

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE  
SISTEMAS METAL/CUBIERTA  
ORGÁNICA PROTECTORA  
CONTRA LA CORROSIÓN**

**Alejandro Ramón DI SARLI**

**Tesis presentada para el grado de**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**Departamento de Ingeniería Química**

**Facultad de Ingeniería, UNLP, Mayo, 1997**

*A mis Padres.*

*Dada la brevedad de esta página, sería imposible que pudiese presentar mi agradecimiento expreso a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo. Por eso quisiera que todas ellas se viesen reflejadas en estas líneas.*

*Mi especial agradecimiento al Dr. Vicente J. D. Rascio, cuya dirección y confianza permanente hicieron posible superar las dificultades que se presentaron a lo largo de estos años.*

*También quisiera reconocer a la Dra. Ing. Cecilia I. Elsner por las sugerencias brindadas en incontables oportunidades.*

*A mis compañeros del CIDEPINT y, en particular a mi entrañable amiga Viviana M. Segura, por su colaboración en el trabajo diario.*

*Por último deseo agradecer a la CIC y al CONICET por haber patrocinado este trabajo.*

# **INDICE**

## **CAPITULO I. INTRODUCCION**

Introducción general	5
Plan general de tesis	7

## **CAPITULO II. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGANICOS**

Composición de los recubrimientos orgánicos	9
Corrosión	10
Protección contra la corrosión por recubrimientos orgánicos	12
Propiedades de barrera	13
Adhesión en recubrimientos orgánicos	14
Tensión superficial y humectabilidad	14
Mecanismo de adhesión	15
Medidas de adhesión	17
Factores que influyen la adhesión en la interface metal/polímero	18
Humedad	19
Tratamiento de superficies	19
Pérdida de adhesión	20
Influencia de la adhesión sobre la corrosión del sustrato metálico	21
Inhibición activa	23
Permeabilidad al agua	24
Constantes que describen la permeabilidad al agua de los materiales	25
Fuerzas impulsoras de la permeación de agua	26
Coefficiente de difusión efectivo	28
Permeación de agua en relación con la composición y la estructura del recubrimiento	29
Permeación de agua y pérdida de adhesión (adhesión húmeda)	35
Permeabilidad al oxígeno	38
Permeación de agua	38
Corrosión debajo de recubrimientos orgánicos	39
Iniciación del ampollamiento	40
Delaminación catódica	40
Socavamiento anódico	44

## **CAPITULO III. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (MIE)**

Desarrollo teórico	47
Definición de impedancia electroquímica	47
Expresión de la impedancia de elementos eléctricos pasivos	49
Experiencias de permeabilidad al agua	51
Comportamiento típico de $C_m(t)$	52
Constante dieléctrica del agua ( $\epsilon_a$ )	55
Propiedades de adhesión húmeda estudiadas con MIE	57
Estudio de los mecanismos de corrosión debajo de la película de pintura mediante MIE	59
Circuito eléctrico equivalente general	59
Significado físico de los elementos eléctricos pasivos	60
Condiciones experimentales para la realización de medidas de impedancia	63
Ejecución de las medidas de impedancia	64
Condiciones para la realización de los ensayos de permeabilidad al agua	65
Condiciones para los ensayos de corrosión	65
Parte experimental de los ensayos de permeabilidad al agua	66
Parte experimental para las medidas de corrosión	67

<b>CAPITULO IV. ANALISIS DE DATOS DE PERMEABILIDAD AL AGUA Y AL OXIGENO</b>	
Determinación de $C_m(t)$ , $C_0$ y $C_s$	70
Cálculo de $\Phi$ y de S	72
Cálculo de D	73
Revisión de los métodos de cálculo	75
Validez de las suposiciones teóricas	81
Evaluación crítica de los valores de S y D	85
Medidas de permeabilidad al oxígeno con corriente continua	86
<b>CAPITULO V. ANALISIS DE DATOS DE IMPEDANCIA EN ENSAYOS DE CORROSION DEBAJO DEL RECUBRIMIENTO</b>	
Análisis simplificado de los datos de impedancia. Posibilidades y condiciones	89
Análisis pormenorizado de los datos de impedancia	92
<b>CAPITULO VI. OTRAS TECNICAS</b>	
Medidas de permeabilidad al oxígeno	96
Medidas del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )	96
Ensayos no electroquímicos. Inspección visual mediante métodos normalizados	99
<b>CAPITULO VII. PERMEACION DE AGUA Y DETERIORO DEL RECUBRIMIENTO ORGANICO. RESULTADOS Y ANALISIS DE LA MEDIDAS DE IMPEDANCIA</b>	
a) Influencia de la composición del recubrimiento	101
b) Influencia del espesor de película y de la concentración de cloruro sobre la permeabilidad al agua	106
c) Comportamiento bajo exposiciones cíclicas	108
<b>CAPITULO VIII. ESTUDIOS DE LA DEGRADACION DE SISTEMAS METAL/ RECUBRIMIENTO ORGANICO/ELECTROLITO ACUOSO MEDIANTE MEDIDAS DE IMPEDANCIA</b>	
a) Deterioro del recubrimiento orgánico	112
b) Deterioro del sistema de pintado y del sustrato metálico	120
c) Comportamiento de pinturas comerciales (epoxídica, alquídica, etc.)	125
d) Influencia de diferentes parámetros sobre el valor de los datos electroquímicos extraídos de un sistema acero naval/pintura epoxídica/agua de mar artificial	136
<b>CAPITULO IX. RESULTADOS Y ANALISIS DE ESTUDIOS PRELIMINARES SOBRE EL TRANSPORTE DE OXIGENO A TRAVES DE PELICULAS DE PINTURA</b>	
a) Determinación de la permeabilidad al oxígeno de diferentes pinturas	149
b) Comportamiento de pinturas anticorrosivas en distintos electrolitos	157
c) Comportamiento del sistema acero/caucho clorado en función de la composición del electrolito	158
<b>CAPITULO X. CONCLUSIONES</b>	177
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	180
<b>LISTADO DE SIMBOLOS</b>	185

## CAPITULO I. INTRODUCCION

### Introducción general

Frecuentemente, diferentes tipos y formulaciones de recubrimientos orgánicos son empleados para proteger estructuras metálicas contra la corrosión y, simultáneamente, proveerlas del color y/o brillo requeridos. Obviamente, al considerar los múltiples recubrimientos comercialmente disponibles para un sustrato específico expuesto a un medio también específico, la selección del óptimo necesita una completa caracterización de sus propiedades más importantes. Es vital para el desarrollo de nuevas formulaciones y resulta particularmente importante en la actualidad debido a que nuevas y estrictas legislaciones ambientales adoptadas a nivel mundial tienden a prohibir el uso de un gran número de productos de comprobada efectividad.

La forma más confiable de estudiar la adecuación de un recubrimiento a un medio y a un material específicos es la exposición de los sustratos pintados a las condiciones reales de servicio durante un tiempo prolongado; si durante su transcurso el metal pintado se comporta continuamente bien puede garantizarse, casi sin riesgos, el uso de ese recubrimiento para el caso específico estudiado. En la práctica, sin embargo, tal metodología insume demasiado tiempo; por tal motivo se desarrollaron los llamados ensayos acelerados de laboratorio [1-3]. El objetivo de estos últimos, totalmente empíricos, es intensificar las condiciones ambientales (concentraciones más altas de iones agresivos, temperaturas más elevadas, mayor intensidad de la radiación ultravioleta, etc.) para acelerar la velocidad de degradación del recubrimiento y tratar de encontrar alguna correlación entre las horas de ensayo artificial y el tiempo de exposición natural. En este sentido, la práctica ha demostrado que no siempre existen tales correlaciones ya que bajo condiciones experimentales muy severas, los mecanismos de corrosión y deterioro pueden diferir de los producidos en condiciones naturales [4-6]. En consecuencia, se han desarrollado ensayos que simulan mejor las condiciones de servicio [7], aunque continúa siendo difícil usar los llamados acelerados para predecir el comportamiento de un recubrimiento expuesto a diferentes condiciones de servicio.

Gradualmente, las industrias productoras de pinturas comenzaron a introducir los métodos científicos en sus procedimientos de caracterización [8,9]. La desventaja más importante de la mayoría de estas técnicas es que individualmente son capaces de

dilucidar sólo un pequeño aspecto del espectro total de propiedades del recubrimiento. Por lo tanto, para obtener una caracterización total se requiere el empleo de un gran número de complicadas metodologías. En este campo, las técnicas electroquímicas tuvieron (y tienen) un desarrollo en gran escala ya que probaron su utilidad para estudiar varias facetas del material recubierto, en particular, su corrosión y el deterioro de la cubierta [10].

La protección contra la corrosión depende no sólo de las propiedades físicas de las películas de pintura sino también de su comportamiento eléctrico y químico en el medio corrosivo. Entonces, los ensayos electroquímicos son usados, predominantemente, para evaluar el grado de corrosión y/o proveer una mejor comprensión de cómo una película de pintura protege al sustrato metálico. Muchas veces, estos ensayos son considerados acelerados debido a que la muestra está permanentemente expuesta a la acción del electrolito [11]; además de permitir estudios más fundamentales de los procesos de degradación de las pinturas, tienen la ventaja de ser independientes de la subjetividad del operador [12].

En la literatura existe una cierta controversia respecto a los problemas experimentales y a la correlación existente entre los resultados de ensayos electroquímicos y el comportamiento real de las pinturas en servicio. Uno de los problemas de estos ensayos es la alta resistencia eléctrica ofrecida por algunas películas de pintura usadas en la práctica; sin embargo, dicho inconveniente pudo ser minimizado a partir del empleo de técnicas con corriente alterna [13-15]. Las medidas de impedancia, relativamente recientes, han demostrado gran utilidad al ser empleadas para la caracterización de recubrimientos orgánicos [16]. En contraste con la aparente simplicidad de las medidas, los datos sobre la impedancia de sistemas recubiertos deben ser cuidadosamente analizados e interpretados con el fin de evitar arribar a conclusiones incorrectas.

En esta tesis se ha investigado la posibilidad de utilizar técnicas electroquímicas para caracterizar el comportamiento de un metal pintado frente a la corrosión. Mediante medidas de impedancia se ha tratado de dilucidar aspectos vinculados con la permeabilidad al agua del recubrimiento, la adhesión metal/película orgánica, la corrosión del sustrato metálico y el deterioro del "film" orgánico. Esto demandó el desarrollo de procedimientos de análisis de datos y modelos matemáticos. Los resultados de las medidas de impedancia y del potencial de corrosión han sido

correlacionados con la composición y estructura del polímero así como también con las propiedades del sustrato y su tratamiento superficial; además, se los comparó con los obtenidos mediante otras técnicas, por ej., medidas de permeabilidad al oxígeno del recubrimiento y ensayos normalizados de inspección visual.

La información emergente de los múltiples experimentos sirvió para explicar teóricamente, al menos desde un punto de vista electroquímico, el comportamiento de diferentes sistemas de pintado. También provee una de las vías necesarias para la optimización científica de la formulación de recubrimientos orgánicos y la eventual transferencia de sus resultados al sector productivo (fundamentalmente la industria de la pintura).

Finalmente, con estos estudios se espera realizar una contribución que permita hacer más comprensible el uso de medidas de impedancia para la investigación de metales pintados.

### **Plan general de tesis**

Las propiedades protectoras características de los recubrimientos orgánicos han sido clasificadas considerando:

- a) permeabilidad;
- b) adhesión; y
- c) corrosión debajo del recubrimiento polimérico.

Esta clasificación se mencionará a lo largo de la tesis ya que el conocimiento teórico, las medidas de impedancia y los procedimientos de análisis en los diversos campos pueden ser totalmente diferentes.

En el capítulo 2, se describe el conocimiento teórico de las propiedades de los recubrimientos orgánicos. En el capítulo 3, después de una introducción general sobre las medidas de impedancia, se explican las particularidades de esta técnica con respecto a las tres características mencionadas al comienzo del párrafo. En este capítulo también se considera el equipamiento experimental y se evalúan críticamente los diferentes métodos usados para medir impedancia. En los capítulos 4 y 5 se analizan ensayos para determinar, respectivamente, la permeabilidad al agua, al oxígeno y la



corrosión debajo del recubrimiento.

Las otras técnicas usadas en este estudio son descritas en el capítulo 6. Los resultados experimentales de permeabilidad al agua unidos a los de deterioro del recubrimiento y corrosión del sustrato metálico son mostrados y discutidos en los capítulos 7 y 8 mientras que en el capítulo 9 se hace lo mismo para el estudio preliminar del transporte de oxígeno a través de películas orgánicas.

## CAPITULO II. PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGANICOS

Cuando el uso de recubrimientos orgánicos es factible, las estructuras metálicas pueden ser protegidas contra la agresión de un medio corrosivo específico de manera relativamente económica. La eficiencia de tal protección está determinada por un cierto número de propiedades inherentes al sistema recubierto (sustrato metálico, eventualmente la preparación y/o el pretratamiento superficial, composición y espesor de la capa o capas de pintura). En este capítulo se analizan aspectos fundamentales del recubrimiento tales como su estructura, composición y propiedades de adhesión y delaminación. Una información detallada al respecto puede proveer una adecuada caracterización del sistema en cuestión. En posteriores capítulos se indicará cómo las técnicas electroquímicas, cuyos datos pueden (y deben) ser corroborados y complementados mediante otros métodos cada vez que ello sea posible, son capaces de suministrar tal información.

### Composición de los recubrimientos orgánicos

Antes de hacer una detallada descripción del comportamiento y propiedades de los recubrimientos orgánicos deben efectuarse algunas consideraciones sobre su composición. En general, una pintura consiste de tres componentes básicos: el o los pigmentos, el ligante y los disolventes y/o diluyentes. Además puede contener, aunque en proporciones muy bajas, aditivos [17-20].

El **pigmento** es un sólido, finamente dividido y disperso en la masa líquida, que al formarse la película le proporciona color, poder cubritivo y resistencia al medio ambiente. Eventualmente puede tener propiedades anticorrosivas.

El **ligante** es un material polimérico formador de la película, responsable de la transformación de líquido a sólido cuando la pintura es extendida sobre una superficie conformando una capa de poco espesor. Su composición controla propiedades de la película tales como permeabilidad al agua, al oxígeno y a los iones así como también su resistencia química y a la luz ultravioleta.

Los **disolventes** tienen por finalidad disolver al ligante y darle a la pintura la viscosidad adecuada para facilitar su aplicación. Los **diluyentes**, que no son disolventes del material polimérico, pueden ser incorporados para diluir el producto y,

por su menor precio, reducir costos.

Las pinturas incluyen también pequeñas proporciones de aditivos con fines específicos: **secantes** (destinados a acelerar el secado al aire en el caso de productos oleorresinosos); **plastificantes** para mejorar la flexibilidad de la película; **espesantes** para aumentar la viscosidad; **agentes reológicos** para dar características de falso cuerpo; **agentes de curado** en aquellos productos que requieren un catalizador del proceso de secado, etc.

## Corrosión

La corrosión puede ser definida como un proceso electroquímico de disolución del metal. Para la mayoría de éstos es un proceso espontáneo y continuo, factible de ser considerado como el camino inverso a la obtención de los metales puros a partir de los minerales. Mientras que en este último caso se entrega energía a un mineral para la obtención del metal, durante la corrosión el metal vuelve a su condición de mineral liberando energía. La corrosión en medios acuosos es un proceso que involucra la oxidación y reducción de especies electroactivas [20]. La Fig.1 es una representación esquemática del proceso de corrosión del hierro en un medio acuoso corrosivo.

La reacción de oxidación es la disolución anódica del hierro. En las zonas anódicas, los iones  $\text{Fe}^{2+}$  dejan la red metálica para formar compuestos solubles y/o insolubles mientras que un exceso de electrones se concentra en el metal.

En los sitios catódicos, cantidades electroquímicamente equivalentes de especies electroactivas son reducidas por el exceso de electrones. En soluciones acuosas neutras o ligeramente alcalinas, la reacción catódica más importante es la reducción del oxígeno para formar iones hidroxilo:



Otra reacción catódica que puede tener lugar bajo ciertas condiciones de acidez es la reducción de iones hidrógeno:



causando ambas reacciones un aumento de pH en las zonas catódicas.

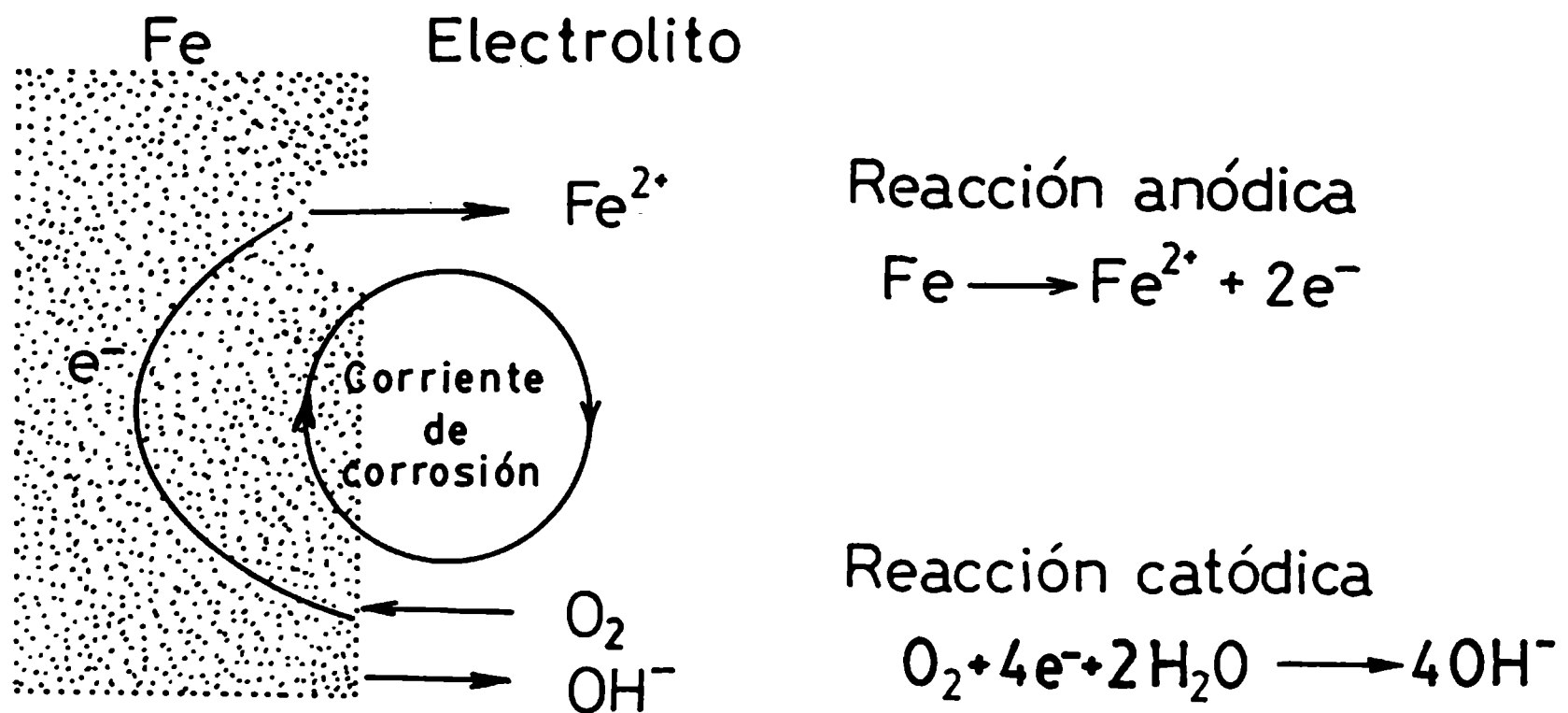


Fig.1 - Corrosión del hierro expuesto a una solución electrolítica.

Para completar el ciclo electroquímico de corrosión se necesita la conducción iónica en la fase acuosa para evitar la acumulación de carga en la vecindad de los sitios activos; esta conducción puede ser provista por iones disueltos en el electrolito. Según la teoría del potencial mixto, las áreas anódicas y catódicas pueden ser átomos similares, separados solamente por distancias interatómicas, o aún el mismo átomo en intervalos consecutivos [22]; estas zonas también pueden estar muy separadas debido a los gradientes de concentración de oxígeno y/o de las especies iónicas en el electrolito, a la presencia de diferentes fases y a su distribución en el metal. Finalmente, las reacciones anódicas y catódicas pueden tener lugar sobre superficies metálicas diferentes conectadas eléctricamente llamadas, respectivamente, ánodo y cátodo.

Toda reacción electroquímica está caracterizada por el transporte de carga (iones y electrones) a través de la interface metal/electrolito. La reacción sobre un electrodo puede ser descrita como aquella cuya fuerza electromotriz es el potencial de electrodo. En electrodos sobre los que se produce sólo una reacción de transferencia de carga, el potencial de electrodo en el equilibrio se expresa mediante la ecuación de Nernst que relaciona las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas. Si, en

cambio, el electrodo se aparta de esa condición de equilibrio se obtendrá un potencial mixto conocido como potencial de corrosión. Su valor se encuentra entre los potenciales reversibles del ánodo y del cátodo pero más cerca del correspondiente a la reacción más rápida.

A medida que los iones abandonan el ánodo, la superficie del metal se carga negativamente mientras que en la solución cercana a dicha superficie se forma una delgada capa de iones solvatados cargados positivamente (cationes). Esta región se llama doble capa electroquímica; tiene un espesor de varias monocapas de agua y se forma instantáneamente cada vez que un metal entra en contacto con una solución electrolítica. Aunque existen varios y complicados modelos, la doble capa es eléctricamente asimilada a un simple capacitor de placas paralelas cuya capacidad es típica, y constante por unidad de área, para un metal específico expuesto a una solución también específica.

### Protección contra la corrosión por recubrimientos orgánicos

Las propiedades anticorrosivas de recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos se atribuyen a un efecto barrera, eventualmente complementado por una inhibición activa [17,23,24] como se muestra en la Fig.2:

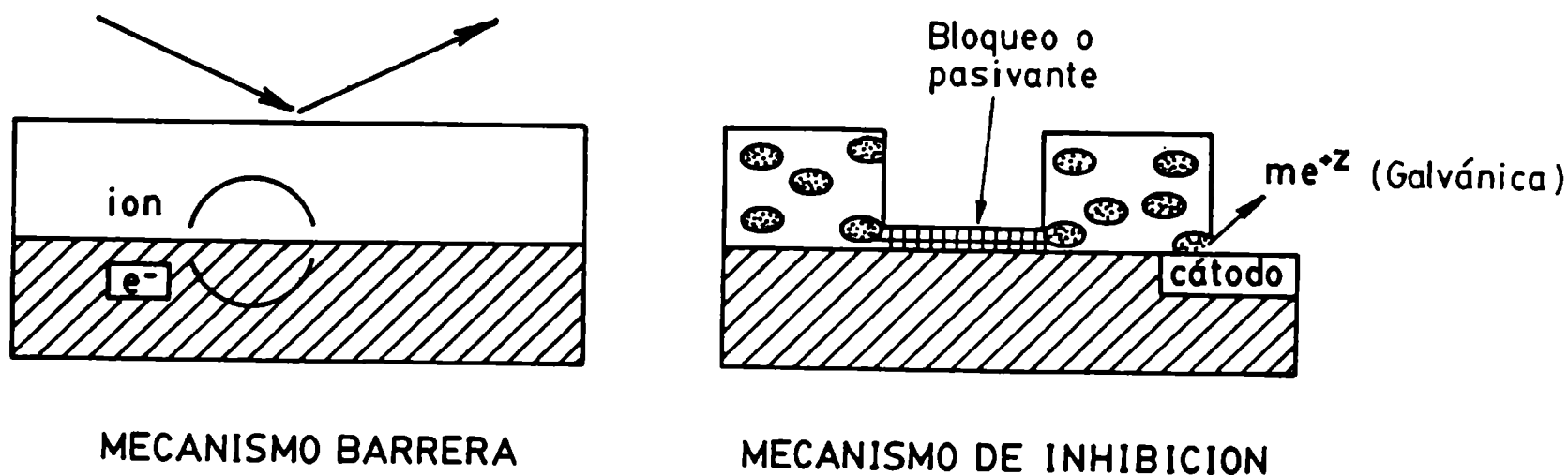


Fig. 2

El efecto barrera de un recubrimiento reduce el movimiento de especies químicas hacia y desde la superficie metálica y, en consecuencia, también retarda el inicio de

las posibles reacciones de corrosión. En formulaciones que contienen pigmentos anticorrosivos el sustrato podría, además, ser protegido por un mecanismo pasivante, de bloqueo y/o por una inhibición galvánica.

### **Propiedades de barrera**

A  $\text{pH} \geq 7$ , la reacción de corrosión de un metal requiere la presencia de agua y oxígeno sobre su superficie. Idealmente, un recubrimiento provee protección cuando crea una barrera física entre el sustrato metálico y el medio acuoso corrosivo. En la práctica, sin embargo, las propiedades aislantes de esta barrera física están limitadas porque los recubrimientos orgánicos son, en cierta medida, permeables al agua y al oxígeno. Se ha establecido que, en condiciones normales, una película de pintura está saturada de agua al menos la mitad de su vida en servicio y el resto del tiempo contiene una cantidad que, en su comportamiento, es comparable a la de una atmósfera con alta humedad [25]. Asimismo se encontró que la velocidad promedio de transporte de  $\text{H}_2\text{O}$  a través de un recubrimiento de este tipo es, aproximadamente, 10 a 100 veces mayor que la de su consumo sobre una superficie que se corroe libremente [17]. También se reportó que, en la mayoría de los casos, la difusión de  $\text{O}_2$  a través del recubrimiento es suficientemente elevada como para poder limitar la corrosión [26]; por consiguiente, está claro que las propiedades de barrera física por sí solas no explican la acción protectora de dichos recubrimientos.

La resistencia óhmica, que también es parte del mecanismo de barrera, puede agregar una protección adicional. Este fenómeno está basado en un retardo de las reacciones al inhibir el transporte de carga entre las áreas anódicas y catódicas dentro de la celda de corrosión electroquímica. En la Fig.2 queda claro que, en principio, un aumento de la resistencia electrónica y/o iónica en el ciclo de corrosión puede reducir la velocidad de reacción. Por ej., la resistencia electrónica podría verse incrementada por la formación de una película aislante de óxido sobre el metal; en cambio, la aplicación de recubrimientos orgánicos sobre dicha superficie provoca un aumento de la resistencia al flujo iónico debido a la, en general, elevada capacidad dieléctrica exhibida por la materia orgánica utilizada en la formulación de pinturas.

En este contexto debe enfatizarse que la adhesión recubrimiento/sustrato también juega un papel importante en el transporte de cargas eléctricas. Esta es una propiedad interfacial que depende de la naturaleza química del polímero y de su grado de

polimerización así como también del metal y de su tratamiento superficial. Para que una película de pintura sea adherente, firme y continua es necesario que se forme algún vínculo entre la superficie metálica y el recubrimiento.

### **Adhesión en recubrimiento orgánicos**

La función principal de la adhesión de películas orgánicas es impedir la formación de una capa de electrolito acuoso en la interface metal/recubrimiento, limitando la expansión macroscópica de la corrosión de la superficie metálica.

Cualitativamente, se entiende por adhesión la atracción recíproca entre materiales similares o diferentes en contacto. Más específicamente, se distinguen tres tipos de adhesión: a) la debida a las fuerzas de los enlaces moleculares entre dos superficies (no medibles); b) la provocada por el trabajo termodinámico representado por la diferencia entre las energías libres superficiales de los dos materiales separados y la energía libre interfacial (datos disponibles sólo para unos pocos materiales) y c) la adhesión experimental, i.e., la fuerza necesaria para separar los dos materiales en contacto (medible).

### **Tensión superficial y humectabilidad**

La mayoría de los átomos y moléculas presentan algún grado de atracción recíproca, la que varía con el tipo de átomo considerado. Hay, sin embargo, una característica común a todas las fuerzas intermoleculares: son efectivas sólo a distancias cortas (< 10 nm), por lo tanto, es necesario lograr un buen contacto entre los materiales que actúan como adhesivo y base. La tensión superficial es una medida directa de las fuerzas intermoleculares y es la resultante de las fuerzas de atracción entre las moléculas del seno del material y de la región superficial, tendientes a reducir el número de moléculas en la superficie. El concepto de "humectabilidad" o "mojado" puede explicarse considerando una gota de líquido en contacto con una superficie sólida plana. La ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

representa el estado de equilibrio de las fases presentes donde  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $\gamma_{ij}$  son las energías libres superficiales de las fases, Fig.3. La condición

$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$  existe.

El líquido humecta completamente la superficie ( $\theta = 0$ ) si  $\gamma_{sl} \geq \gamma_{sv} + \gamma_{lv}$ . La "humectabilidad" o "mojado" es nula para  $\theta = 180^\circ$  y se dice que es parcial en los casos intermedios ( $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ).

En general se distinguen superficies de baja y de alta energía. Compuestos orgánicos tales como los polímeros pertenecen al primer grupo, con valores de  $\gamma < 100 \text{ mJ m}^{-2}$ , mientras que metales y cerámicos están dentro del último grupo y sus energías libres superficiales son  $> 500 \text{ mJ m}^{-2}$ . Respecto a superficies sólidas con baja energía, Zaisman define la tensión superficial crítica,  $\gamma_c$ , como la máxima tensión de un líquido que se expande espontáneamente sobre una superficie. Dicha tensión superficial crítica representa numéricamente la "humectabilidad" de una superficie; por consiguiente, para que una pintura sea capaz de "mojar" una superficie, su tensión superficial debe ser  $\leq$  que el valor  $\gamma_c$  de la superficie.

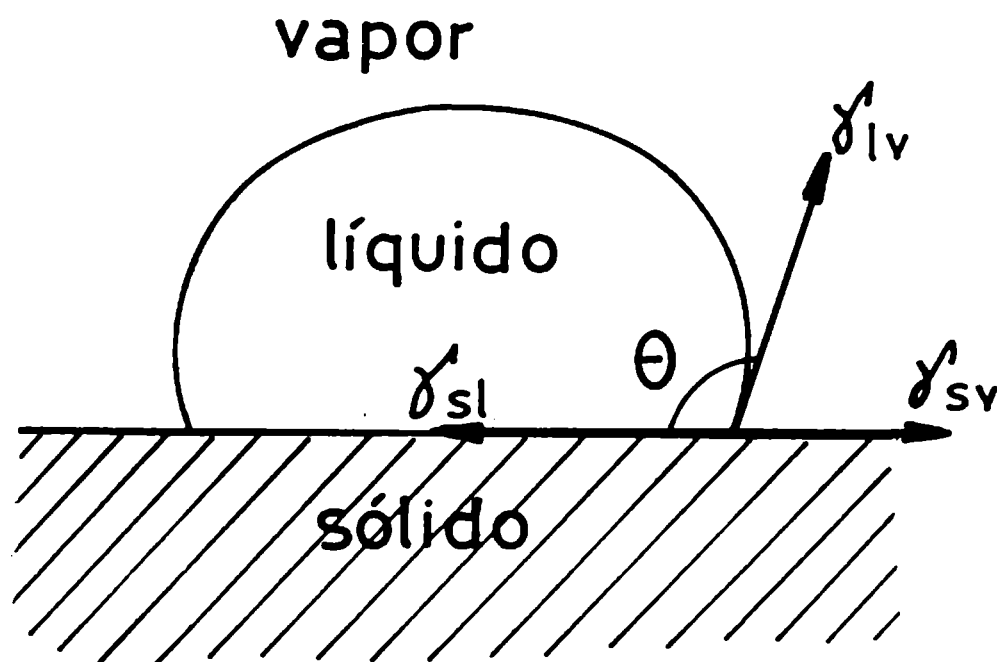


Fig. 3.- Fase líquida en equilibrio con una superficie sólida.

### Mecanismo de adhesión

Como se dijo, las fuerzas moleculares entre las capas superficiales del material polimérico y del sustrato influyen en el contacto interfacial y, a menudo, constituyen el principal mecanismo de adhesión. En el caso específico de un recubrimiento orgánico pueden identificarse tres tipos de adhesión [17,18]: química, polar y mecánica.



En la **adhesión química** se crea un vínculo por reacción química entre el sustrato y el recubrimiento. Tal vínculo, llamado de valencia primaria (enlaces iónicos o covalentes con energías de 40-400 kJ mol<sup>-1</sup>), se forma porque los grupos funcionales del recubrimiento reaccionan en la interface con grupos complementarios del sustrato. Las fuerzas que actúan en esa adhesión son mucho mayores que las mecánicas pero sólo operan sobre átomos poco distanciados. Un ejemplo de enlace químico metal-película orgánica es la interacción entre las moléculas de los grupos epoxídicos y el sustrato metálico debida a una reacción de condensación con los grupos hidroxilo.

La **adhesión polar** es más común que la anterior y ocurre en la mayoría de los recubrimientos orgánicos. Los grupos polares de éstos son moléculas cargadas positiva o negativamente, que resultan atraídas por áreas de la superficie metálica con carga opuesta. Químicamente, la adhesión polar es considerada un vínculo de valencia secundaria donde el proceso tiene lugar por atracción física, o fisicoquímica, entre las moléculas de la resina y la estructura molecular de la superficie del sustrato. Las fuerzas que actúan son las de dispersión, interacciones dipolares y las de van der Waals con energías de 4-8 kJ mol<sup>-1</sup>. Esta forma de adhesión puede ser estimulada incorporando más grupos polares en el recubrimiento polimérico y/o por la formación de una capa reactiva o polar sobre la superficie del sustrato metálico [19].

En las interacciones metal/polímero, los enlaces son generalmente secundarios o tipo puente de hidrógeno, excepto cuando se trata de resinas epoxídicas y silicatos de cinc.

La **adhesión mecánica** está directamente ligada a la rugosidad de la superficie (o perfil de anclaje). Si ésta es la adecuada ( $\cong 40 \mu\text{m}$ ), la adhesión es mejor debido a que un aumento del área superficial de contacto metal-recubrimiento permite un mayor encastramiento de las cadenas del polímero en las irregularidades de una superficie metálica rugosa. Ejemplos de esto es el anodizado del aluminio o el fosfatizado de aceros que dan como resultado sustratos metálicos con cuya superficie, altamente porosa, es posible alcanzar un muy buen anclaje si el recubrimiento orgánico usado posee una viscosidad relativamente baja y buenas propiedades de humectación.

La Fig.4 presenta una superficie metálica pintada en la que los grupos polares de las moléculas del recubrimiento reaccionan con los correspondientes sitios activos del metal limpio. La representación es de una superficie arenada que exhibe pronunciados

picos y valles los que aumentan el área superficial y, en consecuencia, la cantidad de sitios activos del metal. En este caso hay un aumento de la adhesión química, polar y/o mecánica.

### Medidas de adhesión

Según Holloway [27], los métodos para medir adhesión pueden ser agrupados en:

**a) Ensayos de inercia.** Involucran una rápida aceleración o desaceleración de un rotor recubierto con una película de pintura con el propósito de separar la película del sustrato. El método implica el uso de altas velocidades de rotación destinadas a provocar fuerzas centrífugas de gran intensidad. El rotor pintado gira a velocidad creciente hasta que la película se despega. Debido al proceso de fatiga del metal, los materiales disponibles para la construcción del rotor son muy limitados; además, para prevenir el efecto del calor provocado por la fricción con el aire es necesario trabajar en el vacío. En la práctica este método es muy poco utilizado.

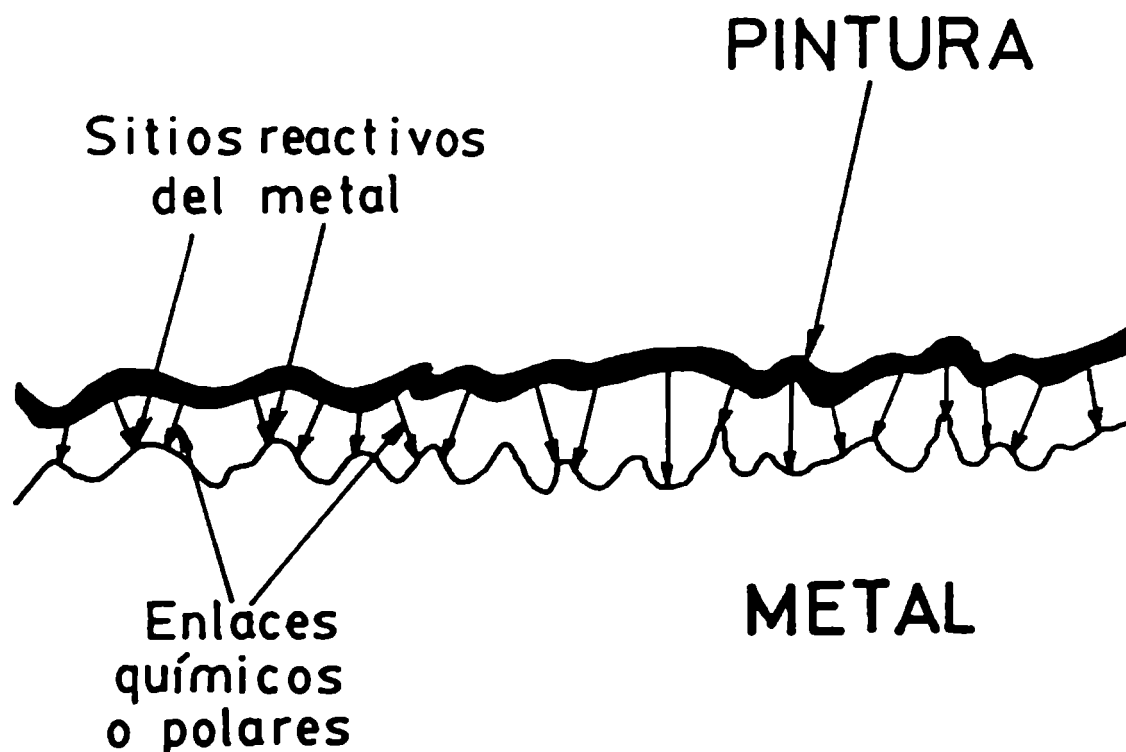


Fig. 4 - Sistema de los tipos de adhesión sobre una superficie metálica pintada.

**b) Ensayos de raspado.** Un buril con punta de diamante, y sometido a una carga, es presionado a lo largo de la película de pintura; luego se examina la ranura formada. En

este ensayo, la magnitud de la adhesión está dada por el valor de la carga crítica, i.e., la carga por encima de la cual la ranura deja de ser uniforme debido a que el recubrimiento se despegó del metal.

**c) Ensayos de despegue.** En este tipo de ensayo, un objeto es forzado a introducirse entre el recubrimiento y el sustrato o bien el recubrimiento es cortado y despegado mediante cintas adhesivas. La evaluación del grado de adhesión se hace, respectivamente, por la resistencia al despegue o la tendencia al escamado de las pequeñas islas de pintura formadas por el corte. Este método es muy usado por la rápida evaluación y facilidad de ejecución más le falta precisión cuantitativa. Y

**d) Ensayos de tracción.** Una fuerza de tracción creciente es aplicada entre el sustrato pintado y una pieza de apoyo adherida a la película de pintura hasta lograr su despegue. Si las fuerzas de cohesión entre los constituyentes del sistema de pintado fueran menores que las de adhesión al sustrato, el ensayo de tracción se caracterizará por el rompimiento de la cohesión y no de la adherencia pintura-sustrato. Otro tipo de falla que también puede suceder en el ensayo de tracción es la del adhesivo utilizado para pegar la pieza de apoyo al sustrato pintado o bien una rotura mixta (falla simultánea de adhesión-cohesión). La selección del adhesivo más adecuado es un factor importante para la correcta aplicación de este método.

