentemente uniforme, dicha película presentaba numerosas grietas y descamaciones, lo que refleja la pobre adherencia y protección que presentan éste tipo de óxidos. En presencia de óxido de cinc la morfología del film desarrollado sobre el acero cambió notablemente (*Fig. 3c*). Esta vez se observó un film continuo y adherente sin la presencia de grietas y crecimientos globulares. El análisis superficial reveló nuevamente la presencia de óxidos de hierro, cuya naturaleza es distinta a la encontrada en ausencia de óxido de cinc, lo cual concuerda satisfactoriamente con los ensayos electroquímicos llevados a cabo en condiciones similares.

a. 500 X

b. 2500 X

c. con ZnO. 2500X

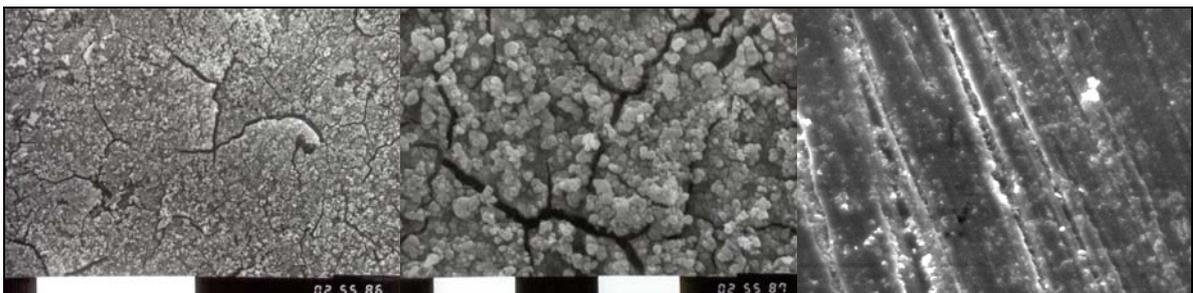


Fig. 3. Microfotografía MEB de paneles de acero luego de la inmersión en suspensión de benzoato de hierro

Ensayos en cámaras:

En la cámara de niebla salina (ver *Tabla 3*) la pintura epoxídica mostró un buen desempeño (grado de oxidación de 8 puntos) hasta las 1770 horas mientras que la alquídica obtuvo una calificación de 7 puntos al cabo de 1150 horas de exposición. Esta diferencia se debe básicamente a la mayor resistencia que presentan las resinas epoxídicas al agua y a los agentes químicos.

Tiempo / horas	Pintura alquídica		Pintura epoxídica	
	Oxidación / Ampollamiento		Oxidación / Ampollamiento	
620	10	n	10	6F
770	10	8F	10	6F
980	10	8F	8	6F
1150	9	8F	7	6F
1400	9	6F	6	6F
1580	9	6F	-----	
1770	8	6F	-----	
2130	6	6F	-----	

Tabla 3. Resistencia a la niebla salina (ASTM D 117)

En la cámara de humedad (ver *Tabla 4*), la pintura epoxídica comenzó a ampollar luego de 1770 horas de exposición y el grado de ampollamiento (8F) se mantuvo constante hasta la finalización del ensayo. La pintura alquídica contrariamente a lo que se podría esperar, no mostró ampollamiento hasta las 2650 horas de exposición, el cual también se mantuvo constante hasta la finalización del ensayo. El comportamiento anticorrosivo de ambas pinturas fue satisfactorio hasta casi las 3000 horas de exposición.

Tiempo / horas	Pintura epoxídica		Pintura alquídica	
	Oxidación / Ampollamiento		Oxidación / Ampollamiento	
1770	10	n	10	n
2130	9	8F	9	n
2650	8	8F	8	8F
2890	7	8F	7	8F
3150	7	8F	6	8F
3600	6	8F	-----	

Tabla 4. Cámara de humedad (ASTM D 2247)

Ensayos de impedancia electroquímica:

Las medidas de potencial de corrosión (*Fig. 4*) revelan que la cubierta epoxídica mantiene el potencial del acero desplazado hacia valores más nobles por períodos más prolongados que la pintura alquídica, mostrando cierta tendencia a la repasivación.

