

EVALUACIÓN DE SISTEMAS ACERO/ALEACIÓN 55%Al-Zn/PINTURA EN AMBIENTES NATURALES Y ARTIFICIALES.

Cecilia I. Elsner*, **Delia B. del Amo***, **Luis S. Hernández**** y **Alejandro. R. Di Sarli***

* CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET-La Plata), Av. 52 s/n entre 121 y 122 B1900AYB La Plata, Argentina. Teléfono: 54 221 4831141; Fax: 54 221 4271537; e-mail: anelpire@cidepint.gov.ar

** Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí - UASLP, Av. Sierra Leona N° 550. Lomas 2° Sección, 78210 San Luis Potosí, SLP. México. Teléfono y fax: 52 (4) 8254583; e-mail: hersal@uaslp.mx

RESUMEN

La vida útil en servicio de un dado metal o aleación depende de las propiedades protectoras de la película formada sobre su superficie porque la composición química, conductividad, adherencia, solubilidad y características morfológicas de la misma determinan la capacidad del “film” para actuar como barrera y controlar el tipo y/o la velocidad de corrosión del sustrato. La protección anticorrosiva del acero mediante cinc metálico galvánicamente acoplado es un ejemplo común debido no sólo a que este último es electroquímicamente más activo que el acero, y por ende se corroe preferencialmente, sino también al efecto barrera provisto por la capa de productos de corrosión que se depositan sobre la superficie. A este efecto protector debe sumársele la sinergia que se produce cuando, a su vez, el metal es pintado. Consecuentemente, y en línea con el enorme interés que estos productos despiertan en la práctica, en el presente trabajo se evaluó la performance protectora de sistemas dúplex acero recubierto/sistema de pintado en diversas condiciones de servicio. Los paneles de acero/55%Al-Zn fueron pre-tratados y posteriormente recubiertos con pinturas anticorrosivas de base acrílica, alquídica, vinílica, epoxídica base solvente o acuosa, y vinílica, desarrolladas en el CIDEPINT. En todos los casos el pigmento anticorrosivo utilizado en la formulación fue molibdofosfato de cinc. Para completar el esquema de pintado, todas las probetas fueron recubiertas con una pintura de terminación base alquídica de origen comercial. El desempeño de estos paneles fue evaluado durante su exposición en las atmósferas naturales de La Plata – Argentina y San Luis Potosí – México así como en ensayos normalizados en cámara de niebla salina e intemperímetro; también en condiciones de inmersión continua en soluciones 0,5M NaCl; 0,5M Na₂SO₄ y mezclas equimolares de ambos. En todos los casos se realizaron inspecciones visuales periódicas para evaluar el nivel de deterioro (ampollamiento y corrosión) y medidas del potencial de corrosión y de espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar la evolución temporal de los parámetros eléctricos y electroquímicos relacionados con la película orgánica y el proceso de corrosión, respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

La protección anticorrosiva es un factor altamente significativo porque la corrosión reduce la resistencia mecánica de materiales estructurales y su eventual destrucción implica no sólo pérdidas económicas directas e indirectas sino otras relacionadas con la seguridad pública y la conservación de recursos naturales no renovables. En el caso particular de los metales recubiertos con algún tipo de producto, su tendencia a corroerse depende de factores tales como composición química, morfología y microestructura de su superficie, la interfaz metal/recubrimiento protector, propiedades físicas, eléctricas y electroquímicas del esquema protector y condiciones ambientales de exposición. Asimismo, si se tiene en cuenta el resguardo de la salud pública y el creciente número de estrictas regulaciones gubernamentales relacionadas con la protección del medio ambiente, los diseñadores y formuladores de esquemas de protección anticorrosiva se ven enfrentados con problemas tales como el reemplazo de componentes tóxicos (cromatizados, ligantes, disolventes, aditivos) y, al mismo tiempo, satisfacer la creciente demanda industrial de materiales estructurales de bajo costo pero elevada capacidad aislante, larga estabilidad y vida útil en servicio [1-4].

En este sentido, cuando el acero, metal comúnmente usado como material estructural más importante en diferentes productos, es puesto en contacto con un medio agresivo, la consecuencia más probable es que se corroa. Por lo tanto, para demorar y/o reducir esta termodinámicamente natural

tendencia ante la acción de medios naturales o artificiales fuertemente corrosivos, han sido desarrollados una serie de recubrimientos metálicos y orgánicos. La protección galvánica del acero mediante su contacto con cinc o alguna de sus aleaciones, aplicados mediante inmersión en caliente o bien electrodepositados, es uno de los ejemplos más comunes debido no sólo a razones económicas (menor costo) sino también a que por ser estos últimos electroquímicamente más activos se disuelven preferencialmente protegiendo catódicamente al acero; sumado a ello, bajo determinadas condiciones de exposición podría generarse un efecto barrera proporcionado por los productos de corrosión depositados sobre su superficie [5-7]. Por su parte, si bien son más estables, los recubrimientos base aluminio por sí solos no pueden proveer protección catódica a aceros expuestos a la mayor parte de los ambientes factibles de ser encontrados [8]. Consecuentemente, a lo largo de muchos años fueron realizados estudios sistemáticos utilizando mezclas de ambos aunque con resultados no satisfactorios hasta descubrir que el silicio inhibe la rápida reacción de la aleación con el acero [9]. A partir de este hallazgo, la aleación comercialmente conocida como Galvalume o Cinalum, cuya composición es 55%Al-1,6% Si-resto zinc, fue seleccionada debido a que provee una excelente combinación de protección galvánica y baja velocidad de corrosión. En la actualidad, la chapa de acero recubierta con esta aleación ocupa una importante fracción del mercado del acero galvanizado, principalmente en las industrias de la construcción, electrodomésticos (línea blanca), automotriz y transporte de energía.

Sin embargo, cuando es necesario lograr un muy alto y prolongado grado de protección de la superficie metálica, se utiliza en simultáneo un adecuado esquema de pintado, el que debe aportar además de una efectiva inhibición de la corrosión, una mejor apariencia estética [10]. El mecanismo por el cual una película orgánica protege al sustrato es complejo y resulta de la acción conjunta de varios factores. Así, la permeabilidad del sistema de pintado, una propiedad directamente relacionada con la composición del filme polimérico y su capacidad para desarrollar, después del curado, una elevada barrera a la permeación de agua, oxígeno e iones, juega un rol fundamental en la corrosión del sustrato metálico.

Algunas condiciones de exposición son tan agresivas que el sistema recubrimiento metálico + orgánico debe ser aplicado para extender su vida útil. Tal combinación, conocida como sistema dúplex [11], ha demostrado poseer un efecto sinérgico con respecto a las propiedades de sus componentes considerados por separado. Esta mayor resistencia a la corrosión es atribuida al doble efecto aportado por la capa de cinc (protección catódica + bloqueo de sus defectos por los productos de corrosión), y también por el sistema de pintado (efecto barrera + inhibición de la corrosión metálica). Asimismo, este sistema dúplex hace necesarios menos trabajos de reacondicionamiento y reparación del sistema protector después de su transporte y almacenamiento.

Los aún irresueltos problemas de delaminación o ampollamiento de la pintura, surgido de una mala adhesión en la interfaz metal/pintura, dependen de la naturaleza química y el grado de entrecruzamiento del polímero así como también del sustrato metálico y su preparación superficial [12]. En principio, la adhesión metal/pintura puede ser aumentada proporcionando una adecuada preparación superficial del sustrato seguida de la aplicación (una o más capas) de pinturas anticorrosiva de fondo ("primer") + intermedia + terminación. En línea con esta definición, la pintura de fondo es considerada crítica porque es la responsable de preservar inalterable el sustrato metálico y proveer el anclaje del sistema de pintado al sustrato metálico. La mayoría de las pinturas adhieren al metal mediante uniones puramente físicas (enlaces de hidrógeno) que se forman al entrar en contacto íntimo ambas superficies [13, 14]. Si, en cambio, el vehículo incorporado a la formulación posee grupos polares (-OH, -COOH, etc.) tiene buenas propiedades de "mojabilidad" y muestran excelente adherencia (pinturas epoxi, alquídicas, al aceite, etc.). En estos casos, la generación de enlaces químicos, mucho más fuertes que los anteriores, es posible dado que la pintura de fondo reacciona con el metal [15-18]. La vida útil de una película de pintura depende de factores como composición química y morfológica del sustrato, el sistema de pintado elegido y las características de la interfaz metal/pintura formada tras la aplicación y curado de esta última [19].

A pesar que la extrapolación de los resultados obtenidos en ensayos acelerados al comportamiento en condiciones reales de servicio no es lineal, la información que de aquéllos puede ser adquirida ayuda a mejorar el diseño, y con ello, distintas propiedades del esquema de protección. Consecuentemente, en el presente trabajo es reportada la performance protectora de diferentes sistemas de pintado aplicados sobre chapas de acero recubiertas con una capa de la aleación 55%Al-Zn. La resistencia a la corrosión de estas muestras fue ensayada mediante la exposición de sus réplicas en cámara de niebla salina (ASTM B-117), intemperiómetro (ASTM G-155), a las atmósferas de La Plata (Argentina) y San Luis-Potosí (México) y a inmersión en soluciones 0,5M NaCl ó 0,5M SO₄Na₂ (para simulación de medios marino y urbano-industrial, respectivamente) y mezclas equimolares de las mismas. Al final de los mismos, la inspección visual de las diferentes réplicas expuestas en estas condiciones permitió evaluar en

ellas los eventuales grados de ampollamiento (ASTM D-714), herrumbre (ASTM D-610), agrietado (ASTM D 661); cuarteado (ASTM D660) y/o delaminado (ASTM D 772). También fueron realizadas medidas periódicas del potencial de corrosión y de espectroscopia de impedancia electroquímica para monitorear la evolución de los parámetros eléctricos y electroquímicos de los sistemas acero/aleación 55%Al-Zn/sistema de pintado estudiados.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Las chapas de acero SAE 1020 recubierto con la aleación 55%Al-1,6% Si-resto Zn calidad comercial (15x8x0,2cm) utilizadas como sustrato metálico fueron, desengrasadas mediante inmersión en solución 5% Na₂CO₃, enjuagadas con agua destilada y luego pre-tratadas, en condiciones controladas de laboratorio, con solución 5% Fe(NO₃)₃ + 15% H₃PO₄. Mientras que las pinturas anticorrosivas (Tabla 1) fueron formuladas y preparadas en el laboratorio, la alquídica de terminación era de calidad comercial.