De los cuatro métodos descritos, el que presenta resultados menos subjetivos es el ensayo de tracción.

### **Factores que influyen la adhesión en la interface metal/polímero**

Para entender completamente el mecanismo de adhesión debe caracterizarse la superficie del polímero, identificando el número de grupos funcionales que contiene y determinando cuales de éstos son los más reactivos. En realidad, el enlazamiento interfacial no es entre el metal y el polímero porque la superficie metálica está cubierta por una delgada capa de óxido (20-30 Å para metales como el acero o el aluminio); también debe considerarse el o los efectos de impurezas que aparecen formando parte de la capa superficial y de la segregación de compuestos metálicos.

Dos factores fundamentales para la formación de una película orgánica altamente protectora son:

- a) la cohesión entre los constituyentes del sistema y
- b) la adhesión de este último al sustrato.

Estos dos factores son antagónicos porque cuando la cohesión entre los diversos constituyentes sea máxima, la adhesión será nula. De esta manera, una pintura bien formulada es la que, sin perjudicar la cohesión molecular para que las películas sean resistentes y flexibles, permite obtener una gran adhesión. Obviamente, el lograr un recubrimiento adherente no depende sólo de la naturaleza de la pintura sino también del modo como se prepara la superficie del sustrato y de las condiciones de exposición ya que, por ejemplo, una de las causas más perjudiciales para esta interacción metal-polímero es el contacto con ambientes muy húmedos.

### **Humedad**

Entre las propiedades que caracterizan a un recubrimiento anticorrosivo, la adhesión en presencia de agua o de vapor de agua es importante porque sus moléculas hacen que el recubrimiento se separe de la superficie metálica (delaminación o despegue por agua). Dos mecanismos capaces de explicar esta delaminación han sido identificados en estudios de adhesión: uno mecánico y el otro químico. Puede suponerse que el agua atraviesa el polímero y forma una película cuyo espesor es de unas pocas moléculas en los puntos menos resistentes de la interface. El efecto químico produce una pérdida de adhesión al romperse los enlaces puente de hidrógeno y covalentes, mientras que el mecánico genera un aumento del área delaminada debido a las fuerzas originadas y a la naturaleza dinámica de los enlaces metal-polímero. Para reducir la delaminación por agua en superficies metálicas pintadas, el sustrato debe ser tratado para darle una adecuada rugosidad superficial y al mismo tiempo incorporar factores de adhesión para mejorar tanto la adhesión mecánica como la química. Funke [28] hizo un relevamiento de los factores que retardan la pérdida de adhesión de los recubrimientos orgánicos y recomienda un aumento del espesor de película de pintura o el uso de pigmentos barrera en vehículos hidrofóbicos. Básicamente, estos factores conducen a disminuir la permeabilidad al agua.

### **Tratamiento de superficies**

El objetivo principal de la preparación de superficies a ser pintadas es crear las condiciones destinadas a promover la máxima adherencia recubrimiento-sustrato. Se

alcanza de dos maneras complementarias: a) eliminando impurezas y materiales indeseables de la superficie del sustrato y b) aumentando el área superficial por el incremento del perfil de anclaje (rugosidad). Al aumentar el número de zonas activas en la superficie del sustrato se propicia la formación de más enlaces químicos y polares entre el recubrimiento y el sustrato. Los tipos de limpieza superficial son:

- a) Limpieza mecánica o manual y
- b) Limpieza química.

**a) Limpieza mecánica o manual.** Este tipo de limpieza puede ser realizado por medio de herramientas que comprendan el empleo manual o mecánico de cepillos de cerda o de acero, lijas, papel o tela esmeril o herramientas de impacto, las cuales eliminan la mayor parte de los óxidos superficiales pero no trazas existentes en picaduras ni productos extraños adheridos a la superficie; es usada donde un tratamiento no abrasivo resulta impracticable o antieconómico. El arenado o el granallado son tratamientos abrasivos consistentes en el desgaste de la superficie a ser limpiada mediante un material granular (arena o partículas metálicas) que impacta a alta velocidad sobre la misma; siempre que sean viables, constituyen uno de los métodos de limpieza más eficaces pues posibilitan no sólo la eliminación del óxido u otras impurezas sino también la obtención de perfiles de rugosidad muy adecuados para el anclaje de una pintura.

**b) Limpieza química.** Comprende la limpieza con disolventes, álcalis, ácidos, vapores o emulsionantes, tensioactivos, etc. Aunque menos eficaces, los disolventes son muy usados por su fácil aplicación y por la capacidad para eliminar aceites o grasas. La limpieza con álcalis es un método eficiente, económico y menos peligroso que el anterior aunque su empleo no siempre es posible.

### **Pérdida de adhesión**

Las moléculas de agua son capaces de interferir las interacciones moleculares y los vínculos responsables de la adhesión, acumularse en la interface formando ampollas y, eventualmente, causar la completa delaminación del recubrimiento. El **ampollamiento** ocurre por una pérdida localizada de adhesión recubrimiento-sustrato en la que puede acumularse el agua e iniciarse la corrosión. El agua difunde a través de la fase compacta del polímero y/o de los poros o capilares del mismo. Las posibles causas de

ampollamiento son:

- a) Hinchamiento. Algunos polímeros tienen la propiedad de hincharse, esto es aumentar su volumen cuando son expuestos a determinados medios.
- b) Retención de gases. Aún después del secado, componentes volátiles del recubrimiento pueden quedar incorporados a la película y conducir a la formación de huecos, en y debajo de la matriz polimérica, en los que posteriormente se facilita la acumulación de agua.
- c) Procesos Osmóticos. La entrada de agua a través del recubrimiento impulsada por un gradiente de concentración.
- d) Reacciones catódicas. Normalmente, el ampollamiento catódico no contiene agua neutra sino una solución alcalina. Esta alcalinidad es explicada en términos de una generación catódica de  $\text{OH}^-$  por la reacción de reducción del oxígeno en un medio acuoso.

### **Influencia de la adhesión sobre la corrosión del sustrato metálico**

La revisión bibliográfica [29-36] muestra la controversia existente respecto a si la adhesión es el factor que define el grado de protección anticorrosiva de los recubrimientos orgánicos. Algunos ejemplos ilustrativos de tal contradicción son los siguientes:

- Al comparar la pérdida de adhesión en acero y en vidrio pintados con una resina epoxídica y sumergidos en agua, James [29] observó que cuando ocurre ampollamiento en el acero también lo hay en el vidrio, sin embargo, en algunos casos el ampollamiento se produjo en este último pero fue despreciable sobre el acero; por lo tanto, sugiere que el ampollamiento es el proceso primario y la corrosión una consecuencia.

- Gay [30], al estudiar probetas de acero recubiertas con diferentes tipos de pintura y sumergidas en agua de mar halló que, en general, la corrosión del sustrato acompaña la formación de ampollas aunque algunas veces observó corrosión a cierta distancia de las mismas; el autor verificó que sin corrosión no hay ampollamiento, apuntando que la pérdida de adhesión es una consecuencia de la corrosión.

- Walker [32], que empleó ensayos de tracción para medir la adhesión de diferentes tipos de recubrimiento antes y después de la inmersión, no pudo hallar ninguna

correlación entre corrosión y adhesión pero sí que algunas veces recubrimientos con baja adhesión mostraban una gran resistencia a la corrosión.

- Funke y Haagen [26] hicieron un estudio comparativo de la absorción de agua en películas orgánicas libres o aplicadas sobre sustratos metálicos; dicho estudio mostró que si no existe falla interfacial, la absorción es menor en la película aplicada que en la libre. Además, después de un cierto tiempo en contacto continuo con agua, la curva de absorción de la película aplicada sobrepasa a la de la película libre debido a la acumulación de agua en la interface metal/pintura e involucra una disminución de la adhesión, asimismo asumen que el tiempo que le lleva a la película aplicada absorber más agua que la libre puede ser visto como una medida de su resistencia a la pérdida de adhesión. Finalmente concluyen que, en exposiciones a alta humedad, la adhesión de un recubrimiento orgánico al sustrato es una propiedad básica en la determinación de la protección contra la corrosión porque si la adhesión no falla no habrá acumulación de agua en la interface metal/pintura.

- Jullien et al [35] compararon las propiedades electroquímicas y la adhesión metal/pintura de probetas de acero pintadas con la finalidad de analizar si la adhesión es, o no, un factor determinante en la protección anticorrosiva del metal pintado. Con tal finalidad se prepararon muestras recubiertas con diferentes (5) clases de resinas o bien con formulaciones en las cuales se variaba la composición (relación entre resinas poliuretánica y epoxídica). Los resultados indicaron que entre las diferentes clases de resinas escogidas, la más adherente era la que también presentaba las mejores propiedades electroquímicas asumidas como necesarias para inducir una buena protección anticorrosiva, es decir, altos valores de impedancia y del potencial de corrosión. En cambio, esos mismos resultados no se obtenían cuando la variable analizada era la variación estructural de una misma resina. En ese caso, la adhesión disminuía con el aumento de la impedancia; por tal motivo, los autores concluyeron que las medidas de adhesión son buenas para caracterizar las propiedades anticorrosivas de las diferentes clases de resinas pero que, dentro de una misma clase, las medidas de impedancia se muestran más selectivas que las de adhesión.

- Schwenk [36] afirmó que la pérdida de adhesión no implica invariablemente un perjuicio para la protección anticorrosiva ofrecida por un recubrimiento orgánico. Según él, en la medida que el recubrimiento permanezca intacto y la solución en la interface metal/pintura no sea agresiva para el metal, las propiedades anticorrosivas

del recubrimiento no son perjudicadas por su ampollamiento o delaminación. Normalmente, la corrosión no existe en medios alcalinos, en ausencia de oxígeno o, generalizando, cuando hay limitaciones en el transporte de materia a través o debajo del recubrimiento. Por otro lado, la protección puede perderse si el recubrimiento es dañado o sufre ampollamiento ya que, en esta última instancia, la película es vulnerable a daños mecánicos. Una vez que la adhesión falla, la apertura de canales o caminos interfaciales con alta conductividad iónica permite que comience la corrosión si otras medidas precautorias (por ej. la incorporación de pigmentos electroquímicamente activos) no han sido tenidas en cuenta. Si la adhesión entre la película polimérica y la superficie metálica fuese perfecta no habría degradación de la estructura pintada por corrosión. Sin embargo, una adhesión perfecta es imposible en la práctica a causa de la considerable heterogeneidad tanto del recubrimiento como del sustrato. Además, otra posible causa de la pérdida de adhesión es la llegada del agua a la interface metal/pintura (adhesión húmeda); a menudo, esta última es la primera etapa en la degradación de un sistema pintado bien adherente. Podría considerarse como el mecanismo iniciador de una ampolla, la cual se define como el área interfacial donde se ha roto la adhesión recubrimiento/soporte y acumulado agua. En estos lugares, las reacciones de corrosión podrían comenzar fácilmente.

### **Inhibición activa**

Una de las desventajas del uso de recubrimientos orgánicos para la prevención de la corrosión es el hecho que los mismos son relativamente sensibles a las cargas mecánicas y/o térmicas a las que, eventualmente, podrían verse sometidos. Durante su vida en servicio, una estructura pintada es susceptible de sufrir daños; a su vez, éstos podrían permitir el desarrollo de corrosión en y/o cerca del área dañada. En tal situación, las propiedades de barrera del recubrimiento no proveerán suficiente protección y deberán tomarse otras precauciones. Para prevenir un hipotético rápido deterioro del sistema pintado, en el interior de la capa de pintura más cercana al sustrato (pintura de fondo) se incorporan pigmentos electroquímicamente activos. Una vez que el sustrato metálico entra en contacto con el agua estos pigmentos proveen protección por un mecanismo de inhibición activa. Sus diferentes tipos son: 1) pigmentos pasivantes, 2) pigmentos bloqueantes y 3) pigmentos galvánicos.

Los **pigmentos pasivantes** reconstruyen y estabilizan la película de óxido formada sobre el sustrato metálico expuesto. Algunos cromatos poco solubles en agua (cromato de



cinc, cromato de estroncio, etc.) son usados como pigmentos pasivantes. En solución acuosa podrían causar una pasivación anódica de la superficie metálica (mediante especies cromo-oxígeno-agua muy estables) comparable a la ofrecida por la película protectora formada sobre aceros inoxidable.

Los **pigmentos bloqueantes** se adsorben en la superficie metálica, reduciendo el área activa de corrosión y oponiendo una barrera al transporte de especies iónicas hacia y desde el sustrato. Un ejemplo de este grupo son los pigmentos alcalinos (carbonato de plomo, sulfato de plomo, minio, óxido de cinc) capaces de formar jabones a través de su interacción con los aceites vegetales empleados en la elaboración de algunas pinturas o con resinas que incluyen aceites vegetales en su composición (alquídicas, fenólicas, etc.).

Los **pigmentos galvánicos** son partículas metálicas activas (i.e., se disuelven) respecto al sustrato. Al exponer estas partículas, por ej. de cinc, sobre una chapa de acero se corroerán mientras que sobre la superficie del metal base sólo tiene lugar, eventualmente, la reacción catódica. Algunos estudios acerca de pigmentos galvánicos parecen indicar la presencia de un mecanismo protector doble basado en un efecto galvánico inicial seguido por un efecto barrera en las últimas etapas de exposición [37-39]. El mecanismo global no es totalmente conocido.

## **Permeabilidad al agua**

Es sabido que las películas orgánicas son permeables al agua en un grado que depende fuertemente de las propiedades intrínsecas del polímero. Los estudios de permeabilidad al agua y al oxígeno de recubrimientos orgánicos permiten obtener importante información sobre aspectos relacionados con: a) su estructura y composición; b) la pérdida de adhesión y c) la corrosión metálica debajo de los mismos. Por lo tanto, tales estudios pueden ser usados para optimizar formulaciones, procedimientos de aplicación y curado así como también para evaluar el comportamiento del recubrimiento durante su envejecimiento en condiciones naturales o aceleradas de exposición.

En esta sección se analizan las causas y fuerzas impulsoras que actúan durante la permeación de agua y de oxígeno a través del material polimérico. Como se describiera anteriormente, la corrosión se iniciará sólo si se reduce la adhesión recubrimiento-sustrato permitiendo que la acumulación de agua en la interface forme una doble capa

electroquímica sobre la superficie metálica. La susceptibilidad a los problemas de adhesión húmeda es una medida de la eficiencia protectora del sistema de pintado y su teoría se discute más adelante.

Para que el metal base se corroa no sólo es necesaria la presencia de agua sino también la de oxígeno en las áreas catódicas donde estas especies son consumidas; por consiguiente, la velocidad de transporte de materia a través del recubrimiento podría ser la etapa controlante (más lenta) de las reacciones de corrosión. Además, la propagación del ataque puede tener lugar sólo después de una mayor pérdida de adhesión en los bordes de las ampollas, proceso este último ayudado por la presión del agua que se acumula. La presión osmótica del agua debajo de las ampollas, una de las mayores fuerzas que contribuyen a la delaminación, también es una función de las propiedades de barrera del recubrimiento.

### **Constantes que describen la permeabilidad al agua de los materiales**

La permeabilidad al agua puede ser descrita mediante tres constantes [40-43]:

- solubilidad. **S** (adim)
- coeficiente de difusión. **D** ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
- coeficiente de permeabilidad. **P** ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

La **solubilidad** es una medida de la máxima cantidad de agua que puede estar presente en el recubrimiento y se define:

$$\text{Solubilidad} = \frac{V_{\text{agua absorbida}}}{V_{\text{total (recub. + agua)}}} \quad (2)$$

El **coeficiente de difusión** del agua en un recubrimiento orgánico es una medida de la movilidad de las moléculas de agua en el interior de dicho material; se define como la constante de proporcionalidad entre el flujo de materia ( $\vec{J}$ ) y el gradiente de concentración del agua (c), en la dirección perpendicular al recubrimiento (x). Según la primera ley de Fick:

$$\vec{J} = - D_i \left( \frac{d\bar{c}_i}{dx} \right) \quad (3)$$

donde:

$\vec{J} \Rightarrow$  flujo de la especie i que atraviesa la película. (mol cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>)

$D_i \Rightarrow$  coeficiente de difusión de la especie i. (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$\bar{c}_i \Rightarrow$  concentración de la especie i en el "film". (mol cm<sup>-3</sup>)

Como se describirá más adelante, además del gradiente de concentración de agua se generan otras fuerzas impulsoras durante la permeación del agua a través de la materia orgánica. Por esta razón, se define un coeficiente de difusión efectivo,  $D_{ef}$ , que incluye la contribución de todos los diferentes mecanismos de transporte de agua. El hecho que la difusión en un recubrimiento no sea totalmente gobernada por la ecuación (3) es a menudo desconocido en la literatura y esto puede conducir a errores en la interpretación de los datos de permeabilidad al agua.

El valor del **coeficiente de permeabilidad** al agua de recubrimientos orgánicos es una indicación global de su permeabilidad ya que combina la solubilidad (S) con la difusión (D):

$$P = D.S \quad (4)$$

### Fuerzas impulsoras de la permeación de agua

Para la permeación de agua en recubrimientos orgánicos se distinguen tres fuerzas impulsoras:

- a) gradientes de concentración;
- b) fenómenos osmóticos; y
- c) fuerzas capilares.

La presencia de estas fuerzas es lo que ha conducido a la definición del coeficiente de difusión efectivo,  $D_{ef}$ , y su influencia sobre la solubilidad y el coeficiente de difusión se analiza a continuación.

### a) Gradientes de concentración

Se dice que una difusión es pura, i.e. Fickiana, cuando la única fuerza impulsora es el gradiente de concentración de las especies transportadas, ecuación (3). Por su parte, la solubilidad no es afectada por la magnitud del gradiente de concentración.

### b) Fenómeno osmótico

La Fig.5 muestra un esquema simplificado de las fuerzas osmóticas que actúan sobre un sistema pintado.

En esta figura, la interface recubrimiento/electrolito es considerada como una membrana imaginaria entre dos medios continuos en los que están presentes diferentes concentraciones de oxígeno. Como, generalmente, los recubrimientos orgánicos son más permeables al agua que al oxígeno y a los iones [44-48], la membrana se considera semi-permeable o permselectiva.

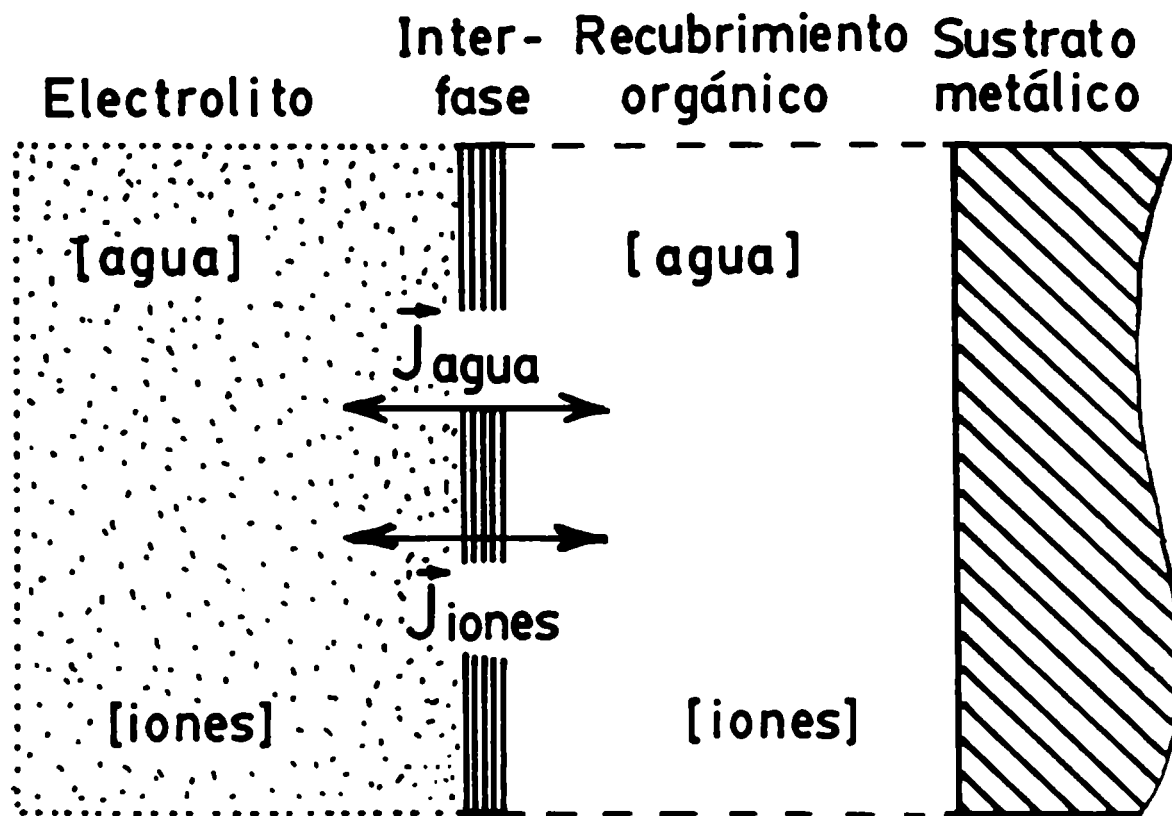


Fig. 5 - Sistema simplificado de un sistema metal pintado/electrolito indicándose los posibles flujos de materia,  $J$ .

La presión osmótica es el resultado de diferencias en la concentración de especies

(ci) a ambos lados de la interface; ejemplos, iones en la solución electrolítica, partículas dentro del recubrimiento (pigmentos disueltos, contaminantes, etc.) y/o debajo del mismo (residuos metálicos de un tratamiento superficial, productos de corrosión, etc.)

El fenómeno osmótico no afecta al coeficiente de difusión ( $D$ ) pero sí podría hacerlo con la solubilidad del agua en el recubrimiento, dependiendo de la concentración de una especie particular a ambos lados de la interface. Si la concentración del lado del electrolito es mayor, se produce una disminución de la cantidad de agua que podría ingresar al recubrimiento; en cambio, si es mayor en el interior o debajo de la película orgánica atraerá más agua, originando presiones osmóticas dentro o debajo del recubrimiento y, como consecuencia, un aumento de la posibilidad de ampollamiento.

### **c) Fuerzas capilares**

La atracción de agua hacia el interior de pequeños capilares existentes en la matriz del recubrimiento también puede contribuir al transporte neto de la misma [49]. Normalmente, la velocidad de transporte en capilares es alta comparada con la difusión normal gobernada por la ley de Fick. El origen de los capilares en el recubrimiento puede ser muy diverso: a) formarse directamente después de la aplicación y el secado; b) la evaporación del disolvente durante el secado podría formar una red de capilares interconectados; c) una baja densidad local en el polímero; d) alguna incompatibilidad entre el ligante y los aditivos incorporados a la formulación; e) burbujas de aire formadas (y atrapadas) durante la aplicación y/o secado, etc. Además, estos canales o conductos podrían formarse (y crecer) debido a la condensación de las moléculas de agua que van ingresando en el recubrimiento.

### **Coeficiente de difusión efectivo**

En presencia de diferentes mecanismos de transporte no es correcto usar el término coeficiente de difusión ya que éste está relacionado sólo con el transporte Fickiano. Por lo tanto, con el objeto de incluir todas las fuerzas impulsoras se define un **coeficiente de difusión efectivo** ( $D_{ef}$ ). Dada la gran complejidad de un sistema pintado expuesto a un medio acuoso, es obvio que en la práctica resulta imposible individualizar los diferentes factores que contribuyen al valor del  $D_{ef}$ .

## Permeación de agua en relación con la composición y la estructura del recubrimiento

En base a estudios bien diseñados, y ejecutados, de las constantes S y D, es posible identificar características del recubrimiento que permitan optimizar formulaciones, otorgándoles propiedades específicas para el mantenimiento de un buen comportamiento protector durante su vida en servicio (exposición a la intemperie, degradación por agentes químicos, etc.). En este párrafo se analiza la relación entre permeabilidad al agua y la estructura y composición del recubrimiento.

El agua puede incorporarse en sitios vacíos dentro y/o debajo del recubrimiento, Fig.6, [50]:

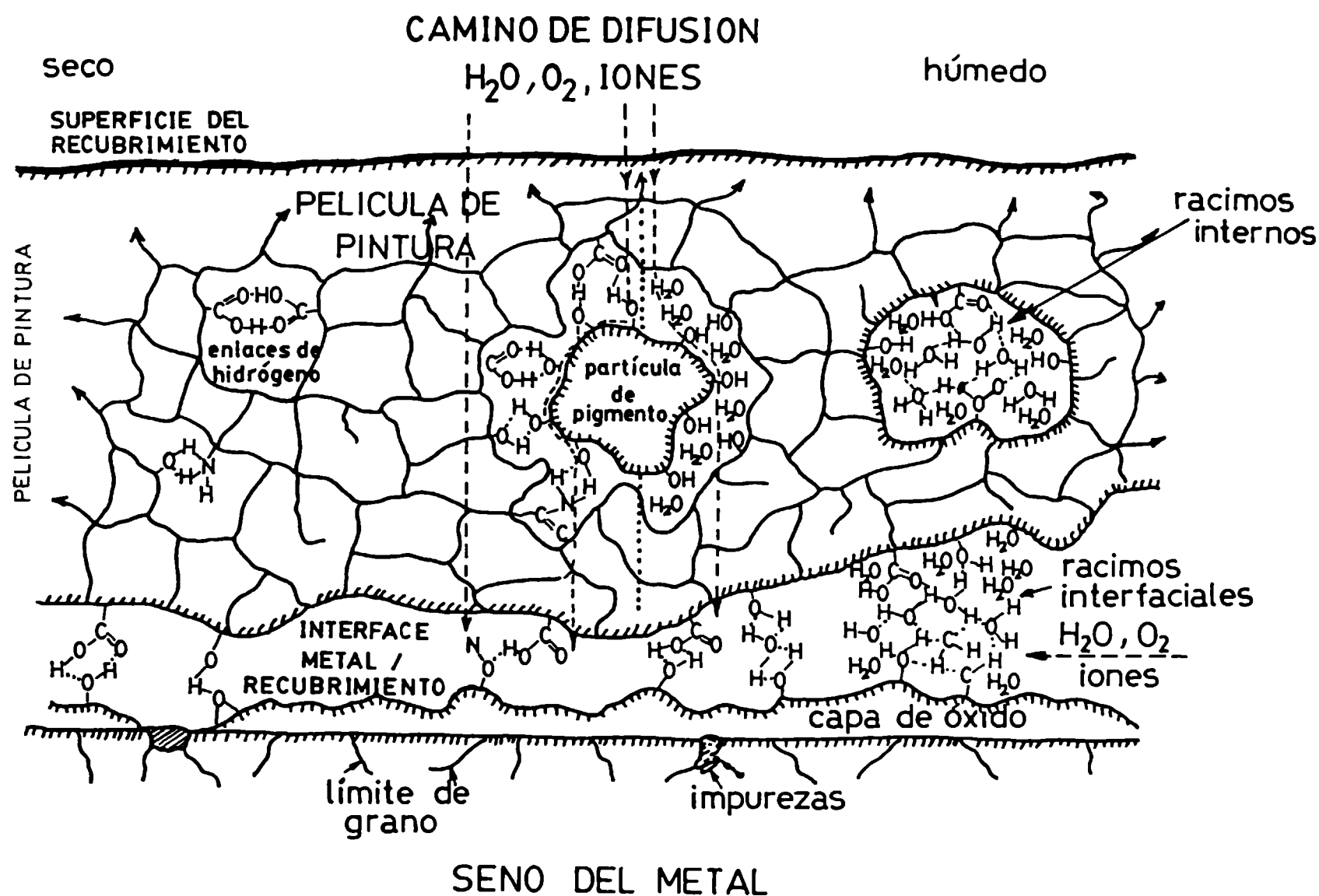


Fig.6 - Representación esquemática del sistema pintado: estructura del recubrimiento, capas de óxido del sustrato, caminos difusionales y formas en que el agua puede incorporarse a la película orgánica [50].

En condiciones de muy baja humedad, las moléculas polares de agua pueden formar

enlaces tipo puente de hidrógeno con grupos polares del polímero, tales como ácidos o aminas que no hayan reaccionado, o bien con grupos polares de la interface recubrimiento/sustrato. Si, en cambio, existe un exceso de agua, ésta podría acumularse por condensación en sitios vacíos factibles de existir en las interfaces pigmento/ligante y/o metal/recubrimiento así como también en la matriz polimérica.

La permeabilidad de la película orgánica está determinada por los siguientes factores [40,43]:

- a) estructura física y química del ligante;
- b) presencia de pigmentos;
- c) presencia de huecos en la película aplicada; y
- d) temperatura.

#### **a) Estructura del ligante**

La información existente en la literatura indica que la permeabilidad al agua de la matriz de un ligante será baja cuando [43,51-53]:

- a) el esqueleto de la cadena hidrocarbonada no tenga sustituyentes hidrofílicos;
- b) el número de sustituyentes hidrofílicos sea pequeño;
- c) exista regularidad en la estructura, cristalinidad y empaquetamiento compacto; y
- d) no haya grupos altamente polares.

En otras palabras, se encuentra alta permeabilidad en polímeros polares y donde la movilidad de los segmentos de cadena es alta. Una medida de la permeabilidad al agua de un polímero es el volumen libre,  $V_f$  [54,55]; es decir, el volumen de recubrimiento que no está ocupado por las moléculas del polímero y resulta accesible al ingreso de las moléculas de agua. En principio  $V_f$  es definido, para un recubrimiento ideal en el cual no existen pigmentos ni sitios vacíos, como una función de la densidad molecular del recubrimiento y su valor está influenciado por las posibles oscilaciones de las moléculas del polímero, en particular de sus segmentos (cadenas laterales). Un creciente movimiento molecular permitirá que las moléculas de agua sean transportadas a través de estrechos canales, accediendo a espacios vacíos que, de otra manera, permanecerían aislados. También se espera que  $V_f$  aumente a medida que lo hace la temperatura; como se muestra en la Fig.7, en particular por encima de la temperatura de

transición vítrea ( $T_g$ ), el valor de  $V_f$  aumenta muy rápido [56,57]. Esto ocurre por la mayor movilidad en el estado elástico (gomoso) ( $T > T_g$ ), que en el estado vítreo (más rígido) del polímero ( $T < T_g$ ).

En general, al aumentar  $V_f$  también aumenta la solubilidad y el coeficiente de difusión en el recubrimiento. En tal sentido, el carácter hidrofílico del polímero podría originar un aumento del volumen libre; esta característica indica que la atracción de ciertos grupos polares por el agua es alta, más que la existente entre ellos mismos. A medida que el agua ingresa, el volumen libre de un recubrimiento hidrofílico puede aumentar como consecuencia del siguiente proceso [45,46]: el agua que ingresa a la película orgánica y encuentra los segmentos hidrofílicos (polares) de las cadenas del polímero queda inmediatamente enlazada; como resultado de esto, la interacción entre cadenas del polímero originalmente polares se reduce y sus moléculas adquieren mayor movilidad, aumentando la solubilidad (S) y la difusión (D); es decir, en recubrimientos hidrofílicos el agua actúa como un plastificante.

Por el contrario, en polímeros hidrofóbicos la interacción  $H_2O-H_2O$  es más fuerte que la  $H_2O$ -polímero, en consecuencia, la condensación inducida por una alta concentración de agua provocará la formación de racimos de agua inmóviles, disminuyendo la movilidad total del agua y también la difusión (D). La influencia de este proceso sobre la solubilidad depende de las características del recubrimiento. La formación de racimos de agua es estimulada por la ausencia de grupos polares y por una posible condensación capilar, representada por la acumulación de agua en los huecos.

En la práctica, un alto  $V_f$  (i.e., altos valores de S y D) puede ser originado por una estructura polimérica de baja densidad como resultado de:

- a) la incorrecta formulación y/o mezclado de un recubrimiento multicomponente;
- b) una mala aplicación;
- c) un secado incompleto; y
- d) la rotura de enlaces poliméricos por efecto de la radiación ultravioleta.

Asimismo, un ordenamiento cristalino de la estructura polimérica reduce significativamente la movilidad de las cadenas y, por lo tanto, el valor de  $V_f$  [55].



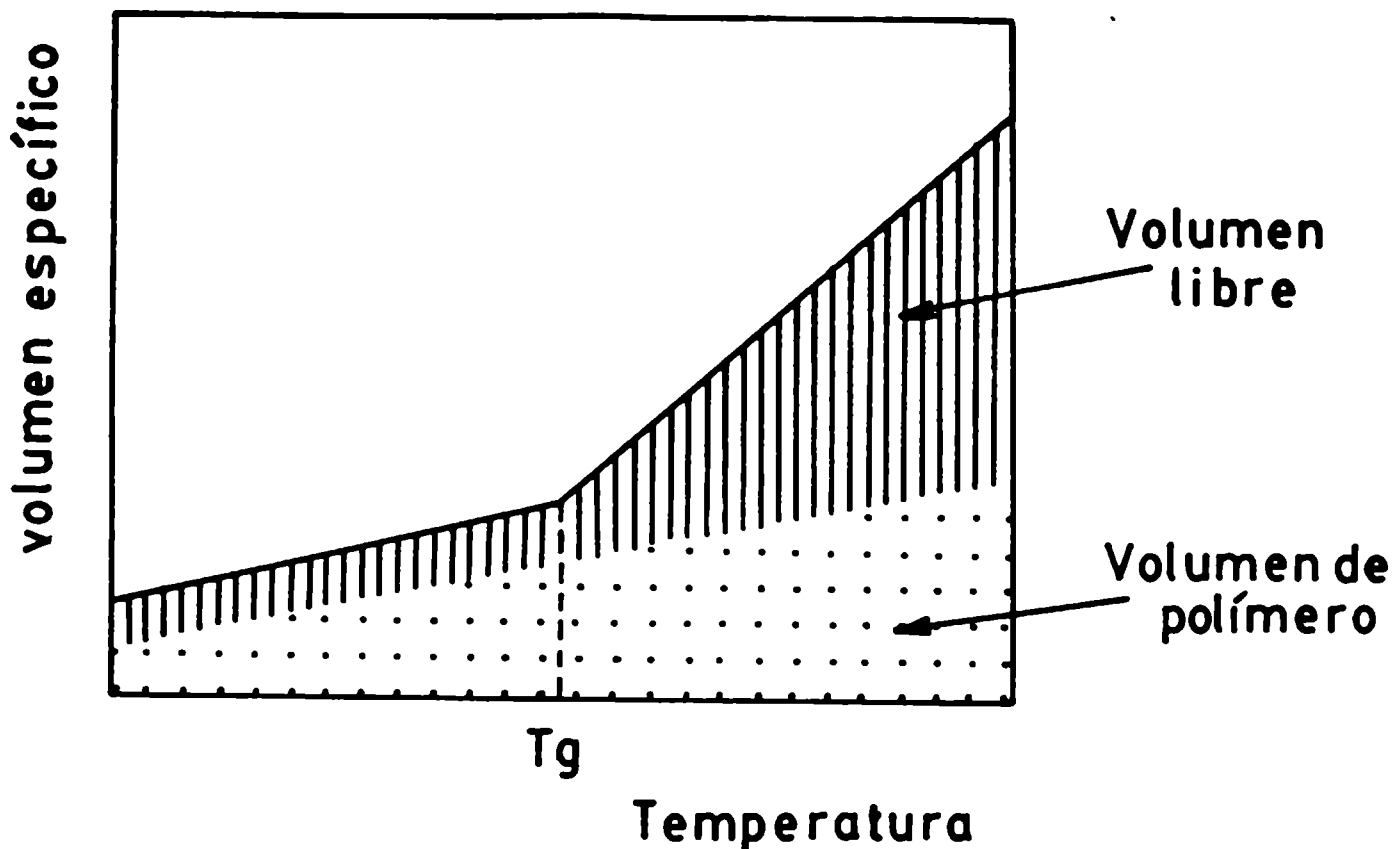


Fig.7 - Volumen específico del polímero en función de la temperatura, con indicación del volumen ocupado por el polímero y el de los espacios libres.

## b) Presencia de pigmentos

Los pigmentos pueden afectar la permeabilidad al agua [45,46,54,58,59]. Una disminución de la misma se obtiene:

- a) diseñando un sistema de pinturas adecuado para cada condición de servicio, donde los diferentes productos empleados tengan una acción específica;
- b) utilizando pigmentos capaces de aumentar la tortuosidad de los caminos difusionales, asociados con ligantes cuyas propiedades estén estrechamente relacionadas con el modo de acción de aquéllos;
- c) logrando una reducción del volumen permeable total del recubrimiento al emplear una correcta relación pigmento/ligante;
- d) seleccionando, y logrando, un espesor de película seca en función de las características de los productos a utilizar y de las condiciones de agresividad del medio;
- e) seleccionando un adecuado método de aplicación; y
- f) permitiendo que el tiempo de secado o curado sea el adecuado.

Por otro lado, la permeabilidad se incrementa por:

- a) acumulación de agua en la interface pigmento/ligante; y
- b) la presencia de huecos creados por el pigmento, fundamentalmente en las proximidades de la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC).

Como los pigmentos son normalmente impermeables al agua, el volumen permeable del recubrimiento disminuye al incrementarse la concentración de pigmento en volumen (PVC). Esto afectará principalmente a la solubilidad de la siguiente manera:

$$S_{tot} = (1 - PVC) S_{ligante} \quad (5)$$

Al mismo tiempo, las partículas de pigmento bloquean los canales de penetración del agua afectando el coeficiente de difusión. El incremento del camino difusional y, por ende la disminución de  $D$ , depende de la forma, del tamaño y de la orientación de las partículas de pigmento [46,54,58]. Los pigmentos isométricos (cubos, esferas) ejercen un efecto menor sobre  $D$  que los no isométricos tales como agujas y laminares. Estos efectos han sido encontrados por debajo del (CPVC); en/y por encima del CPVC el ligante ya no es capaz de humectar totalmente la superficie de las partículas de pigmento originando huecos. Además, se ha reportado que la interface pigmento/ligante afecta la permeabilidad [57,58]; si su enlace es totalmente resistente a la permeación de agua, la teoría dada más arriba es válida. Sin embargo, la situación cambia si hay interacciones agua-ligante o agua-pigmento. Por ej., si la afinidad entre el agua y el pigmento es fuerte habrá hidrólisis en la interface pigmento/ligante seguida de la formación de un "film" de agua alrededor de las partículas de pigmento. Al aumentar el PVC, la distancia entre partículas disminuye hasta un punto en que dichos "films" pueden coalescer formando un sistema capilar entre las partículas de pigmento. En estos casos, para  $PVC < CPVC$  la permeabilidad del recubrimiento puede aumentar, en lugar de decrecer como se esperaría en función de lo observado en la ecuación (5), al incrementarse el PVC.

### **c) Presencia de huecos en la película orgánica**

Los espacios vacíos en una película generan una alta permeabilidad. Su existencia puede ser a consecuencia de:

- a) la evaporación del disolvente durante el secado (formación de poros o huecos);
- b) la retención de disolvente (errónea selección de materiales);
- c) la fragilización (temperatura de secado demasiado alta); y
- d) la mala distribución de aditivos en la matriz del polímero.

Además, el ingreso de agua puede crear y/o llenar poros en el interior de la matriz polimérica; si tales poros están interconectados, suministrarán caminos más rápidos para la difusión a través del recubrimiento reduciendo su capacidad protectora.