El efecto barrera inicial de las pinturas es alto pues la resistencia al flujo de iones (R_1) es superior a $10^8 \Omega\text{cm}^2$ en los dos casos. Sin embargo, este efecto se pierde, para la pintura epoxídica luego de la primera quincena de inmersión aunque muestra una recuperación inusual luego de los dos meses. En la pintura alquídica el efecto barrera inicial, se mantiene, sorprendentemente durante casi 40 días de ensayo (Fig. 5).

La resistencia a la transferencia de carga (R_2) de la pintura epoxídica es más bien elevada a pesar de haber perdido sus propiedades de barrera para el flujo de iones. Este comportamiento es atribuido a la acción inhibitoria del benzoato metálico. En el caso de la pintura alquídica el proceso de corrosión comienza a ser observable recién a partir de los 20 días de inmersión, lo cual indicaría que existió una fuerte inhibición de la corrosión del acero que fue el resultado de un extendido efecto barrera en combinación con la acción del benzoato de hierro (Fig. 5).

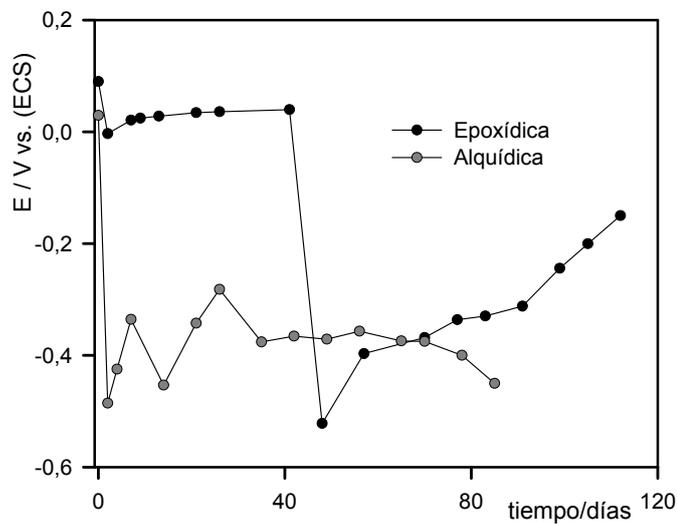


Figura 4. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de exposición para probetas de acero pintadas.

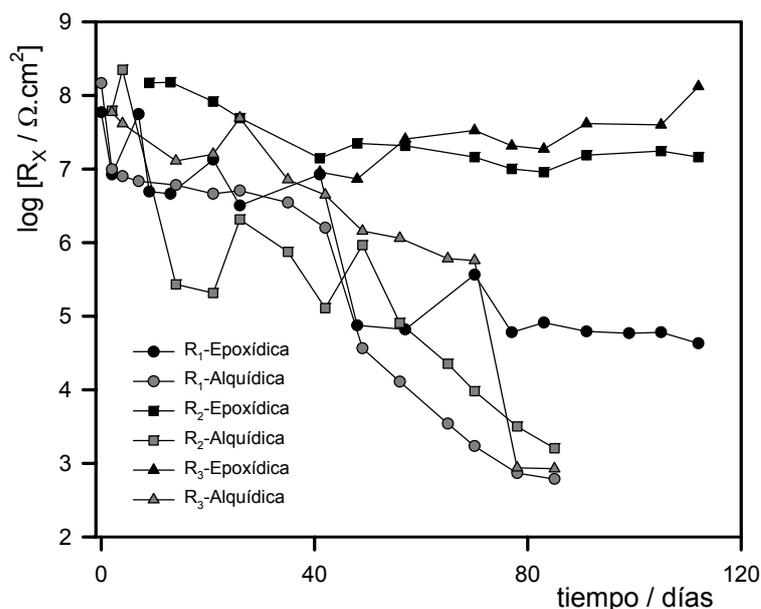


Figura 5. Variación de R_x en función del tiempo de exposición para probetas de acero pintadas

La capacidad de la película de pintura (C_1) se mantiene, en términos generales, en valores relativamente bajos indicando que se produjo poca absorción de agua por la película polimérica y que ésta no se ha acumulado en demasía en la interfase metal-pintura (Fig. 6).