Tabla 1. Principales características de las pinturas formuladas

Pintura	Resina	Solvente	Plastificante	Pigmentos		
				Anticorrosivo	Carga	Cubriente
Acrílica	Acrílica-Estirenada	Agua	----	Molibdofosfato de cinc	Bentonita	TiO ₂ (rutilo)
Alquídica	Alquídica	Aguarrás/ Tolueno 1:1 (v/v)	----	Molibdofosfato de cinc	Talco Mica Barita	TiO ₂ (rutilo)
Epoxi _{solv}	Epoxi-Poliamida		----	Molibdofosfato de cinc	Talco Mica Barita	TiO ₂ (rutilo)
Epoxi _{ac}		Agua	----	Molibdofosfato de cinc	Talco Mica Barita	TiO ₂ (rutilo)
Vinílica	VAGH	MIK/ Tolueno 1:1 (v/v)	Fosfato de tricresilo	Molibdofosfato de cinc	Talco Mica Barita	TiO ₂ (rutilo)

Debido a que las pinturas fueron preparadas a escala laboratorio, se prefirió aplicarlas con pincel tratando de reproducir las condiciones con cada muestra. Finalizada esta etapa, las muestras fueron guardadas en desecador hasta su completo curado. El espesor de película seca, Tabla 2, fue medido con el equipo Elcometer 300, usando como referencia una chapa arenada desnuda y patrones de espesor certificados por NIST.

Tabla 2. Identificación de las muestras y espesor de película seca

Sistema de pintado	Fondo anticorrosivo	Pintura de terminación	Espesor total (µm)
ACA	Acrílico	Alquídica	119±10
AQA	Alquídico	Alquídica	110±10
ESA	Epoxi _{solv}	Alquídica	120±10
EAA	Epoxi _{ac}	Alquídica	135±10
VLA	Vinílico	Alquídica	135±10

2.1 Ensayos acelerados y de exposición atmosférica

Para chequear reproducibilidad de comportamientos, tres paneles de cada uno de los sistemas de pintado, con sus bordes enmascarados con una gruesa capa de cera, fueron sometidos a cada una de las siguientes condiciones de exposición: 1) *cámara de niebla salina* durante 105 días de acuerdo a la norma ASTM B-117/2002; 2) *intemperiómetro* (ASTM G-153-00a), permanecieron 300 horas (equivalente a un año de exposición a la atmósfera de La Plata) en esa condición; y 3) *a las atmósfera de La Plata (Argentina) y San Luis Potosí (México)*, durante 7 años. Al final de los mismos, la inspección visual de

las diferentes réplicas expuestas en estas condiciones permitió evaluar en ellas los eventuales grados de ampollamiento (ASTM D-714), herrumbre (ASTM D-610), agrietado (ASTM D 661); cuarteado (ASTM D660) y/o delaminado (ASTM D 772).

2.2 Medidas electroquímicas

Para las medidas del E_{corr} y de EIS realizadas antes de iniciar los ensayos acelerados y de exposición atmosférica, y luego periódicamente junto con la inspección visual, una celda cilíndrica de acrílico (polimetil metacrilato) era ubicada y fijada sobre el panel pintado definiendo una superficie de trabajo de $15,9\text{cm}^2$. Sendas aberturas en la parte superior de esta celda electroquímica con tres electrodos permitían ubicar cerca del electrodo de trabajo (panel pintado) a los electrodos auxiliar (malla de Pt-Rh con muy baja impedancia) orientado paralelo a aquél y de referencia. Dependiendo del electrolito utilizado, solución $0,5\text{M NaCl}$ (pH 4,5), $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 6,5) ó $0,25\text{M NaCl} + 0,25\text{M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 5,4), el electrodo de referencia era, respectivamente, Ag/AgCl, sat., Hg/HgSO₄, sat., o bien Calomel Saturado; no obstante, en el texto todos los valores de potencial han sido referidos a este último (ECS = +0,241V vs. ENH). Cuando las muestras expuestas en cámara de niebla salina, intemperiómetro o terraza eran sometidas a las medidas de EIS, éstas eran ejecutadas luego de 1h de humectación con el electrolito formado por la disolución con agua destilada de las sales depositadas sobre la superficie de aquéllas. Los espectros de impedancia fueron obtenidos usando un equipo Solartron FRA 1255 acoplado a Solartron EI 1286 y controlado con el programa ZPlot®. El intervalo de frecuencias barrido fue $10^5 < f(\text{Hz}) < 10^{-3}$ y los datos fueron analizados e interpretados en base a modelos de circuitos eléctricos equivalentes [20].

El valor del coeficiente de permeabilidad al agua para cada muestra fue determinado a partir de la variación de la capacidad dieléctrica del recubrimiento orgánico con el tiempo de inmersión. Las medidas fueron ejecutadas utilizando el mismo equipamiento descrito en el párrafo anterior pero manteniendo constante la frecuencia en 2.10^4Hz . El valor de los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusión en cada muestra fue calculado utilizando un método anteriormente reportado [21].

Todos los experimentos electroquímicos tuvieron lugar en una jaula de Faraday y a la temperatura del laboratorio $23\pm 1^\circ\text{C}$.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Como hipótesis general se asume que la aplicación de un pre-tratamiento conteniendo ácido fosfórico conduce al fosfatizado de superficies de acero recubiertas con cinc o alguna de sus aleaciones, factor que mejora las propiedades de adhesión metal/pintura tanto como las propiedades anticorrosivas del conjunto. Además, si el sistema de pintado aplicado es el correcto, el así formado sistema protector dúplex posee un efecto sinérgico. Todos estos conceptos han sido objeto de intensos estudios y generado el desarrollo de sistemas anticorrosivos basados en pinturas al solvente altamente satisfactorios. Sin embargo, rígidas legislaciones conducentes a la protección de la salud pública y del medio ambiente prohíben cada vez con mayor énfasis el uso de tales productos. Por consiguiente, la necesidad de reemplazarlos por otros con igual o aún mejor performance requiere de nuevos y acelerados estudios. Por tal razón, el objetivo del presente trabajo es evaluar comparativamente el comportamiento frente a la corrosión de distintos sistemas acero/aleación 55%Al-Zn/película de pintura expuestos a la acción de varios ambientes con diferente grado de agresividad. Una gran cantidad de datos experimentales, acumulados a partir de la ejecución ensayos normalizados y técnicas electroquímicas, son presentados e interpretados tratando de establecer su correlación con los procesos fisicoquímicos que, se supone, ocurren en una interfaz tan compleja como imposible de visualizar por medios no destructivos.

3.1 Grados de herrumbre/ampollamiento

Los grados de delaminación y herrumbre experimentados por una interfaz metal/pintura son altamente dependientes no sólo de la agresividad del medio al cual están expuestos sino también de la fuerza de los enlaces de adhesión generados en la misma. Diferentes estudios han concluido que la pérdida de adhesión es coincidente con la presencia de agua en la interfaz metal/pintura y su capacidad para romper los mencionados enlaces [22-24]. Según Ritter et al. [25], puede suponerse que durante el período inicial de inmersión en soluciones acuosas salina, distintas cantidades de agua, oxígeno y especies iónicas pueden difundir a través de la película de pintura. Como una consecuencia de este transporte de masa, el mecanismo de formación y crecimiento en número y frecuencia de las ampollas en la interfaz metal/pintura podría ser explicado si se acepta que, al menos inicialmente, la acumulación del

agua permeada a través de la película de pintura tiene lugar en pequeñas zonas de la interfaz en las que localmente fallan las fuerzas de adhesión. A medida que la exposición se alarga en el tiempo, estas áreas crecen y, si llegan a calecer formando unidades con mayor tamaño, darán lugar a una parcial o total delaminación. Las periódicas inspección visual y caracterización normalizada de las muestras pintadas permitió monitorear el comienzo y evolución de eventuales procesos de herrumbre/ampollamiento conducentes a deteriorar las propiedades mecánicas y estéticas de cada muestra.

La Tabla 3 lista los datos de herrumbre/ampollamiento obtenidos para réplicas de las muestras descriptas en la Tabla 2 expuestas en cámara de niebla salina durante 105 días.

Tabla 3a. Estado de las muestras después del ensayo en CNS

Sistema	Ampollamiento	Herrumbre
	Tamaño de las ampollas/ Frecuencia	Grado/ % de superficie afectada
ACA	4/F	10
AQA	10	10
ESA	10	10
EAA	10	10
VLA	10	10

En ésta puede verse que la muestra ACA sufrió un ampollamiento relativamente bajo pero el resto de las muestras soportó el ensayo sin experimentar deterioro alguno. Por consiguiente se infiere que, bajo las presentes condiciones experimentales, la protección anticorrosiva más el efecto barrera aportado por cada sistema de pintado resultó altamente satisfactorio.