#### **d) Temperatura**

La dependencia de la solubilidad y del coeficiente de difusión con la temperatura puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius [42,43]:

$$D = D_0 \exp (-E_d/RT) \quad (6)$$

$$S = S_0 \exp (-\Delta H/RT) \quad (7)$$

en la cual  $E_d$  es la energía de activación del proceso difusional y  $\Delta H$  el calor de solución. Aumentando la temperatura, aumenta  $D$  debido a un incremento en la movilidad de las moléculas de agua y de los segmentos de cadena del polímero. Por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el valor del coeficiente de difusión aumenta abruptamente porque el polímero se transforma pasando del estado vítreo al elástico. En este último caso, la movilidad de las cadenas y, por lo tanto el volumen libre, aumentan; como las moléculas de agua son grandes, comparadas con el espacio entre las cadenas del polímero, el aumento de  $V_f$  es significativo. Asimismo, por encima de  $T_g$  el valor de  $E_d$  (ecuación 6) es menor, lo cual favorece un aumento de  $D$  [56].

Como puede leerse en la ecuación (7), la dependencia de la solubilidad con la temperatura está determinada por el signo del calor de solución  $\Delta H$ ; una disolución exotérmica tendrá un valor negativo de  $\Delta H$  mientras que la endotérmica uno positivo. El calor de solución puede escribirse como [42]:

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_m \quad (8)$$

donde  $\Delta H_c$  es el calor de condensación y  $\Delta H_m$  el calor de mezclado. La condensación del

vapor de agua es un proceso exotérmico donde  $\Delta H_c = -10 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta H_m = 5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , por lo tanto,  $\Delta H < 0$  y S disminuye al aumentar la temperatura. En contraste, la vaporización del agua líquida es un proceso endotérmico,  $\Delta H_c = 0$ . Por lo tanto, en este caso S aumenta con la temperatura.

### Permeación de agua y pérdida de adhesión (adhesión húmeda)

Cuando un objeto pintado es expuesto a un medio acuoso, las moléculas de agua que arriben a la interface metal/recubrimiento pueden interferir los enlaces formados y, eventualmente, causar una pérdida de adhesión que se conoce como "adhesión húmeda" [60-67], Fig.8.

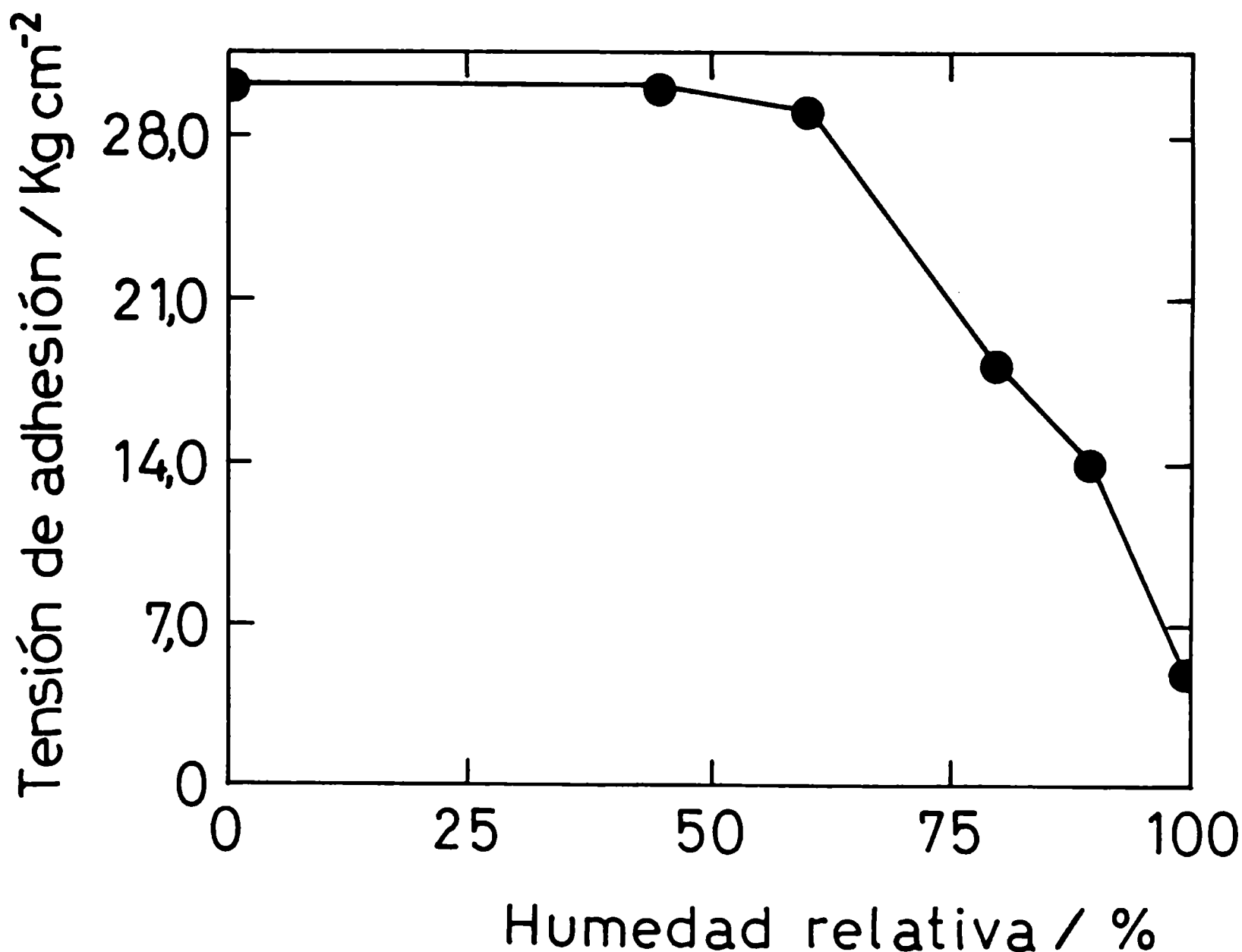


Fig.8 - Fuerza de adhesión en una interface metal/recubrimiento orgánico en función de la humedad relativa [64].

La Fig.9 ilustra las dos hipótesis propuestas para explicar el mecanismo de pérdida de adhesión [66]:

- a) delaminación química y
- b) delaminación mecánica (hidrodinámica)

En la hipótesis a) la rotura de los enlaces entre el polímero y el óxido del metal es química y se debe a la acción de las moléculas polares de agua. Para que se inicie la delaminación, no es necesario que existan áreas con mala adhesión.

El modelo para la delaminación química se contrapone con la teoría de la delaminación mecánica en la cual se supone que, inicialmente, el agua condensa en sitios localizados preexistentes donde la adhesión es mala. Posteriormente, el volumen de agua en la interface aumenta debido a un proceso osmótico; a medida que ésto ocurre, los enlaces de adhesión son sometidos a una tensión mecánica (hidrodinámica) cada vez mayor. Una vez que esta tensión supera un valor crítico, los enlaces se rompen aumentando la superficie delaminada. La presión osmótica necesaria para que se desarrolle este mecanismo puede surgir de varias fuentes. A menudo, la baja adhesión inicial en sitios localizados es el resultado de la presencia de contaminantes (sales solubles o residuos del tratamiento superficial) sobre la superficie metálica, los que al disolverse en la capa interfacial de agua condensada crean una presión osmótica considerable. En ausencia de estos contaminantes, los lugares poco adherentes podrían ser heterogeneidades de la superficie metálica tales como límites de granos, precipitados, partículas residuales de un tratamiento de arenado o granallado y/o la rugosidad superficial debida a la abrasión. En este caso, después que el agua ha condensado, la presión osmótica es causada por los productos de las reacciones de corrosión.

Frecuentemente, los problemas de adhesión húmeda se originan en un mecanismo combinado de delaminación química y mecánica. Cuando se evalúa la protección proporcionada por un recubrimiento orgánico es muy importante conocer su comportamiento frente a la adhesión húmeda. Usando tiempos de inmersión relativamente cortos (ensayos acelerados) es posible obtener una indicación del comportamiento a otros mucho más prolongados; sin embargo, las propiedades de adhesión húmeda de un recubrimiento se determinan usualmente mediante ensayos mecánicos destructivos "ex-situ". Estas técnicas proveen una idea bastante aproximada del mencionado comportamiento pero dan resultados

confiables sólo después que se ha delaminado un área considerable. En esta tesis se ha utilizado un nuevo concepto que permite estudiar "in-situ" la susceptibilidad de muestras pintadas a experimentar problemas de adhesión húmeda. Dicho concepto está basado en medidas de impedancia electroquímica que pueden ser ejecutadas "in-situ" y que no son destructivas.

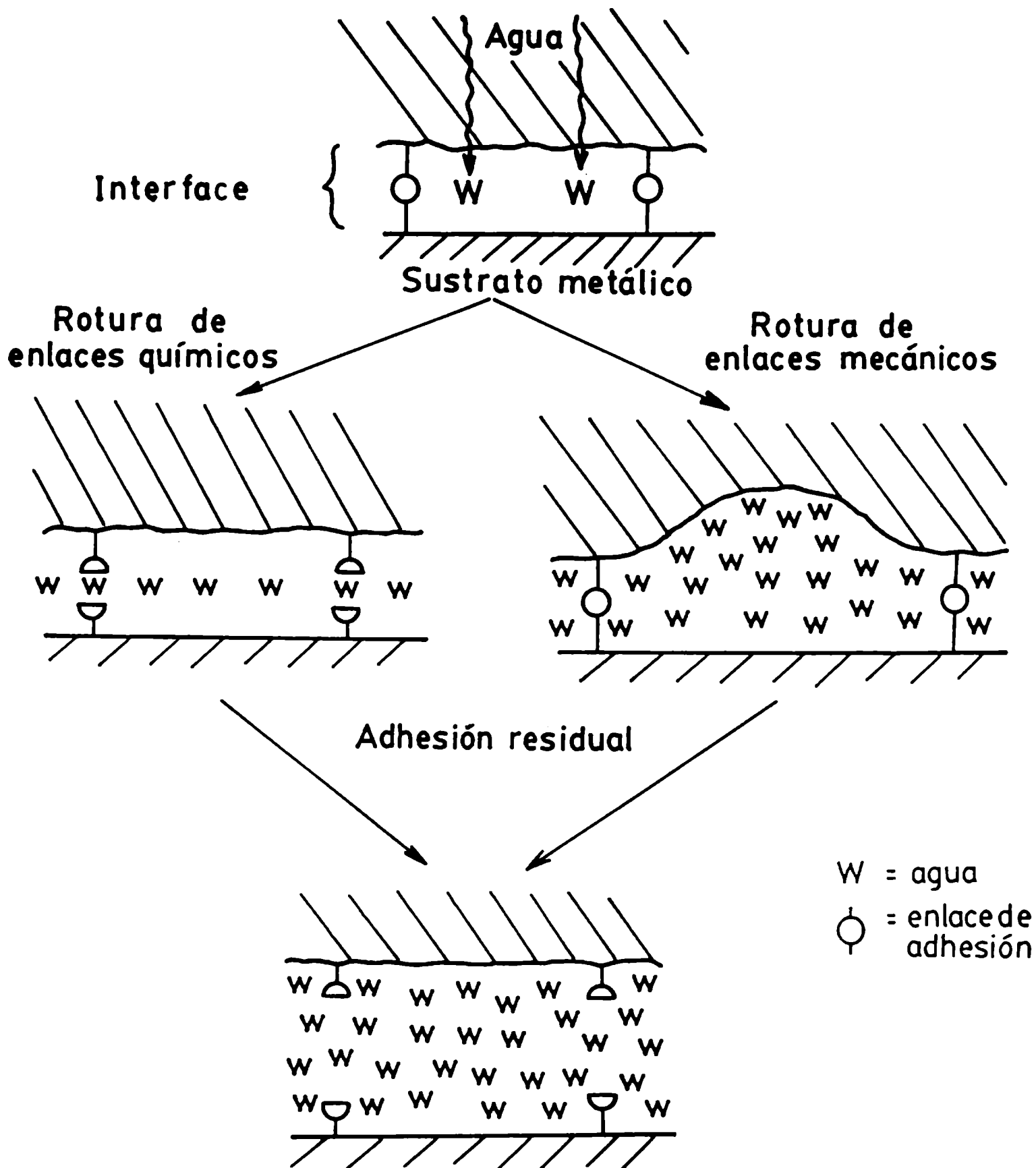


Fig.9 - Hipótesis para explicar el posible mecanismo de pérdida de adhesión por acción del agua [66].

## Permeabilidad al oxígeno

Además del agua, en innumerables situaciones prácticas y/o experimentales el oxígeno es indispensable para que se efectivice el proceso de corrosión. La velocidad de la reacción de reducción del oxígeno depende del suministro de agua, oxígeno, iones, electrones y de la capacidad catódica de la superficie metálica. El estudio de los procesos difusionales a través de películas libres demostró que el transporte de agua no limita las reacciones de corrosión pero que sí puede hacerlo el de oxígeno [68,69]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estas conclusiones están basadas en datos obtenidos con películas libres y podrían no ser representativas de lo que ocurre con las aplicadas porque las interacciones con la superficie del metal afectan las características del recubrimiento, por ej., facilitando la migración de iones. Con pocas excepciones, se desconoce la velocidad de reacción del oxígeno sobre superficies de acero pintadas [70].

## Permeación de agua

La penetración de agua en los recubrimientos orgánicos está estrechamente relacionada con la velocidad y los mecanismos de las reacciones de corrosión. Estas requieren el constante suministro de especies aceptoras de electrones ( $H_2O$ ,  $O_2$ ) así como también de la existencia de electrolito ( $H_2O$ , iones) en la interface metal/recubrimiento. Por lo tanto, el desarrollo del proceso de corrosión indica no sólo que el agua ha sido capaz de acumularse en la interface sino también la baja probabilidad que limitaciones a su transporte influyeran el fenómeno de corrosión; sin embargo, una limitación en el de oxígeno podría servir para atenuarlo. A menudo, la velocidad de dicho transporte está íntimamente relacionada con el comportamiento del agua. Se ha establecido [21,55,71] que a mayor cantidad de agua disponible (i.e., mayor solubilidad), mayor es la velocidad de transporte de oxígeno debido a que las fases acuosas interconectadas en el interior de la matriz polimérica son usadas como caminos difusionales más rápidos; en cambio, Haberer [72] concluyó que la penetración de oxígeno es independiente de la presencia de agua.

Para estudiar las posibles limitaciones introducidas por las propiedades de transporte, Dickie [17] midió las cantidades de agua y oxígeno consumidas durante la corrosión de un sustrato de acero que reaccionaba libremente; ellas resultaron ser  $\approx 15 \times 10^{-5}$  gcm<sup>-2</sup>. La permeabilidad promedio al oxígeno es del mismo orden o menor, por

lo tanto, su transporte hasta la zona de reacción podría ser la etapa limitante (más lenta) en recubrimientos con similares valores de permeabilidad. Como, además, el transporte de agua a través del recubrimiento podría originar las presiones osmóticas responsables del ampollamiento y la delaminación, más que el conocimiento de la permeabilidad es útil establecer una correlación entre los valores de S y D con la velocidad de delaminación. Una alta solubilidad, combinada con una baja velocidad de difusión implica mayor presión hidrodinámica y, en consecuencia, una degradación acelerada.

Una alta solubilidad asegura que el suministro de agua sea suficiente para la difusión hasta una corta distancia de la ampolla. Bajo ciertas condiciones (altas concentraciones de impurezas, iones, etc.), la disponibilidad de agua puede conducir a la temprana formación de presiones osmóticas en la interface recubrimiento/suporte acompañadas por el crecimiento de ampollas y delaminación. Una difusión relativamente baja no es reflejada por el valor de la presión osmótica final ya que esta última no siempre es alcanzada debido a una rápida delaminación, a la reducción de la presión hidrodinámica causada por el transporte de agua hacia afuera de la ampolla o bien porque su valor supera la resistencia opuesta por las fuerzas intermoleculares de cohesión. Un coeficiente de difusión bajo minimiza la disminución de la presión y, por lo tanto, permite alcanzar una máxima presión hidrodinámica, es decir, una máxima fuerza delaminante.

### **Corrosión debajo de recubrimientos orgánicos**

Se sabe que la corrosión de sustratos metálicos debajo de recubrimientos orgánicos intactos o defectuosos constituye un fenómeno muy complejo. Numerosos modelos generales fueron propuestos para describir sus mecanismos de propagación [17,20,73-75]. Los básicos: delaminación catódica [73-77] y socavamiento anódico [73-75,78,79], introducen conocimientos sobre las causas más importantes de propagación de la corrosión. En la práctica, sin embargo, es casi imposible individualizar las contribuciones específicas del recubrimiento, del sustrato, del tratamiento superficial y del medio a los mecanismos de degradación; usualmente, los fenómenos fisicoquímicos responsables están altamente interrelacionados. La situación se complica aún más porque debajo de una ampolla, en vez de un sólo valor suelen encontrarse gradientes de pH, de concentración, de velocidad de reacción, etc.. Un conocimiento más detallado de la presencia, y también de la posibilidad de cuantificar estos gradientes, es vital para la



optimización de sistemas de pintado diseñados para resolver casos específicos. En capítulos posteriores se verá que las medidas de impedancia son una herramienta adecuada para llevar adelante estos estudios.

### **Iniciación del ampollamiento**

La formación de ampollas, y el comienzo de la corrosión debajo del recubrimiento, es el resultado de un gran número de diferentes fenómenos tales como el hinchamiento de la película orgánica protectora por absorción de agua, la presencia de huecos y/o iones en la misma, la pérdida de adhesión, etc.. En general, independientemente de las fuerzas impulsoras específicas, el proceso puede ser resumido usando el ejemplo de un **recubrimiento intacto** aplicado sobre acero. Durante la exposición del metal pintado a la acción de una solución acuosa o del vapor de agua, y en menor grado del oxígeno, dichas especies difunden a través del "film" hacia la interface metal/recubrimiento; en consecuencia, el agua podría acumularse en ésta formando una película líquida de, al menos, algunas monocapas de agua de espesor, Fig.10a. Esta acumulación puede ocurrir en lugares donde el recubrimiento posee poca adhesión al sustrato y/o debido al fenómeno de adhesión húmeda; por lo tanto, están presentes todos los componentes necesarios para el desarrollo de la corrosión: especies anódicas (el sustrato metálico), especies catódicas (agua y oxígeno) y una película acuosa para formar la doble capa eléctrica. Al comenzar la corrosión, Fig.10b, las áreas anódicas y catódicas del sustrato estarán distribuidas al azar y, al moverse constantemente sobre la superficie del metal, darán lugar a la formación de ampollas microscópicas. Después de alcanzar esta situación, dependiente de los materiales y condiciones específicas, las ampollas pueden crecer debido a la presión ejercida por el agua y los productos de corrosión solubles acumulados debajo de ellas, combinada con alguno de los mecanismos de propagación química ya descritos.

### **Delaminación catódica**

Este término describe la separación entre el recubrimiento y la superficie metálica debido a que el elevado pH, producto de la reacción catódica (ecuaciones 1a y/o 1b) que tiene lugar en el borde de las ampollas, debilita y rompe los enlaces interfaciales causando el crecimiento lateral de las mismas. Según sea el sistema metal/pintura utilizado, un elevado pH interfacial puede originar:

- a) disolución del metal (óxido); y/o
- b) desintegración química de la película orgánica.

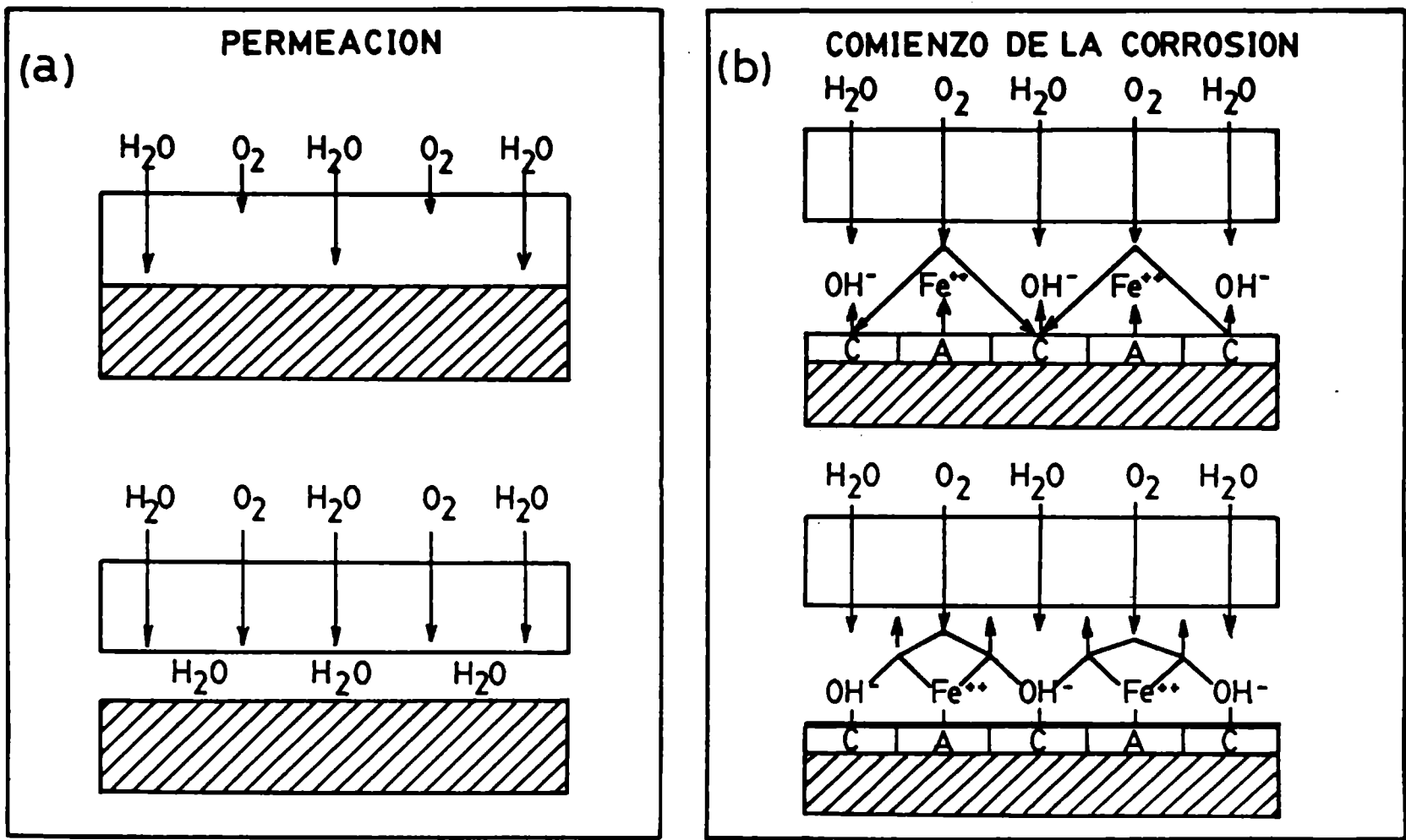


Fig.10 - Iniciación de una ampolla debajo de un recubrimiento intacto.

Existe evidencia experimental de ambos mecanismos. La disolución del óxido del metal fue confirmada por estudios elipsométricos [80]; además, la presencia de partículas carboxiladas en la interface indicó un ataque químico del polímero [81]. En condiciones de servicio ocurre, probablemente, un efecto combinado. La propagación de una ampolla debido a delaminación catódica de un recubrimiento orgánico intacto aplicado sobre acero se muestra en la Fig.11. Generalmente, la corrosión debajo de recubrimientos intactos comienza en sitios donde la adhesión metal/polímero es baja. Después de iniciada esta corrosión localizada, cuyos productos son  $Fe^{+2}$  y  $OH^-$ , la reacción de éstos con el oxígeno que difunde forma complejos óxi-hidróxidos de hierro; estos compuestos pueden precipitar sobre el polímero formando una estructura semipermeable ya que permite el ingreso de agua pero el de oxígeno es casi imposible. Como resultado de esto, las áreas anódicas y catódicas se separan. Debajo del precipitado, en ausencia de oxígeno, sólo tendrá lugar la reacción anódica; por su parte, la reacción catódica es forzada a moverse hacia el borde de la ampolla, donde el oxígeno puede llegar por difusión a través de la película orgánica, Fig.11. En esta

situación, una gran área anódica está acoplada a una pequeña área catódica como resultado de la alta resistencia iónica del recubrimiento y del limitado progreso lateral de la delaminación. Esto significa que en los bordes de la ampolla, un espacio relativamente confinado, se forman grandes cantidades del ion  $\text{OH}^-$  que conducen a valores locales muy altos de pH y a una pérdida de adhesión química que ayuda al crecimiento de la ampolla.

En el caso de un **recubrimiento defectuoso**, la corrosión debajo del mismo provoca una situación similar. Un pequeño defecto creado en la membrana deja expuesta una parte del sustrato al contacto directo con el medio agresivo; instantáneamente se inicia la corrosión formando productos impermeables o semi-permeables que bloquean el defecto, Fig.11. A partir de este hecho, la propagación del ataque tiene lugar en la misma forma que en un "film" intacto.

La pérdida de adhesión está determinada por la concentración de  $\text{OH}^-$  y, en consecuencia, por:

**a) La velocidad de la reacción catódica** (igual a la anódica). Esta velocidad puede estar controlada por la difusión de oxígeno; una relación lineal entre la velocidad de delaminación y el contenido de oxígeno en la solución ha sido citada en la bibliografía [17].

**b) La forma de la ampolla.** Cuanto más elíptica es la forma de una ampolla, mayor será la dificultad para la difusión de  $\text{OH}^-$  desde los extremos más agudos de la elipse. En estos sitios, la concentración relativamente alta de  $\text{OH}^-$  podría estimular el crecimiento unidireccional de las ampollas.

**c) La posibilidad de difusión de los iones  $\text{OH}^-$  desde los bordes de las ampollas.** Las dificultades para el transporte de  $\text{OH}^-$  crecen a medida que disminuye el espesor del "film" líquido en los bordes de una ampolla. Además, la presencia de cationes tales como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  contribuye a disminuir la fuerza impulsora para la difusión de  $\text{OH}^-$  porque ayudan a establecer la electroneutralidad en el borde de la ampolla sin necesidad que difundan masivamente los iones hidroxilo. Ambos fenómenos conducen a una fuerte elevación del pH en estas zonas y, en consecuencia, a mayores velocidades de delaminación.

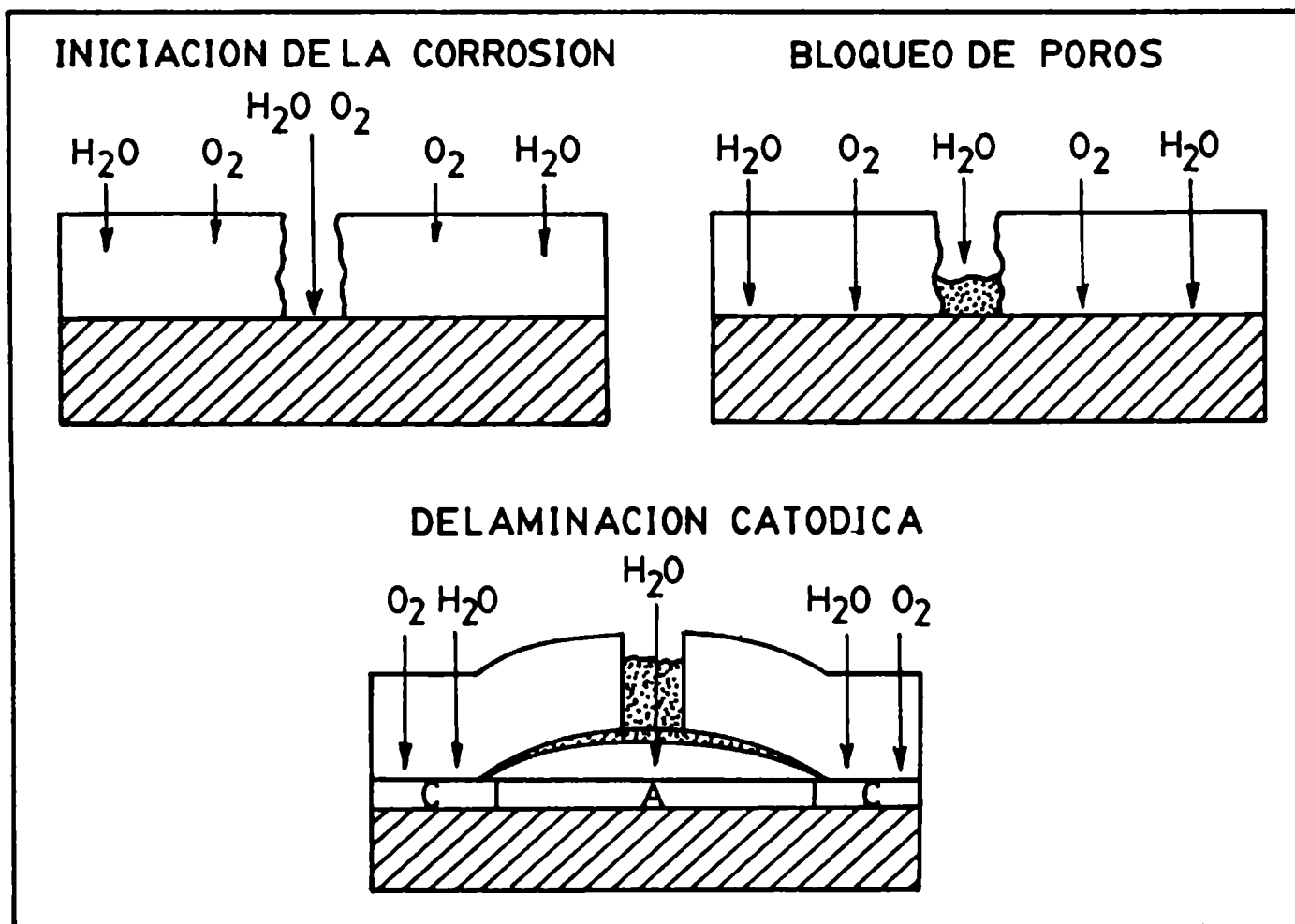
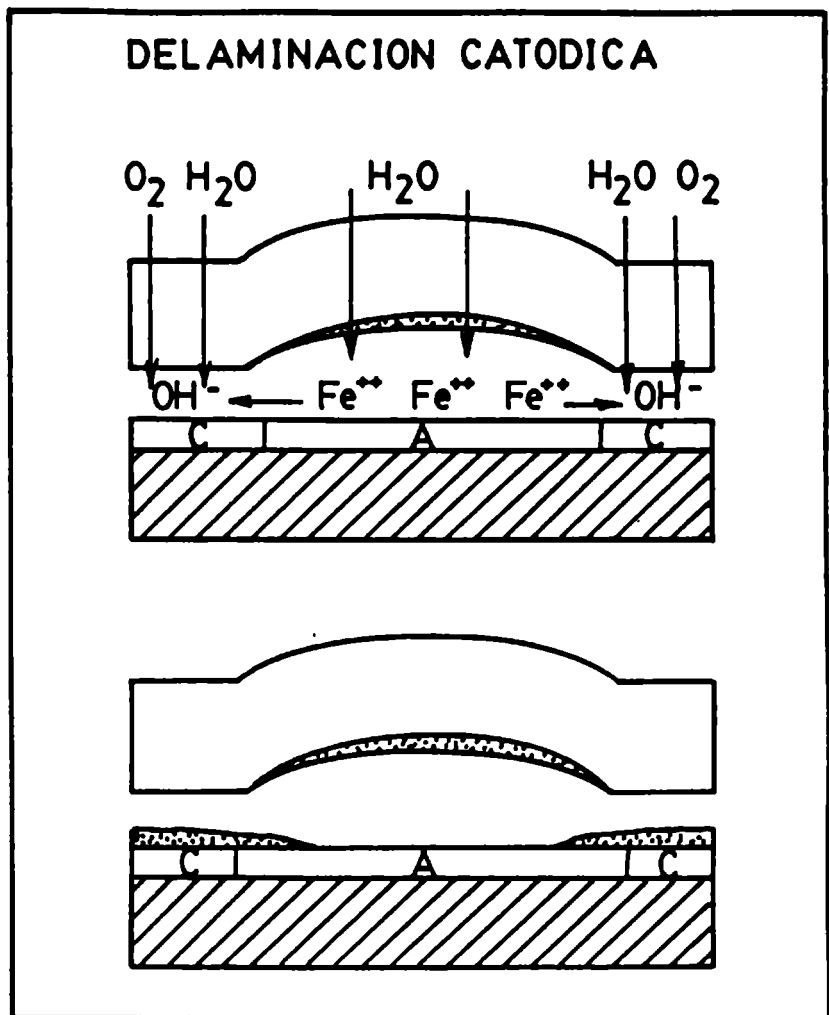
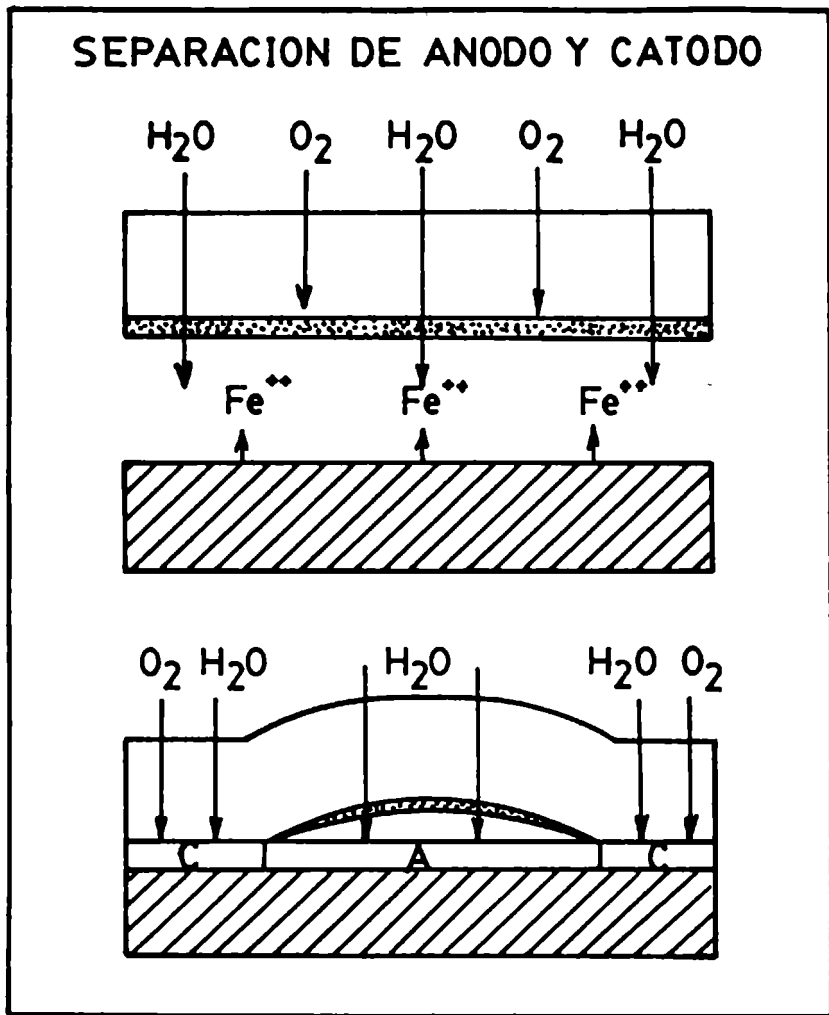


Fig.11 - Iniciación y propagación de una ampolla debido a delaminación catódica de un recubrimiento intacto o con defectos.

d) **El consumo de iones  $\text{OH}^-$  por reacciones con el polímero.** El consumo de iones  $\text{OH}^-$  por reacción con grupos funcionales del polímero tiene como resultado una disminución en la concentración de estos últimos afectando la adhesión.

e) **Las reacciones de "buffering".** A pH alto, la hidrólisis de metales como Fe, Al o Zn libera  $\text{H}^+$  y, por lo tanto, disminuye su valor. En consecuencia, es muy posible que el modelo de delaminación catódica esté afectado por numerosos fenómenos; sin duda, esto complica considerablemente la determinación del comportamiento de los recubrimientos orgánicos frente a la delaminación.

### Socavamiento anódico

Este es un mecanismo alternativo de propagación de la corrosión debajo de un recubrimiento orgánico. En él, la pérdida de adhesión se produce por disolución del sustrato metálico o de su película de óxido. En este caso, y contrastando con la delaminación catódica, el metal es anódico en el borde de las ampollas.

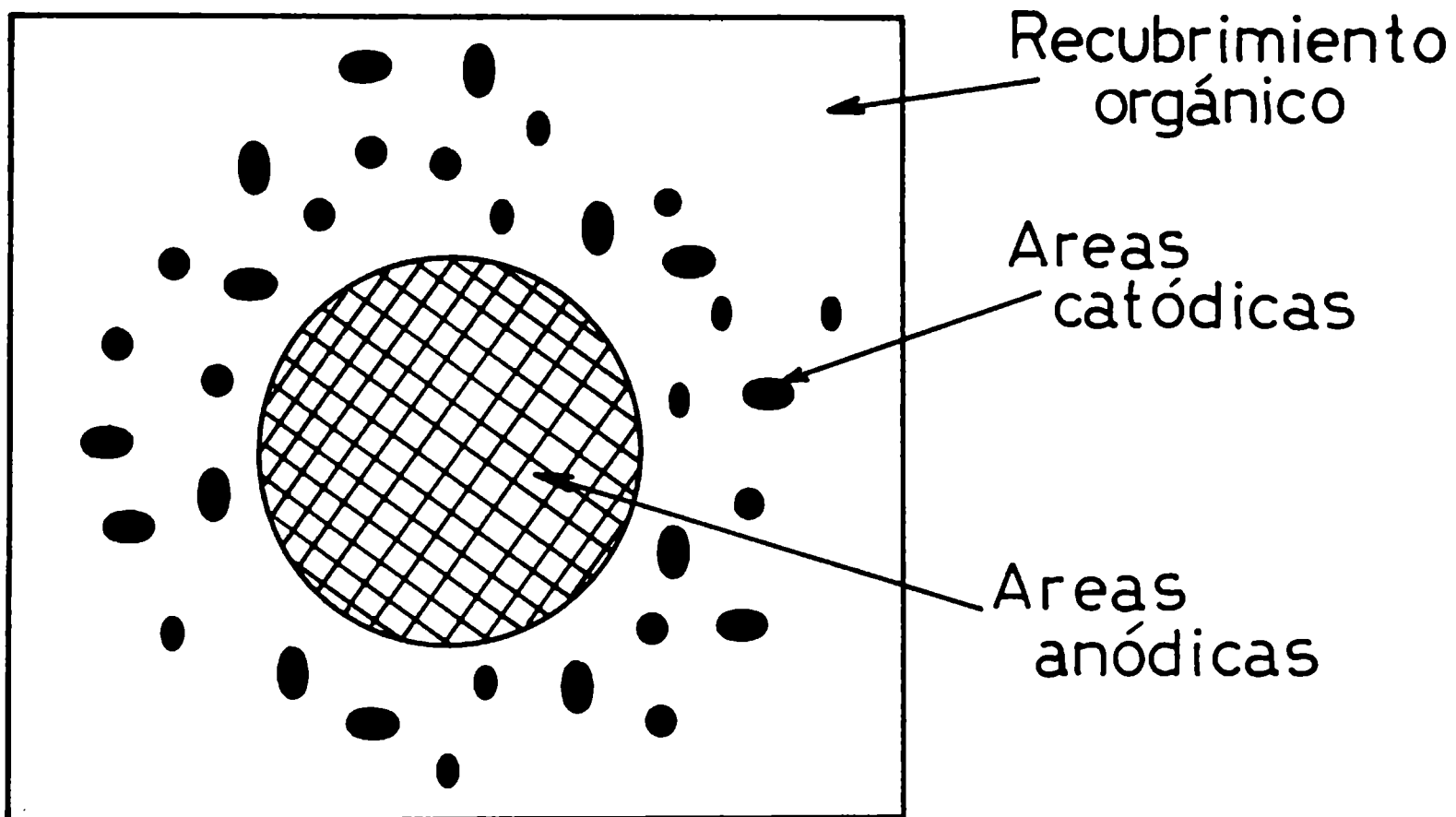


Fig.12 - Ampollas anódicas y catódicas durante el socavamiento anódico de un recubrimiento.