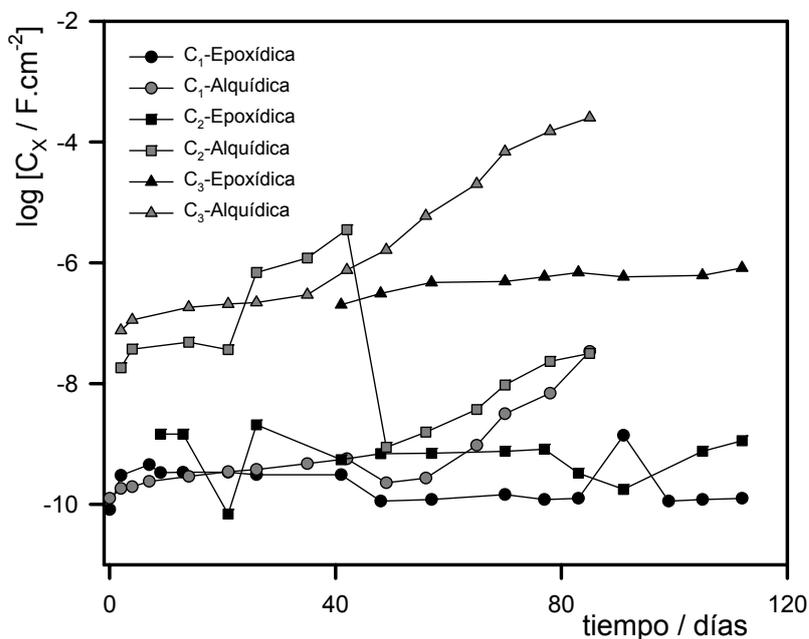


Figura 6. Variación de C_x en función del tiempo de exposición para probetas de acero pintadas

La capacidad de la doble capa electroquímica (C_2) es baja en el caso de las pinturas epoxídicas, indicando que la mayor parte de la superficie permanece cubierta por la película polimérica y que el área electroquímicamente activa es pequeña. En la pintura alquídica se observa que dicha área es superior que en el caso anterior (Fig. 6) debido probablemente, a la mayor delaminación que sufren este tipo de pinturas como consecuencia de su saponificación en las áreas catódicas.

En los dos casos se observó la aparición de una tercera constante de tiempo (R_3C_3) originada por la relajación del proceso de corrosión del metal base debajo de la parte intacta de la película de pintura (Figs. 5-6).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el benzoato de hierro protege el sustrato de acero de la corrosión, sólo si es usado en presencia de óxido de cinc.

Las pinturas formuladas y ensayadas con este pigmento mostraron una buena eficiencia anticorrosiva. También se encuentra una buena correlación entre los ensayos de envejecimiento acelerados en cámaras y los de impedancia electroquímica.

REFERENCIAS

1. S. de Vito. Progress in Organic Coating, 35 (1999) 55.
2. D. Eurof Davies, Q. J. M. Slaiman, Corrosion Science, 11 (1971) 671.
3. D. Eurof Davies, Q. J. M. Slaiman, Corrosion Science, 13 (1973) 891.
4. G. Blustein, J. Rodríguez, R. Romagnoli, C. F. Zinola, Corrosion Science, 47 (2005) 369-383.

5. D.S. Azambuja, L.R. Holzle, I.L. Muller, C.M.S. Piatnicki, *Corrosion Science*, 41 (1999) 2083.
6. G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli. *Pigment & Resin Technology*, 29 (2) (2000) 100.
7. H. Leidheiser (Jr.), *Journal of Coating Technology*, 53 (678) (1981) 29.
8. Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowsky, *British Corrosion Journal*, 4 (1969) 271.

AGRADECIMIENTOS: a la Universidad Nacional de La Plata, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) por el apoyo brindado para realizar esta investigación.