Los ensayos en condiciones naturales o artificiales de exposición atmosférica dan resultados representativos de, especialmente, el comportamiento de las propiedades protectoras y la estética de la capa de pintura de terminación, además de su compatibilidad con la anticorrosiva. La Tabla 4 resume los datos experimentales obtenidos después de 300h en condiciones de exposición acelerada.

Tabla 3b. Estado de las muestras después del ensayo en intemperiómetro

Sistema	Ampollamiento	Herrumbre
	Tamaño de las ampollas/ Frecuencia	Grado/ % de superficie afectada
ACA	10	10
AQA	10	10
ESA	10	10
EAA	10	10
VLA	10	10

Al igual que en el ensayo anterior, las propiedades protectoras demostradas por los distintos sistemas de pintado sometidos al ensayo acelerado de intemperismo, el cual simula condiciones intensivas de exposición a la atmósfera, también fueron altamente satisfactorias.

La Tabla 3c lista los datos del grado de herrumbre/ampollamiento de las réplicas de sistemas acero/aleación/pintura sometidos a inmersión continua en tres electrolitos diferentes durante 120 días. El ensayo permitió definir la existencia de comportamientos disímiles en el grado de deterioro relacionado con la magnitud del ampollamiento y/o la corrosión entre réplicas de una misma muestra. El mecanismo de formación y crecimiento de las ampollas puede ser explicado si se acepta que diferentes cantidades de agua, a veces transportando oxígeno y otros agentes corrosivos, difunde a través del recubrimiento orgánico hasta alcanzar la interfaz metal/pintura. Bajo estas condiciones de humectación, y dependiendo del número y magnitud de los enlaces adhesivos formados en dicha interfaz, estos últimos podrían debilitarse o bien romperse en pequeñas áreas de la misma provocando fallas locales de adhesión.

Tabla 3c. Estado de las muestras después del ensayo de inmersión

Sistema	Ampollamiento	Herrumbre
	Tamaño de las ampollas/ Frecuencia	Grado/ % de superficie afectada
	0,5M Na ₂ SO ₄	
ACA	2/M	7-G/0.3%
AQA	2/F	10
ESA	10	10
EAA	10	10
VLA	10	10
0,5M NaCl		
ACA	2/F	7-S/0.3%
AQA	2/F	8-G/0.1%
ESA	10	10
EAA	10	7-G/0.3%
VLA	2/F	10
0,25M Na ₂ SO ₄ + 0,25M NaCl		
ACA	2/MD	10
AQA	2/MD	9-S/0.03%
ESA	8/M	10
EAA	6/M	10
VLA	8/MD	10

Distribución de herrumbre: S (por áreas)
G (General)

A medida que el tiempo de exposición se alarga, estas áreas crecen y coalescen en unidades más grandes generando la delaminación parcial o total de la película de pintura. En forma simultánea (o desfasada en el tiempo) con el proceso descrito puede ocurrir que, si la(s) especie(s) transportada(s) a través de esta película posee(n) las características de un agente corrosivo, en las áreas afectadas se generen las condiciones necesarias y suficientes para dar inicio a la corrosión del acero galvanizado pintado. Va de suyo que la intensidad y extensión del ataque dependen de la agresividad del medio electrolítico interfacial.

3.2 Ensayo de exposición atmosférica

Es conocido que todos los materiales se degradan por la influencia de las condiciones atmosféricas, en particular, el oxígeno, la humedad y los contaminantes atmosféricos (SO₂, NaCl, NO_x, etc.). Otra fuente importante de degradación es la radiación del sol. Todas estas influencias constituyen lo que se denomina “Macroclima” de una zona determinada [26]. En cambio, “Microclima” es el que específicamente se forma alrededor de un objeto y resulta de vital importancia a la hora de entender los mecanismos de degradación atmosférica de los materiales. Entre los parámetros que lo definen se considera el tiempo de humectación de la superficie, el calentamiento de los objetos por la radiación solar, especialmente la IR, y la acumulación de iones de naturaleza ácida (SO₃²⁻, NO₂⁻, Cl⁻) en la película acuosa depositada sobre el objeto. Por su parte, el proceso de corrosión atmosférica es una suma de procesos parciales de corrosión que tienen lugar cada vez que se forma la capa de electrolito sobre el metal. Las precipitaciones acuosas (lluvia, nieve y/o niebla) y la condensación de humedad por cambio de temperatura son, sin duda, los principales promotores de la corrosión atmosférica. En tal sentido, los

valores de algunas de esas variables climatológicas que caracterizan las condiciones de exposición promedio en las dos estaciones utilizadas en el presente trabajo son resumidos en la Tabla 4.

Tabla 4

Estación	T (°C)	HR (%)	TDH f. anual	Lluvia mm/año	[SO ₂] mg/m ² .d	[Cl] mg/m ² .d
La Plata	17	78	0.59	1300	7,20	Insignif.
San Luis - Potosí	18	60	0.16	370	21	Insignif.

En ella puede verse que la mayor agresividad evidenciada por la atmósfera de La Plata puede ser atribuida fundamentalmente a las más severas y prolongadas condiciones de humectación y “surface runoff” a las que se vieron sometidas las réplicas ensayadas en esta ciudad. Sin embargo, el comportamiento protector de los distintos sistemas de pintado no fue demasiado diferente, Tabla 5.

Tabla 5

Sistema	Estación	Ampollamiento	Herrumbre	Cuarteado N°	Agrietado N° (Tipo)	Delaminado N°
		Tamaño de las ampollas/ Frecuencia	Grado/ % de superficie afectada			
ACA	La Plata	10	9-P/0.03%	10	4 (Irregular)	10
	San Luis - Potosí	10	10	8	10	10
AQA	La Plata	10	10	10	2 (Irregular)	10
	San Luis - Potosí	10	10	10	10	10
ESA	La Plata	10	8-G/0.1%	10	10	10
	San Luis - Potosí	10	10	10	10	10
EAA	La Plata	10	10	10	10	2
	San Luis - Potosí	10	10	8	10	10
VLA	La Plata	10	9-S/0.03%	10	10	6
	San Luis - Potosí	10	10	10	10	10

P: Corrosion Localizada; G: Corrosión General; S: Corrosión Sigmoidea; R: Herrumbra

En general, los datos acumulados en inspecciones visuales realizadas a los 2 y a los 5 años de exposición a la atmósfera de San Luis – Potosí demuestran que los recubrimientos y, por ende, el sustrato de cada uno de ellos no evidenció alteración alguna. Esto demuestra asimismo que la pintura de terminación demostró ser resistente a la radiación UV, lluvia y cambios de temperatura debido a la fuerte interacción entre los componentes reactivos del polímero y el pigmento (TiO₂) químicamente estable.

Defectos menores en los recubrimientos correspondientes a los sistemas ACA y EAA fueron observados sólo después de 7 años de exposición.

3.3 Ensayos electroquímicos

3.3.1 Permeabilidad al agua

En una película de pintura, sus propiedades de permeabilidad y barrera son de importancia fundamental porque controlan el transporte de agentes corrosivos a través de ella así como también la disolución de los pigmentos y su llegada al sustrato base. Datos confiables de permeabilidad al agua y evolución del potencial de corrosión e impedancia de cada sistema metal/pintura proveen valiosa información para el diseño y selección de los más adecuados para cada situación práctica. De acuerdo con lo ya mencionado [25], la cantidad de aquellos agentes que durante las primeras horas de exposición pudo permear el sistema de pintado aplicado sobre cada chapa de acero/aleación pre-tratada dependió, en una primera etapa, de las características de la pintura de terminación, alquídica secada al aire. Como se sabe, ésta contiene una apreciable cantidad de componentes solubles en agua por lo cual tiende a absorberla y ampollarse [27]. Además, el agua absorbida ejerce cierta acción plastificante sobre la estructura de la película alquídica y, en consecuencia, facilita el proceso difusional.

La Tabla 6 exhibe el efecto de la composición del electrolito sobre los valores de permeabilidad al agua de los sistemas ensayados.

Tabla 6. Coeficientes de difusión (*D*), solubilidad (*S*) y permeabilidad (*P*) al agua de las pinturas ensayadas

Sistema	<i>D</i> .10 ¹⁰ (cm ² .s ⁻¹)	<i>S</i> (Adimensional)	<i>P</i> .10 ¹⁰ (cm ² .s ⁻¹)
0,5M Na₂SO₄			
ACA	9,84	0,386	3,80
AQA	99,90	0,158	15,78
ESA	21,50	0,873	18,70
EAA	19,60	0,152	2,98
VLA	23,20	0,114	2,63
0,5M NaCl			
ACA	----	----	----
AQA	7,49	0,130	0,98
ESA	9,69	0,085	0,82
EAA	16,80	0,137	2,31
VLA	20,50	0,098	2,01
0,25M Na₂SO₄ + 0,25M NaCl			
ACA	12,00	0,327	4,20
AQA	13,60	0,119	1,63
ESA	10,70	0,131	1,40
EAA	12,70	0,142	1,82
VLA	19,90	0,092	1,83

Puede verse que los valores de permeabilidad al agua de cada sistema de pintura dependen fuertemente de la composición del electrolito. El peor efecto barrera correspondió a las muestras ACA en solución 0,5M de NaCl ya que su permeabilidad no pudo ser estimada. Esta situación surge cuando la permeabilidad de la película de pintura es tan alta que su comportamiento dieléctrico no cumple con las suposiciones que debieron realizarse para definir el modelo de cálculo [21]. Como la principal diferencia existente en el ensayo fue el tipo de anión (Cl⁻, SO₄²⁻ o mezcla de ambos), la discrepancia entre los valores estimados para cada coeficiente puede ser atribuida a que, más allá de las propiedades protectoras intrínsecas de cada sistema de pintado, los relativamente importantes cambios observados en la permeabilidad al agua dependieron no sólo del tamaño aniónico sino también de su carga y concentración en el respectivo electrolito. Esto se debe a que tales diferencias pueden modificar los mecanismos y/o energía de las interacciones entre las especies polares reactivas (componentes del aglutinante polimérico, de los pigmentos, aditivos, etc.) de la pintura y las moléculas de agua que difunden a través de ella [28]. En la

Tabla 6 puede verse que esta suposición está soportada por el hecho que los valores de los coeficientes de permeabilidad al agua tanto como los de difusión y solubilidad, que están asociados a la movilidad de las moléculas de agua (difusión) y a al volumen de agua contenido en el interior del filme de pintura (solubilidad), cambiaron con la composición del electrolito. Desafortunadamente, tales resultados contribuyen a hacer menos previsible la efectividad de las propiedades como barrera proporcionadas por sistemas de pintado sujetos a estar expuestos en ambientes contaminados con diferentes agentes químicos y, consecuentemente, de la protección anticorrosiva aportada al acero galvanizado base.