El socavamiento anódico puede iniciarse en un defecto del recubrimiento pero, en la mayoría de los casos, la iniciación está asociada con áreas del metal pintado sensibles a la corrosión [78]. Estas áreas podrían ser partículas ocluidas (residuos de un tratamiento de arenado o granallado) o zonas del sustrato con una reactividad potencialmente mayor frente a la corrosión. Una vez que las especies corrosivas llegan a la superficie metálica, ésta se vuelve más activa. Inicialmente, la velocidad de corrosión puede ser muy lenta, sin embargo, los productos solubles del proceso originan una presión osmótica que estimula la creación de ampollas. Formadas éstas, crecerán debido al proceso de corrosión por rendijas desarrollado en sus bordes. En la corrosión por socavamiento, las áreas anódicas están totalmente separadas de las catódicas y, en general, estas últimas se encuentran en un gran número de pequeñas ampollas situadas alrededor del área anódica, Fig.12.

Dentro de las ampollas anódicas, los productos de corrosión (óxidos y/o hidróxidos del metal) pueden llegar a precipitar sin afectar el mecanismo de corrosión. Otra vez es factible una combinación de ambos procesos si, durante el socavamiento anódico, el óxido del metal o el polímero son influenciados por los iones hidroxilo formados en las ampollas catódicas.

### **CAPITULO III. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (MIE)**

Las medidas de impedancia electroquímica se usan como una herramienta para caracterizar las propiedades eléctricas de un material o de un sistema material (por ej., una red eléctrica) [82]. Además, la técnica permite investigar materiales en el más amplio sentido ya que sus propiedades eléctricas, físicas y químicas están relacionadas unas con otras. Así, las MIE han sido empleadas con éxito para estudiar materiales en los siguientes campos [13,83-101]:

- a) baterías y fuentes de energía (electrolitos sólidos, celdas de combustible);
- b) pasividad de metales (aceros inoxidable, películas anódicas de óxidos);
- c) electrocristalización de metales (deposición de Ni, Zn, Sn, Ag, etc.);
- d) corrosión (uniforme o localizada, inhibición, corrosión debajo del recubrimiento, etc.); y
- e) propiedades eléctricas de materiales orgánicos (comportamiento dieléctrico, absorción de agua, etc).

Si bien las MIE fueron usadas durante décadas, en años recientes se dedicaron grandes esfuerzos al análisis de datos para convertir los gráficos de impedancia en valiosa información mediante el empleo de adecuados modelos de circuitos eléctricos equivalentes [102,103], a la individualización y cuantificación de parámetros utilizando programas de ajuste por cuadrados mínimos no lineales [104,107] y a mostrar los gráficos con diferentes formalismos [108,109]. Mayoritariamente, la simplicidad de la medida experimental presenta un marcado contraste con la complejidad del análisis e interpretación de sus datos por lo que, antes de concretar estas etapas, se requiere una profunda investigación teórica del sistema a estudiar; los procesos físicos y químicos que determinan la impedancia del sistema deben ser cuantificados usando modelos teóricos. Luego, a partir de estos fenómenos y de su interrelación puede calcularse la impedancia [110]. Es importante tener en cuenta que los modelos físicos usados para describir los diferentes procesos son específicos de cada sistema y no deben ser extrapolados a otros.

La modelización de recubrimientos intactos y, particularmente, la de los procesos de corrosión existentes debajo de un recubrimiento defectuoso es extremadamente complicada. La complejidad de los procesos, sumada al alto nivel de interrelación entre los diferentes parámetros que los gobiernan, impide que la impedancia pueda ser

calculada usando sólo consideraciones teóricas. Por lo tanto, para hacer posible la caracterización de un sistema mediante medidas de impedancia se han desarrollado otros procedimientos que ayudan a interpretar los datos.

### **Desarrollo teórico**

El término impedancia deriva de la palabra latina "impedire" que significa retardar. Como tal, generalmente se refiere a la resistencia opuesta por un sistema a que perturbaciones externas modifiquen su condición actual.

### **Definición de impedancia electroquímica**

En este estudio, todas las experiencias fueron realizadas en modo potencioestático, manteniendo al electrodo de trabajo (metal pintado) en el potencial de corrosión; es decir, aplicando una perturbación al potencial y midiendo la respuesta en corriente. Para lograr una óptima eficiencia del equipamiento se empleó una perturbación sinusoidal periódica:

$$E(t) = E_0 \text{ sen}(\omega t) \quad (9)$$

En un sistema lineal, esta perturbación conducirá a una respuesta de la forma:

$$I(t) = I_0 \text{ sen} (\omega t + \theta) \quad (10)$$

donde:

$\theta \Rightarrow$  desfase entre la perturbación y la respuesta. (Grados)

$E_0 \Rightarrow$  amplitud de la perturbación. (V)

$I_0 \Rightarrow$  amplitud de la respuesta. (A)

$\omega = 2\pi f$  y  $f$  es la frecuencia (Hertz) de la perturbación.

La respuesta en corriente es puramente sinusoidal únicamente en sistemas lineales, es decir, en aquéllos en que la respuesta en corriente es de primer orden respecto del potencial aplicado. Esta condición puede causar problemas en estudios de corrosión en los que dicha respuesta es típicamente no lineal debido a efectos de pasivación o polarización; para obtener una respuesta lineal, la amplitud de la perturbación



impuesta al sistema debe ser pequeña. Con el fin de simplificar los cálculos de impedancia, tanto la perturbación como la respuesta se expresan en términos de funciones complejas:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (11)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - \theta) \quad (12)$$

donde:

$j \Rightarrow$  número complejo  $j = \sqrt{-1}$ .

La impedancia es el cociente entre la perturbación y la respuesta expresada en función de la frecuencia; se define como [83,84,111]:

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} \exp(j\theta) = |Z| \exp(j\theta) \quad (13)$$

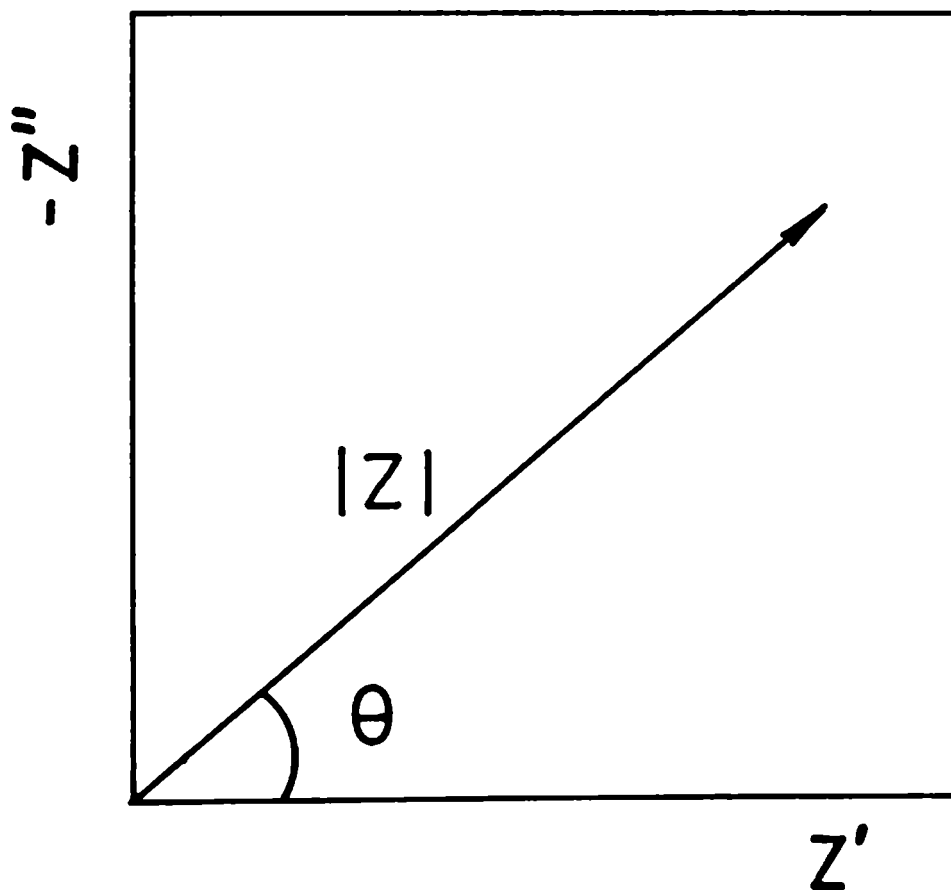


Fig.13 - Representación del vector impedancia en el plano complejo.

Como se muestra en la Fig.13, la impedancia a una dada frecuencia puede ser representada por un vector en el plano complejo donde la parte imaginaria de la

impedancia,  $Z''$ , se representa como una función de la parte real  $Z'$ . El módulo está determinado por el cociente de las amplitudes mientras que el argumento es igual al desfase  $\theta$ . Como la impedancia depende claramente de la frecuencia, su valor se mide normalmente dentro de un intervalo determinado de ellas. Generalmente, los datos de impedancia se representan en dos tipos de diagramas, uno llamado de Nyquist y el otro de Bode [112]. En el diagrama de Nyquist, de Cole-Cole o en el plano complejo, Fig.14a, los vectores impedancia medidos a diferentes frecuencias se indican en este plano sólo por sus puntos extremos. Por otra parte, en el diagrama de Bode, Fig.14b, se muestra el logaritmo del módulo de impedancia,  $\log |Z|$ , y el argumento o ángulo de fase  $\theta$  en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log f$ ).

### **Expresión de la impedancia de elementos eléctricos pasivos**

Según se mencionara anteriormente, las MIE son aptas para caracterizar un sistema en términos de sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, los datos de impedancia  $Z(\omega)$  pueden, en principio, ser descritos en base a un circuito eléctrico equivalente. Tal circuito consiste en la combinación de un cierto número de elementos pasivos, cada uno de los cuales tiene una expresión específica de su impedancia. Usualmente, esta última corresponde a un resistor (R), un capacitor (C) y/o a una inductancia (L). Otros elementos encontrados en el campo de la electroquímica son: la impedancia de Warburg ( $Z_w$ ), la impedancia difusional de longitud finita limitada (T) o abierta (O) y el elemento de fase constante (CPE), (Q); la expresión de sus impedancias [111-113] se muestra en la Tabla 1.

La deducción de las expresiones de la impedancia para los componentes o elementos pasivos R, C y L están dentro del campo de la física [114]. Las impedancias de Warburg y la difusional de longitud finita son impedancias resultantes de un proceso electroquímico controlado por difusión [83,84,111,115]. A través de su exponente  $n$ , los elementos de fase constante pueden representar cualquier componente eléctrico pasivo; por ej., para  $n = 0$ , Q tiene la misma expresión que un resistor, si  $n = 1$ , 0.5 ó -1 el elemento de fase constante representa, respectivamente, un capacitor (C), una impedancia de Warburg ( $Z_w$ ) o una inductancia (L). El significado físico de cualquier otro valor de  $n$  es materia de discusión en la literatura; ha sido atribuido a una distribución de constantes de tiempo, resultante de la distribución de energías de activación en dieléctricos, o a la rugosidad superficial de sustratos metálicos que se están corroyendo [116-118].

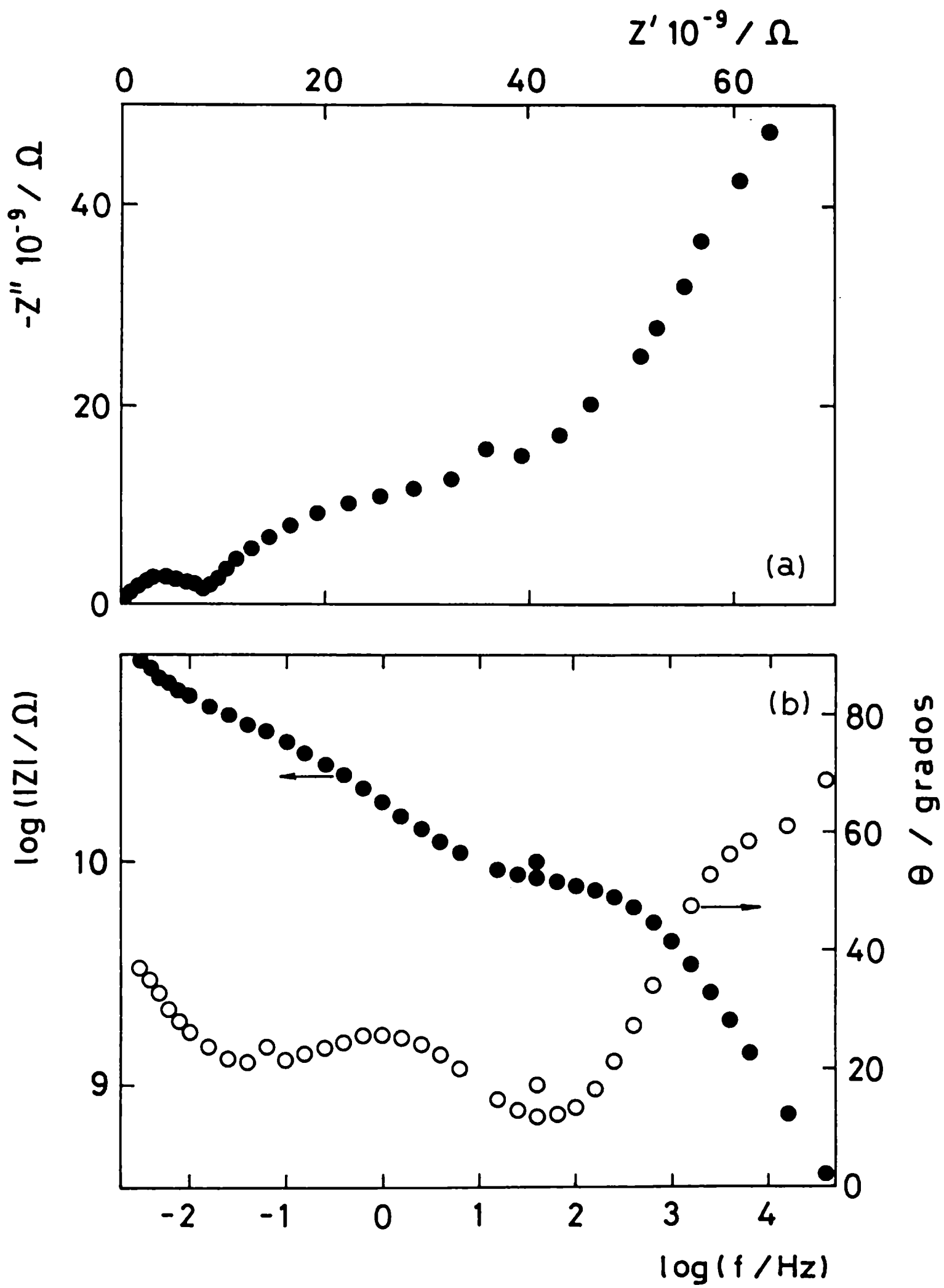


Fig.14 - Diagramas: a) Nyquist; b) Bode para un sistema metal/película orgánica/ electrolito acuoso.

La expresión de la impedancia de un circuito compuesto por diferentes elementos combinados en serie o en paralelo se expresa, respectivamente:

$$Z(\omega)_{\text{total}} = Z(\omega)_1 + Z(\omega)_2 + \dots + Z(\omega)_n \quad (14)$$

$$1/Z(\omega)_{\text{total}} = 1/Z(\omega)_1 + 1/Z(\omega)_2 + \dots + 1/Z(\omega)_n \quad (15)$$

**TABLA 1**

**resión de la impedancia de los componentes eléctricos que pueden formar parte de u  
circuito equivalente**

Elemento	Símbolo	Expresión de la impedancia
Resistencia	R	
Capacidad	C	$1/j\omega C$
Inductancia	L	$j\omega L$
Warburg	Zw	1) $Y_0/\sqrt{j\omega}$ 2) $\sigma = 1/Y_0\sqrt{2}$
CPE	Q	$Y_0(j\omega)^n$ -1 ≤ n ≤ 1
IDFL	T	$\text{Coth} [B\sqrt{j\omega}/Y_0\sqrt{j\omega}]$ 3) $B = \delta_N/\sqrt{D}$
IDFA	O	$\text{Tgh} [B\sqrt{j\omega}/Y_0\sqrt{j\omega}]$ $B = \delta_N/\sqrt{D}$

- 1)  $Y_0 \Rightarrow$  Parte de la admitancia, Y, independiente de la frecuencia ( $Y = 1/Z$ )
- 2)  $\sigma \Rightarrow$  Coeficiente de Warburg, definido en [111]
- 3)  $\delta_N \Rightarrow$  Espesor de la película difusional de Nernst
- $D \Rightarrow$  Coeficiente de difusión de la especie electroactiva

### Experiencias de permeabilidad al agua

Cuando un recubrimiento es expuesto a una solución acuosa, el agua penetra lentamente en la estructura polimérica y su volumen, a un tiempo dado, puede ser determinado con gran exactitud utilizando medidas eléctricas [119-122]. La Fig.15 ilustra el circuito eléctrico equivalente de un recubrimiento intacto que, aplicado sobre un sustrato metálico, es considerado como un capacitor de placas planas en el

cual el polímero es el medio dieléctrico.

Eléctricamente, el circuito está caracterizado por la resistencia del electrolito ( $R_s$ ) entre los electrodos de trabajo y referencia, conectada en serie con un circuito paralelo formado por la resistencia iónica ( $R_m$ , de valor muy elevado pero finito) y la capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) de la película de pintura. La capacidad de un capacitor de placas planas depende de la permitividad en el vacío, ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ), de la constante dieléctrica relativa del polímero ( $\epsilon_r$ ), del área de las placas ( $A$ ) y de la distancia entre placas ( $l$ ), según:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / l \quad (16)$$

como la constante dieléctrica relativa de un recubrimiento orgánico es pequeña ( $\epsilon_r = 4-8 \text{ F m}^{-1}$ ) comparada con la del agua ( $\epsilon_a \cong 78 \text{ F m}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), la penetración de una pequeña cantidad de agua inducirá un cambio relativamente grande en la capacidad del recubrimiento ( $C_m$ ); la precisión con que puede determinarse esta última usando MIE implica una alta sensibilidad en el monitoreo del ingreso de agua en la película en función del tiempo. A partir del conocimiento de  $C_m(t)$ , las constantes  $S$  y  $D$  son calculables vía la fracción de volumen de agua absorbida,  $\Phi$ . Los procedimientos y algoritmos se describen en el capítulo 5.

### Comportamiento típico de $C_m(t)$

La Fig.16 es un ejemplo característico de la evolución de  $C_m(t)$  debido a la permeación de agua. En ella se muestran las cuatro etapas que pueden ser distinguidas durante la penetración de agua a un sistema película orgánica/sustrato metálico:

I  $\Rightarrow$  Difusión de agua molecular ( $C_m \propto \sqrt{t}$ )

II  $\Rightarrow$  Primeros efectos de saturación ( $C_m \approx \sqrt{t}$ )

III  $\Rightarrow$  Saturación total del recubrimiento ( $C_m$  constante en el tiempo)

IV  $\Rightarrow$  Formación de racimos de agua dentro y/o debajo del recubrimiento ( $C_m$  crece en etapas).

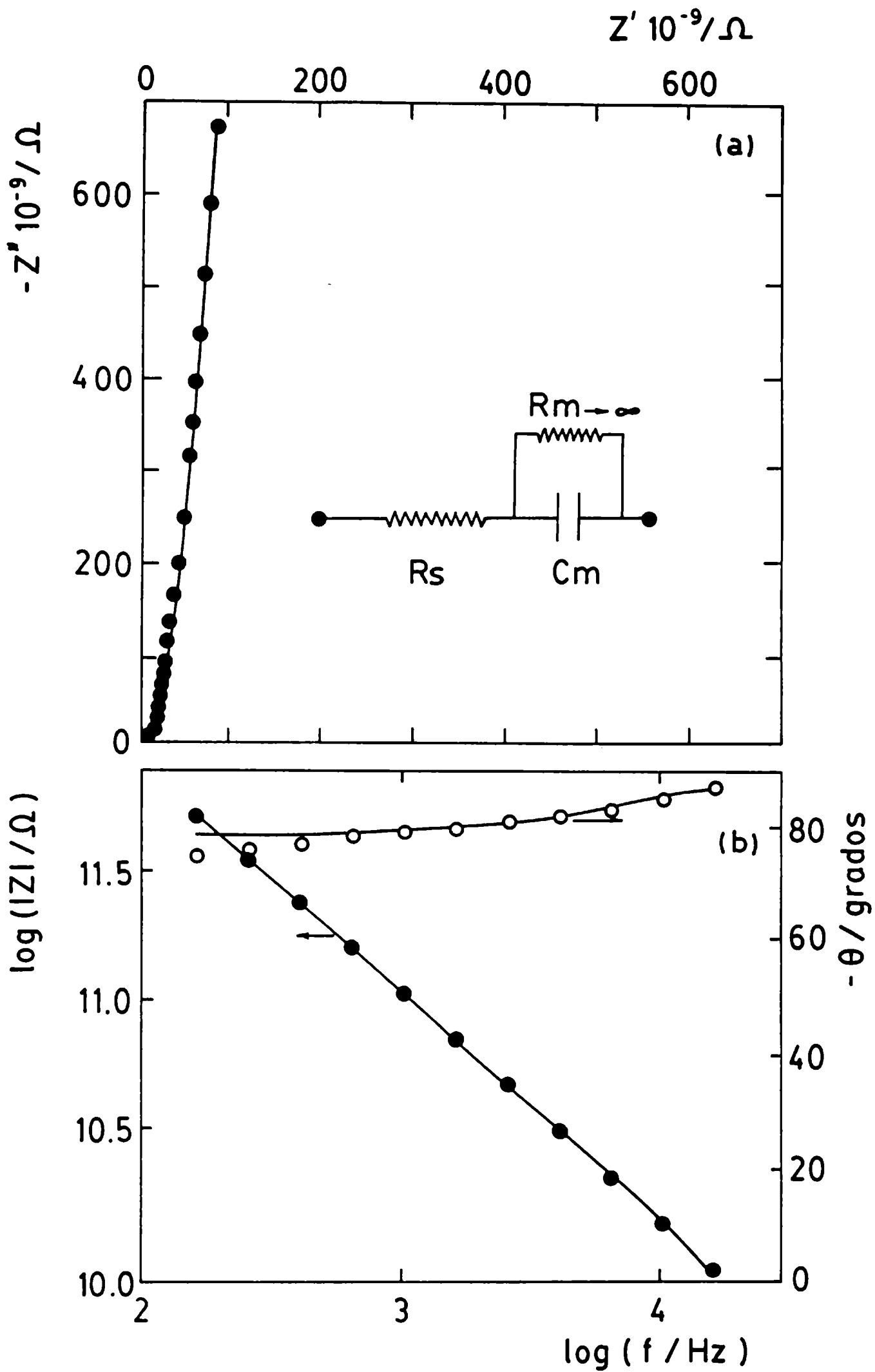


Fig.15 - Circuito equivalente de un sistema metal/recubrimiento intacto/solución acuosa y: a) su impedancia en el plano complejo (Nyquist); b) diagrama de Bode.

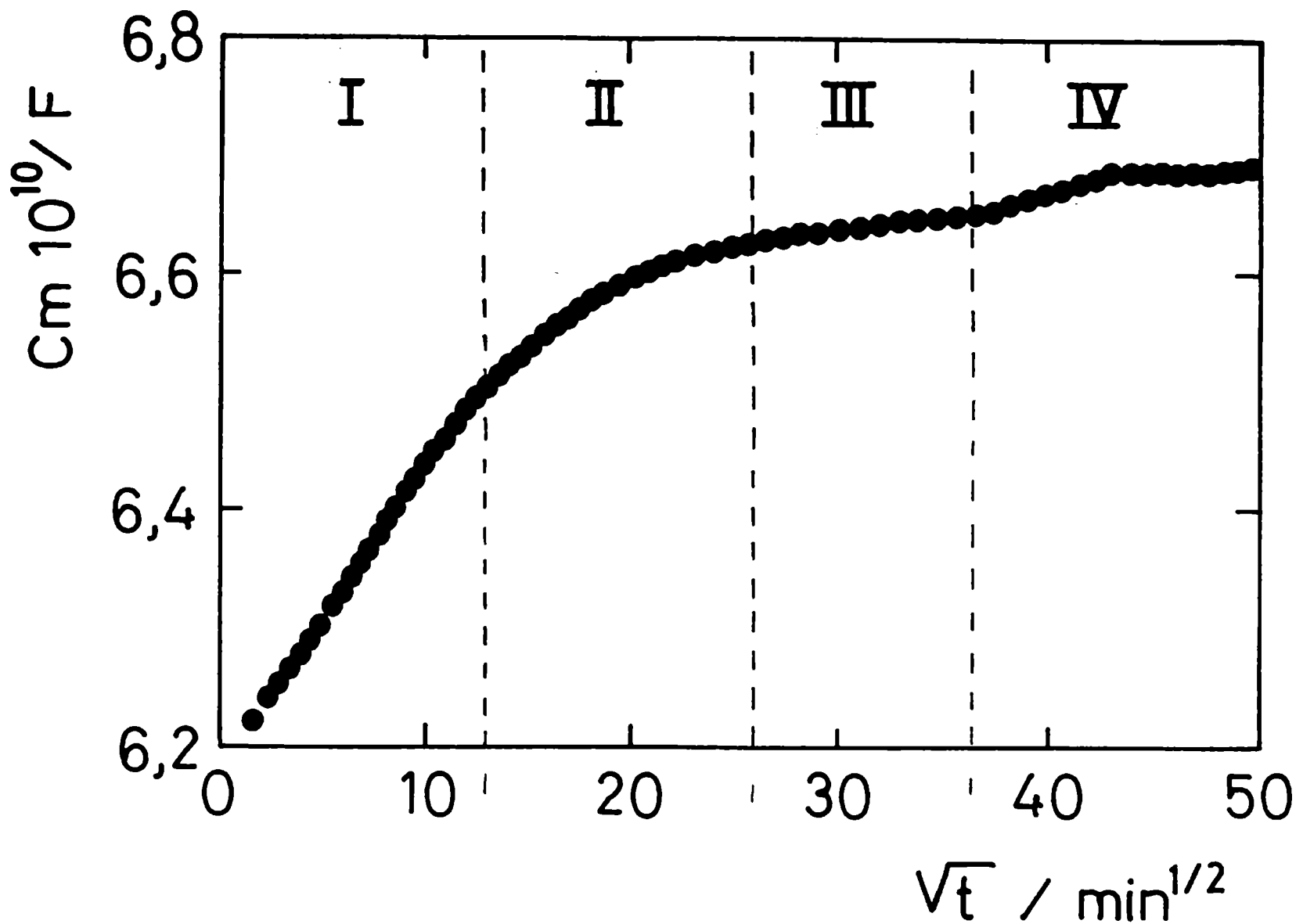


Fig.16 - Capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) vs (tiempo de inmersión)<sup>1/2</sup> ( $\sqrt{t}$ ).

Durante la etapa I, es frecuente que el agua ingrese al recubrimiento sin ser afectada por el limitado espesor del mismo conservando una relación lineal entre  $C_m$  y  $\sqrt{t}$ , en concordancia con lo propuesto por las leyes de Fick. Su cumplimiento indica que, por ej., no existe interacción química (ej., hidrólisis) entre el polímero y el agua. A lo largo de la etapa II se observan los primeros signos de saturación debido al espesor finito del recubrimiento para la difusión libre. La velocidad de penetración del agua disminuye hasta que el recubrimiento se satura totalmente (etapa III) y no puede absorber más agua; por esta razón, el valor de  $C_m$  permanece constante con el tiempo de inmersión. Sin embargo, en algunos casos existe una nueva etapa de crecimiento, (IV), atribuible a la formación de racimos de moléculas de agua dentro y/o debajo del recubrimiento.

## Constante dieléctrica del agua ( $\epsilon_a$ )

Como quedó establecido en el párrafo anterior, es posible evaluar la cantidad exacta de agua absorbida sólo si se conoce el valor exacto de su constante dieléctrica,  $\epsilon_a$ , la cual es función de la temperatura y de la frecuencia del campo eléctrico aplicado; en general, decrece al aumentar ambos parámetros. Debe tenerse en cuenta que los valores tabulados [123] han sido medidos para el agua pura pero pueden cambiar considerablemente si ésta está contaminada o sorbida en algún medio. Por lo tanto, es usual que el valor de  $\epsilon_a$  para el agua absorbida en un material orgánico no sea conocido con exactitud.

La constante dieléctrica o permitividad de un material es una medida de la magnitud en que la distribución de su carga eléctrica puede ser distorsionada o polarizada por la aplicación de un campo eléctrico [124]. En una primera aproximación, las propiedades dieléctricas de una sustancia pueden interpretarse en términos de un momento eléctrico. La molécula de agua tiene un momento dipolar permanente pero su polarizabilidad hace que pueda ser modificado bajo la influencia de un campo eléctrico [125-127]. Los dipolos están determinados por la magnitud efectiva de las cargas ( $\delta^+$  en los átomos de hidrógeno y  $2\delta^-$  en los de oxígeno), la distancia entre las cargas de signo opuesto y la libertad de movimientos de la molécula para ser orientada por el campo eléctrico. Las cargas efectivas, la distancia y la movilidad de la molécula de agua pueden ser afectadas por procesos de absorción y/o por reacciones químicas. Superado su punto de congelamiento, el agua puede ser absorbida en dos estados por un medio: a) como moléculas de agua enlazadas (ej., quimisorción) y b) como agua líquida libre, absorbida físicamente en capilares o huecos.

El agua puede enlazarse por quimisorción o por reacciones químicas con el material del medio en el cual difunde, afectando las propiedades dieléctricas de ambos; las correspondientes al agua enlazada no se conocen en detalle pero, se presume, se encuentran entre las del hielo y las del agua líquida libre. Así, en el caso de películas delgadas de agua absorbida, la medida de la  $\epsilon$  del agua superficial reportó un valor de  $10 \text{ F m}^{-1}$  mientras que en capilares de materiales extremadamente húmedos no excedía de  $62 \text{ F m}^{-1}$  [124]. Esto puede atribuirse a que parte del agua absorbida ha interactuado con el medio; por tal razón, la constante dieléctrica de estas moléculas decrece considerablemente haciendo que la correspondiente a toda el agua absorbida también lo haga. Asimismo, las partículas cargadas contenidas pueden influenciar las



propiedades dieléctricas del agua libre; por ej., los iones contaminantes afectan la polarizabilidad y el momento dipolar de las moléculas de agua pura [124]. Al aumentar la concentración iónica disminuye la constante dieléctrica. A menudo, para concentraciones menores que 2M se observa la siguiente relación lineal:

$$\varepsilon(c) = \varepsilon_a + \delta c \quad (17)$$

donde  $\delta$  es el llamado decrecimiento dieléctrico y  $c$  es la concentración molar de iones. Para NaCl es  $\delta = -5,5$ , por lo tanto, en una solución al 3 % de NaCl ( $\cong 0,5M$ ) la constante dieléctrica relativa sólo disminuirá de 80 a 77,25 F m<sup>-1</sup>. Sin embargo, un eventual incremento de la concentración iónica en el electrolito almacenado debajo de una ampolla podría causar una importante disminución del valor de  $\varepsilon$ ; por ej., para una solución 5M de NaCl el valor medido fue  $\varepsilon \cong 38$ .

Estas consideraciones otorgan relevancia a preguntar si es válido usar medidas de impedancia para determinar el volumen de agua contenido en una película orgánica cuando se desconoce el valor exacto de su constante dieléctrica relativa. Una posible solución sería utilizar los resultados obtenidos con otras técnicas (gravimétricas, trazadores) para calibrar las medidas eléctricas [128]. Sin embargo, debido a que estas técnicas también están sujetas a grandes errores experimentales y a que cada tipo de recubrimiento requeriría su propia calibración, la mejor solución a este cuestionamiento es: teniendo en cuenta los problemas y limitaciones de las medidas de impedancia, usarlas con métodos y procedimientos que tiendan a minimizar sus errores.

La influencia de los contaminantes puede despreciarse durante el período previo a la saturación porque la velocidad de penetración del agua excede largamente a la de los iones [129]. Los sólidos solubles presentes en el recubrimiento (sales, pigmentos anticorrosivos, aditivos, etc.) sólo afectarán las propiedades dieléctricas del agua en concentraciones extremas. El mayor problema es el desconocimiento del efecto proveniente de las interacciones polímero-agua. Si tal interacción es muy fuerte dejarán de cumplirse las leyes de Fick y, por consiguiente, la relación lineal entre  $C_m$  y  $\sqrt{t}$ ; por lo tanto, la observación de dicha relación implica que las interacciones polímero-agua son débiles y los cambios de  $\varepsilon_a$  pequeños.

Partiendo de estas reflexiones y de otras que serán analizadas más adelante es evidente que, como resultado de los errores experimentales, los valores de solubilidad,

difusión y permeabilidad obtenidos de MIE no deben ser usados como constantes físicamente exactas. Sin embargo, si las medidas son realizadas y analizadas bajo idénticas condiciones los errores experimentales permanecen constantes, los valores de S, D, y P, resultantes de diferentes recubrimientos ensayados, podrían ser usados satisfactoriamente para la caracterización general de un recubrimiento, la optimización de una formulación, de procedimientos de aplicación y/o curado de un recubrimiento específico así como también para la comparación entre diferentes recubrimientos como se demostrará en el capítulo 7.

### Propiedades de adhesión húmeda estudiadas con MIE

Una aplicación interesante de las MIE es la evaluación "in-situ" de las propiedades de adhesión húmeda de un metal pintado a partir del comportamiento de  $C_m$  en la etapa IV. Para tal fin, los ensayos de laboratorio que usan las MIE proveen una herramienta única para señalar con exactitud problemas de adhesión después de períodos relativamente cortos de exposición.

Como se describiera, el aumento escalonado de  $C_m$  (etapa IV) se atribuye a la formación de racimos de moléculas de agua en los huecos o debajo de la película polimérica. Obviamente,  $C_m$  aumenta a medida que el medio original incorpora materia con  $\epsilon_r$  más altas. La Fig.17 muestra un esquema del desarrollo de la capacidad de un recubrimiento orgánico en las etapas I a IV. El parámetro indica el valor de la constante dieléctrica en una sección particular del recubrimiento.

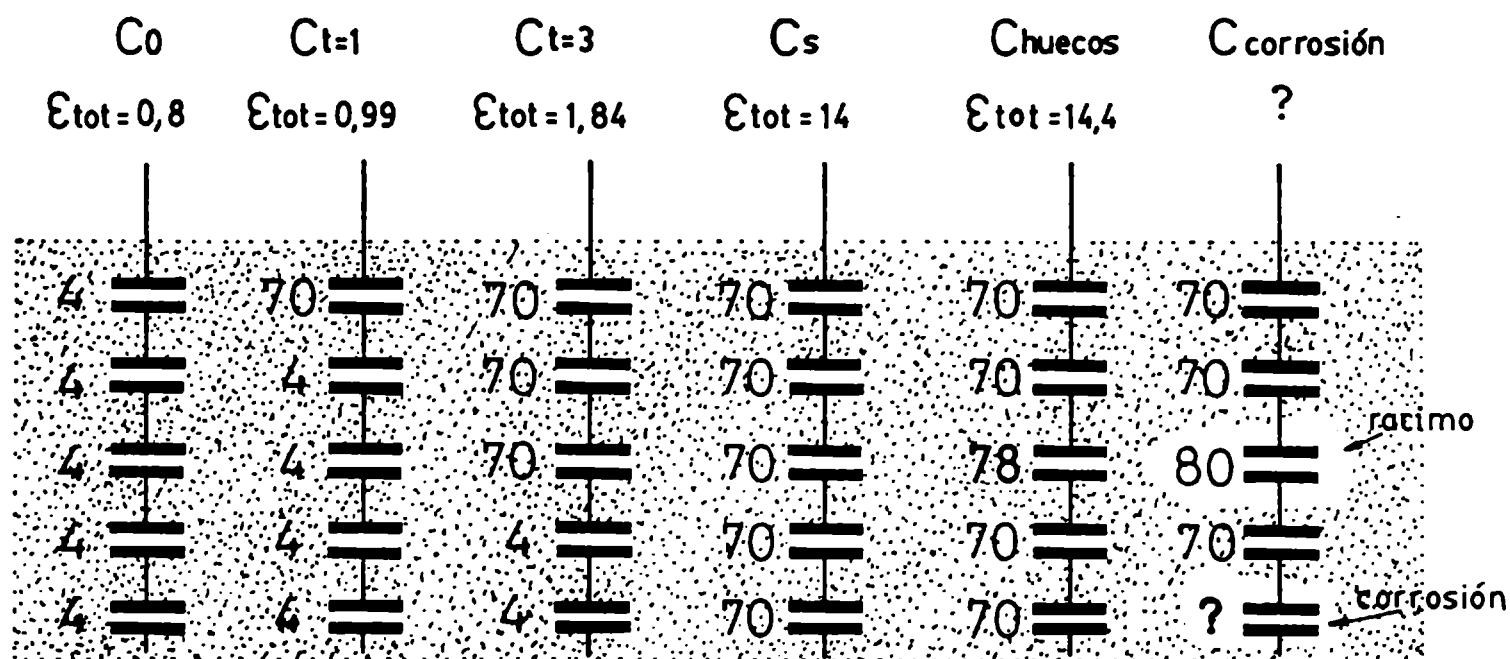


Fig.17 - Esquema de los cambios de  $C_m$  debidos a la penetración de agua y al ampollamiento.

En esta figura se observan las siguientes etapas:

- a)  $\Rightarrow$  recubrimiento seco,  $C_0$ ;
- b)  $\Rightarrow$  creciente volumen de agua absorbida  $C_{t=1}$ ,  $C_{t=3}$  hasta saturación  $C_s$ ;
- c)  $\Rightarrow$  formación de racimos de moléculas de agua en los huecos del recubrimiento saturado,  $C_{\text{huecos}}$ ;
- d)  $\Rightarrow$  formación de racimos de moléculas de agua y corrosión debajo del recubrimiento saturado,  $C_{\text{corrosión}}$ .

En este ejemplo, la constante dieléctrica del recubrimiento seco tiene un valor de 4. Debido a las interacciones con el polímero, la constante dieléctrica del agua permeada ( $\epsilon_a$ ), en este caso 70, es menor que la del agua libre mientras que lo condensado en los huecos de la matriz polimérica se supone que es agua libre y su  $\epsilon_a \cong 78-80$ .

La capacidad total,  $C_t$ , de una combinación serie de capacitores está dada por la siguiente ecuación:

$$1/C_t = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots + 1/C_n \quad (18)$$

Así, la capacidad total es siempre menor que la más pequeña de las capacidades presentes. Sin embargo, esto no significa que  $C_m$  no aumente según muestra el valor numérico de  $\epsilon_{\text{tot}}$  para cada etapa, Fig.17. Cuando el agua se acumula debajo del recubrimiento la situación se complica, teóricamente, por la formación de una doble capa electroquímica. La capacidad de este condensador,  $C_d$ , es relativamente grande ( $\cong 20 \cdot 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$ ) comparada con  $C_m$  (generalmente entre  $10^{-9}$  y  $10^{-12} \text{ F cm}^{-2}$ ). Esto significa que, teniendo en cuenta el modelo de los condensadores conectados en serie, la presencia de  $C_d$  aumentará considerablemente el valor de  $C_t$ . Este efecto teórico está de acuerdo con lo observado experimentalmente, donde se encuentra evidencia del acoplamiento entre el aumento de  $C_m$  y la pérdida de adhesión (ver capítulo 7).

En resumen, puede concluirse que la incorporación de agua conduce a un aumento de  $C_m$ ; la condensación de agua dentro y debajo del recubrimiento implica un aumento escalonado de  $C_m$ . Si estas etapas coinciden con cambios en el potencial de corrosión, podrían correlacionarse con problemas de adhesión húmeda en la interface metal/pintura.

## Estudio de los mecanismos de corrosión debajo de la película de pintura mediante MIE

Frecuentemente se menciona en la bibliografía el uso de medidas de impedancia electroquímica para dilucidar mecanismos de degradación, estudiando las áreas defectuosas del recubrimiento [130-132] o bien las áreas anódicas y catódicas por separado [133-136]. De esas investigaciones se obtuvo importante información sobre el desarrollo de corrosión debajo de recubrimientos intactos o defectuosos, de las limitaciones para la difusión y de los caminos o canales para la conducción iónica entre las áreas anódicas y catódicas.

Para acceder a un adecuado análisis e interpretación de los datos experimentales es vital poseer un buen conocimiento de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el sistema considerado. En el capítulo 5, se describen los procedimientos de análisis de datos de impedancia con diferentes grados de complejidad.

### Circuito eléctrico equivalente general

Idealmente, todo fenómeno físico puede ser cuantificado usando modelos que permitan calcular una curva teórica de impedancia y compararla con los datos experimentales [83,84]. Sin embargo, los procesos de degradación de un sistema metal/pintura son demasiado complejos para describirlos mediante razonables aunque hipotéticos modelos; por lo tanto, los datos de la impedancia de tales procesos son ajustados usando circuitos eléctricos equivalentes capaces de representarlos físicamente. Con ese objetivo se ha desarrollado un circuito equivalente general siguiendo el camino de la corriente eléctrica desde el electrolito al metal, Fig.18.

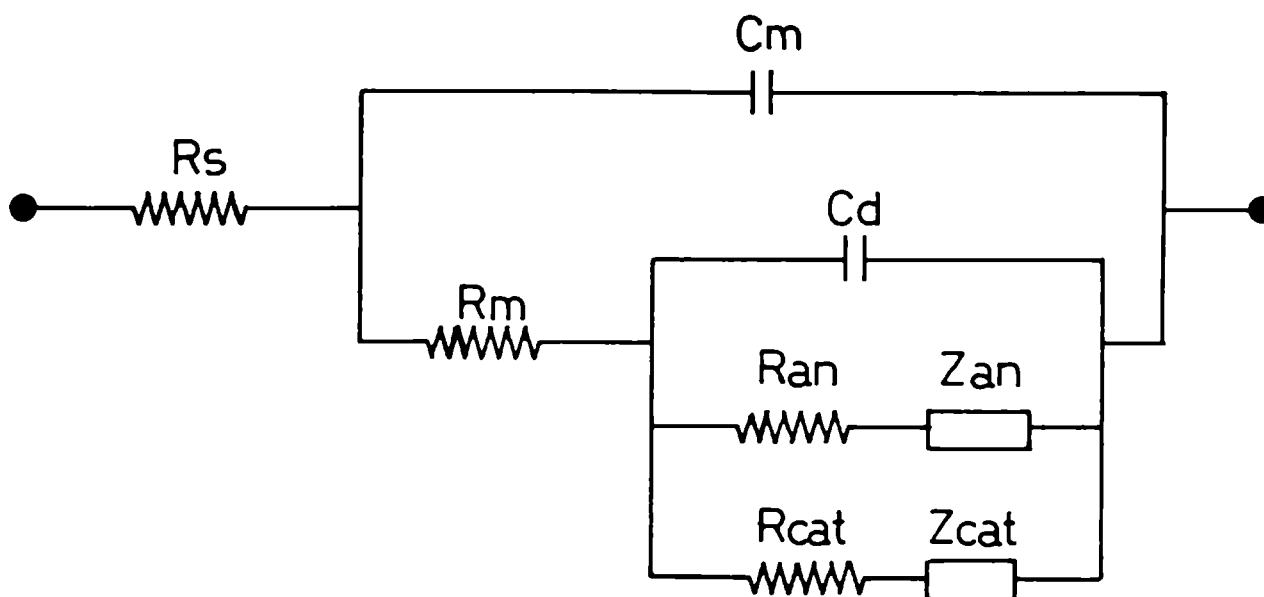


Fig.18 - Modelo de circuito equivalente para un metal pintado que se corroe.

Primero, debe ser superada la resistencia del electrolito entre los electrodos de trabajo y referencia ( $R_s$ ). Luego, la corriente debe pasar a través de la película de pintura cuya resistencia al flujo iónico ( $R_m$ ) y capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) están conectadas en paralelo. En la interface metal/pintura, la reacción de corrosión electroquímica es responsable de la última parte del circuito. En paralelo con la doble capa electroquímica,  $C_d$ , las reacciones anódicas y catódicas pueden inducir, respectivamente, resistencias  $R_{an}$  y  $R_{cat}$  debido a la velocidad finita con que ocurren estas reacciones. Además, como consecuencia de una posible limitación a la velocidad de transporte de las especies anódicas y catódicas hacia y desde las zonas de reacción, en serie con estas resistencias pueden encontrarse las impedancias correspondientes a los procesos de transporte de materia,  $Z_{an}$  y  $Z_{cat}$  respectivamente. El modelo general sólo contiene los elementos eléctricos más importantes y puede ser modificado, excluyendo o agregando dichos elementos, hasta que se ajuste a un caso específico.

### **Significado físico de los elementos eléctricos pasivos**

Obviamente, el objetivo de los estudios de impedancia no es determinar el circuito equivalente de un sistema. Los elementos eléctricos arriba mencionados están relacionados con procesos físicos específicos, el conjunto de los cuales caracteriza el comportamiento del sistema. Del valor de los diferentes elementos, o de su evolución en el tiempo, es posible obtener la siguiente información respecto de un metal pintado:

$R_s \Rightarrow$  resistencia determinada experimentalmente a partir de la conductividad del electrolito y de la distancia entre los electrodos de trabajo y referencia. Debe permanecer constante durante el tiempo de exposición, de otro modo es una fuente de error en el ajuste;

$R_m \Rightarrow$  resistencia relacionada con el flujo iónico a través de la película de pintura. El valor de  $R_m(t)$  es una indicación aproximada de la densidad y permeabilidad del polímero;

$C_m \Rightarrow$  los valores de  $C_m(t)$  son usados para calcular tanto  $\epsilon$  como  $S$  y  $D$  del recubrimiento, informando sobre su composición y estructura. Además, el comportamiento en la etapa IV puede indicar la aparición de problemas de adhesión húmeda;

$R_t \Rightarrow$  resistencia a la transferencia de carga; está acoplada a la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas de corrosión;

$C_d \Rightarrow$  como la capacidad de la doble capa es una constante para un metal específico en contacto con una solución acuosa, y puede ser calculada a partir del conocimiento del área total de metal humectado debajo del recubrimiento, su valor es considerado como una medida del área delaminada mientras que  $C_d(t)$  indica la velocidad de delaminación; y

$Z_w \Rightarrow$  impedancia que indica, y cuantifica, la presencia de una limitación difusional al transporte de especies desde y hacia los sitios de corrosión ( $Z_{an}$  y  $Z_{cat}$ ). Los casos especiales de difusión (O y T) señalan condiciones difusionales particulares.

Otro elemento frecuentemente encontrado al estudiar la impedancia de sistemas recubiertos es el elemento de fase constante (CPE), Q. Para pequeñas desviaciones del factor n (es decir,  $n \neq 1$ ) del CPE en el diagrama de Nyquist, este elemento puede ser considerado como un capacitor definido con respecto a un sistema de coordenadas rotado. El ángulo de rotación  $\alpha$  está determinado por el valor del factor n como:

$$\alpha = (1 - n) \pi/2 \quad (19)$$

En la práctica, el resultado de la presencia de Q en lugar de C es la depresión del semicírculo con respecto a las coordenadas originales, Fig.19.

La mencionada depresión debe ser tomada en cuenta porque, de otro modo, el valor numérico de la resistencia quedaría definido incorrectamente por la intersección del semicírculo con la abscisa original.

Cuando se mide la impedancia de metales pintados, las causas más probables de la depresión del semicírculo son:

- a) el sistema no permanece en estado estacionario mientras dura la medida; y
- b) el elemento específico es el resultado de un proceso heterogéneo.

La primera posibilidad significa que una de las condiciones básicas para la

validez de las medidas de impedancia, i.e., que el sistema permanezca estable durante la medida, no se cumple. En tal situación, las relaciones de Kramer-Kronig [137,138] tampoco se cumplirán invalidando, teóricamente, las medidas realizadas. Puesto que varios sistemas metal/pintura no permanecen en estado estacionario mientras se corroen, esta consideración constituye un problema frecuente. Afortunadamente, ha podido demostrarse que si bien la corrosión genera gradientes de pH, de concentraciones, etc. y, consecuentemente, gradientes de conductividad y de velocidades de reacción, las constantes de tiempo asociadas con estos fenómenos están distribuidas alrededor de un valor medio y conducen al comportamiento representado por un elemento de fase constante [116].

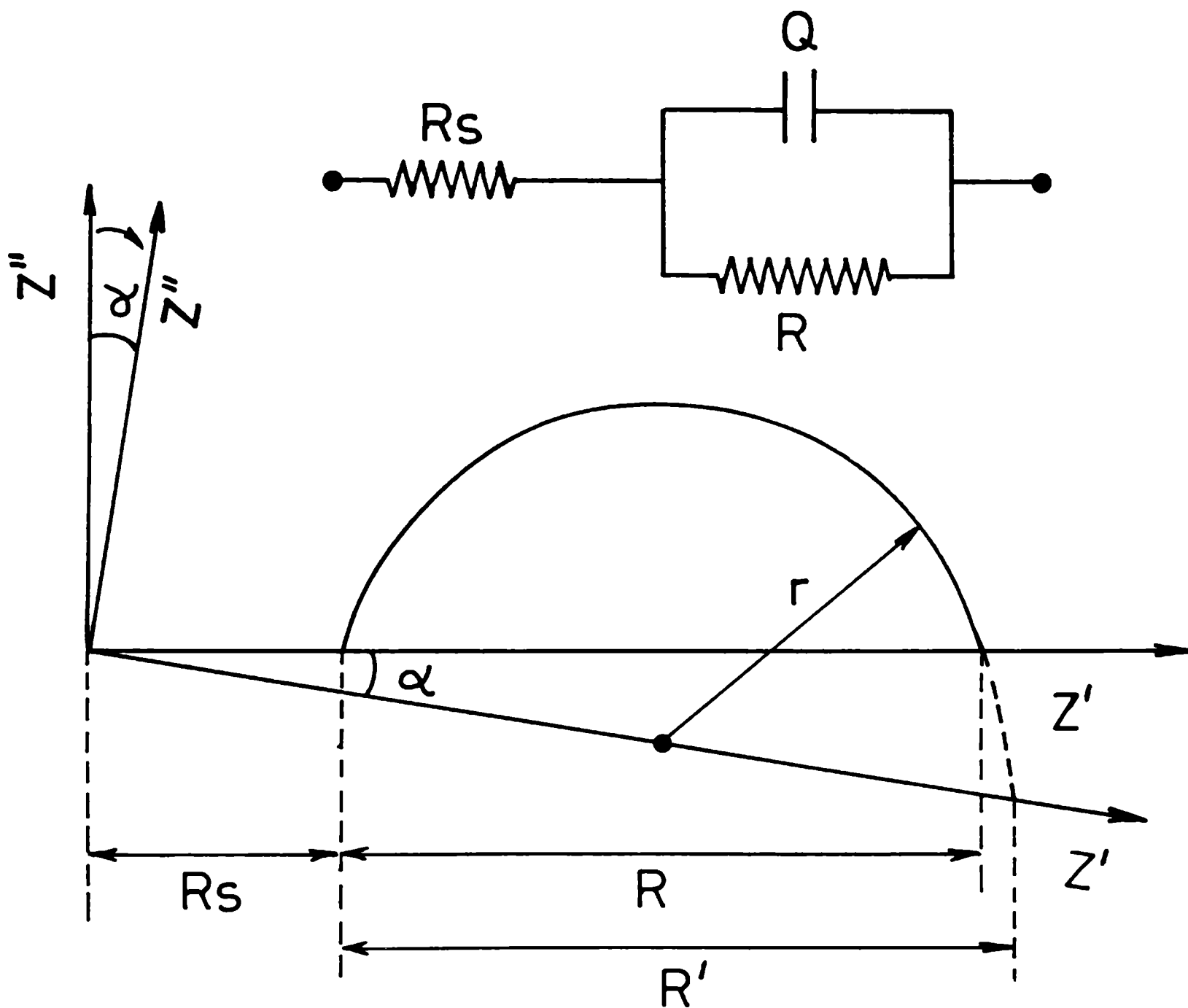


Fig.19 - Representación en el plano complejo de un circuito equivalente y su correspondiente semicírculo deprimido.

## **Condiciones experimentales para la realización de medidas de impedancia**

### **Diseño de celda**

El diseño de la celda debe cumplir los siguientes requisitos:

**a) estar de acuerdo con las reglas electroquímicas básicas:** 1) la construcción del contraelectrodo debe ser tal que se obtenga un campo eléctrico homogéneo entre los electrodos de trabajo y referencia; 2) la punta de este último debe ser ubicada entre los electrodos auxiliar y de trabajo para permitir medidas estables sin perturbar dicho campo; 3) el electrodo de referencia debe estar a una distancia mínima de 2 cm de la superficie recubierta para evitar que se mida accidentalmente un potencial local. Por ej., si al comenzar el ensayo se mide el potencial de un área localizada muy activa del sustrato podría suceder que, durante el mismo, el potencióstato polarice el sistema hasta un valor de potencial capaz de alterarlo o bien de modificar los procesos interfaciales; 4) la impedancia del electrodo de referencia, que se sabe puede interferir las medidas a alta frecuencia, debe ser derivada usando el llamado electrodo de referencia dual [139];

**b) minimizar la distorsión del recubrimiento durante la construcción de la celda:** para evitar la posibilidad que las abrazaderas dañen al recubrimiento orgánico, creando caminos de difusión rápida donde presionan la muestra, se sugiere usar algún adhesivo epoxídico altamente inerte;

**c) optimizar la definición del área expuesta:** usando tubos de acrílico transparente se obtienen áreas expuestas perfectamente circulares. El adhesivo, además de lograr máxima adhesión entre el sustrato y los tubos debe también reducir al mínimo el transporte de agua a través y debajo del mismo;

**d) colocar horizontalmente el sustrato pintado:** colocado verticalmente, un electrodo con el recubrimiento defectuoso puede conducir a un proceso de corrosión asimétrica debajo del "film" orgánico debido, probablemente, a la acción de la gravedad. También se encontró que la gravedad estimula la velocidad de delaminación en la dirección de la misma. Por esta razón, la simetría de la zona delaminada se pierde, introduciendo una variable desconocida en el fenómeno de corrosión y agregando una nueva complicación al análisis de los datos de impedancia;



**e) emplazamiento de los electrodos auxiliar y de referencia:** los dos electrodos deben ser alojados rígidamente en la tapa de la celda para permitir una fácil y reproducible ubicación;

**f) posibilitar la visualización "in-situ" del área expuesta:** la inspección visual "in-situ" es muy importante para poder correlacionar el estado del electrodo con los resultados de las medidas de impedancia;

**g) posibilitar el desarrollo de ensayos con electrolitos aireados o deaireados:** el burbujeo de gas en el electrolito es un factor muy importante al estudiar la corrosión de metales pintados porque posibilita controlar la concentración de oxígeno disuelto;

**h) posibilitar el control de la temperatura del electrolito:** la temperatura del electrolito es un parámetro que debe ser bien controlado, especialmente durante las medidas de permeabilidad al agua. Esto se logra fácilmente utilizando un termostato o bien celdas encamisadas y forzando un flujo de agua a temperatura constante; e

**i) fácil construcción y bajo costo:** la celda debe ser de fácil construcción y bajo costo. Dichos factores son particularmente importantes cuando se examina un gran número de muestras con el objeto, por ej., de realizar un análisis estadístico de las propiedades de los recubrimientos.

### **Ejecución de las medidas de impedancia**

En un principio, las medidas de impedancia se ejecutaron con un Medidor del Vector Impedancia, marca Hewlett Packard Mod. 4800A, pero debido a su alcance limitado (5 Hz) en bajas frecuencias debió ser dejado de lado. Por tal razón, y a partir del arribo del equipamiento solicitado a los programas BID-CONICET I y II, la mayoría de los ensayos de impedancia se realizaron empleando una combinación del analizador de respuesta de frecuencias Mod. 1250 (ó 1255) y una interface electroquímica Mod. 1286 de marca Solartron/Schlumberger o bien una PAR Mod. 273A [84,140-142]. Para mejorar la exactitud de los datos se utilizaron accesorios para reducir los "ruidos" o perturbaciones indeseables, fundamentalmente aquéllas de origen electromagnético; con ese objetivo, las medidas se llevaron a cabo en una jaula de Faraday y la tensión eléctrica fue estabilizada antes de alimentar los equipos. Además, el electrodo de calomel saturado, usado como referencia, fue capacitivamente acoplado a un alambre de platino para evitar

los anómalos cambios de fase que pudiesen ocurrir a altas frecuencias, y que son debidos a la lenta velocidad de respuesta de dicho electrodo.

### **Condiciones para la realización de los ensayos de permeabilidad al agua**

Para la obtención de confiables datos de permeabilidad al agua es necesario minimizar la duración de las medidas de impedancia, y con ello el error cometido al calcular el valor de  $C_m$ , debido a los cambios experimentados por el sistema a lo largo del ensayo. No obstante, a mayor número de datos adquiridos antes de alcanzar la saturación menor será el error estadístico cometido, mejorando la determinación de S y D en el diagrama de  $C_m$  vs  $\sqrt{t}$ .

En general, la frecuencia elegida es elevada porque así se minimiza el tiempo de medida y la dependencia de la impedancia con la frecuencia, además, la exactitud alcanzada es alta. La máxima frecuencia usada está restringida por el equipamiento ya que, por encima de un cierto valor de la misma, los potenciostatos son incapaces de seguir la señal e introducen grandes errores en los valores de impedancia medidos. Otra potencial fuente de error podría ser el convertidor I/E, presente en cualquier equipo para medir impedancia, cuya función es permitir que la corriente sea procesada como una señal de tensión. Esto se hace midiendo la caída de potencial en un resistor conocido, por el que circula el flujo de corriente. Por supuesto, para obtener una buena conversión el resistor debería ser lineal, i.e., cumplir con la ley de Ohm independientemente de la magnitud de la corriente.

### **Condiciones para los ensayos de corrosión**

Para que los datos de ensayos de corrosión debajo del recubrimiento sean confiables el equipamiento de impedancia debe:

- a) ser capaz de realizar medidas cuya duración sea breve comparada con la de todo el intervalo de frecuencias; y
- b) tener un potenciostato con alta impedancia de entrada.

Asimismo, debe existir una razonable concordancia entre los resultados de MIE y aquéllos obtenidos con otros métodos.

Mientras se desarrolla el proceso de corrosión debajo del recubrimiento el sistema permanece en estado cuasi-estacionario, por lo tanto, la duración de una medida debería ser tan corta como fuese posible para eliminar, o al menos reducir, los errores provenientes de algún cambio en el sistema ensayado. Sin embargo, como la impedancia debe ser medida en un amplio intervalo de frecuencias (por ej.,  $1\text{mHz} \leq f \leq 100\text{KHz}$ ), no es sencillo reducir el tiempo necesario para un barrido completo. Ha sido enfatizado que resulta vital medir a bajas frecuencias ya que sólo esto último permite un correcto ajuste de los datos. A medida que disminuye la frecuencia, el tiempo de medida a un dado valor de la misma aumenta considerablemente cuando se usa la señal sinusoidal del analizador de respuesta de frecuencia. Por consiguiente, y dependiendo fundamentalmente de la estabilidad del sistema estudiado, el tiempo total consumido por las medidas de impedancia a frecuencias menores de 0,1 Hz podría ser inaceptablemente largo.

A menudo, la impedancia de entrada del potencióstato es un factor muy importante para ser tenido en cuenta en los estudios de corrosión debajo de un recubrimiento. En muchos sistemas empleados en la práctica se encuentra que, a bajas frecuencias, su impedancia es cercana o aún mayor que la impedancia de entrada del instrumento de medida. Esto invalida los datos a menos que se recurra al empleo de un conjunto de resistencias externas capaces de compensar dicho exceso [143].

## **Parte experimental de los ensayos de permeabilidad al agua**

### **Tratamiento de la muestra**

Como sustrato metálico se utilizaron chapas de acero SAE 1020 (20x8x0,2cm). La composición porcentual en peso del metal era: C=0,18; Si=0,02; Mn=0,58; S=0,03; P=0,03; el resto Fe. La superficie fue arenada hasta el grado ASa 2-3 (norma SIS 05 59 00/1967), desengrasada con tolueno y recubierta con las pinturas estudiadas. El perfil de rugosidad se trazó mediante un equipo Hommel Tester P2-MZ, estableciéndose un valor promedio  $R_m = 24 \pm 3 \mu\text{m}$ . Para evitar tanto su humectación como su contaminación con el polvo atmosférico, las probetas pintadas fueron mantenidas en desecador hasta el momento de ser utilizadas. El espesor de película seca se midió con un instrumento electromagnético utilizando como referencia una probeta arenada desnuda y patrones de espesor conocido.

En cada probeta, las celdas electroquímicas se construyeron pegando, con un

adhesivo epoxídico, dos tubos de acrílico transparente. La superficie del electrodo de trabajo fue de 15,9 cm<sup>2</sup>. Como contraelectrodo se usó un cilindro de grafito de gran área y como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS).

Cuando el equipamiento está completamente preparado para efectuar las medidas, la muestra es llevada desde el desecador hasta el lugar en que se efectuarán las mismas donde, a la temperatura apropiada, se carga el electrolito y se pone en marcha el cronómetro; luego, se coloca en la celda la tapa con los electrodos, se introduce el conjunto en una jaula de Faraday e inmediatamente se efectúa la primera lectura.

### **Parámetros de las medidas de impedancia electroquímica (permeabilidad al agua)**

**frecuencia:**  $\cong 20$  KHz

**amplitud de la perturbación:**  $< 10$  mV

**lapso entre lecturas:** depende de la velocidad de saturación; para películas delgadas este tiempo es corto con el objeto de obtener suficientes datos (i.e., menor error experimental y estadístico) antes de la saturación.

### **Parte experimental para las medidas de corrosión**

#### **Tratamiento de la muestra**

La preparación de las muestras es similar a la descrita para los ensayos de permeabilidad al agua. No obstante, algunas veces se introducen defectos artificiales (taladrado, punzado, rayado, etc.) en el recubrimiento inmediatamente antes de los ensayos de exposición.

### **Parámetros de las medidas de impedancia electroquímica**

Para llevar a cabo estas medidas se seleccionaron los siguientes parámetros:

**frecuencia:**  $1\text{mHz} < f < 65$  KHz; al menos 5 frecuencias por década;

**amplitud de la perturbación:**  $< 20$  mV. Esta señal fue la mejor solución de compromiso entre los requerimientos de la relación señal/ruido y la necesidad de medir en el intervalo de linealidad de tensión y corriente.

**número de ciclos de integración:** depende de la estabilidad del sistema estudiado pero, en general, se usan 10 s para sistemas razonablemente estables y de 1-3 s (es decir, una medida más rápida) para aquéllos otros que lo son menos.

## CAPITULO IV. ANALISIS DE DATOS DE PERMEABILIDAD AL AGUA Y AL OXIGENO

Como se indicó en el capítulo 2, las medidas de impedancia permiten evaluar los coeficientes de difusión (D), solubilidad (S) y permeabilidad (P) al agua de recubrimientos orgánicos, aportando valiosa información sobre ciertas propiedades del mismo que sería muy difícil o imposible de obtener por otros métodos. Así, es posible conseguir datos sobre la estructura del material formador de película, las condiciones óptimas de curado, la formulación más adecuada para un medio específico, la influencia de defectos y/o de una mala adhesión, de la distribución de pigmentos, de interacciones agua-membrana, de reacciones de hidrólisis, etc.; además, el conocimiento de la permeabilidad de un recubrimiento protector es importante cuando se estudian los mecanismos de corrosión y delaminación que tienen lugar debajo del recubrimiento [119,144-153]. En el presente capítulo se describen diferentes métodos de cálculo de los coeficientes de solubilidad (S) y difusión (D) a partir de medidas eléctricas (capacidad dieléctrica) o gravimétricas [154-161].

En la ecuación (2), la solubilidad del agua se definió como:

$$S = \frac{V_{\text{agua absorbida}}}{V_{\text{total}} (\text{recub} + \text{agua})} \quad (2)$$

la cual es igual a la máxima fracción en volumen de agua que puede permear el recubrimiento,  $\Phi_s$ . Como se verá más adelante, esta cantidad se calcula fácilmente a partir de datos de  $C_m$ .

La difusión de una especie en un medio puede describirse matemáticamente por las leyes de Fick [40,158]. La primera de ellas (ecuación 3) ilustra la relación entre el flujo de materia ( $\vec{J}$ ) y el gradiente de concentración en la dirección perpendicular a la superficie (x). Sin embargo, durante la permeación de agua en un recubrimiento orgánico el gradiente de concentración no es lineal. El agua que permea desde la solución externa en dirección al sustrato no sólo es transportada a través de la película sino que también llena los espacios vacíos existentes en su interior. Como resultado de esto, en un volumen cúbico infinitesimal del recubrimiento de dimensiones dx, dy y dz difundirá más agua a través del plano x que del plano x+dx; el origen de coordenadas está ubicado en la interface electrolito/pintura. Así, la permeación de agua conduce a

una acumulación de la misma en el recubrimiento que puede ser descrita por la segunda ley de Fick. Esta es una ecuación diferencial parcial que, para un flujo tridimensional, resulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( -D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( -D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (20)$$

cuya resolución permite cuantificar el transporte de agua a través del recubrimiento. Para calcular el coeficiente de difusión es necesario conocer el gradiente de concentración. En el método gravimétrico se mide una masa que está directamente relacionada con el mencionado gradiente; sin embargo, durante las medidas eléctricas lo que se determina es un gradiente de capacidad por lo que se requiere un procedimiento especial para transformarlo en una expresión equivalente a un gradiente de masa. Dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- determinar valores de  $C_m(t)$  en base a medidas de impedancia en función del tiempo de inmersión;
- determinar la capacidad de la película seca ( $C_o$ ) y saturada ( $C_s$ ) usando valores de  $C_m(t)$ ; y
- determinar la fracción en volumen de agua permeada ( $\Phi_t$ ) mediante una relación tal como la ecuación de Brasher [159]:

$$\Phi_t = \frac{\log(C_m(t)/C_o)}{\log(\epsilon_a)} \quad (21)$$

- calcular S a partir de la ecuación (21) para  $C_m(t) = C_s$
- simplificar  $\Phi_t$  de  $V_t/(V_{recub}+V_t)$ , donde  $V_t$  es el volumen de agua absorbida, en:

$$\Phi_t = \frac{V_t}{(V_{recub} + V_t)} \quad (22)$$

y calcular  $V_t/V_s$  ( $\equiv$  al gradiente de masa  $M_t/M_s$ ) combinando las ecuaciones (21) y (22):

$$\frac{V_t}{V_s} = \frac{\log(C_m(t)/C_o)}{\log(C_s/C_o)} \quad (23)$$

f) calcular D después de resolver la ecuación diferencial (20).

Los procedimientos para obtener  $C_m(t)$  y valores confiables de  $C_o$  y  $C_s$  así como también el cálculo de  $\Phi$ , S y D usando datos de impedancia se describen a continuación.

### **Determinación de $C_m(t)$ , $C_o$ y $C_s$**

#### **Determinación de $C_m(t)$ utilizando datos de impedancia**

La capacidad dieléctrica de una película intacta de pintura puede obtenerse usando los algoritmos adecuados para ajustar los datos experimentales de impedancia con un circuito equivalente simple. En este sentido, para una secuencia de medidas de impedancia en función del tiempo de inmersión, el software desarrollado por diferentes autores [156,160,161] es satisfactorio. La precisión con que puede calcularse  $C_m(t)$  está determinada por ciertos factores, de los cuales los más importantes son el circuito equivalente y el número de datos empleados para el ajuste.

#### **Circuito equivalente**

A tiempos cortos de exposición a un medio acuoso, la impedancia de un recubrimiento orgánico intacto puede, al menos teóricamente, ser ajustada mediante el circuito mostrado en la Fig.15a ya que la impedancia es casi idealmente capacitiva. En el diagrama  $\log |Z|$  vs  $\log f$ , Fig.15b, se observa una línea recta con pendiente -1 mientras que en el diagrama  $\theta$  vs  $\log f$  existe una desviación menor respecto del comportamiento capacitivo ideal pues el valor de  $\theta$  se mantiene entre  $80^\circ$  y  $90^\circ$ . En estas condiciones, la presencia de las resistencias  $R_s$  y  $R_m$  no es fácilmente detectable; a menudo, si este tipo de datos experimentales se analiza mediante el circuito de la Fig.15a, los considerables errores relativos en los valores calculados invalidan la confiabilidad del ajuste. En tal sentido, mientras el error relativo de  $C_m(t)$  es siempre muy pequeño (0,1-0,2 %), la gran diferencia que existe entre las magnitudes de  $R_s$  y  $R_m$  es el origen de los problemas. Por lo tanto, estos últimos pueden resolverse ajustando un circuito con  $R_s$  y  $C_m(t)$  conectados en serie o bien considerando sólo a  $R_m$  y  $C_m$  conectados en paralelo. Los valores así obtenidos para ambas resistencias son más confiables mientras que el de  $C_m(t)$  permanece invariable.

Para algunos recubrimientos es posible alcanzar mejores ajustes al reemplazar el

capacitor por un elemento de fase constante (Q), aunque es usual que el valor de su factor n se aproxime a 1. Por consiguiente, los datos de ensayos de permeabilidad al agua son, en general, ajustados usando capacidades ya que el error relativo cometido es despreciable a la frecuencia (20 kHz) empleada para medir la evolución de la impedancia al comienzo de la inmersión en un electrolito acuoso.

### Determinación de $C_0$ y $C_s$ a partir de datos de $C_m(t)$

Previo a poder calcular con mínimo error los valores de S y D es necesario determinar, con la máxima precisión posible, dos cantidades características, las capacidades del recubrimiento seco ( $C_0$ ) y saturado ( $C_s$ ), usando el diagrama de  $C_m(t)$  vs  $\sqrt{t}$ ; en éste, el valor de  $C_0$  se obtiene extrapolando  $C_m(t)$  a  $t = 0$  mientras que el correspondiente a  $C_s$  es, directamente, el de  $C_m(t)$  en la meseta de la curva, Fig.20.

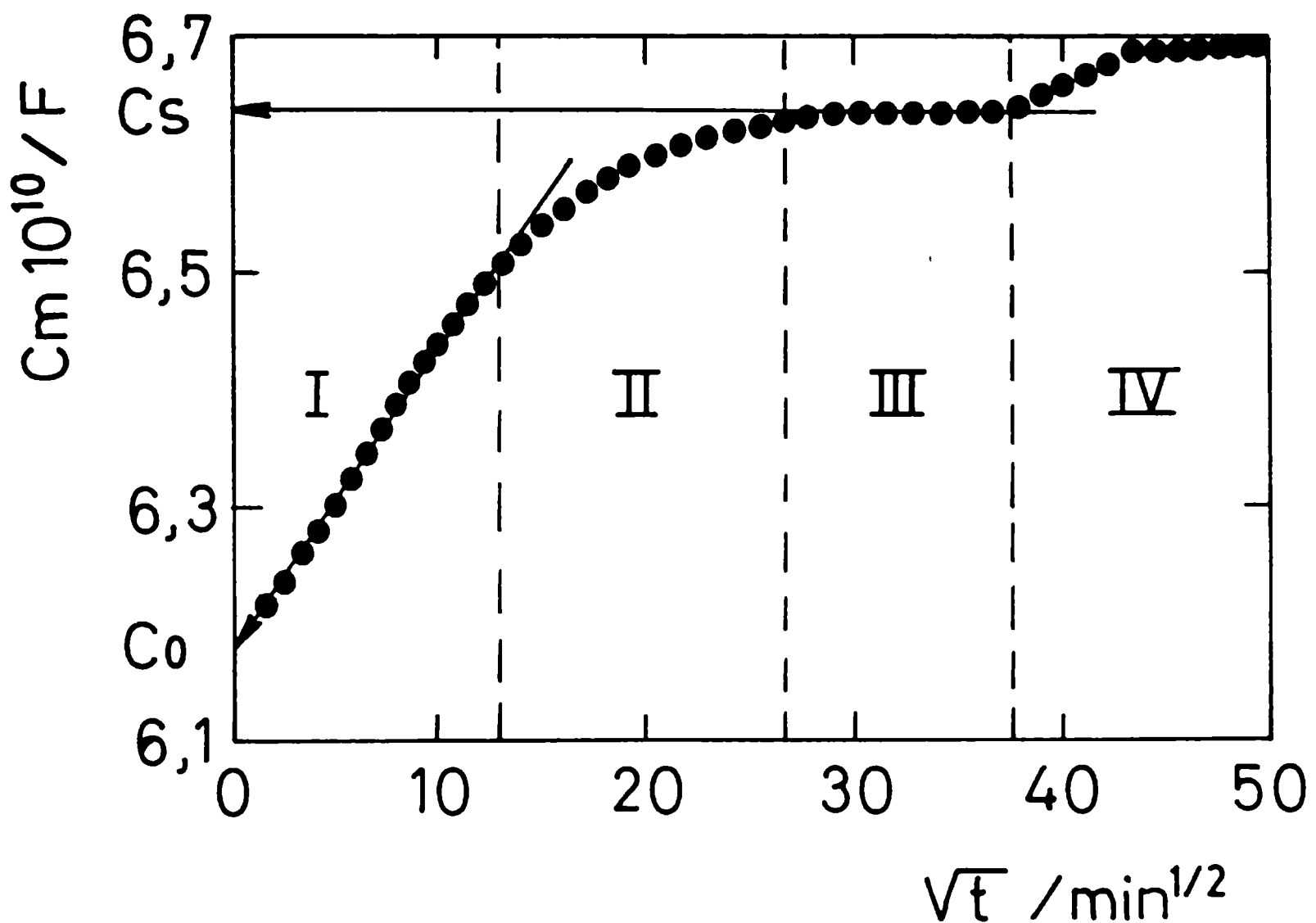


Fig.20 - Determinación de las capacidades  $C_0$  y  $C_s$ .



## Cálculo de $\Phi$ y de S

La fracción volumétrica de agua permeada podría calcularse usando ecuaciones tales como [158]:

a) la relación de Brasher: ecuación (21)

b) la relación de Böttcher:

$$\Phi_t = \frac{(C_m(t) - C_o) (2C_m(t) - C_{agua})}{3C_m(t) (C_{agua} - C_o)} \quad (24)$$

c) la relación de Bruggeman:

$$\Phi_t = 1 - \frac{C_{agua} - C_m(t)}{C_{agua} - C_o} \left( \frac{C_o}{C_m(t)} \right) \quad (25)$$

donde  $C_{agua}$  es la capacidad de un capacitor de las dimensiones del recubrimiento lleno de agua:

$$C_{agua} = \frac{\epsilon_o \epsilon_a A}{l} \quad (26)$$

La relación de Brasher ecuación (21) fue derivada de la ecuación empírica de Lichtenecker [162]. En cambio, las relaciones propuestas por Böttcher y Bruggeman están basadas en la teoría de la permitividad de las sustancias heterogéneas y sus reglas incluyen las siguientes condiciones [[119,159,162-166]:

- la fase dispersa es nodular y todos los nódulos son de igual tamaño;
- la fase dispersa es inerte;
- la fase dispersa no produce el hinchamiento de la matriz;
- la fase dispersa está homogéneamente distribuida en la matriz;
- las constantes dieléctricas de la fase dispersa y de la matriz son independientes de las dimensiones del campo eléctrico; y
- la fracción volumétrica de materia que ingresa es relativamente pequeña.

La validez de estas suposiciones, aplicadas a la permeación de agua en recubrimientos orgánicos, se analizará en párrafos posteriores. Al comparar los resultados obtenidos al usar las tres ecuaciones mencionadas con el mismo conjunto de datos se encontraron diferentes valores de  $\Phi_s$ ; típicamente, el orden resultó:  $\Phi_{\text{Brasher}} < \Phi_{\text{Böttcher}} < \Phi_{\text{Bruggeman}}$  [152].

El valor de la solubilidad (S) del agua se calcula a partir de  $\Phi_t$ , después de determinar  $C_o$  y  $C_s$ , y es igual a la máxima fracción en volumen de agua en el recubrimiento ( $\Phi_s$ ) multiplicada por 100 %.

### Cálculo de D

Como en la presente tesis se estudian películas soportadas por un sustrato metálico, las leyes de Fick deben ser resueltas usando condiciones iniciales y de borde que representen el comportamiento de dicho sistema. En base a diferentes suposiciones y simplificaciones analizadas más adelante, la segunda ley de Fick (ecuación 20) puede escribirse como:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (27)$$

Para resolver esta ecuación se utilizan las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$t = 0 \quad c(x,0) = 0 \quad (28a)$$

indicando que a  $t = 0$ , la concentración de agua libre en el interior de la película es igual a cero;

$$x = 1 \quad \frac{\partial c(1,t)}{\partial x} = 0 \quad (28b)$$

significando que no existe gradiente de concentración en la interface metal/recubrimiento, es decir, que el agua no ingresa al sustrato metálico; y

$$x = 0 \quad c(0,t) = c_s \quad (28c)$$

implica que, en todo momento, la concentración de agua en la interface recubrimiento/electrolito es igual al valor de saturación.