3.3.2 Potencial de corrosión e Impedancia

El valor de las medidas del E_{corr} instantáneo y de su evolución ha sido cuestionado como técnica válida para evaluar la resistencia anticorrosiva recubrimientos orgánicos [29]. Sin embargo, la medida de su dependencia con el tiempo de inmersión ha sido exitosamente utilizada como simple herramienta para estudiar la protección anticorrosiva aportada por recubrimientos orgánicos [30-33]. Dependiendo de la microestructura de la película de pintura, especialmente de su grado de polimerización, es necesario que transcurra un lapso antes que se formen los canales de difusión del electrolito y este alcance la superficie metálica. Por consiguiente, no sorprende que si la mencionada película posee una estructura compacta, alto grado de entrecruzamiento y alto espesor, unos pocos días de ensayo no son suficientes para lograr el contacto metal/electrolito, formar la doble capa electroquímica y posibilitar la medida del potencial de corrosión. Los datos relacionados con la evolución de la impedancia electroquímica de cada sistema metal/pintura/electrolito fueron ajustados usando la función de transferencia derivada de modelos de circuitos eléctricos equivalentes cuyos componentes resistivos y capacitivos puedan ser asociados con procesos fisicoquímicos que ocurren durante la exposición a un dado medio ambiente [20, 34-41].

3.3.2.1 Exposición a atmósferas natural o artificial

Es importante tener en cuenta que los efectos de ambos ensayos están particularmente dirigidos a caracterizar el comportamiento de las propiedades estéticas y protectoras de la pintura de terminación y su compatibilidad con la capa intermedia o anticorrosiva según el caso. También que, a pesar de los esfuerzos realizados a nivel mundial, hasta el momento se desconoce la existencia de una correlación entre los resultados emergentes de ambos ensayos determinada con rigor científico, razón por la cual se los debe considerar como complementarios.

La Tabla 7 resume los datos experimentales relacionados con la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) y de los componentes resistivos y capacitivos que forman parte del modelo de circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia de cada muestra en función del tiempo de exposición a la atmósfera natural de Potosí (México). Como por falta de espacio dicho circuito no puede ser mostrado, sus componentes son, respectivamente: R_1 y C_1 , resistencia al flujo iónico y capacidad dieléctrica del sistema de pintado; R_2 y C_2 , resistencia a la transferencia de carga y capacidad de la doble capa eléctrica del proceso de corrosión; R_3 y C_3 , resistencia y capacidad dieléctrica asociadas con la presencia de productos de corrosión en el fondo y dentro de defectos de la película de pintura. Como puede verse, existe una dispersión importante en los valores determinados para cada sistema de pintado. En este ensayo, el efecto barrera más importante correspondió a las muestras ACA ($R_1 \approx 1.10 \Omega \text{cm}^2$) y estuvo validado por las también elevadas resistencias a la corrosión ($R_2 = 1,48.10^9 \Omega \text{cm}^2$) y productos de corrosión ($R_3 = 5,75.10^8 \Omega \text{cm}^2$); en lo que respecta a las capacidades asociadas a cada una de estas resistencias, respectivamente, C_1 (es una medida de la cantidad de agua disuelta en la película orgánica), C_2 (del área de reacción electroquímica) y C_3 (de la contribución de los productos de reacción a la componente capacitiva de la impedancia total del sistema metal/pintura), sus muy bajos valores ($C_i \approx 10^{-9} \text{Fcm}^{-2}$) son indicativos de la existencia de una altamente satisfactoria protección anticorrosiva. Por el contrario, el peor comportamiento fue encontrado en las muestras AQA y ESA cuyos sistemas de pintado exhibieron la menor resistencia al flujo iónico (R_1) y, por ende, facilitaron el desarrollo de los procesos de corrosión del sustrato metálico base, situación que se refleja en los también menores valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_2), inversamente proporcionales a la velocidad de corrosión. Si se tiene en cuenta que la principal diferencia entre estos dos sistemas y el resto está constituido por el aglutinante de la pintura de fondo, este tipo de respuesta es atribuible a que las interacciones que tienen lugar entre las moléculas de agua que difunden y las del polímero debiliten los enlaces químicos formados en este último durante el proceso de curado facilitando así la permeación de especies iónicas provenientes del electrolito y, por ende, la creación de un medio propicio para el inicio de la corrosión.

Mientras que en el caso de las muestras ACA y ESA, la reacción anódica (disolución del metal base) fue la etapa determinante de la velocidad de corrosión (rds por sus siglas en inglés) bajo control activado, en las ESA, EAA y VLA, la rds fue la reacción catódica (reducción del oxígeno) controlada por difusión. A esa conclusión se llega teniendo en cuenta que, respondiendo tanto a la forma de los diagramas de Nyquist y Bode (no mostrados) como a la función de transferencia usada para el ajuste de los datos de impedancia, en estas tres muestras no existe R_3 y la componente capacitiva C_3 es reemplazada por otra difusional.

Tabla 7. Muestras expuestas a la atmósfera de Potosí durante 2 años

Sistema	E_{corr} V(SCE)	R_1 Ωcm^2	C_1 F.cm^{-2}	R_2 Ωcm^2	C_2 F.cm^{-2}	R_3 Ωcm^2	C_3 F.cm^{-2}
ACA	-0.3274	$1.02 \cdot 10^7$	$1.64 \cdot 10^{-9}$	$1.48 \cdot 10^9$	$1.57 \cdot 10^{-9}$	$5.72 \cdot 10^8$	$1,45 \cdot 10^{-9}$
AQA	-0.1933	$7.81 \cdot 10^4$	$1.26 \cdot 10^{-11}$	$1.91 \cdot 10^5$	$5.79 \cdot 10^{-10}$	$1.91 \cdot 10^8$	$2,01 \cdot 10^{-10}$
ESA	-0.9132	$1.55 \cdot 10^4$	$2.26 \cdot 10^{-10}$	$2,31 \cdot 10^4$	$6,23 \cdot 10^{-9}$	----	$3,65 \cdot 10^{-8}$
EAA	-0.2106	$4.07 \cdot 10^6$	$3.14 \cdot 10^{-10}$	$3,23 \cdot 10^6$	$4,21 \cdot 10^{-9}$	----	$1,69 \cdot 10^{-9}$
VLA	-0.7740	$2.54 \cdot 10^6$	$2.83 \cdot 10^{-10}$	$9.38 \cdot 10^6$	$3.65 \cdot 10^{-10}$	----	$1.51 \cdot 10^{-9}$

Al comparar los resultados obtenidos en ensayos de exposición natural (Tabla 7) o acelerada (Tabla 8) es posible inferir claramente las diferencias de comportamiento. En este último caso, aún el sistema de pintado (VLA) con la R_1 más baja presentó una muy satisfactoria resistencia a la corrosión (R_2 del orden de $10^8 \Omega\text{cm}^2$). Vale aclarar que en base a un trabajo comparativo realizado años atrás en el CIDEPINT se estimó empíricamente que 300h de exposición en el intemperiómetro podrían considerarse equivalentes a un año de exposición circunscripta a la atmósfera natural de la ciudad de La Plata.

Tabla 8. Muestras expuestas en el intemperiómetro durante 300h

Sistema	E_{corr} V(SCE)	R_1 Ωcm^2	C_1 F.cm^{-2}	R_2 Ωcm^2	C_2 F.cm^{-2}	R_3 Ωcm^2	C_3 F.cm^{-2}
ACA	-0.218	$4.77 \cdot 10^8$	$2.58 \cdot 10^{-10}$	$1.75 \cdot 10^9$	$1.57 \cdot 10^{-9}$	----	----
AQA	-0.504	$3.50 \cdot 10^8$	$1.82 \cdot 10^{-10}$	$2.86 \cdot 10^9$	$3.02 \cdot 10^{-10}$	----	----
ESA	-0.196	$7.95 \cdot 10^8$	$1.19 \cdot 10^{-10}$	$5.41 \cdot 10^6$	$1.45 \cdot 10^{-9}$	----	----
EAA	-0.608	$2.70 \cdot 10^8$	$1.80 \cdot 10^{-10}$	$8.27 \cdot 10^8$	$7.55 \cdot 10^{-10}$	----	----
VLA	-0.269	$2.70 \cdot 10^5$	$8.81 \cdot 10^{-11}$	$5.25 \cdot 10^8$	$1.20 \cdot 10^{-10}$	----	----

3.3.3.2 Exposición a la atmósfera natural de La Plata

En la Fig. 1 pueden verse los resultados emergentes de caracterizar el comportamiento de réplicas de las muestras ensayadas a lo largo de su exposición (720 días) a la atmósfera urbano-industrial de la ciudad de La Plata. Si, en término generales se considera un valor inicial del $E_{corr} \approx -0,4 \pm 0.1 \text{V/ECS}$, las modificaciones sufridas a lo largo de los dos años de exposición no fueron más allá de $\pm 0,25 \text{V}$. Esta cierta estabilidad es mucho más evidente cuando se comparan los valores de R_1 ($\approx 10^5$ - $10^6 \Omega\text{cm}^2$) y C_1 ($\approx 10^{-10}$ - 10^{-11}Fcm^{-2}) ya que la mínima diferencia encontrada está dentro del error experimental. Aunque con alguna discrepancia en su magnitud, una estabilidad semejante fue observada en la evolución de las capacidades C_2 ($\approx 10^{-10}$ - 10^{-8}Fcm^{-2}) y C_3 ($\approx 10^{-9} \text{Fcm}^{-2}$), en cambio, las resistencias asociadas, R_2 y R_3 respectivamente, mostraron, en algunas muestras, fluctuaciones importantes. Para explicar las diferencias encontradas en los gráficos que ilustran la evolución de dos componentes (R_i , C_i) acopladas, se supone que las componentes resistiva y capacitiva que definen el proceso electroquímico asociado a cada constante de tiempo están afectadas por un área diferente [42].