Partiendo de estas condiciones y resolviendo la ecuación (27) se obtienen las siguientes expresiones de D [40,158]:

a) solución analítica 1, usando la técnica de variables separadas:

$$\frac{c(l,t)}{C_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right] \quad (29)$$

- solución analítica 2, usando la técnica de transformadas de Laplace:

$$\frac{c(l,t)}{C_s} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{l^2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left[ \frac{n l}{\sqrt{Dt}} \right] \right\} \quad (30)$$

donde:

$$\operatorname{ierfc} x = \int_x^{\infty} \operatorname{erfc} \xi \, d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc} x$$

En base a estas soluciones para calcular el coeficiente de difusión del agua en un recubrimiento orgánico depositado sobre un sustrato metálico se derivaron métodos tales como:

- ajuste por cuadrados mínimos no lineales basado en las ecuaciones (29) ó (30);  $D_{NLLS}$
- método de la vida media basado en la ecuación (29);  $D_{0,5}$
- método que usa el comienzo de la pendiente basado en la ecuación (30);  $D_p$
- solución de la ecuación de Carpenter para la ecuación (29);  $D_c$

## Revisión de los métodos de cálculo

### a) Ajuste por cuadrados mínimos no lineales

Este método puede ser usado para ajustar los datos medidos usando las ecuaciones (29) ó (30). En la práctica, ésto se hace mediante el software adecuado que, sin embargo, tiene la limitación de no poder usar un número infinito de términos en la sumatoria. Para establecer el número mínimo de éstos que dé como resultado un error aceptable, se necesita estudiar la convergencia de la serie. Los cálculos han demostrado que limitando la ecuación (29) a dos términos el error es menor que 1 % si se cumple que  $l < 125 \mu\text{m}$ ;  $t > 10$  minutos y  $D > 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ . La ecuación (29) adaptada para la fracción en volumen se reduce a:

$$\frac{\Phi_t}{\Phi_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right] - \frac{8}{9\pi^2} \exp\left[-\frac{9\pi^2 Dt}{l^2}\right] \quad (31)$$

como resultado del corte de la ecuación después de un reducido número de términos, los intervalos de tiempo en los cuales las soluciones específicas pueden ser usadas son limitados [40,158]. La solución de la serie reducida, obtenida mediante la técnica de separación de variables (ecuación 29) converge a tiempos de exposición intermedios y largos. En contraste, la solución de Laplace converge sólo a tiempos cortos. Las principales fuentes de error encontradas al usar el método de cuadrados mínimos no lineales son:

1) **el intervalo de tiempo de las medidas utilizadas para el ajuste.** Obviamente es importante que el ajuste se haga dentro del intervalo de tiempo para el cual las ecuaciones de ajuste demostraron dar resultados muy exactos. Los efectos experimentales tienen diferente influencia a distintos intervalos; el error relativo cometido en el registro del tiempo de exposición es mayor cuanto menor sea ese tiempo. Además, a tiempos cortos, toda clase de efectos iniciales de sorción (ad- y ab-) en la interface recubrimiento/electrolito podrían causar la desviación del comportamiento global de la permeación en etapas posteriores. Debido a los errores a tiempos cortos, la solución de Laplace para el ajuste posee una exactitud relativamente menor. Por otro lado, el ajuste a tiempos más largos podría ser afectado negativamente por el hecho que a mayor nivel de saturación mayor sería la contribución de los efectos anormales al comportamiento de la permeación. En tal sentido, el hinchamiento de la película orgánica o la acumulación de agua en su interior perturban el proceso difusional

descrito por la ley de Fick y reducen la exactitud del ajuste de la ecuación (31).

2) **en todas las ecuaciones, un importante parámetro es el error con que se determina  $C_0$  y  $C_s$ .** Como se mencionara, la correcta determinación de  $C_s$  requiere especial atención. Por lo tanto, la comparación entre los valores de  $C_m(t)$  medidos y los calculados por el método del ajuste constituirían una buena indicación de la validez de éste.

3) **otras fuentes de error** pueden encontrarse en la exactitud con que se mide el espesor del recubrimiento, particularmente en el área expuesta. Esto es especialmente importante ya que en la mayoría de las ecuaciones el espesor aparece elevado al cuadrado ( $l^2$ ).

### b) Método de la vida media

Este método [40,158] calcula  $D$  al tiempo en que la fracción volumétrica relativa  $\Phi/\Phi_s$  es igual a 0,5. La serie que resuelve la ecuación (29) al tiempo de vida media  $t_{0,5}$  se escribe:

$$\frac{t_{0,5}}{l^2} = - \frac{1}{\pi^2 D_{0,5}} \ln \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left[ \frac{\pi^2}{16} \right]^{(2n+1)^2} \right\} \quad (32)$$

que limitada a dos términos conduce a:

$$\frac{t_{0,5}}{l^2} = - \frac{1}{\pi^2 D_{0,5}} \ln \left\{ \frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9} \left[ \frac{\pi^2}{16} \right]^9 \right\} \quad (33)$$

o lo que es lo mismo:

$$D_{0,5} = \frac{(0,04919) l^2}{t_{0,5}} \quad (34)$$

Por lo tanto, el coeficiente de difusión se determina a un dado tiempo de exposición. El error en el cálculo de  $D_{0,5}$  disminuye al aumentar la precisión con que se determina el valor de  $t_{0,5}$ . Para maximizar esto último es necesario incrementar el número de datos alrededor del punto en el cual  $\Phi/\Phi_s = 0,5$ . Asimismo, de la ecuación (34) se deduce que es importante hacer una correcta medida de  $l$ .

### c) Método del inicio de la pendiente

Este método [40,158] se basa en que, a tiempos cortos, la ecuación (30) puede ser reducida a la siguiente relación lineal entre la concentración relativa (fracción en volumen) y la raíz cuadrada del tiempo:

$$\frac{C_t}{C_o} = \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_p}{l^2}} \right] \sqrt{t} \quad (35)$$

El comienzo de la pendiente puede derivarse de los datos de  $C_m(t)$  usando, por ej., el ajuste por mínimos cuadrados no lineales después de lo cual  $D_p$  podría calcularse mediante la ecuación (35). Los datos empleados en el ajuste deben pertenecer al intervalo de tiempo en el que la dependencia de  $C_m(t)$  con  $\sqrt{t}$  es lineal. Los errores pueden surgir del ajuste a tiempos muy cortos y del empleo de un pequeño número de puntos.

### d) Método de Carpenter

La solución de Carpenter a la segunda ley de Fick [155] condujo a una ecuación que define la cantidad de agua absorbida en función del tiempo:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{8D(Q_\infty - Q_o)}{l^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2}t\right) \quad (36)$$

donde:

- $t \Rightarrow$  tiempo que transcurre desde la inmersión del metal pintado. (s)
- $Q \Rightarrow$  cantidad de agua absorbida por la película orgánica al tiempo  $t$ . (g)
- $Q_\infty \Rightarrow$  cantidad de agua absorbida por la membrana a tiempo infinito. (g)
- $Q_o \Rightarrow$  cantidad de agua absorbida por la membrana a tiempo cero. (g)
- $l \Rightarrow$  espesor de la membrana. (cm)
- $D \Rightarrow$  coeficiente de difusión. ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

Esta ecuación es válida a tiempos suficientemente largos como para permitir despreciar los términos mayores de la serie, ecuación (29).

La cantidad de agua absorbida se calcula por medio de la expresión:

$$Q = \rho V_{\text{recub}} \Phi_t \quad (37)$$

donde:

$\rho \Rightarrow$  densidad del agua. ( $\text{g m}^{-3}$ )

$V_{\text{recub}} \Rightarrow$  volumen total del recubrimiento orgánico, es decir, volumen de sólidos ( $V_{\text{sol}}$ ) más volumen de huecos ( $V_{\text{huecos}}$ ). ( $\text{cm}^3$ )

$\Phi_t \Rightarrow$  fracción en volumen de agua en la membrana.

Para calcular  $\Phi_t$  se supone que  $V_{\text{recub}}$  permanece constante a lo largo del ensayo. Esta hipótesis se sustenta en que el agua permeada se acumula en los poros o huecos desplazando, paulatinamente, el aire inicialmente contenido en los mismos. Una vez que el agua ha llenado los huecos comienza el hinchamiento de la película orgánica. Sin embargo, esto ocurre a un tiempo suficientemente largo como para ser considerado infinito. Esta suposición es de gran importancia por cuanto resulta muy difícil medir la evolución de  $V_{\text{recub}}$  a lo largo del tiempo. Por consiguiente, se define:

$$\Phi_t = \frac{V_{\text{agua en el recubrimiento}}}{V_{\text{total del recubrimiento}}} \quad (2)$$

De la expresión empleada por Holzman [122] para calcular la cantidad de agua absorbida:

$$Q = \rho V_{\text{recub}} \frac{\Phi_t}{1 - \Phi_t}$$

se infiere que  $\Phi_t$  debe ser:

$$\Phi_t = \frac{V_{\text{agua}}}{V_{\text{agua}} + V_{\text{recub}}} \quad (2a)$$

En este caso, el volumen total está dado por la suma del volumen del recubrimiento ( $V_{\text{recub}}$ ) y del volumen de agua absorbida ( $V_{\text{agua}}$ ). Como la cantidad de esta última aumenta, también lo hará la suma, lo cual haría inconsistente la suposición que  $V_{\text{total}}$  no varía a lo largo del ensayo. Sin embargo,  $V_{\text{recub}}$  no es solamente el volumen ocupado por los sólidos del polímero sino que también incluye el volumen correspondiente a los huecos existentes en su interior. Por este motivo, se toma como válido el hecho que el

agua penetre primeramente en los huecos y/o poros de la matriz de la cubierta para dar lugar, posteriormente, a una permeación acompañada por el hinchamiento de la membrana (aumento de  $V_{\text{recub}}$ ) o la acumulación de agua en la interface metal/película [164,165].

Es interesante puntualizar que a bajos valores de  $\Phi_t$  no hay una diferencia significativa entre los valores calculados con las ecuaciones (2) ó (2a), sin embargo, la práctica demostró que la ecuación (2) es la más adecuada.

Como la densidad ( $\rho$ ) y el volumen del recubrimiento no cambian durante el ensayo, reemplazando la ecuación (37) en la (36) resulta:

$$\rho V_{\text{recub}} \frac{d\Phi}{dt} = \frac{\rho V_{\text{recub}} 8 D (Q_{\infty} - Q_0)}{l^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right) \quad (38)$$

Conocida  $\Phi_s$ , la fracción volumétrica a tiempo cero puede calcularse con cierta aproximación haciendo:

$$\Phi_0 = \Phi_s \text{HR}_0 \quad (39)$$

donde  $\text{HR}_0$  es la humedad relativa ambiente antes de la inmersión de la muestra en el electrolito. Como el método recomienda llevar a condiciones experimentales tales que  $\text{HR}_0 = 0$ , resulta:

$$\Phi_0 = 0 \quad (40)$$

Además:

$$\Phi_s = \frac{V_{\text{agua a } t=\infty}}{V_{\text{recub}}} = S \quad (41)$$

La fracción volumétrica a tiempo  $t$  se calcula mediante la ecuación de Böttcher [166]:

$$\Phi_t = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_{r0}) (2\epsilon_r - \epsilon_a)}{3\epsilon_r(\epsilon_a - \epsilon_{r0})} \quad (42)$$

donde:



$\epsilon_{r0}$   $\Rightarrow$  permitividad de la membrana a tiempo cero  
 $\epsilon_r$   $\Rightarrow$  permitividad de la membrana a tiempo t  
 $\epsilon_a$   $\Rightarrow$  permitividad del agua

Por otro lado, la constante dieléctrica relativa puede calcularse a partir de la capacidad [85]:

$$\epsilon_r = \frac{C_m(t) \cdot l}{0,06954 \cdot d^2} \quad (43)$$

donde:

d  $\Rightarrow$  diámetro de la muestra. (cm)

$C_m(t)$   $\Rightarrow$  capacidad dieléctrica. (picofaradios =  $10^{-12}$  F)

A lo largo del ensayo, tanto el espesor l como el diámetro d son constantes. Entonces, reemplazando la ecuación (43) en (42):

$$\Phi_t = \frac{[C_m(t) - C_0] [2C_m(t) - C_{\text{agua}}]}{3 C_m(t) [C_{\text{agua}} - C_0]} \quad (44)$$

El valor de la capacidad a tiempo cero ( $C_0$ ) se calcula extrapolando la curva  $C_m(t)$  vs tiempo, a  $t = 0$ , Fig.20.

La capacidad del agua se calcula por la ecuación (43) ya que, conociendo la constante dieléctrica del agua ( $\epsilon_a = 78,2$ ), resulta:

$$C_{\text{agua}} = \frac{\epsilon_a \cdot d^2}{16 \cdot l} = 4,8875 \frac{d^2}{l} \quad (45)$$

Reemplazando las ecuaciones (40) y (41) en (38) y tomando logaritmos:

$$\ln \frac{d\Phi}{dt} = \ln \left\{ \frac{8 \cdot D \cdot S}{l^2} \right\} - \frac{\pi^2 \cdot D}{l^2} t = m + n t \quad (46)$$

Esta es la ecuación que se utiliza para el ajuste de datos y de la que se extrae el valor de los parámetros m y n para calcular los coeficientes de difusión (D) y de solubilidad (S).

El coeficiente de permeabilidad se define como el producto de la difusividad por la solubilidad.

$$P = D S \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} \quad (47)$$

Usando la primera ley de Fick y suponiendo un gradiente de concentración máximo (i.e.,  $\Phi_0 \cong 0$  en el momento de llenarse la celda con electrolito) se puede expresar la permeabilidad en unidades de flujo másico:

$$\vec{P} = \frac{D(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) S(\text{adim.}) \rho(\text{gcm}^{-3}) 3600 \times 24(\text{s d}^{-1})}{1(\text{cm}) 10^{-4}(\text{m}^2\text{cm}^{-2})} \quad (48)$$

por lo tanto:

$$\vec{P} = 8,64 \cdot 10^8 \frac{D S \rho}{1} \text{ (g m}^2\text{d}^{-1}\text{)} \quad (49)$$

### Validez de las suposiciones teóricas

La resolución de las leyes de Fick encierra una serie de suposiciones y simplificaciones que no siempre son válidas cuando se estudia la permeabilidad al agua de recubrimientos orgánicos [119,158-163]. No obstante, en algunos casos se intenta estimar la magnitud del error cometido. Tales suposiciones son:

- a) para que el proceso de transporte de materia tenga lugar existe una sola fuerza impulsora: el gradiente de concentración de una especie dispersa en otra;
- b) 1) la estructura del recubrimiento es suficientemente homogénea como para permitir un frente de difusión paralelo a las interfaces; 2) la difusión ocurre sólo en la dirección perpendicular al sustrato y 3) en planos paralelos a las interfaces, la concentración de agua es constante y está homogéneamente distribuida. Es decir, D es independiente de la posición;
- c) el espesor del recubrimiento es constante y no existe hinchamiento;
- d) el agua es inerte para la estructura del recubrimiento, i.e., las fases permanecen separadas y la constante dieléctrica del agua ( $\epsilon_a$ ) es independiente de sus alrededores;

- e) al comienzo del ensayo el recubrimiento no contiene agua libre;
- f) los efectos de borde son despreciables; y
- g) la fracción en volumen permeada es relativamente pequeña.

#### **a) Fuerza impulsora**

La ecuación de difusión usada considera la presencia de un único gradiente de concentración, el correspondiente a la diferencia de concentración de agua a ambos lados de la interface electrolito/recubrimiento; otras fuerzas impulsoras, tales como las diferencias de concentración iónica (determinantes del proceso de ósmosis) y las presiones capilares son despreciadas. Esto podría conducir a errores considerables en el cálculo de  $D$ , cuyo valor difiere de un sistema a otro. El estudio de la fuerza impulsora extra, inducida por la presencia de iones en el electrolito establece que, dentro del error experimental, la concentración iónica no afecta al coeficiente de difusión. Generalmente las fuerzas impulsoras extras afectan el proceso difusional sólo después que el agua ha ingresado al recubrimiento. Así, a medida que el tiempo de inmersión crece se encontrará que el coeficiente de difusión, o más bien el coeficiente de difusión efectivo ( $D_{ef}$ ), cambia. En estos casos, el valor calculado no representa el verdadero coeficiente de difusión para el proceso físico de transporte, sin embargo, el sentido de esos cambios podría aportar información adicional sobre las propiedades del recubrimiento.

#### **b) Homogeneidad del recubrimiento orgánico**

Es obvio que un recubrimiento idealmente homogéneo no existe. Las heterogeneidades pueden ser causadas por diferencias en la densidad de entrecruzamiento, insuficiente dispersión de los pigmentos y/o por la presencia de huecos y/o poros; tales heterogeneidades harán que el frente de difusión se distorsione, originando dispersión en el transporte de materia en las direcciones (z) e (y). En tal situación, las soluciones propuestas para las leyes de Fick conducirán a un resultado incorrecto.

#### **c) El agua se distribuye homogéneamente**

Se supone que el agua debe estar homogéneamente distribuida en el recubrimiento. Sin embargo, se sabe que aún en condiciones de saturación dicha distribución es muchas veces heterogénea, es decir, al azar entre las cadenas, los huecos y/o debajo de la

película orgánica formando racimos, alrededor del pigmento u otras partículas, en las ampollas del recubrimiento, etc. [151]. Además, antes de la saturación, el agua que permea generará un perfil de concentración en el interior del recubrimiento cuya forma es descrita por las leyes de Fick, Fig.21.

#### **d) No existe hinchamiento de la película orgánica**

La constante dieléctrica relativa del recubrimiento,  $\epsilon_r$ , se calcula a partir del valor de  $C_m(t)$  y suponiendo que en la ecuación (43) el espesor  $l_{se}$  mantiene constante. No obstante, se sabe que el ingreso de agua en la materia orgánica puede llegar a generar tensiones en la matriz polimérica y, en consecuencia, causar el hinchamiento de la membrana; si éste ocurriese, el aumento del espesor provocaría un sobredimensionamiento del valor de  $\epsilon_r$ .

#### **e) El agua es inerte**

No siempre el agua es inerte con respecto a todos los componentes del recubrimiento; es decir, puede ser interactiva con algunos de ellos en diferentes formas causando ablandamiento, fisuras en el recubrimiento debido al hinchamiento y/o a reaccionar con grupos específicos del polímero [167,168]. Como se mencionara, la interacción entre el agua y quienes la rodean cambiará sus propiedades dieléctricas; normalmente, tanto su movilidad como el momento dipolar y la constante dieléctrica relativa disminuyen a raíz de dicha interacción. Consecuentemente, el valor calculado de  $\Phi_t$  será siempre menor que el real y conducirá a errores en la evaluación de  $D$  que dependerán del sistema estudiado y son difícilmente ponderables. Por supuesto, los errores debidos a estos efectos eléctricos deben ser clarificados realizando ensayos gravimétricos donde tales influencias no son medidas. Thomas [157] comparó los resultados de medidas eléctricas y gravimétricas encontrando que, en general, la correlación es muy buena para recubrimientos formados sólo por el ligante ya que la presencia de otros componentes polares (pigmentos, disolventes, diluyentes, etc.) puede hacer que dicha correlación disminuya.

#### **f) El recubrimiento debe estar seco**

Para cumplir la condición de contorno  $c(x,0) = 0$ , ecuación (28a) o  $\Phi_0 = 0$ , ecuación (40), toda el agua debe ser eliminada del recubrimiento antes de comenzar el

ensayo de inmersión. Esto se logra colocando la muestra durante un cierto tiempo en un horno, desecador, etc., a temperatura controlada. Por supuesto, el agua ligada químicamente quedará retenida en el recubrimiento; sin embargo, un bajo valor de  $\epsilon_r$  hace sólo una pequeña, y además constante, contribución al valor de  $C_0$ .

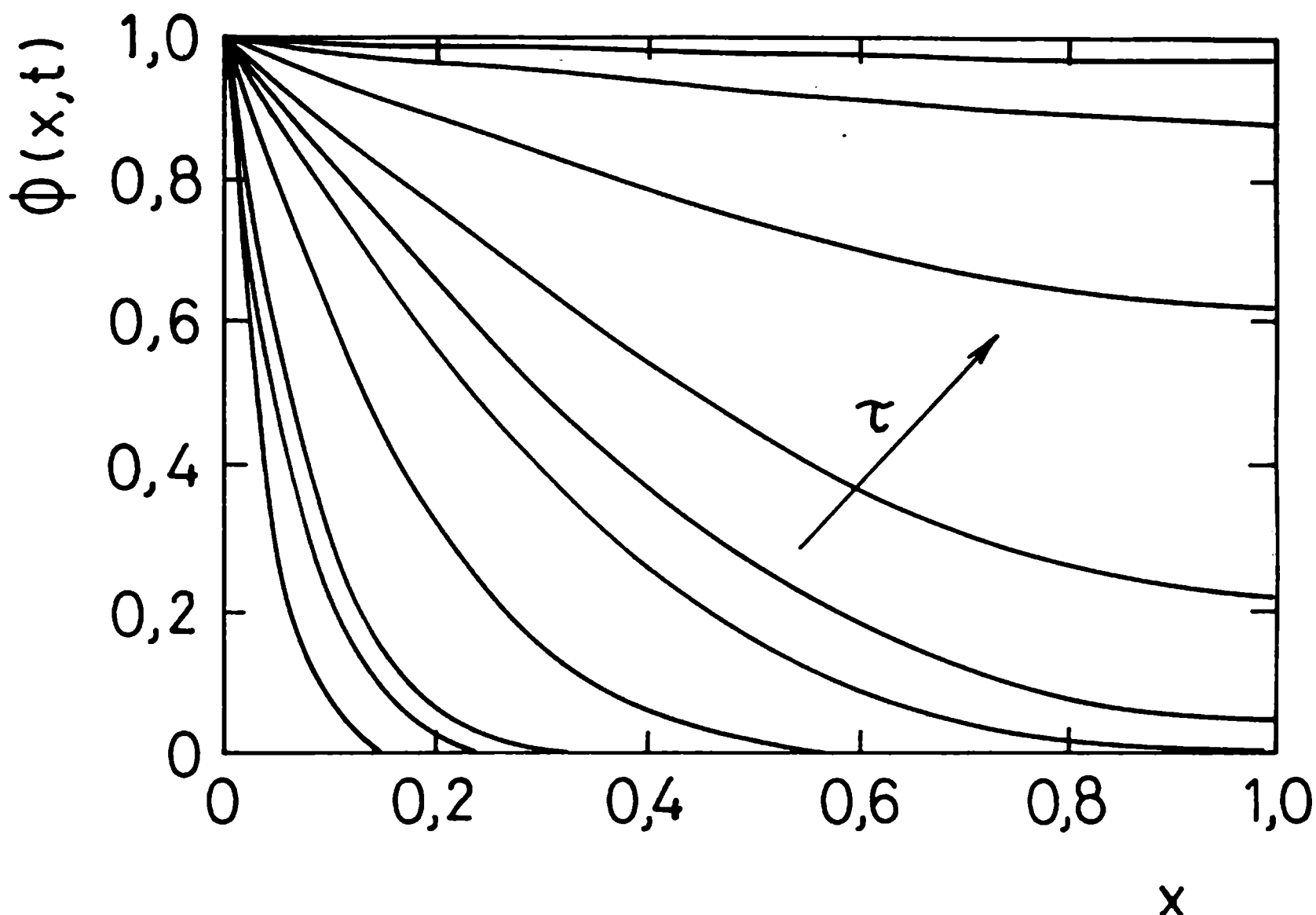


Fig.21 - Representación esquemática de la fracción volumétrica de agua permeada a tiempos de inmersión crecientes.

### g) Efectos de borde

Crank [158] analizó la influencia de los efectos de borde en el estudio de muestras planas y reportó no haber encontrado efectos de borde si  $1/r \leq 0,1$ , donde  $1$  es el espesor del recubrimiento y  $r$  el radio del área circular expuesta.

## **h) La fracción en volumen de agua permeada es siempre pequeña**

Al derivarse la ecuación de Böttcher se hace una simplificación al despreciar la fracción volumétrica de agua permeada en comparación con el volumen total del recubrimiento. Para pequeños porcentajes (< 5%) de agua absorbida esta suposición introduce sólo un error menor.

## **Evaluación crítica de los valores de S y D**

El análisis realizado en este capítulo indica que se debe ser cuidadoso al usar medidas de capacidad para el cálculo de los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al agua de recubrimientos orgánicos. Debe tenerse en cuenta que las condiciones experimentales para las cuales el cálculo de dichas constantes es válido son muy restrictivas. Por lo tanto, al realizar las medidas de capacidad es aconsejable enmarcarse en esas condiciones operativas hasta donde sea posible o, de lo contrario, mantenerlas constantes para permitir una comparación confiable de los valores de S y D. Para lograr este propósito es deseable que el recubrimiento estudiado tenga:

- a) óptima homogeneidad para facilitar una buena aproximación a la distribución homogénea del agua y asegurar difusión unidireccional;
- b) relativamente baja solubilidad ( $\leq 5\%$ ) para reducir la probabilidad de hinchamiento y permitir simplificaciones matemáticas;
- c) una interacción con el agua tan baja como sea posible para mantener  $\epsilon_a$  y  $\epsilon_{recub}$  constantes; y
- d) espesor de película uniforme (dependencia con  $\ell$  en la mayoría de los cálculos).

Además, deben optimizarse las siguientes condiciones experimentales:

- a) elección correcta de las dimensiones de la celda para evitar las perturbaciones provenientes de los efectos de borde;
- b) las medidas de impedancia deben realizarse a la frecuencia en que las propiedades del sistema recubierto sean independientes de la misma;
- c) la temperatura y composición del electrolito deben ser mantenidas constantes;
- d) el pretratamiento destinado a eliminar agua debe ser ejecutado inmediatamente antes de la medida, durante el tiempo y a la temperatura que aseguren que toda el agua libre sea eliminada sin afectar las propiedades del recubrimiento; y

e) la medida del espesor del recubrimiento debe ser tan exacta como sea posible.

Si se tiene cuidado en la adquisición y análisis de los datos experimentales, aún en el caso en que no se cumplan todas las condiciones impuestas para la resolución de las leyes de Fick tanto los resultados de las medidas de capacidad como la confrontación de la tendencia de los valores de S y D pueden aportar valiosa información sobre el comportamiento de diferentes sistemas metal/recubrimiento frente a una misma situación experimental.

### **Medidas de permeabilidad al oxígeno con corriente continua**

Recientemente ha comenzado en el CIDEPINT el desarrollo de una técnica electroquímica destinada a determinar la permeabilidad al oxígeno de recubrimientos orgánicos depositados sobre sustratos metálicos y luego expuestos a soluciones acuosas. Dicho desarrollo, acompañado con algunos ejemplos de aplicación, son incluidos en esta tesis por constituir una parte importante en la tarea de caracterizar sistemas metal/recubrimiento orgánico/electrolito acuoso.

Considerando que la velocidad de difusión del O<sub>2</sub> está controlada sólo por la resistencia en la película, el proceso de transferencia de materia puede representarse mediante la primera ley de Fick, ecuación (3):

$$\vec{J} = - D_i \left( \frac{d\bar{c}_i}{dx} \right) \quad (3)$$

Generalmente, la concentración en la membrana ( $\bar{c}_i$ ) es diferente a la concentración en el seno de la solución ( $c^s$ ) y la relación entre ambas está dada por el coeficiente de partición (k):

$$k = \frac{\bar{c}_i}{c^s} \quad (50)$$

Dado que el gradiente de concentración es usualmente calculado tomando como referencia la concentración en el seno de la solución, la primera ley de Fick se expresa en términos del coeficiente de permeabilidad  $P(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$ , definido como el producto del coeficiente de difusión de la especie en el "film" y el coeficiente de

partición en la interface película/electrolito [169]:

$$P = k D \quad (51)$$

La ecuación (51) muestra que el coeficiente de permeabilidad depende de dos factores: una propiedad de transporte (el coeficiente de difusión) y una propiedad de equilibrio (el coeficiente de partición).

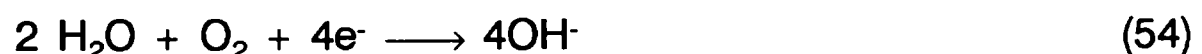
Siendo que en estado estacionario el valor de la corriente límite corresponde a una concentración nula de oxígeno disuelto sobre la superficie metálica, el gradiente máximo de concentración en un "film" orgánico de espesor  $l$  está dado por:

$$\frac{d[O_2]}{dx} = - \frac{k c^s}{l} \quad (52)$$

La primera ley de Fick se expresa entonces de la siguiente manera:

$$\vec{J} = - D_{O_2} \frac{d[O_2]}{dx} = \frac{P c^s}{l} \quad (53)$$

Considerando que la reacción de reducción de oxígeno se desarrolla según la ecuación:



el flujo total de materia, expresado en términos de la corriente de estado estacionario  $I_\infty$  resulta:

$$\vec{J} = \frac{j_\infty}{z F} = \frac{I_\infty}{4 F A} \quad (55)$$

Reemplazando en la ecuación (53):

$$I_\infty = \frac{4 F P A c^s}{l} \quad (56)$$



donde:

$4F \Rightarrow$  número de Faradays necesarios para la reducción de 1 mol de  $O_2$ . (coul mol<sup>-1</sup>)

$A \Rightarrow$  área del electrodo. (cm<sup>2</sup>)

y  $c^s$  (mol cm<sup>-3</sup>),  $l$  (cm) e  $I_\infty$  (A) conservan su significado.

En presencia de agua y oxígeno, la corrosión del Fe ocurre según la siguiente ecuación:



Estequiométricamente, por cada mg de  $O_2$  se disuelven 2,32 mg de Fe; por lo tanto la cantidad de Fe disuelto por unidad de área en el tiempo de inmersión se establece por:

$$F \text{ (mgFe cm}^{-2}\text{)} = \frac{\vec{J}(\text{mgO}_2 \text{ cm}^{-2}\text{d}^{-1}) t(\text{h}) 2,32(\text{mgFe mgO}_2^{-1})}{24(\text{h d}^{-1})} \quad (58)$$

## **CAPITULO V. ANALISIS DE DATOS DE IMPEDANCIA EN ENSAYOS DE CORROSION DEBAJO DEL RECUBRIMIENTO**

Después de efectuar las medidas de impedancia, el correcto análisis e interpretación de los datos conlleva diferentes grados de complejidad. El más sencillo es la inspección visual de los diagramas de impedancia, lo cual conduce a adquirir el primer conocimiento acerca del comportamiento de un sistema específico. Una información más detallada sobre los mecanismos y la cinética de los procesos de corrosión se consigue mediante elaborados procedimientos de análisis. Las diferentes etapas de la evolución del comportamiento de un sistema pintado en función del tiempo de inmersión: a) permeación del agua; b) comienzo de la corrosión; y c) corrosión cuasi-estacionaria se muestran en la Fig.22.

### **Análisis simplificado de los datos de impedancia. Posibilidades y condiciones**

El análisis simplificado de la impedancia de un sistema incluye sólo la inspección visual de la evolución de los correspondientes diagramas en función del tiempo. En ellos, pueden identificarse etapas de degradación o bien, durante una etapa o período específico, interpretar cambios menores en las curvas que indiquen pequeñas modificaciones en el sistema asociadas con un aumento o disminución de la resistencia iónica y/o de la velocidad de corrosión. Sin embargo, la validez de este análisis está limitada al caso de sistemas conocidos en profundidad mediante éste y/u otros ensayos adicionales (inspección visual, medidas del potencial de corrosión), de lo contrario, se corre el riesgo de extraer conclusiones erróneas [170]. Asimismo, es arriesgado intentar interpretar los datos en términos mecanísticos pues ello podría conducir a los gruesos errores frecuentemente encontrados en la literatura.

El diagrama de Nyquist, Fig.23, muestra la forma de las curvas de impedancia a diferentes tiempos de inmersión. Claramente, las tres primeras corresponden a la etapa de permeación del agua mientras que las dos últimas indican la existencia de corrosión.

Durante la etapa de permeación de agua (0-3 horas de inmersión) se observa sólo una parte de la semicircunferencia. Al aumentar el tiempo de exposición, el radio de ésta disminuye y, en consecuencia, también lo hace el valor de la resistencia iónica ( $R_m$ ), indicando una mayor conductividad de la película polimérica. Tal disminución de  $R_m$  puede interpretarse como una caída del efecto barrera aportado por el recubrimiento. El segundo indicador importante es el tiempo al cabo del cual aparece una segunda

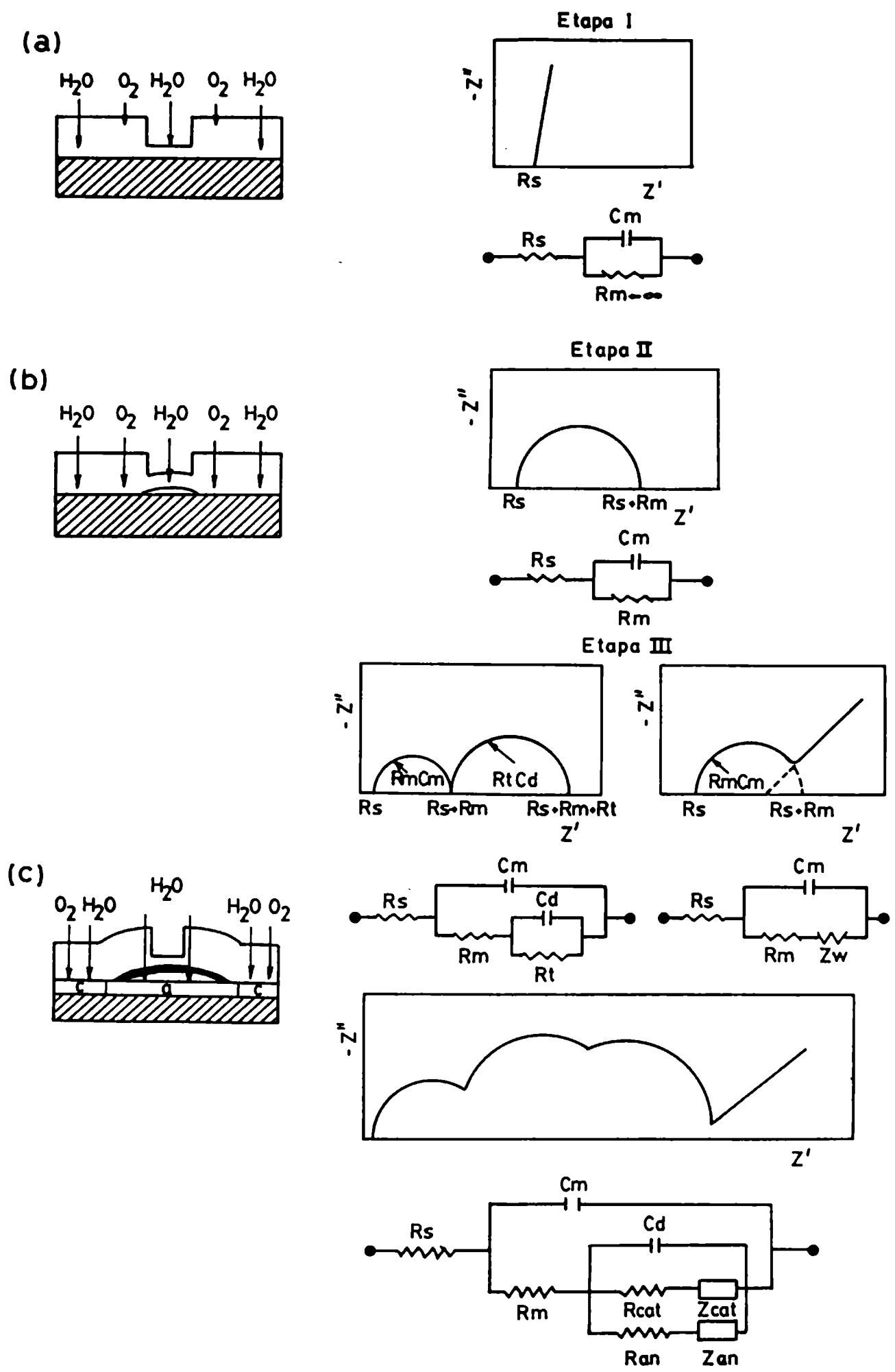


Fig.22 - Respuesta de impedancia, circuito equivalente y etapas del comportamiento de un sistema pintado en función del tiempo de inmersión. Etapas I y II, permeación de agua; Etapa III, procesos difusionales con o sin corrosión.

semicircunferencia pues implica que el sustrato se está corroyendo debajo del recubrimiento. Cuanto más corto sea ese tiempo, menores son las propiedades protectoras de la membrana. Cambios en el tamaño de la semicircunferencia son asociados con cambios en los procesos de corrosión. Así, de las curvas correspondientes a 24 y 48 horas de inmersión se infiere la siguiente información: al aumentar el tiempo, la semicircunferencia obtenida a altas frecuencias disminuye y como está asociada con  $R_m$  y  $C_m$  tal evolución significa que, a tiempos crecientes, el efecto barrera disminuye continuamente. En contraste, la segunda semicircunferencia, relacionada con  $R_t$  y  $C_d$  aumenta, lo cual 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, comienza a definirse una "cola" difusional (línea recta a  $45^\circ$  con respecto a la abscisa) en la zona de bajas frecuencias.

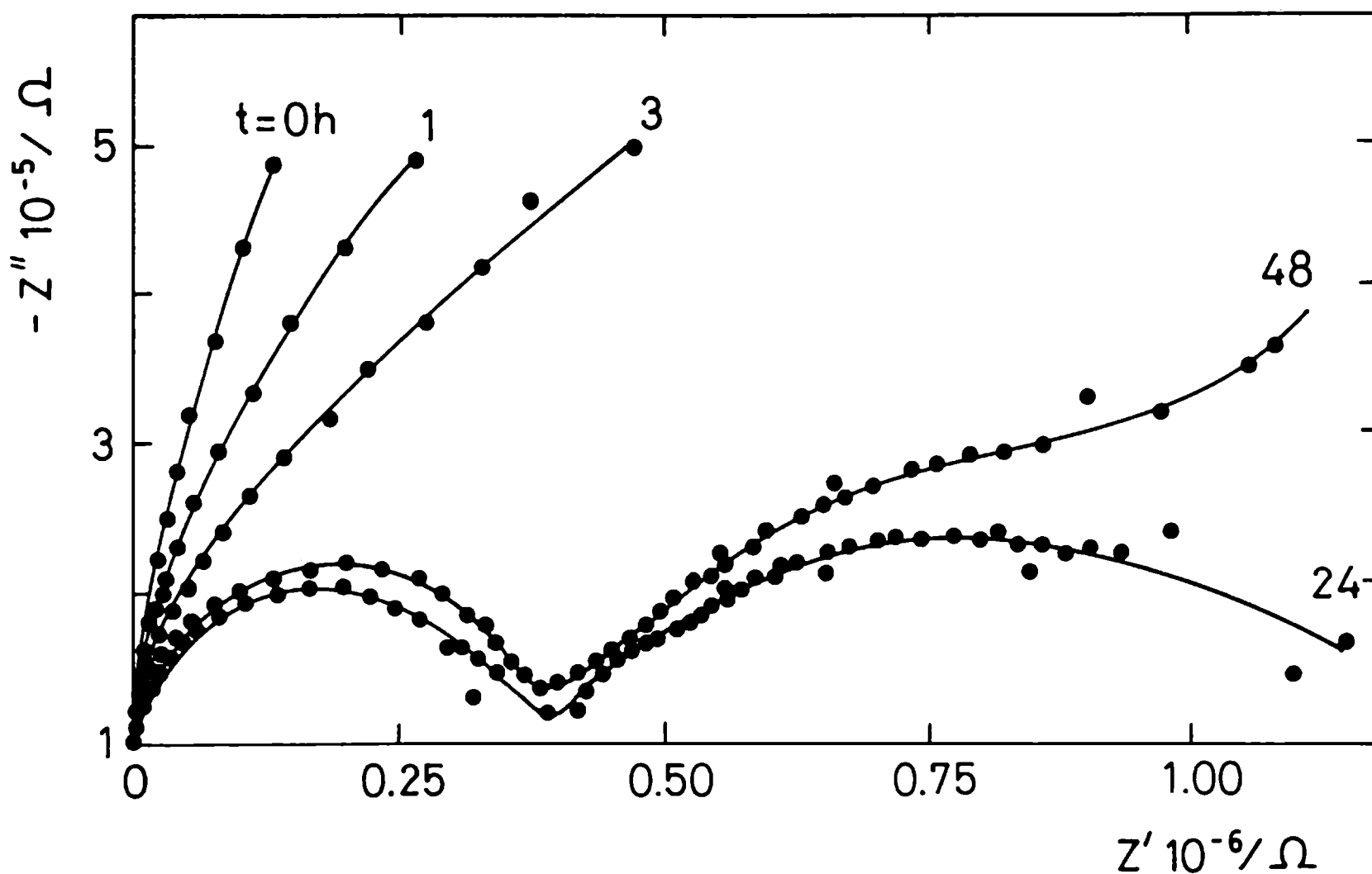


Fig.23 - Diagramas de Nyquist para un sistema acero/pintura alquídica/agua de mar artificial en función del tiempo de inmersión.