3.3.3.3 Cámara de niebla salina

La Fig. 2 resume los datos de la evolución del potencial corrosión (E_{corr}) y de los componentes resistivos y capacitivos de cada muestra en función del tiempo de exposición (105 días). En ella puede

verse que el desplazamiento del E_{corr} correspondiente las distintas muestras no fue uniforme. En particular, los valores en las muestras EAA permanecieron casi constantes hasta pasados los 80 días para luego moverse hacia valores más negativos y cercanos al E_{corr} del acero galvanizado desnudo. En cambio, las restantes muestras presentaron un brusco descenso de su E_{corr} al comenzar las medidas y luego una fluctuación de \pm unas decenas de mV.

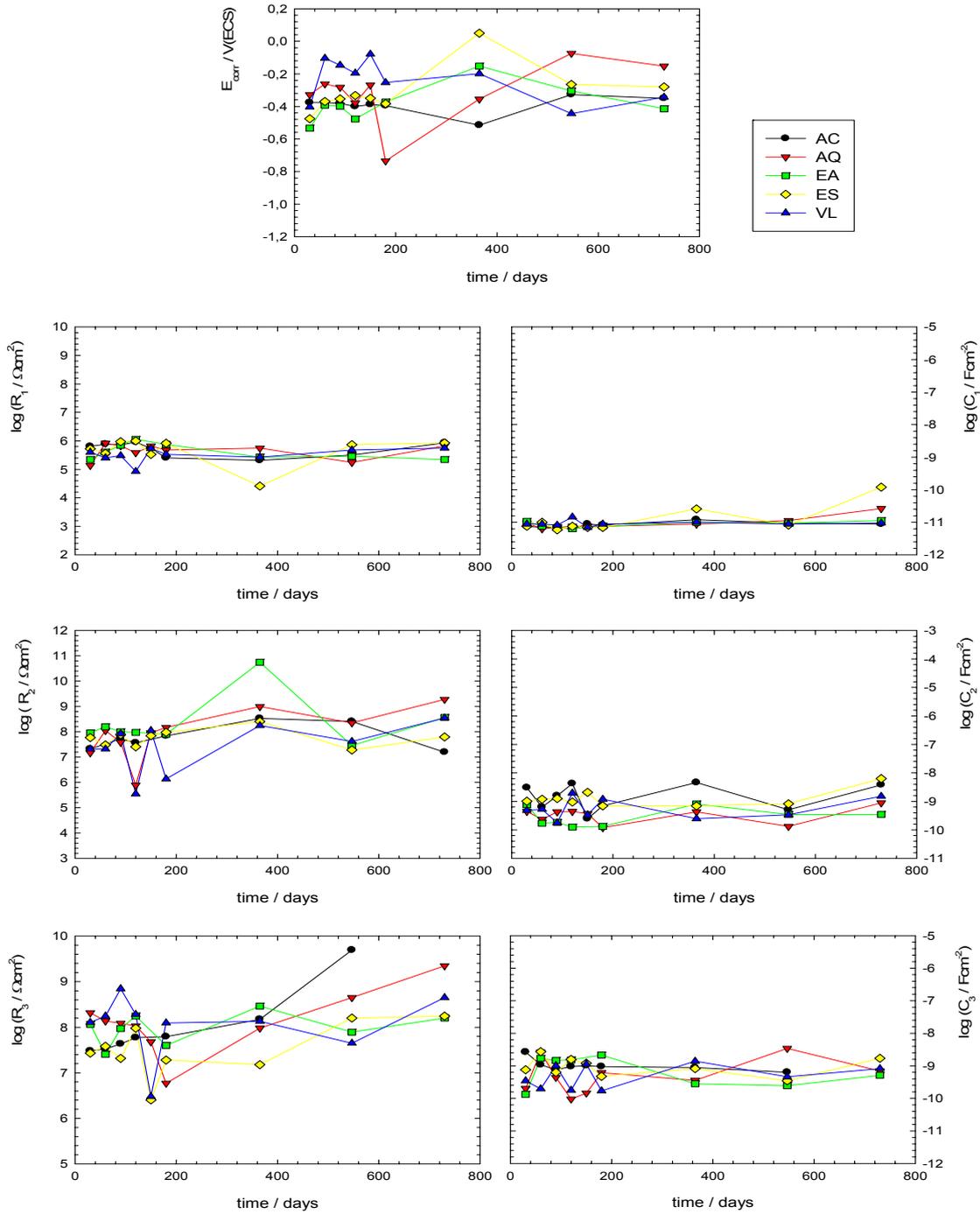


Fig. 1. Evolución de los parámetros a) $\log R_1$; b) $\log C_1$; c) $\log R_2$; d) $\log C_2$; e) $\log R_3$; and f) $\log C_3$ de las muestras ACA (a), AQA (b), EAA (c), ESA (d) y VLA (e) expuestas a la atmósfera de La Plata durante 720 días.

Un corrimiento en dirección a valores más negativos es indicativo de un crecimiento de la actividad electroquímica (corrosión) en la interfaz metal/pintura mientras que, en la dirección contraria, estaría señalando un decrecimiento de aquélla causado por el bloqueo de los defectos del recubrimiento orgánico al acumularse los productos de la corrosión metálica. Si estos últimos son visibles, su coloración permitiría determinar si provienen de la disolución del cinc (blancos) o del acero base (rojizos).

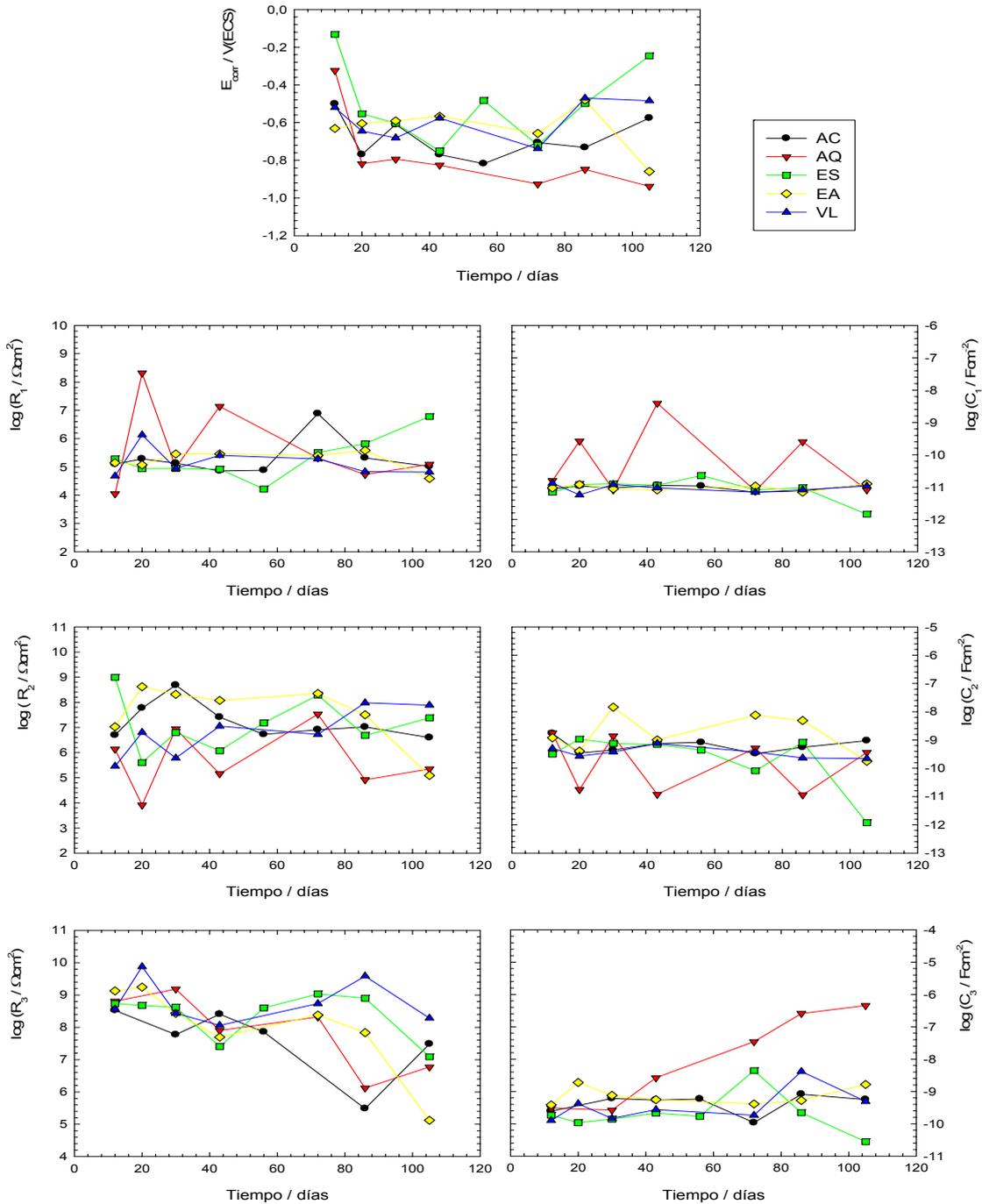


Fig. 2. Evolución de los parámetros a) $\log R_1$; b) $\log C_1$; c) $\log R_2$; d) $\log C_2$; e) $\log R_3$; and f) $\log C_3$ de las muestras ACA (a), AQA (b), EAA (c), ESA (d) y VLA (e) expuestas en CNS durante 105 días.