En el ejemplo descrito debe tenerse en cuenta que el comienzo de la corrosión a tiempos de inmersión tan cortos es indicativo de una pobre capacidad protectora de la pintura ensayada. En cambio, cuando se utilizan recubrimientos protectores más eficientes, se necesitan lapsos mucho más prolongados para obtener una información similar. Al comparar los ensayos de exposición naturales o acelerados se advierte que las medidas de impedancia permiten la detección precoz de los procesos de corrosión, es decir, bastante antes que cualquier señal de ataque al sustrato metálico pueda ser visualizada. Por consiguiente, mediante un análisis simplificado de los datos experimentales, es posible estudiar satisfactoriamente una serie de características propias de cada sistema particular [14,171].

### **Análisis pormenorizado de los datos de impedancia**

Puesto que el comportamiento de un metal pintado en contacto con un medio acuoso es demasiado complejo como para realizar un análisis superficial de los datos, es menester llevar a cabo una interpretación basada en modelos teóricos; a partir del considerado para estudiar la corrosión debajo del recubrimiento, se derivó el circuito equivalente mostrado en la Fig.18. Este circuito es la base teórica del procedimiento de ajuste iterativo usado para determinar el circuito equivalente más probable correspondiente a los datos de impedancia medidos [113,161].

El procedimiento de análisis de datos incluye los siguientes pasos:

- 1) determinación del número de constantes de tiempo;
- 2) determinación de la función de transferencia óptima; y
- 3) verificación del circuito eléctrico más probable a través de la variación de las condiciones experimentales y/o del uso de otras técnicas.

### **Determinación del número de constantes de tiempo**

Este procedimiento puede dividirse en las siguientes etapas:

- a) eliminación de los datos que posean un gran error relativo y ejecución de una primera interpretación de los diagramas de impedancia mediante su inspección visual;
- b) comprobación de las constantes de tiempo a través de un ajuste parcial por separado;
- c) inspección de los diagramas (experimental y simulado) superpuestos para verificar la

bondad del ajuste a lo largo del conjunto completo de datos; y  
d) de ser necesario, seleccionar un número diferente de constantes de tiempo y repetir el procedimiento a partir de la etapa b).

En la primera etapa, los datos experimentales son representados en diagramas de Nyquist y de Bode para identificar y eliminar datos medidos con gran error y, además, estimar el número de constantes de tiempo presentes. Después de esto, y para determinar con mayor precisión el número de tales constantes, se utilizan ajustes parciales de circuitos RC o RQ para cada semicircunferencia y/o línea recta que pueda ser distinguida en el plano complejo de impedancias. Este paso es particularmente importante porque frecuentemente existe superposición o solapamiento entre constantes de tiempo que complica la representación y, en consecuencia, la interpretación de las impedancias medidas.

El proceso de ajuste debe iniciarse por las semicircunferencias y líneas rectas más pronunciadas. Con ese fin, el tratamiento parcial de los datos experimentales por cuadrados mínimos no lineales se ejecuta en el intervalo de frecuencias en el que la influencia de otra constante de tiempo es despreciable. Si el proceso es muy complicado, puede simplificarse sustrayendo los circuitos RC o RQ susceptibles de ser ajustados con mayor exactitud; en tales casos, debe tenerse presente que el error aumentará con cada sustracción. Al finalizar esta etapa, los componentes eléctricos determinados en ella son combinados en el circuito equivalente que, en principio, simula mejor la interface estudiada, se efectúa el ajuste sobre la totalidad del intervalo de frecuencias y ambos resultados (teórico y experimental) se comparan graficándolos en diagramas de Bode y/o de Nyquist; asimismo, si en la correspondiente representación del ángulo de fase ( $\theta$ ) vs  $\log f$  el ajuste parece ser razonable, es decir que el número de constantes de tiempo encontradas es el correcto, es posible obtener una indicación final en el llamado diagrama de errores. En éste, se exhibe el error relativo de las partes real ( $\Delta Z'$ ) e imaginaria ( $\Delta Z''$ ) en función del logaritmo de la frecuencia donde:

$$\Delta Z' = \frac{Z'_{\text{medido}} - Z'_{\text{ajustado}}}{|Z'_{\text{medido}}|} \quad (59)$$

siendo similar el correspondiente a  $\Delta Z''$ . Si la amplitud del error en  $Z'$  y/o  $Z''$  es grande ( $> 5\%$ ) o la periodicidad pronunciada implica que el número de constantes de tiempo consideradas es incorrecto. En ese caso, debe reiniciarse el proceso de ajuste

tantas veces como sea necesario hasta que el resultado global sea satisfactorio.

### **Determinación del circuito equivalente más probable**

En la primera etapa del análisis se determina un circuito equivalente que sea capaz de describir con precisión las impedancias medidas y que esté constituido por componentes que guardan relación con los procesos fisicoquímicos ocurridos. Modificando la combinación entre los componentes del circuito (i.e. su función de transferencia) también lo hace el valor de los mismos y el número de constantes de tiempo razón por la cual el circuito podría llegar a concordar con el modelo teórico sin que cambie la impedancia. Por lo tanto, el objetivo de la segunda etapa es encontrar la función de transferencia que ajuste todos los datos experimentales, esté de acuerdo con el modelo teórico y, además, el valor de cada uno de los componentes (corregido por el área superficial adecuada) sea razonable; el resultado de este análisis es el llamado circuito equivalente más probable.

### **Verificación del análisis de impedancia**

Después de determinar el circuito equivalente más probable, éste debe ser verificado mediante, por ej.:

- a) la variación de las condiciones experimentales;
- b) la comparación de sus resultados con datos obtenidos por otras técnicas; y
- c) reducción del número de variables del sistema estudiado.

La variación de las condiciones experimentales podría inducir cambios en el valor de uno o de varios elementos específicos. Por lo tanto, el análisis de medidas de impedancia bajo diversas, pero bien controladas, condiciones apoyaría la elección de un circuito como el más probable para un sistema específico. Esto último también puede ser convalidado correlacionando la interpretación física de sus componentes con los resultados de otras técnicas. Por ejemplo, las observaciones visuales del área corroída o delaminada durante el ensayo podrían ser correlacionadas con los valores de los componentes y sus cambios así como también con los correspondientes al potencial de corrosión medido simultáneamente.

En numerosas ocasiones, el empleo de los elementos de fase constante juega un

papel fundamental porque sus características permiten una muy exacta y rápida determinación de la convergencia. A partir de rutinas de análisis de datos que usan directamente componentes estándar (capacitores, impedancia de Warburg), no sería sencillo obtener el circuito más probable ya que el error del mejor ajuste aún sería demasiado alto como para permitir una comparación exacta entre los componentes de un gran número de circuitos escasamente diferentes. Nuevamente se enfatiza que el circuito más probable no es "el" circuito equivalente; sin embargo, es el que ofrece evidencia más satisfactoria por su correlación con las observaciones visuales y cambios en el potencial de corrosión.



## **CAPITULO VI. OTRAS TECNICAS**

### **Medidas de permeabilidad al oxígeno**

Las medidas de permeabilidad al oxígeno se llevaron a cabo con un potencióstato desarrollado en el CIDEPINT; la preparación de muestras, construcción de celdas electroquímicas y toma de precauciones al ejecutar los ensayos son similares a los descritos para las medidas de impedancia.

### **Parámetros de las medidas con corriente continua (permeabilidad al oxígeno)**

En cada caso, la concentración de oxígeno disuelto se determinó utilizando un sensor ORION Mod. 820. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). El potencial aplicado a cada sistema ensayado fue elegido de tal modo que asegurase el control por transferencia de materia para la reacción de reducción de oxígeno. Si esta reacción es rápida y total, después de un tiempo de transición la corriente de reducción tiende a un valor límite ( $I_\infty$ ) en el cual el consumo de oxígeno por vía electroquímica es exactamente compensado por el aporte difusional.

### **Medidas del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ )**

Con el propósito de comparar los resultados emergentes del análisis e interpretación de los datos de impedancia es común que, simultáneamente con estos ensayos, también se mida el potencial de corrosión de cada muestra. El origen físico de este potencial en un sistema recubierto intacto es más bien complicado. Teóricamente, ningún potencial estable podría ser medido cuando se usan recubrimientos orgánicos altamente resistivos ya que, de existir alguna actividad electroquímica en la interface metal/polímero, la lectura de la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo (metal pintado) y referencia estaría fuertemente afectada por la caída óhmica debida al recubrimiento. Sin embargo, en la práctica se miden potenciales relativamente positivos aún con recubrimientos intactos altamente resistivos aunque, presumiblemente, éstos podrían ser un "artifact" atribuible a la electrónica del instrumento utilizado para medirlo.

Normalmente, la conductividad de la película de pintura aumenta rápidamente en función del tiempo de inmersión o más bien de la fracción en volumen de agua permeada

en el recubrimiento; por lo tanto, el potencial del sistema recubierto debería ser medible después de una exposición no muy prolongada. Dicho potencial, generalmente denominado potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), es un compromiso entre los procesos anódicos y catódicos que ocurren en una interface electroquímica y su monitoreo en función del tiempo puede proveer información sobre los mismos.

Burns y Haring [172], introductores del método de medida del potencial de electrodo en metales pintados y sumergidos en agua de mar, relacionaron las curvas de  $E_{\text{corr}}$  vs tiempo con la corrosión de la superficie metálica. Según estos autores, un aumento del potencial es indicativo de una reducción de la actividad del metal. Por otro lado, en el trabajo considerado como el más criterioso respecto al empleo de la técnica de medida del potencial de electrodo en función del tiempo para evaluar pinturas, Wormwell y Brasher [173] hicieron un paralelo entre la pérdida de peso de un metal y la variación del potencial con el objeto de verificar hasta qué punto esas medidas sirven para la clasificación y previsión de la vida útil de las pinturas. Los resultados mostraron tres regiones distintas, Fig.24: la primera (I), en que el  $E_{\text{corr}}$  se desplaza hacia valores más negativos es interpretada como la consecuencia de una rápida permeación de la película de pintura por el agua, el oxígeno y los iones disueltos en el electrolito que ocasiona un leve ataque del metal; el posterior aumento de potencial, región II, se atribuye al taponamiento de los poros y/o defectos del recubrimiento por los productos de corrosión; la siguiente caída del  $E_{\text{corr}}$ , región III, caracteriza un aumento de la velocidad de corrosión. Poco después, Mayne [174] sugirió que el aumento del potencial en la región II podría ser debido también a la acción inhibidora de ciertos constituyentes de la pintura.

A través de estas medidas, Wormwell y Brasher constataron que la evolución del potencial con el tiempo mantenía una buena correlación con el ataque sufrido por las muestras ensayadas; el inicio de la corrosión coincide con el pico máximo de potencial y el tiempo que le lleva al sistema llegar a ese pico representa la vida útil de la pintura. Asimismo verificaron que: a) las medidas iniciales ( $t=0$ ) no son representativas para una clasificación de las pinturas; b) una limitación importante en el uso de las medidas potencial/tiempo con pinturas anticorrosivas altamente protectoras es que el valor del máximo potencial, que define el tiempo de vida útil de una pintura, resulta de difícil determinación a causa de sus grandes fluctuaciones.

Usando como revestimiento un barniz transparente para observar mejor la

degradación del metal, Kendig y Leidheiser [88] obtuvieron curvas similares a las de Wormwell et al. [173] y reportaron que el aumento de potencial está directamente relacionado con un aumento de la delaminación de la película de pintura alrededor de pequeños puntos de corrosión, ésto es, el aumento de potencial es una consecuencia del aumento de la relación área anódica/área catódica debajo del "film" orgánico y no de la formación de una película protectora como sugirieron Wormwell y Brasher.

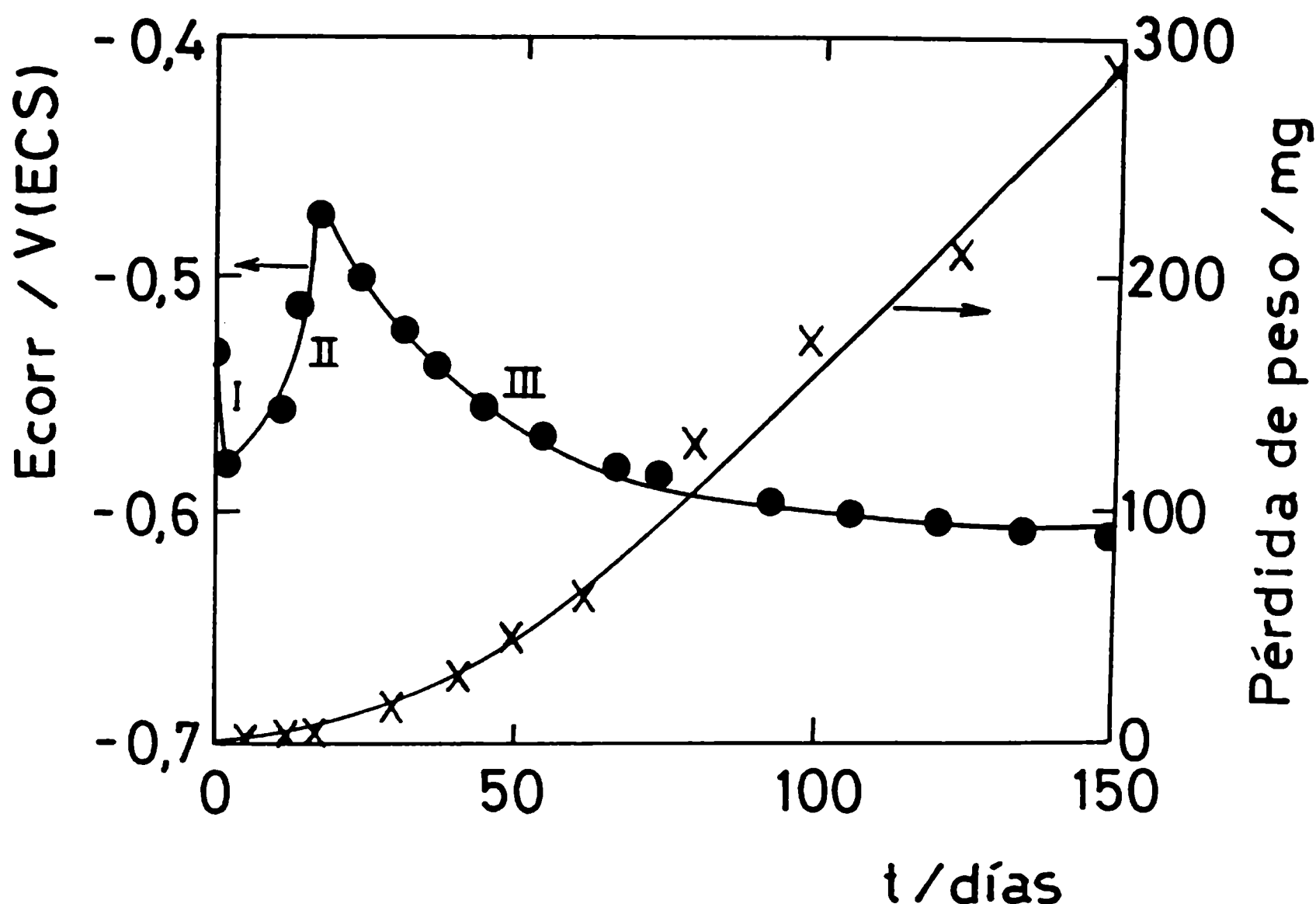


Fig.24 - Relación entre las curvas de pérdida de peso y del E<sub>corr</sub> con el tiempo de inmersión en metales pintados [173].

Faidi et al [175] sostuvieron que, en función de las heterogeneidades inherentes tanto a la superficie metálica como a la película de pintura ambos procesos pueden coexistir porque la actividad electroquímica y la permeación de agua, oxígeno e iones no son uniformes en toda el área pintada. Este hecho posibilita la generación de áreas anódicas pasivas además de las áreas catódicas y anódicas activas. Si la pasividad se

mantiene o la corrosión se propaga dependerá de un balance entre estas tres áreas. El peor caso es aquél en el que se produce una gran condensación de agua debajo del recubrimiento orgánico, capaz de conectar en forma directa las áreas anódicas y catódicas y/o de transformar en anódicamente activas áreas anteriormente pasivas. En tal situación, una vez que las áreas anódicas aumenten en relación a las catódicas se observará un desplazamiento del potencial hacia valores menos nobles. Por el contrario, la mejor condición es la existencia de pequeñas áreas de agua condensada con actividad anódica interconectadas electroquímicamente con zonas pasivas adyacentes; si la adherencia metal/pintura es buena, y se mantiene tras la humectación, dicha interconexión polariza los sitios anódicos hacia potenciales más nobles tornándolos también pasivos. En base a este razonamiento, los autores infirieron que el papel de la adherencia es restringir las posibles vías de comunicación entre soluciones en contacto con las áreas anódicas y catódicas, constituyendo uno de los factores determinantes del grado de protección anticorrosiva conferido por un revestimiento.

A pesar que las fluctuaciones en el tiempo pueden limitar la información suministrada por las curvas  $E_{corr}$  vs tiempo, las medidas de este potencial en metales pintados pueden, generalmente, ser usadas como un valioso método complementario de otras técnicas ya que son simples y requieren un equipamiento de bajo costo.

### **Ensayos no electroquímicos. Inspección visual mediante métodos normalizados**

Están incluidos aquí los llamados ensayos naturales o de campo y los acelerados clásicos. Los primeros son más confiables a la hora de seleccionar un recubrimiento; la observación del poder protector se hace de modo empírico por inspección visual aunque es difícil de llevar a cabo en algunos casos e imposible en otros. Sin embargo, toda oportunidad para la inspección visual debería ser utilizada; en tal sentido, usar una cámara fotográfica, tomar notas, mensurar cualquier aspecto que pudiera ser relevante, hacer un croquis y buscar en la muestra la existencia de picado, particularmente si se observan cantidades poco significativas de productos de corrosión, son esenciales pues hacen a un buen control de la corrosión. Por ej., es usual que las picaduras se escondan debajo de costras o escamas aparentemente inofensivas. El gran problema de estos ensayos es que el largo tiempo de exposición necesario los torna, en muchos casos, inviables como único criterio de evaluación. Debido a esa limitación, surgió la necesidad de usar ensayos de laboratorio capaces de efectuar tal evaluación en un tiempo más corto. Se desarrollaron entonces los llamados ensayos acelerados de

corrosión en los que, algunas veces, los resultados son discordantes con los hallados en la práctica porque la aceleración del proceso modifica el mecanismo de deterioro del recubrimiento haciendo que el tipo de falla observado en el ensayo sea diferente al ocurrido en servicio. La idea básica al utilizar estos ensayos es aumentar la incidencia de factores responsables de su degradación, tales como temperatura, humedad, concentración de iones agresivos, etc., con el propósito de reducir el tiempo de falla del material. En algunos de los ejemplos incluidos en el próximo capítulo, y con el propósito de comparar resultados, los ensayos electroquímicos estuvieron acompañados por la inspección visual periódica de las probetas estudiadas. En base a las normas empleadas se evaluó:

- a) adhesión seca, (ASTM D-4541/85);
- b) grado de ampollamiento de la película de pintura, (ASTM D-714/87);
- c) grado de herrumbre de la superficie pintada, (ASTM D-610/68);
- d) resistencia a la corrosión en cámara de niebla salina, (ASTM D-4541/85); y
- e) resistencia al desgaste climático; ciclos de calentamiento/enfriamiento con temperatura y humedad controlada, (DIN 50017).

**CAPITULO VII. PERMEACION DE AGUA Y DETERIORO DEL RECUBRIMIENTO ORGANICO. RESULTADOS Y ANALISIS DE LAS MEDIDAS DE IMPEDANCIA**

**a) Influencia de la composición del recubrimiento**

En la Tablas 2 y 3 se resumen, respectivamente, la composición y espesores de los recubrimientos orgánicos ensayados. Los resultados de los análisis y cálculos de los datos de impedancia para un sistema acero naval/barniz vinílico/agua de mar artificial figuran en la Tabla 4. En estas Tablas, las constantes que describen la permeabilidad al agua están listadas en función de la composición del recubrimiento. En ningún caso el tiempo de inmersión sobrepasó los 15 minutos porque a tiempos mayores se observó una evolución aleatoria de los valores de impedancia. Además, la diferencia entre puntos consecutivos era pequeña y disminuía aún más con el transcurso del tiempo.

**Tabla 2  
Composición de las muestras ensayadas (g/100)**

<b>Componentes</b>	<b>Relación resina vinílica/plastificante</b>			
	<b>2/1</b>	<b>4/1</b>	<b>6/1</b>	<b>10/1</b>
<b>Resina VAGD*</b>	<b>17,24</b>	<b>17,76</b>	<b>18,26</b>	<b>18,50</b>
<b>Plastificante**</b>	<b>8,62</b>	<b>4,44</b>	<b>03,04</b>	<b>01,85</b>
<b>Acetato de etilenglicol</b>	<b>51,48</b>	<b>54,02</b>	<b>54,64</b>	<b>55,30</b>
<b>Xileno</b>	<b>13,20</b>	<b>13,86</b>	<b>14,02</b>	<b>14,19</b>
<b>Metil-Isobutilcetona</b>	<b>9,46</b>	<b>09,92</b>	<b>10,04</b>	<b>10,16</b>

\* Composición de la resina vinílica VAGD (% en peso): cloruro de vinilo, 91; acetato de vinilo, 3; hidroxilo, como alcohol vinílico 6.

\*\* Fosfato de tricresilo o ftalato de di-isodecilo.

**Tabla 3**  
**Espesor de película**

<b>Plastificante</b>	<b>Muestra</b>	<b>Relación R/P*</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Ftalato de di-isodecilo</b>	<b>A</b>	<b>2/1</b>	<b>50</b>
	<b>B</b>	<b>4/1</b>	<b>50</b>
	<b>C</b>	<b>6/1</b>	<b>50</b>
	<b>D</b>	<b>10/1</b>	<b>50</b>
<b>Fosfato de tricresilo</b>	<b>E</b>	<b>2/1</b>	<b>50</b>
	<b>F</b>	<b>4/1</b>	<b>50</b>
	<b>G</b>	<b>6/1</b>	<b>50</b>
	<b>H</b>	<b>10/1</b>	<b>50</b>

\* R/P relación Resina/Plastificante

**Tabla 4**  
**Parámetros determinados a partir de las medidas de impedancia**

<b>Muestra</b>	<b><math>D \times 10^8</math> <math>\text{cm}^2\text{s}^{-1}</math></b>	<b>S adim</b>	<b><math>P \times 10^{10}</math> <math>\text{cm}^2\text{s}^{-1}</math></b>
<b>A</b>	<b>1,61</b>	<b>0,021</b>	<b>3,38</b>
<b>B</b>	<b>1,47</b>	<b>0,016</b>	<b>2,35</b>
<b>C</b>	<b>0,50</b>	<b>0,010</b>	<b>0,50</b>
<b>D</b>	<b>0,14</b>	<b>0,011</b>	<b>0,15</b>
<b>E</b>	<b>2,37</b>	<b>0,018</b>	<b>4,27</b>
<b>F</b>	<b>0,66</b>	<b>0,160</b>	<b>1,06</b>
<b>G</b>	<b>0,52</b>	<b>0,016</b>	<b>0,90</b>
<b>H</b>	<b>0,32</b>	<b>0,014</b>	<b>0,45</b>

Como se mencionara anteriormente, las moléculas de agua tienen tendencia a formar enlaces tipo puente de hidrógeno con otras moléculas de agua así como también con

grupos polares presentes en el material con el cual entran en contacto. En un recubrimiento orgánico, la permeación del agua sorbida se debe al movimiento espacial de sus moléculas desde el nivel de alta al de baja concentración las que, además, pueden formar enlaces con los grupos polares o hidrofílicos del polímero. Parte de la energía necesaria para este desplazamiento es proporcionada por el movimiento de las moléculas del polímero por efecto térmico. Como polímeros diferentes poseen movilidad también diferente, el agua enfrenta distintos grados de resistencia a permear a través de ellos. Esta resistencia está relacionada con el grado o densidad de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y con el tamaño de la molécula de agua que ingresa. En un material altamente entrecruzado, limitaciones en el movimiento al azar de los segmentos de cadena y en la formación de espacios libres disminuyen la velocidad de difusión y, en consecuencia, la permeación de la especie sorbida. La rigidez del recubrimiento resulta beneficiosa pues aumenta su efecto barrera pero valores excesivos pueden tornarlo quebradizo. Para compatibilizar ambas propiedades se incorporan plastificantes; no obstante, al aumentar el contenido de éstos también aumenta la permeabilidad al agua lo que puede traducirse en una menor protección contra la corrosión si la relación resina/plastificante es inadecuada.

Los valores aleatorios de la impedancia, después de 15-20 minutos de inmersión de las probetas ensayadas en este ejemplo están, probablemente, relacionados con los reajustes producidos en la membrana por el carácter fuertemente dieléctrico y la presión ejercida por el agua que ingresa [176], factores ambos capaces de modificar las fuerzas intermoleculares de cohesión al actuar como plastificante. Este proceso de plastificación por el agua debe ser particularmente tenido en cuenta en los recubrimientos anticorrosivos ya que la permeabilidad al agua, al oxígeno y a los iones aumenta a medida que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) decrece. La magnitud de este efecto se suma a la acción equivalente del plastificante incorporado a la formulación original que depende no sólo de la concentración sino también del tipo de plastificante y es característica de cada polímero.

De acuerdo con los resultados resumidos en la Tabla 4, los coeficientes de difusión, solubilidad y, en consecuencia, el de permeabilidad al agua correspondientes a las muestras A, B, C, D (plastificadas con ftalato de di-isodecilo), E, F, G y H (plastificadas con fosfato de tricresilo), disminuyen significativamente a medida que aumenta la relación resina/plastificante.



La influencia del tipo de plastificante sobre la permeabilidad al agua en las películas orgánicas ensayadas se ve reflejada en la apreciable diferencia en el valor de  $P$  para una misma relación resina/plastificante. Tal diferencia es atribuible al mecanismo de plastificación externa y a la forma en que las moléculas del plastificante se insertan en la estructura de la resina vinílica para ejercer su acción.

Con respecto al  $E_{corr}$  (Fig.25a) se observa que, excepto las muestras D y G, las restantes exhiben una considerable variación del mismo con el tiempo de inmersión. Es una suposición implícita en corrosión electroquímica que cambios en el potencial de corrosión reflejan cambios en la relación área anódica/área catódica del sustrato metálico recubierto. Así, en las muestras B, C (plastificante: ftalato de di-isodecilo) y E (plastificante: fosfato de tricresilo), el desplazamiento inicial del potencial hacia valores más positivos es indicativo de un aumento de las áreas catódicas inducido por la llegada de agua y oxígeno a la superficie metálica. Estas áreas, donde la concentración de iones hidroxilo aumenta con alteración visible de la película no pigmentada (blanqueo) rodean los sitios puntuales (más oscuros) donde se inicia la corrosión, siendo ésta la manera característica en que generalmente se produce la falla de los recubrimientos orgánicos. Luego de un cierto período, la aparición de nuevas fallas hizo que el potencial se desplazara en sentido negativo hasta que las mismas se bloquearon con productos de corrosión (muestras B y C). Dependiendo de la heterogeneidad del recubrimiento, este ciclo puede recomenzar en otras áreas menos protegidas (muestra A) o bien llegar a una estabilización del potencial en el tiempo (muestras E y F), lo cual significa que la mencionada relación entre áreas catódicas y anódicas no se modifica.

Para ambos plastificantes, y en forma coherente con los mayores valores de permeabilidad al agua, las muestras A y E (relación R/P = 2/1) alcanzaron potenciales entre -0,5 y -0,6 V/ECS, manteniendo el tipo de corrosión localizada anteriormente mencionado. El comportamiento de la muestra F (alto contenido de fosfato de tricresilo), cuyo potencial se estabilizó en aproximadamente -0,55 V/ECS después de 18 días de inmersión, se supone debido no sólo a la acción del plastificante como tal sino que, además, debe sumársele el efecto de la hidrólisis del fosfato de tricresilo en un medio tan polar como el agua de mar artificial. Por supuesto, este efecto es más marcado cuanto mayor es la concentración de plastificante.

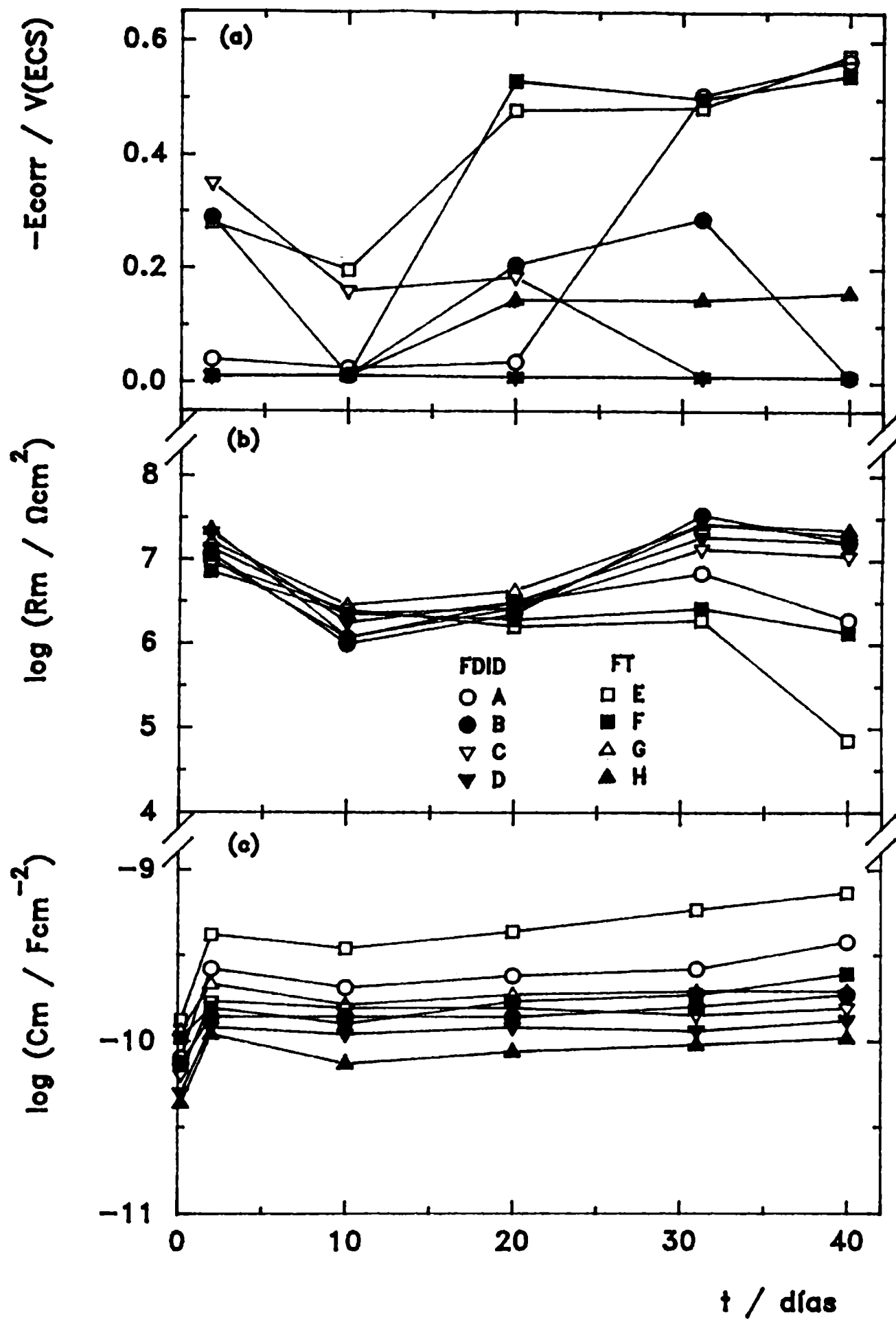


Fig.25 - a) Potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ); b) Logaritmo de la resistencia iónica ( $\log R_m$ ) y c) Logaritmo de la capacidad dieléctrica ( $\log C_m$ ) vs tiempo de inmersión ( $t$ ) para los sistemas acero naval/barniz vinílico/agua de mar artificial.

FDID: ftalato de di-isodecilo; FT: fosfato de tricresilo.

De los datos de impedancia se infiere que los valores de  $R_m$  son muy similares para las ocho muestras ensayadas y decrecieron prácticamente con la misma cinética durante los primeros 10 días de inmersión, Fig.25b. Luego de un período de relativa estabilidad, que varía entre 10 y 20 días, y presumiblemente debido al lento crecimiento de la capa de productos de corrosión en las zonas más débiles o defectuosas del recubrimiento, la resistencia iónica de las probetas B, C, D, G y H aumentó significativamente debido al bloqueo de aquéllas y al no aparecer nuevas fallas no se modificó en los días subsiguientes. El mismo tipo de estabilidad se observó en las muestras A, E y F hasta los 30 días pero luego comenzó un decrecimiento de la resistencia o, lo que es equivalente, un aumento de la conductividad del recubrimiento. Este distinto comportamiento, relacionado, casi linealmente con los valores de permeabilidad y potencial de corrosión, es atribuido a los mismos factores que gobiernan a estos dos últimos.

Es interesante notar que la capacidad dieléctrica ( $C_m$ ) de las membranas cambia muy poco con el tiempo de exposición, Fig.25c; tal estabilidad se explica porque la absorción de agua, que es el factor con mayor influencia sobre el valor de  $C_m$ , tiene lugar durante un período muy corto y luego su volumen permanece constante si se mantiene la integridad de la película. Esta suposición queda confirmada por el hecho que, en cada muestra, la máxima variación de  $C_m$  se produjo entre el valor calculado en el momento de la inmersión ( $t=0$ ) y el correspondiente a  $t=2$  días guardando, además, una buena correlación con los correspondientes a  $P$ ,  $E_{corr}$  y  $R_m$ .

#### **b) Influencia del espesor de película y de la concentración de cloruro sobre la permeabilidad al agua**

En las muestras investigadas, la variación, aunque leve, del coeficiente de difusión con pequeños cambios del espesor de película es indicativa de que la estructura polimérica de las pinturas epoxídicas podría ser influenciada si se modificara significativamente dicho espesor. Se presume que, a medida que éste aumenta, la movilidad del polímero también aumenta debido, probablemente, a: 1) la decreciente densidad de la matriz en las zonas más externas del recubrimiento y 2) un decreciente número de áreas densamente entrecruzadas o, en otras palabras, volúmenes mayores de matriz homogénea entre las mismas.

En contraste con el coeficiente de difusión ( $D$ ), que describe principalmente la

matriz en las zonas más externas del recubrimiento, la solubilidad (S) describe el volumen libre global en el interior del mismo. El valor constante de S con el espesor de la película orgánica (l) indica que el volumen libre es independiente de aquél. A pesar de los cambios en función del espesor, observados a partir de los cambios en D, el volumen permeable total permanece constante.

Teóricamente, la fuerza impulsora de la permeación de agua debe decrecer al aumentar la concentración iónica del electrolito. En la Tabla 5 puede observarse que el coeficiente de difusión de las muestras es independiente de dicha concentración; esto concuerda con lo esperado ya que la presión osmótica debida a los iones en el seno del electrolito externo no afecta la movilidad de las moléculas de agua permeadas. Sin embargo, se encuentra que, en general, la solubilidad disminuye a medida que aumenta la concentración del electrolito; es decir, al haber más iones en la solución externa, la presión osmótica (negativa) produce un decrecimiento de la cantidad de agua que debe incorporarse al recubrimiento para alcanzar el equilibrio.

**Tabla 5**

**Valores de D y S para sistemas acero/pintura epoxídica con diferentes espesores y sumergidas en soluciones con diferente concentración de NaCl**

<b>[NaCl]</b> <b>% en peso</b>	<b>l</b> <b>μm</b>	<b>S</b> <b>adim.</b>	<b>Dx10<sup>9</sup></b> <b>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup></b>	<b>Px10<sup>11</sup></b> <b>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup></b>
<b>0,5</b>	<b>40</b>	<b>0,0193</b>	<b>2,69</b>	<b>5,69</b>
<b>0,5</b>	<b>50</b>	<b>0,0185</b>	<b>3,04</b>	<b>5,62</b>
<b>0,5</b>	<b>60</b>	<b>0,0196</b>	<b>2,27</b>	<b>4,45</b>
<b>5</b>	<b>40</b>	<b>0,0181</b>	<b>2,33</b>	<b>4,22</b>
<b>5</b>	<b>45</b>	<b>0,0172</b>	<b>2,71</b>	<b>4,66</b>
<b>5</b>	<b>50</b>	<b>0,0176</b>	<b>2,58</b>	<b>4,54</b>
<b>5</b>	<b>55</b>	<b>0,0192</b>	<b>2,04</b>	<b>3,92</b>
<b>10</b>	<b>40</b>	<b>0,0155</b>	<b>3,33</b>	<b>5,16</b>
<b>10</b>	<b>45</b>	<b>0,0159</b>	<b>2,36</b>	<b>3,75</b>
<b>10</b>	<b>50</b>	<b>0,0170</b>	<b>2,66</b>	<b>4,52</b>
<b>20</b>	<b>40</b>	<b>0,0085</b>	<b>2,54</b>	<b>2,24</b>

### c) Comportamiento bajo exposiciones cíclicas

Como una primera aproximación al comportamiento de un metal recubierto expuesto naturalmente a la intemperie, se investigó la respuesta de una pintura epoxídica expuesta cíclicamente a condiciones de humectación/secado. Los datos obtenidos fueron también utilizados para examinar la reversibilidad de la permeación de agua y la presencia de señales indicativas del comienzo de la corrosión. Así, en inmersión estática las pinturas epoxídicas mantuvieron su capacidad protectora durante más de 20 meses; en contraste, sometidas a condiciones cíclicas las probetas pintadas se degradaron después de unos pocos ciclos.

El estudio abarcó siete ciclos divididos en dos etapas: la primera incluyó cuatro ciclos de 10 horas de inmersión en agua de mar artificial (en las cuales se medía la impedancia del sistema), cada uno de ellos seguido por uno de secado durante 24 horas en corriente constante de aire a 40°C; la segunda incluyó, tres ciclos de 15 horas de humectación y 40 horas de secado en la mismas condiciones que en la etapa anterior. Se calcularon la capacidad dieléctrica ( $C_0$ ) a  $t = 0$ , la solubilidad ( $S$ ) y los coeficientes de difusión ( $D$ ) y de permeabilidad ( $P$ ) al agua de la película de pintura, Tabla 6. La Fig.26a muestra  $C_m$  vs tiempo de inmersión ( $t$ ) para los primeros cuatro ciclos consecutivos. Al aumentar el número del ensayo es posible observar resultados algo diferentes; tales diferencias se hacen más visibles al graficar  $C_m$  vs  $\sqrt{t}$ , Fig.26b. En esta última se comprueba, en concordancia con lo predicho por la ley de Fick, una relación lineal entre  $C_m$  y  $\sqrt{t}$ .