Finalmente, si la estabilidad es el comportamiento dominante, ella se atribuye a que la protección proporcionada por el esquema de pintado es suficientemente efectiva como para evitar nuevos cambios en la relación áreas anódicas/áreas catódicas [43].

Con respecto a la dependencia de la impedancia con el tiempo de exposición, la misma puede ser explicada en términos de la evolución de sus componentes resistivos y capacitivos. En este sentido, la Fig. 1 ilustra que salvo algunas fuertes fluctuaciones en la muestra AQA, la resistencia iónica (R_1) ofrecida por los restantes recubrimientos se mantuvo mayormente en el intervalo 10^4 - $10^6 \Omega \text{cm}^2$, por consiguiente, en ningún caso resultó satisfactoria ya que evidenció un pobre efecto barrera. La capacidad dieléctrica (C_1) asociada a la cantidad de agua disuelta in el interior de la estructura intacta de la película de pintura prácticamente permaneció sin cambios ($\approx 10^{-11} \text{Fcm}^{-2}$) excepto en la muestra AQA en la que su valor varió en el intervalo 10^{-11} - 10^{-9}Fcm^{-2} debido a la ya explicada interacción molecular resina alquídica-agua. A pesar de la baja resistencia al flujo iónico del sistema de pintado, su efecto, sumado a la acción anticorrosiva del pigmento incorporado a la pintura de fondo hizo que, para algunas muestras (ACA, EAA, ESA, VLA) los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_2) alcanzaran valores relativamente satisfactorios ($R_2 > 10^6 \Omega \text{cm}^2$) pero en las AQA fueran demasiado bajos ($< 10^5 \Omega \text{cm}^2$) para considerarlos aceptables. La capacidad de la doble capa eléctrica (mayoritariamente $C_2 = 10^{-9}$ - 10^{-11}Fcm^{-2}) asociada con esta resistencia resultó entre dos y cinco órdenes de magnitud menor que la correspondiente a la del metal desnudo, $\approx 10^{-6} \text{Fcm}^{-2}$, marcando la insignificancia del área de metal expuesto electroquímicamente activa. Por su parte, las componentes resistiva (R_3) y capacitiva (C_3) de la impedancia relacionadas con la presencia de productos de corrosión demostraron una evolución diferente. Así, el valor inicial de R_3 en todas las muestras estuvo en el orden de $10^9 \Omega \text{cm}^2$ pero luego, salvo en las VLA en las que permaneció casi constante, fue disminuyendo más o menos lentamente hasta la finalización del ensayo. Comparando el comportamiento de las distintas muestras a través de los cambios manifestados por los parámetros que definen sus características protectoras contra la corrosión es evidente que la menor protección fue aportada por el sistema AQA mientras que, en el resto, las diferencias fueron poco significativas.

3.3.3.4 Inmersión en diferentes electrolitos

Las Figs. 3, 4 y 5 exhiben los resultados obtenidos al monitorear el comportamiento del E_{corr} y de los componentes resistivos y capacitivos de la impedancia en las muestras sometidas al contacto continuo con soluciones 0,5M NaCl, 0,5M Na_2SO_4 ó 0,25M NaCl + 0,25M Na_2SO_4 durante 120 días. En ellas puede verse que el E_{corr} correspondiente a las muestras EAA en todos los electrolitos y a las ESA en las soluciones 0,5M Na_2SO_4 y 0,25M NaCl + 0,25M Na_2SO_4 fueron de los más anódicos variaron muy poco con respecto al valor inicial, $\approx -0,4\text{V/ECS}$; en cambio, las ESA expuestas en 0,5M NaCl presentaron a lo largo de todo el ensayo un valor cercano al del metal desnudo, $\approx -1,1\text{V/ECS}$. Por su parte, el potencial de las muestras VLA en las tres soluciones mostró cambios periódicos que, en algunas ocasiones, alcanzaron cientos de mV. Con referencia a las muestras ACA y AQA, el desplazamiento de su E_{corr} hacia valores más negativos y cercanos al del metal desnudo fue muy evidente y relativamente rápido en las tres soluciones para las AQA y algo menos para las ACA en las soluciones de NaCl y mezcla; por otro lado, si bien el potencial medido en estas últimas muestras fue más negativo desde el comienzo ($\approx -0,80\text{V/ECS}$), a tiempos crecientes de exposición a la solución de Na_2SO_4 permaneció estable o ligeramente más positivo.

Las mismas Figuras ilustran la evolución de los componentes resistivos y capacitivos de la impedancia de cada muestra con el tiempo de inmersión en las tres soluciones. En ellas puede verse que los valores de resistencia iónica (R_1) y, por ende, de la integridad del recubrimiento orgánico, del sistema EAA fueron, en la mayor parte de las periódicas medidas, los más altos y efectivos independiente del medio electrolítico. Por el contrario, los correspondientes al sistema ACA demostraron que la protección anticorrosiva aportada por el mismo fue la más pobre en estas condiciones de exposición. De los restantes sistemas, AQA, ESA y VLA, la performance de este último fue ligeramente inferior al EAA mientras que en los otros dos, los valores de resistencia fluctuaron en un amplio intervalos (10^4 - $10^8 \Omega \text{cm}^2$), demostrando un comportamiento muy inestable y dependiente de la composición de las soluciones, particularmente en la equimolar conteniendo iones Cl^- y SO_4^{2-} . Con referencia a los valores de la capacidad dieléctrica (C_1) de los sistemas de pintado, nuevamente el mejor comportamiento protector fue aportado por los sistemas más resistivos en los cuales, luego de alcanzado el nivel de saturación con agua, permaneció cuasi estable ($\approx 10^{-9}$ - 10^{-10}Fcm^{-2}). Este resultado es demostrativo que la parte intacta de la película orgánica mantuvo su carácter dieléctrico a lo largo de todo el ensayo. Por el contrario, una clara señal del deterioro de la película del sistema ACA en la solución Na_2SO_4 es que C_1 alcanzó valores

del orden de 10^{-6}Fcm^{-2} , es decir, cercanos a los del metal desnudo. Este incremento podría haber sido causado por el deterioro estructural y delaminación de la película de pintura, seguido por la acumulación de agua en su interior y en la interfaz metal/pintura. En las restantes muestras, esos valores estuvieron mayormente por debajo de 10^{-8}Fcm^{-2} , clásicos en sistemas de pinturas relativamente permeables.

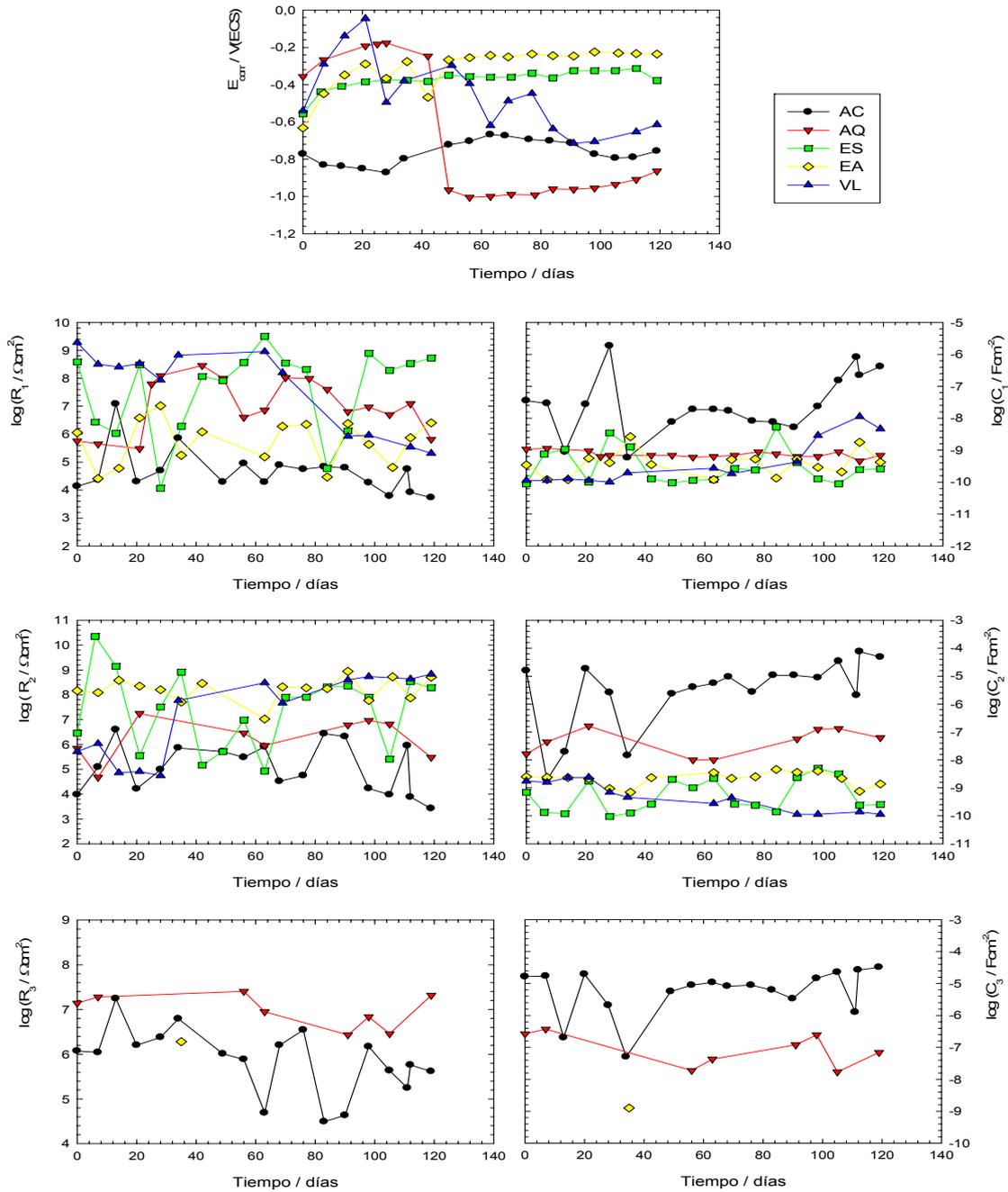


Fig. 3. Evolución de los parámetros a) $\log R_1$; b) $\log C_1$; c) $\log R_2$; d) $\log C_2$; e) $\log R_3$; and f) $\log C_3$ de las muestras ACA (a), AQA (b), EAA (c), ESA (d) y VLA (e) sumergidas durante 120 días en solución $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

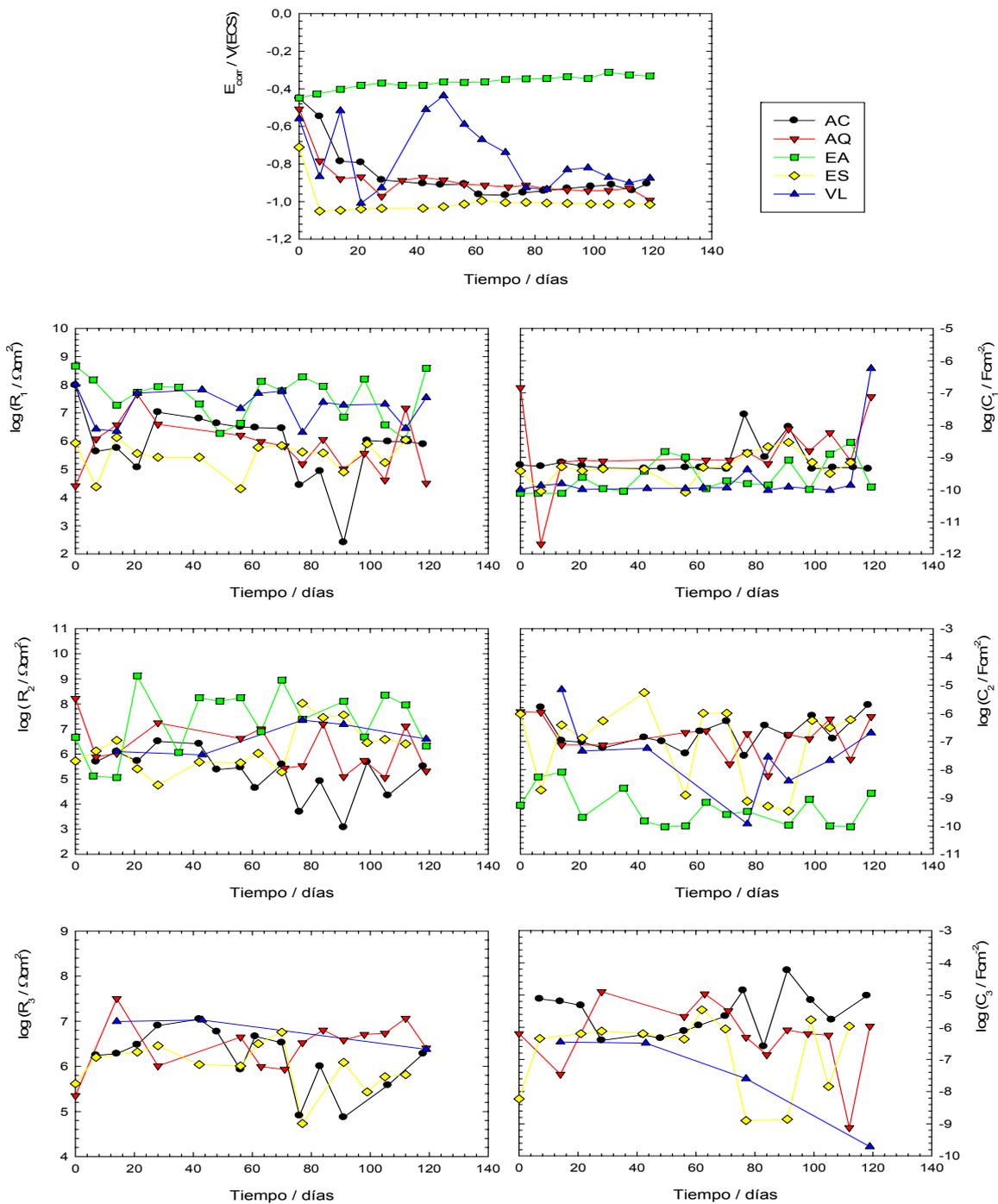


Fig. 4. Evolución de los parámetros a) $\log R_1$; b) $\log C_1$; c) $\log R_2$; d) $\log C_2$; e) $\log R_3$; and f) $\log C_3$ de las muestras ACA (a), AQA (b), EAA (c), ESA (d) y VLA (e) sumergidas durante 120 días en solución 0,5M NaCl.

Si bien oscilantes en el tiempo, al igual que lo sucedido con los parámetros (R_1 y C_1) asociados con las propiedades protectoras del sistema de pintado, los valores de resistencia (R_2) y capacidad (C_2) relacionados con el proceso de corrosión del metal base sobre el cual se depositaron los sistemas EAA, ESA y VLA demostraron que, si bien dicho proceso tuvo lugar, fue extremadamente lento, sobre todo en

el ESA con máxima R_2 y mínima C_2 en todos los electrolitos y prácticamente a lo largo de todo el ensayo de inmersión en los mismos.

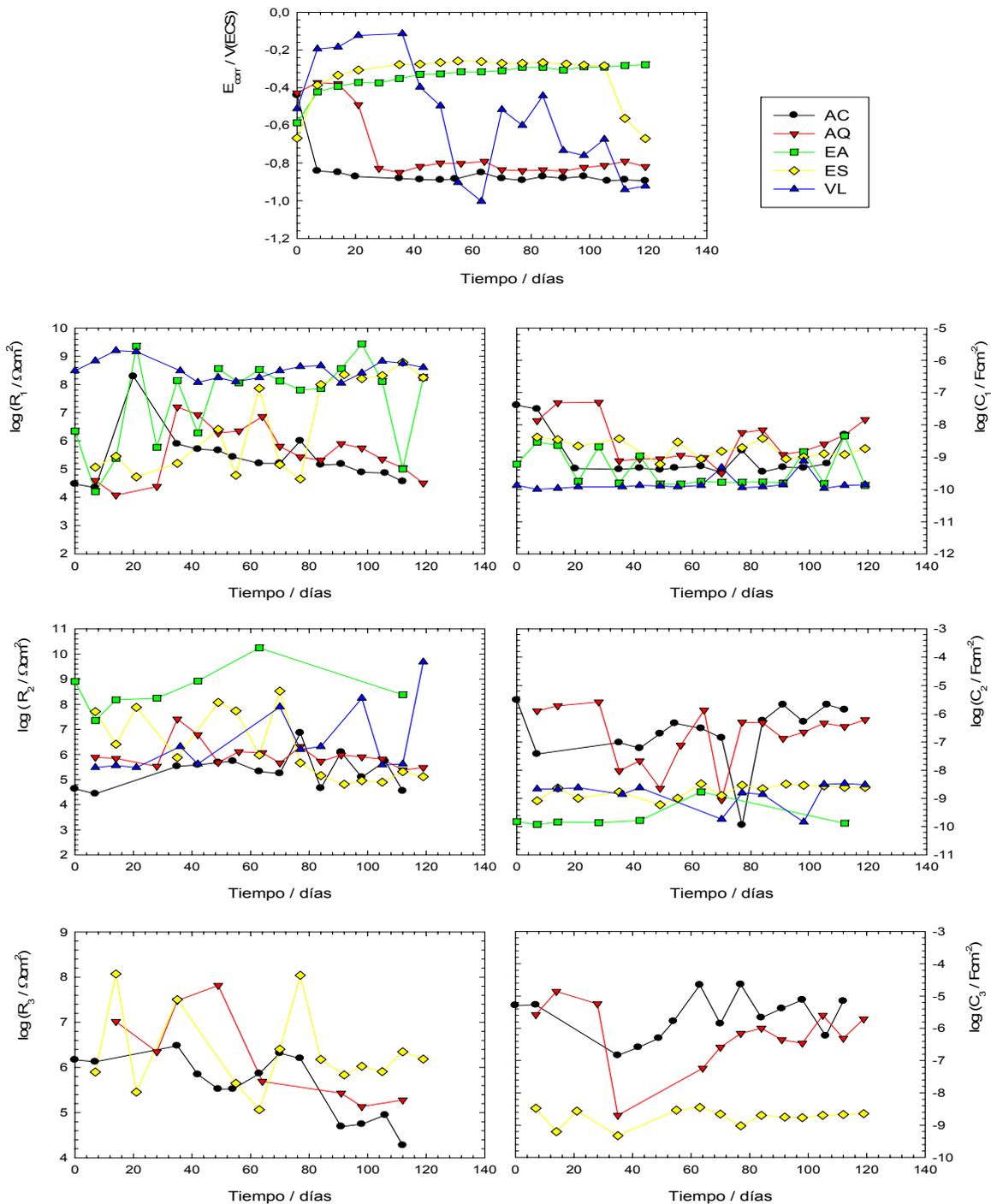


Fig. 5. Evolución de los parámetros a) $\log R_1$; b) $\log C_1$; c) $\log R_2$; d) $\log C_2$; e) $\log R_3$; and f) $\log C_3$ de las muestras ACA (a), AQA (b), EAA (c), ESA (d) y VLA (e) sumergidas durante 120 días en solución 0,25M Na₂SO₄ + 0,25M NaCl.

Asimismo, y en concordancia con el pobre comportamiento protector demostrado por el sistema de pintado ACA, una corrosión acelerada del sustrato comenzó rápidamente luego de la inmersión y se

mantuvo en esa condición hasta la finalización del ensayo en los tres electrolitos. Si bien algo menor, la degradación mostrada por el sistema AQA también fue importante; no obstante esto, y contra lo esperado, en NaCl mostró un mejor comportamiento protector, el que fue atribuido a la contribución de una relativamente efectiva barrera ofrecida por los rápidamente formados productos de corrosión del cinc.

Finalmente, las Figs. 3, 4 y 5 permiten ver que la tercera constante de tiempo (R_3C_3) apareció siempre en los sistemas AQA y ACA; también en los ESA y VLA en NaCl y mezcla pero nunca en el EAA. También que, en algunos casos, para alcanzar su clara definición fue necesario que transcurriera un cierto período de inducción, el cual dependió no sólo de la cinética del proceso de corrosión del sustrato (cinc) sino también de la correspondiente a los de formación y acumulación de los productos derivados del mismo ya que su contribución a la impedancia total del sistema fue asociada a la relajación de estos últimos.

4. CONCLUSIONES

De los cinco sistemas de pintado estudiados en diferentes condiciones de exposición, los identificados como ESA, EAA y VLA presentaron un satisfactorio comportamiento anticorrosivo en los ensayos de exposición en cámara de niebla salina, intemperiómetro y atmósferas naturales de Argentina y México, también en contacto con las soluciones 0,5M NaCl, 0,5M Na₂SO₄ ó 0,25M NaCl + 0,25M Na₂SO₄.

El sistema ACA presentó la menor capacidad de protección anticorrosiva al ser sumergida en las distintas soluciones así como también al ser expuesto en cámara de niebla salina o a la atmósfera natural de La Plata. En tales situaciones, el fosfomolibdato de cinc incorporado a la pintura de fondo como pigmento anticorrosivo demostró ser menos efectivo en estas corrosivas condiciones de exposición debido a que el efecto barrera proporcionado por el sistema de pintado era pobre. En cambio fue satisfactorio en Potosí e intemperiómetro.

Todos los ensayos de laboratorio y de campaña utilizados en este trabajo fueron muy útiles para caracterizar y entender el comportamiento de los sistemas de pintado estudiados. La buena correlación entre los test normalizados (ampollamiento, herrumbre, cámara de niebla salina, intemperiómetro) y electroquímicos (espectros de impedancia y medidas del potencial de corrosión) permitieron explicar algunas problemas encontrados en la práctica y, sobre esta base, realizar cambios en las formulaciones de pinturas para demorar su aparición tanto como sea posible. Además, la dispersión observada al comparar las propiedades de protectoras contra la corrosión ofrecidas por un dado sistema de pintado expuesto a distintos medioambientes apoyan la idea que extrapolar comportamientos protectores de un medio a otro es absolutamente riesgoso.

5. RECONOCIMIENTOS. *Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata de Argentina, también al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONACYT) de México por el apoyo económico prestado para realizar este trabajo.*

6. REFERENCIAS

1. Van der Kolk, C.E.M., Kruijt, R., de Rouville, E.A., J.Oil Col. Chem. Assoc., 1933, 7, 280- .
2. Adrian, G., Gerhard, A., Bittner, A., Gawol, M., Eur. Suppl. Polym. Paont Colour J., 1981, 62, 145- .
3. Gee, S., Surf. Coat. Int., 1997, 7, 316- .
4. Stratmant, M., Bohnenkamp, K., Engell, W.J., Corros. Sci., 1983, 23, 969- .
5. Cook, A.R., Anti-Corros. Methods Mater., 1976, 23 (3), 5- .
6. Bird, C.E., Strauss, F.J., Mater. Performance, 1976, 15 (11), 27- .
7. Goodwin, F.E., in Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance, ed. G. Krauss. The Minerals, Metals & Material Society, 1990.
8. ASM Handbook, vol. 13. Corrosion, ed. ASM International., 1992.
9. Zoccola, J.C. et al., Atmospheric factors affecting the corrosion of ingeneering metals. STP 646. ASTM, 1978, 165-184.

10. Porter, F., in: Zinc Handbook Properties, Processing and use in Design, M. Dekker Inc., New York, 1991.
11. Van Eijnsbergen, J.F.H., Duplex Systems, vol.7, Elsevier, Amsterdam, 1994.
12. Malone, J.F., Mater. Performance, 1995, 31 (5), 39- .
13. Hare, C.H., Corrosion and the preparation of metal for painting, in: Societys for Coatings Technology, Philadelphia, 1978.
14. Allen, K.W., Strength and Structures: Aspects of Adhesion, vol. 1, University Press of London, 1965, p. 14.
15. Bullet, T.R., Rudram, A.T.S., J. Oil Col. Chem. Assoc., 1959, 11, 789- .
16. Hare, C.H., good Painting Practice: Steel Structure Painting Manual, 3ed. Ed., vol. 1, Steel Structure Painting Council, Pittsburgh, 1995, p. 10.
17. Steel Structure Painting Manual: Systems and Specifications, 7th ed., vol. 2, Steel Structure Painting Council, Pittsburgh, 1995, p. 9.
18. Barnhart, R., Mericle, D., Mobly, C.H., Hocking, T., Bogran, J., Mc Daniel, E., J. Protect. Coat. Linnings, 1997, September, 61- .
19. Leidheiser, H. Jr., Corrosion, 1982,38, 37- .
20. Boukamp, B.A., Report CT88/265/128, CT89/214/128, University of Twente, The Netherlands, 1989.
21. Schwiderke, E.E., Di Sarli, A.R., Prog. Org. Coat., 1987, 14, 297-...
22. Leidheiser, H. Jr., Funke, W., J. Oil Chem. Assoc., 1987, 70 (5), 121-132.
23. Schwenk, W., Corrosion Control by Organic Coatings, ed. Leidheiser, H. Jr., NACE, Houston, TX, 1981, 103.
24. Walter, P., Off. Digest, 1965, 37, 1561- .
25. Ritter, J.J, Kruger, J., Corrosion Control by Organic Coatings, Ed. Leiheiser, H. Jr., NACE, Houston, TX, 1981, 28.
26. Schmid, E.V., "Exterior durability of organic coatings"FMJ International Publications Ltd. Redhill (1988), 2.
27. Byrnes, G., Generic Coatings Types. An Introduction to Industrial Maintenance Coatings Matrials. Technology Publishing Company, ed. Ll. M. Smith, Pittburgh, PA, USA, 1996, 19.
28. C.H. Hare, Protective Coatings. Fundamentals of Chemistry and Composition. Technology Publishing Company, Pittsburg, PA, USA, 1994.
29. Wolstenholme, J., Corros. Sci., 1973, 13, 521- .
30. Armas, R.A., Gervasi, C., Di Sarli, A.R., Real, S.G., Vilche, J.R., Corrosion, 1992, 48, 379-...
31. Mayne, J.E.O., J. Iron Steel Inst., 1954, 176, 140- .
32. Meszáros, L., Lindquist, S.A., Proc. EUROCORR'82, Section 11, 1982, 147- .
33. Morcillo, M., Barajas, R., Feliú, S., Bastidas, J.M., J. Mat. Sci., 1990, 25, 2441- .
34. Ferraz, O., Cavalcanti, E., Di Sarli, A.R., Corros. Sci., 1995, 37 (8), 1267 .
35. Seré, P.R, Santágata, D.M., Elsner, C.I., Di Sarli, A.R., surf. Coat. Intern., 1998, 3, 128 .
36. Santágata, D.M., Seré, P.R., Elsner, C.I., Di Sarli, A.R., Prog. Org. Coat., 1998, 33, 44- .
37. Seré, P.R., Armas, A.R., Elsner, C.I., Di Sarli, A.R., Corros. Sci., 1996, 38 (6), 853 .
38. Leiheiser, H. Jr., Kendig, M.W., Corrosion, 1976, 32, 69- .
39. Gabrielli, C., Cheddar, M., Mattos, O.R., Takenouti, H., J. Electroanal. Chem., 1987, 117, 813- .
40. Szauder, T., Brandt, A., J. Oil Col. Chem. Assoc., 1984, 67, 13- .
41. Frydrych, D.J., Farrington, G.C., Townsend, H.E., Corrosion Protection by Organic Coatings, ed. Kendig, M.W., Leidheiser, H. Jr., The Electrochem. Soc., Pennington NJ, USA, vol. 87-2, 1987, p. 240.
42. G.G. do Nascimento, O.R. Mattos, J.L.C. dos Santos and I.C.P. Margarit, *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 383.
43. M.W. Kendig & H. Leidheiser, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 982 (1976).