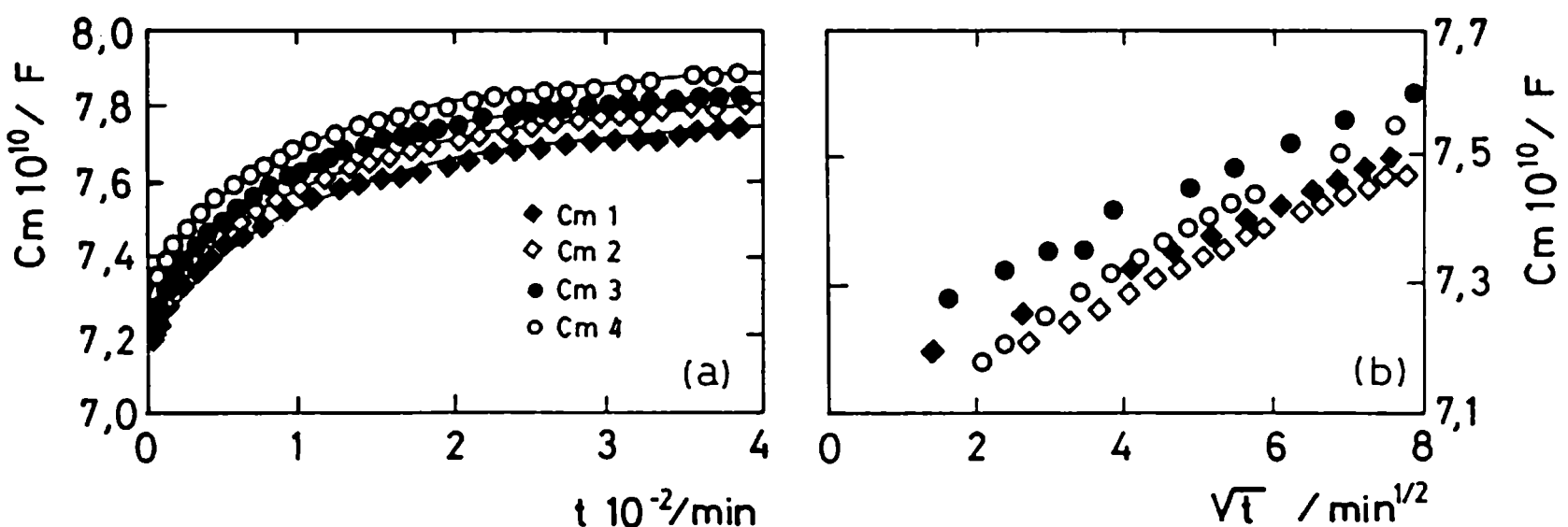


Fig.26 - a)  $C_m$  vs tiempo de inmersión ( $t$ ) y b)  $C_m$  vs  $\sqrt{t}$  medidos durante los ciclos de humectación.

**Tabla 6**  
**Parámetros calculados para los ciclos de humectación**

<b>Ciclo n°</b>	<b>C<sub>ox</sub>10<sup>11</sup> Fcm<sup>-2</sup></b>	<b>S adim.</b>	<b>Dx10<sup>9</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup></b>	<b>Px10<sup>11</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup></b>
<b>1</b>	<b>4.53</b>	<b>0,0167</b>	<b>1,50</b>	<b>2,51</b>
<b>2</b>	<b>4,49</b>	<b>0,0185</b>	<b>2,40</b>	<b>4,44</b>
<b>3</b>	<b>4,55</b>	<b>0,0166</b>	<b>2,90</b>	<b>4,81</b>
<b>4</b>	<b>4,50</b>	<b>0,0168</b>	<b>3,40</b>	<b>5,71</b>
<b>5</b>	<b>4,64</b>	<b>0,0123</b>	<b>1,40</b>	<b>1,72</b>
<b>6</b>	<b>4,61</b>	<b>0,0144</b>	<b>1,90</b>	<b>2,74</b>
<b>7</b>	<b>4,49</b>	<b>0,0191</b>	<b>2,40</b>	<b>4,49</b>

El aumento de D se atribuye a que, aparentemente como en el ejemplo anterior, las moléculas de agua actúan como plastificante; el volumen libre accesible y, por lo tanto, el coeficiente de difusión aumentan a medida que lo hace el contenido de agua. Además, el valor de D puede aumentar con contenidos crecientes de agua ya que a causa del enlazamiento entre moléculas de agua y del polímero se reduce el número de grupos polares libres. Asimismo, el efecto plastificante aumentó en los primeros cuatro ciclos realizados indicando que, con cada inmersión, más grupos polares del polímero fueron neutralizados por el agua permeada.

La Fig.27 muestra las variaciones de C<sub>o</sub>, S y D en función del número de ciclos; como la permeación de iones desde el seno del electrolito al interior del recubrimiento es extremadamente lenta comparada con la del agua, su influencia no ha sido tomada en cuenta.

Durante la primera etapa (4 ciclos), los valores de C<sub>o</sub> y S no presentan grandes variaciones; no obstante, los correspondientes a D aumentan con el número de ciclos señalando que, con cada inmersión, el agua se mueve más libremente dentro de la matriz polimérica. Esto se atribuye al creciente efecto plastificante en cada ciclo debido a la pequeña cantidad de la misma que se mantiene enlazada dentro del recubrimiento durante el ciclo de secado. Como el efecto plastificante creciente también podría ser atribuido a un incremento del volumen libre accesible, una consecuencia de esto último

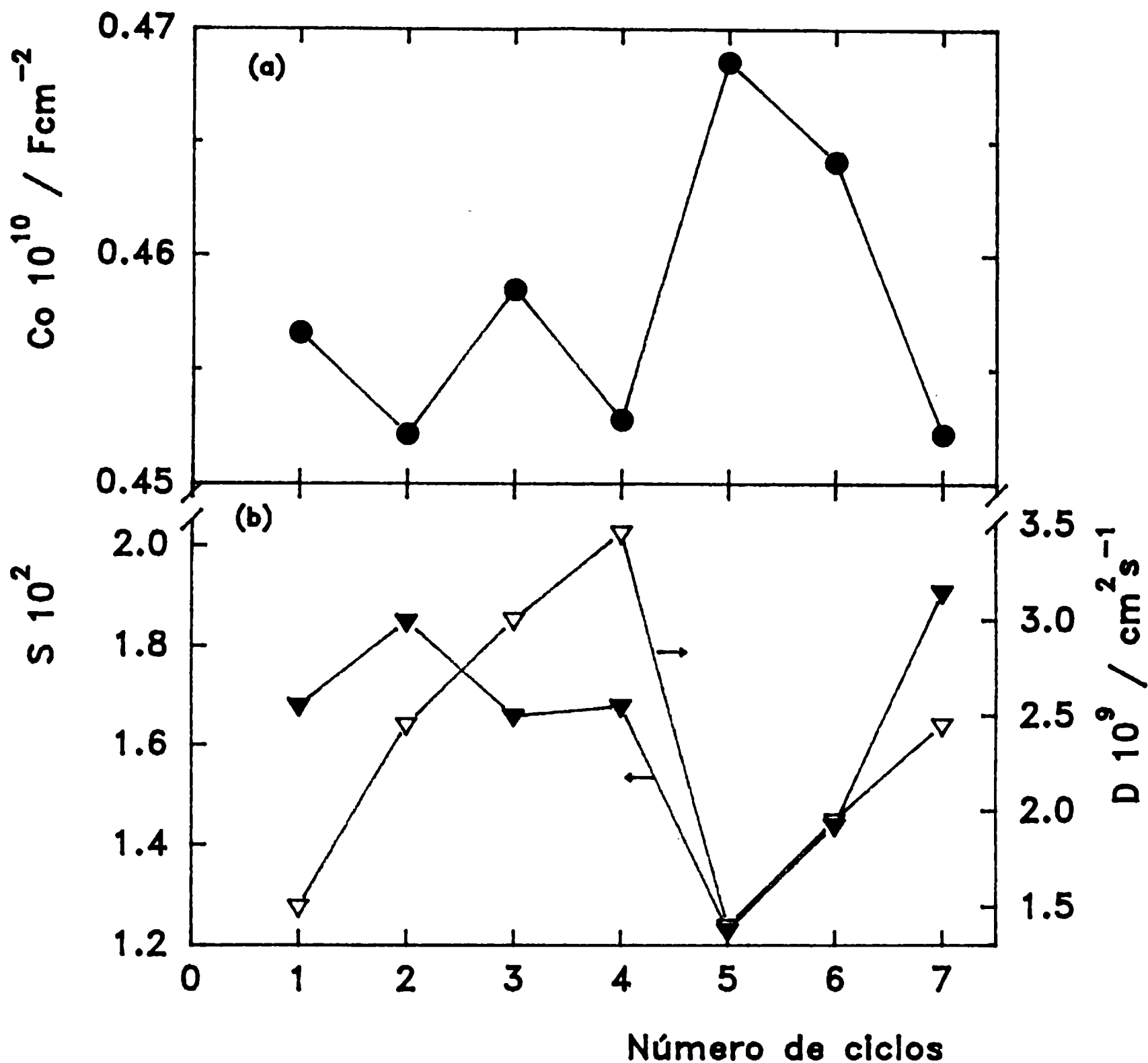


Fig.27 - a)  $C_o$  vs número de ciclos y b)  $S$  y  $D$  vs número de ciclos.

sería el aumento de la solubilidad con cada ciclo. Como dicho aumento no se observa en el recubrimiento estudiado se infiere que el efecto plastificante cambia la movilidad de las cadenas del polímero aumentando el valor de  $D$  pero no el volumen libre que, en consecuencia, permanecería inaccesible para el agua. En tal situación  $C_o$  es estable y la permeación de agua un proceso cuasi-reversible. Al comienzo del quinto ciclo de humectación se detectaron pequeños puntos de corrosión debajo del recubrimiento. Esto

originó un cambio significativo en el comportamiento de la permeación de agua. Primero, se observó un aumento de  $C_0$  acoplado con un decrecimiento de  $S$ , lo cual indica que a  $t = 0$  existe una mayor cantidad de agua libre dentro y/o debajo del recubrimiento y, aparentemente, la permeabilidad al agua es irreversible en gran parte. Este efecto podría ser causado por la condensación de moléculas de agua en huecos de la matriz polimérica y en la interface metal/pintura. El agua condensada es más difícil de eliminar durante el ciclo de secado; después de éste, los residuos de agua en el recubrimiento disminuyen el volumen libre y, en consecuencia, el valor de  $S$ .

La fuerte disminución de  $D$  luego de iniciada la corrosión puede también ser atribuida a la formación de racimos de moléculas de agua. En resumen, una exposición cíclica de un metal pintado conduce a una degradación más rápida que una estática. Las medidas de impedancia realizadas durante los períodos de humectación permiten no sólo detectar sino también interpretar los cambios de comportamiento emergentes de cada ciclo.



**CAPITULO VIII. ESTUDIOS DE LA DEGRADACION DE SISTEMAS  
METAL/RECUBRIMIENTO ORGANICO/ ELECTROLITO ACUOSO  
MEDIANTE MEDIDAS DE IMPEDANCIA**

**a) Deterioro del recubrimiento orgánico**

Se estudió la acción protectora de una pintura anticorrosiva (AC), una pintura intermedia (I) y una pintura de terminación (T), aplicadas separadamente y considerando como variables la composición química, el espesor y el número de capas de cada pintura que formaba el sistema protector de chapas de acero naval en contacto con agua de mar artificial.

**Tabla 7  
Composición de las pinturas ensayadas (g/100g)**

<b>COMPONENTE</b>	<b>ANTICORROSIVA (AC)</b>	<b>INTERMEDIA (I)</b>	<b>TERMINACION (T)</b>
<b>Tetroxicromato de cinc</b>	<b>10,3</b>	<b>---</b>	<b>---</b>
<b>Ferrite rojo artificial</b>	<b>12,2</b>	<b>15,0</b>	<b>---</b>
<b>Barita (sulfato de bario)</b>	<b>9,5</b>	<b>9,6</b>	<b>7,0</b>
<b>Aluminio en pasta (std 25)</b>	<b>---</b>	<b>10,0</b>	<b>---</b>
<b>Estearato de aluminio</b>	<b>---</b>	<b>2,0</b>	<b>2,0</b>
<b>Negro de humo</b>	<b>---</b>	<b>---</b>	<b>3,0</b>
<b>Barniz fenólico (sólidos)</b>	<b>12,7</b>	<b>17,6</b>	<b>24,0</b>
<b>Caucho clorado 20 cP</b>	<b>12,7</b>	<b>8,8</b>	<b>12,0</b>
<b>Parafina clorada 42 %</b>	<b>5,4</b>	<b>3,2</b>	<b>---</b>
<b>Aceite de ricino</b>	<b>0,9</b>	<b>---</b>	<b>---</b>
<b>Aceite de pino</b>	<b>---</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>
<b>Disolventes y diluyentes</b>	<b>36,3</b>	<b>33,3</b>	<b>36,5</b>

**Comportamiento individual de cada pintura**

A pesar que en la práctica las pinturas ensayadas se utilizan formando parte de un sistema, se evaluó el comportamiento protector de las mismas cuando son aplicadas

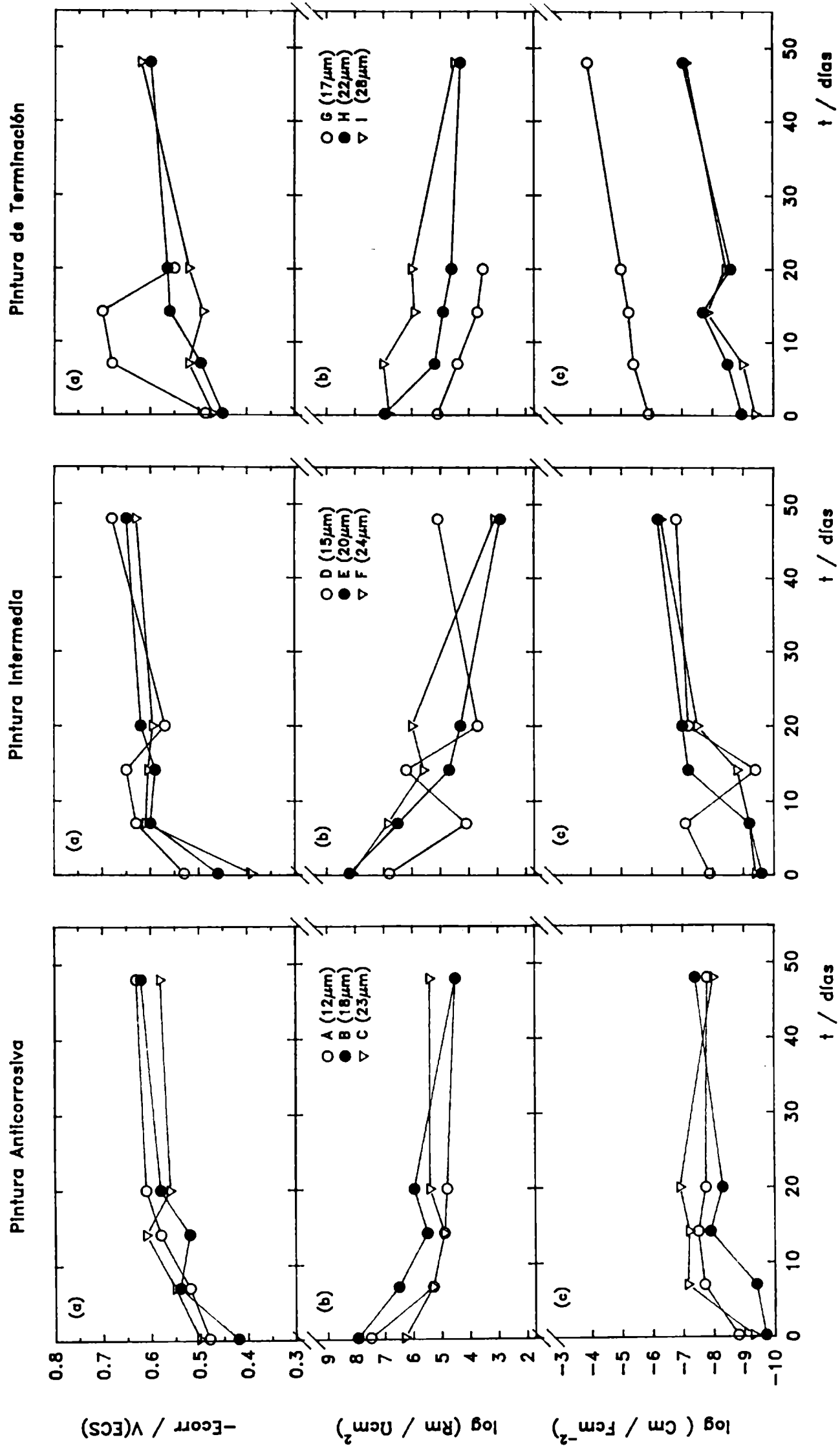


Fig. 28 - a) Ecorr; b) Log Rm y c) Log Cm vs tiempo de inmersión (t) para las pinturas anticorrosiva, intermedia y de terminación.

individual y directamente sobre el sustrato metálico. La Fig.28a muestra los resultados obtenidos al medir el  $E_{corr}$  del acero cubierto con cada tipo de pintura en función del tiempo de exposición. Durante los primeros 20 días, el  $E_{corr}$  del acero pintado se desplazó continuamente del hacia valores más anódicos tanto en la pintura anticorrosiva como en la intermedia o en la de terminación, independientemente del espesor de película o del número de capas con que se lo alcanzó. Transcurrido este período, el  $E_{corr}$  varió muy poco en el caso de las pinturas anticorrosiva e intermedia y algo más significativamente en las de terminación G e I.

La evolución de  $R_m$  (Fig.28b) y de  $C_m$  (Fig.28c) durante los primeros 20 días de inmersión señala que, aunque con ligeras diferencias, en las tres pinturas tuvo lugar un rápido y continuo deterioro de sus propiedades protectoras llegándose a la pérdida total de las mismas en el caso de la muestra G. Posteriormente, los valores de  $R_m$  de la pintura anticorrosiva tienden a estabilizarse en una cinética de decrecimiento mucho más lenta que la correspondiente a las pinturas intermedia y de terminación. El comportamiento general de los valores de  $C_m$  está dentro de lo esperado, es decir, un aumento inicial de la capacidad seguido por algunas fluctuaciones y, finalmente, dependiendo del estado físico del recubrimiento puede ocurrir que  $C_m$  aumente hasta alcanzar el valor normal de una doble capa eléctrica (muestra G) o bien permanezca oscilando en un intervalo de uno ó dos órdenes de magnitud.

### **Sistema con dos pinturas**

Las medidas del  $E_{corr}$  (Fig.29a),  $R_m$  (Fig.29b) y  $C_m$  (Fig.29c) fueron realizadas para los sistemas constituidos por: pinturas anticorrosiva/intermedia (AC/I), anticorrosiva/terminación (AC/T) e intermedia/terminación (I/T). Los espesores finales se alcanzaron con el número de capas ( $m$ ) indicado en la figura. En ésta, es muy clara la correspondencia entre los valores de  $E_{corr}$ ,  $R_m$  y  $C_m$ , respectivamente. Desde el comienzo de la exposición los sistemas con menores espesores proporcionaron menor protección, con potenciales más activos en varios cientos de milivoltios, resistencias iónicas uno ó dos órdenes de magnitud más bajos y capacidades más altas. Además, la capacidad protectora de sistemas con similar espesor, cuantificada en términos de los valores de  $R_m$  y  $C_m$  también concuerda con el hecho que, a mayor número de capas, mejor protección. Esta correspondencia se mantuvo hasta la finalización del ensayo.

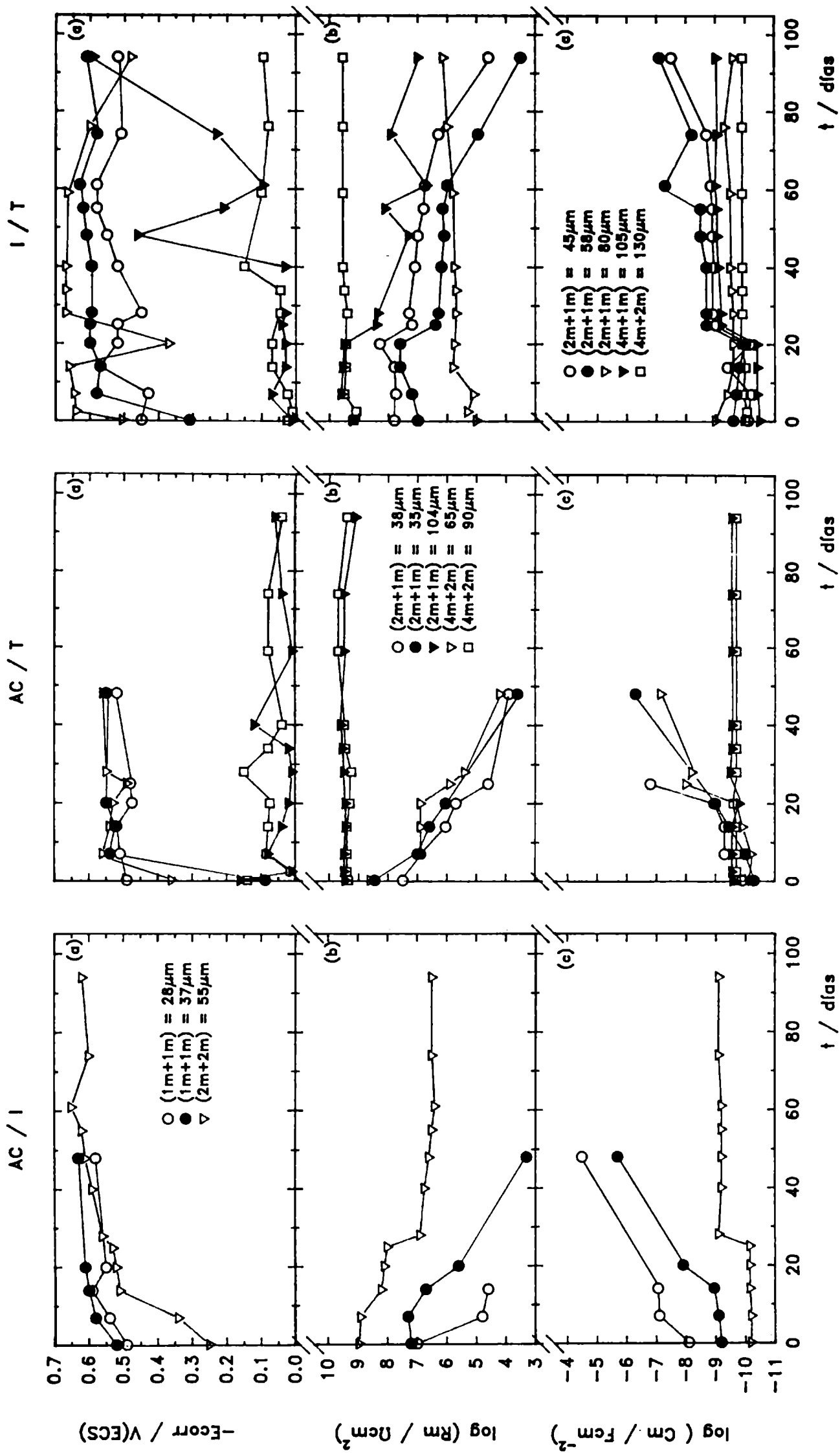


Fig. 29 - a) Ecorr; b) Log Rm y c) Log Cm vs tiempo de inmersión para los sistemas acero naval/pintura AC/I o AC/T o I/T/agua de mar artificial.

La combinación (AC/T) exhibe una diferencia neta entre los comportamientos de los sistemas con mayor y menor espesor. Normalmente, las grandes variaciones en función del tiempo de exposición fueron experimentadas por las probetas con menor espesor de recubrimiento ya que el  $E_{corr}$  se desplazó hasta 0,4 V en sentido anódico dentro de los primeros 10 días,  $R_m$  disminuyó en 5 órdenes de magnitud ( $7 \times 10^8$  a  $7 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$ ) a lo largo de 50 días y  $C_m$  aumentó desde  $6 \times 10^{-11}$  a  $8 \times 10^{-7} \text{ Fcm}^{-2}$  en el mismo lapso. Por el contrario, en las probetas con mayor espesor (representadas en los mismos gráficos) los tres parámetros permanecieron prácticamente inalterables y señalando la eficiencia protectora del sistema.

En el caso de la combinación I/T influyó tanto el espesor de película seca como el número de capas. En términos absolutos, el mejor comportamiento protector se obtuvo con el sistema de 130  $\mu\text{m}$  de espesor alcanzado con 6 capas, pero también el sistema con 105  $\mu\text{m}$  y 5 capas mantuvo sus propiedades protectoras dentro de valores aceptables durante la exposición. Esto no sucedió con el sistema de 80  $\mu\text{m}$  y tres capas ni con los de menor espesor, poniendo de manifiesto la importancia atribuida al hecho de alcanzar un determinado espesor mediante la aplicación de varias capas y no de una sola. Las mayores fluctuaciones también tuvieron lugar en los sistemas de menor espesor aunque la muestra con 80  $\mu\text{m}$  conservó, a pesar de su pobre efecto barrera, una significativa estabilidad hasta la finalización del ensayo.

### **Sistema con tres pinturas**

El potencial de corrosión de las dos probetas con mayor espesor de película seca, 90  $\mu\text{m}$  en 3 capas y 100  $\mu\text{m}$  en 6 capas, permaneció por encima de -0,1 V/ECS durante los 95 días de inmersión, Fig.30a. A los mismos valores llegó el sistema con 75  $\mu\text{m}$  de espesor de película en los primeros 40 días, para luego desplazarse rápidamente en sentido negativo aunque manteniéndose siempre más noble que los potenciales correspondientes a las otras dos probetas con un sistema de menor espesor.

En correspondencia con esta evolución, los valores de  $R_m$  (Fig.30b) para las dos probetas con más alto espesor de película permanecieron prácticamente constantes ( $\cong 5 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ ) mientras que en las tres restantes decrecieron gradualmente con el tiempo de exposición. La velocidad de este decrecimiento está estrechamente relacionada con el espesor del recubrimiento ya que su mayor pendiente corresponde al sistema de menor espesor. El mismo tipo de correlación existe en la evolución de  $C_m$  (Fig.30c). Los

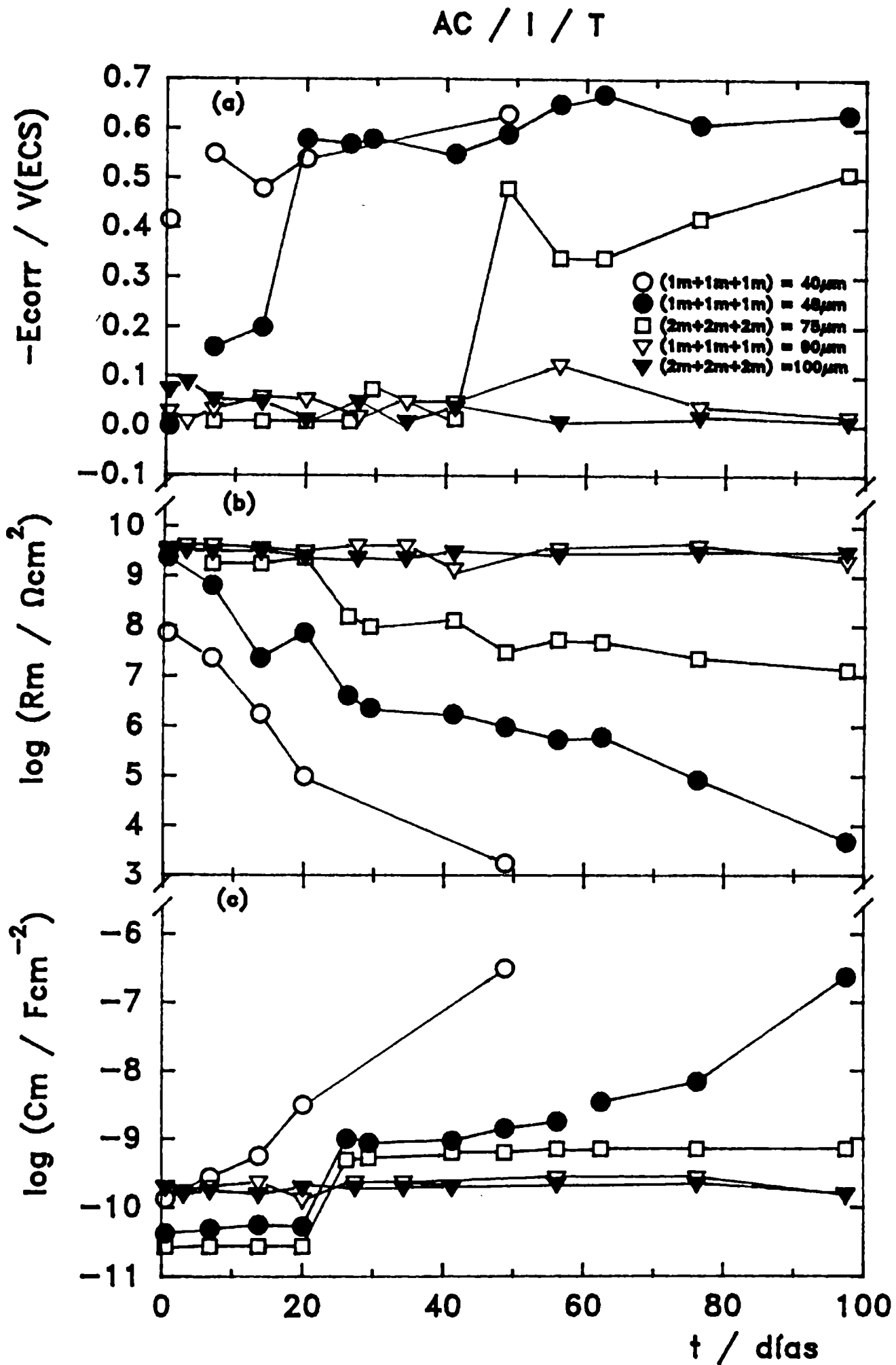


Fig.30 - a) Ecorr; b) Log Rm y c) Log Cm vs tiempo de inmersión para el sistema acero naval/AC/I/T/agua de mar artificial.

resultados obtenidos con los sistemas de mayor espesor señalan que el valor de este parámetro se mantuvo en  $1 \times 10^{-10}$  Fcm<sup>-2</sup> durante todo el ensayo; en las de menor espesor,  $C_m$  aumentó con una cinética coherente con la expresada para  $R_m$  y en las de espesor intermedio se alcanzaron dos mesetas perfectamente definidas con un valor inicial ( $5 \times 10^{-11}$  Fcm<sup>-2</sup>) y otro final ( $6 \times 10^{-10}$  Fcm<sup>-2</sup>) de la capacidad (este último a partir de los 28 días).

La naturaleza heterogénea de las propiedades eléctricas de las películas orgánicas se representa físicamente por un conjunto, también heterogéneo, de caminos electrolíticamente conductores. En algunas áreas localizadas, el recubrimiento polimérico no se comporta como un dieléctrico sino que exhibe conductividad iónica debido a la acumulación de electrolito en el interior de los defectos estructurales intrínsecos y extrínsecos de la membrana; en otras regiones, también localizadas, el recubrimiento posee las propiedades de un material dieléctrico relativamente inerte. Toda la región interfacial, formada por el metal/óxidos del metal/película orgánica/electrolito, da lugar a la ocurrencia de numerosos y complejos procesos difíciles de interpretar ya que, como se mencionara previamente, tras la permeación de especies corrosivas (agua, oxígeno e iones) son posibles reacciones químicas y/o electroquímicas de sorción y/o faradaicas.

Al exponer las probetas de acero pintadas a la acción del electrolito, el agua absorbida puede disolver algunos de los pigmentos contenidos en el recubrimiento. En particular, la disolución del tetroxicromato de cinc no sólo juega un papel importante al aumentar la conductividad de la membrana protectora, también tiene una acción anticorrosiva sobre el sustrato a través del anión cromato [177-180]. Es sabido además que una lenta difusión de las sustancias pasivantes puede mantener, o acelerar, el estado activo del sustrato aún ante una considerable concentración de pigmento en el recubrimiento. Esto dificulta el saber si hay o no pasivación [177,178], principalmente en presencia de aniones que, como el cloruro, son capaces de romper la capa pasivante y cuya acción sólo puede ser contrarrestada aumentando la concentración mínima de pigmento requerida para obtener dicha capa [177,180,181].

Con el propósito de asegurar una inhibición suficientemente prolongada de la corrosión, y teniendo en cuenta su baja solubilidad en formulaciones desarrolladas para un contacto permanente con un electrolito acuoso, se utilizó tetroxicromato de cinc como pigmento de la pintura anticorrosiva (fondo). Aquel factor, pero fundamentalmente

el pobre efecto barrera ofrecido por el bajo espesor de la película de fondo y la alta concentración de cloruro en el agua de mar artificial usada en estos ensayos, permite suponer que la concentración de iones cromato en la interface acero/pintura anticorrosiva ha sido incapaz de producir la pasivación del sustrato porque el umbral mínimo de concentración de cloruro fue excedido inmediatamente después de la inmersión, causando las conocidas consecuencias sobre el potencial de corrosión, la impedancia y el aspecto superficial del electrodo pintado. Lo expuesto hace pensar que el aumento de la densidad de poros y del área de contacto sustrato/electrolito en la base de los mismos se refleja en el decrecimiento de  $R_m$ , el aumento de  $C_m$  y el desarrollo masivo de productos de corrosión con el tiempo. Asimismo, cuando se ensayaron separadamente las pinturas pigmentadas con aluminio y ferrite rojo (intermedia) y dióxido de titanio (terminación), los resultados obtenidos demuestran que ninguna de ellas protegió adecuadamente la superficie metálica. Esto se atribuye a que el bajo espesor de las películas aplicadas no generó un efecto barrera (única forma de protección con estas formulaciones) suficientemente elevado como para aislar al sustrato del agua de mar. También con estos dos tipos de pinturas los valores del  $E_{corr}$ ,  $R_m$  y  $C_m$  permitieron monitorear el gradual deterioro del sistema metal/pintura y compararlo con lo observado visualmente. Así, dentro de los primeros 7 días de inmersión se comprobó la aparición localizada de productos de corrosión color anaranjado; posteriormente, la degradación de los tres sistemas acero/pintura fue muy rápida y estuvo acompañada por la formación de una masiva capa de esos productos que se extendió a toda la superficie.

De los sistemas AC/I y AC/T se deduce que, en recubrimientos de espesor equivalente, el efecto barrera aportado por la mezcla de pigmentos aluminio/ferrite rojo es mayor que el correspondiente al dióxido de titanio; mientras la capacidad protectora de la combinación AC/T, con espesores  $\leq 65 \mu\text{m}$  se degradó continuamente, la AC/I con  $55 \mu\text{m}$  evitó el ataque del sustrato en un medio con alto contenido de iones cloruro y sulfato. Para conseguir una combinación AC/T muy eficiente fue necesario aplicar un sistema con mucho mayor espesor cumpliéndose lo establecido por algunos autores [4,182], respecto a que no siempre los valores de  $C_m$  aumentan o los de  $R_m$  disminuyen al aumentar el tiempo de contacto. No se detectaron poros, fisuras, ampollas ni corrosión en o debajo de las películas de pintura. El elevado, y estable, valor de  $R_m$  ( $> 10^9 \Omega\text{cm}^2$ ) permite inferir que los iones del electrolito no llegaron hasta el sustrato metálico y, por lo tanto, no existió corrosión metálica; en el mismo sentido, los valores de la capacidad dieléctrica son mucho más bajos que los típicos de una doble capa eléctrica pero característicos de películas de barnices o pinturas.



En el sistema acero/pintura intermedia/pintura de terminación donde la protección anticorrosiva del sustrato es exclusivamente por efecto barrera, el espesor total de la película orgánica es una variable fundamental. Las diferencias de comportamiento halladas en probetas recubiertas con una pintura, aplicada en igual número de capas de distinto espesor, se atribuyen a que sobre los diferentes paneles se estaban desarrollando los mismos procesos fundamentales pero sobre áreas distintas en cada caso puesto que las componentes capacitivas y resistivas varían, respectivamente, directa e inversamente con el área. En esta clase de protección, el número de capas de pintura con que se forma el sistema también es un factor importante. Frente a un mismo medio agresivo, es muy clara la diferencia entre las respuestas de dos paneles en los cuales un determinado espesor del sistema se alcanzó con 3 ó 6 capas. Este último, con un espesor un poco mayor, mantuvo una protección muy elevada a lo largo de todo el ensayo mientras que con el primero (3 capas) la protección fue mucho menor. Tal diferencia no puede ser explicada sólo en base a la influencia del espesor de película, particularmente cuando éstas poseen un espesor significativo.

La Fig.30 demuestra que, durante el tiempo de inmersión considerado, el sistema completo (AC/I/T) aportó una excelente capacidad protectora con espesores de 75, 90 y 100  $\mu\text{m}$ .

Comparando los resultados obtenidos con los distintos sistemas acero/pintura sometidos a condiciones experimentales análogas surge que, para alcanzar una protección anticorrosiva equivalente, los espesores de película de las combinaciones de dos pinturas debieron ser: AC/T (104  $\mu\text{m}$ , 3 capas ó 90  $\mu\text{m}$ , 6 capas), I/T (130  $\mu\text{m}$ , 3 capas) y con el sistema completo (75  $\mu\text{m}$ , dos capas de poco espesor de cada pintura). Esto se atribuye a la fuerte influencia del efecto barrera ejercido por los pigmentos electroquímicamente inertes empleados en las pinturas intermedia y de terminación, acompañado por la acción anticorrosiva del pigmento incorporado a la pintura de fondo. Es importante destacar la razonable concordancia existente entre los resultados de los ensayos electroquímicos efectuados y aquéllos obtenidos en experiencias anteriores realizadas en balsas experimentales o en la carena de embarcaciones sumergidas en agua de mar natural y con diversas condiciones de agresividad.

## **b) Deterioro del sistema de pintado y del sustrato metálico**

Sistema acero naval/pintura epoxídica/agua de mar artificial.

**Tabla 8**  
**Composición de las pinturas (g/100g)**

<b>Recubrimiento</b>	<b>Base</b>		<b>Complemento</b>	
<b>Pintura</b> <b>Epoxi-bituminosa</b>	<b>Resina epoxídica (70 % sólidos)</b>	<b>44,0</b>	<b>Poliamida</b>	<b>9,0</b>
	<b>Material bituminoso</b>	<b>20,5</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>2,5</b>
	<b>Talco</b>	<b>20,5</b>	<b>Isopropanol</b>	<b>3,5</b>
<b>Esmalte</b> <b>Epoxídico</b>	<b>Resina epoxídica (70 % sólidos)</b>	<b>35,2</b>	<b>Poliamida</b>	<b>14,5</b>
	<b>Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)</b>	<b>17,5</b>	<b>Endurecedor</b>	<b>0,5</b>
	<b>Humectante</b>	<b>0,3</b>	<b>Xileno</b>	<b>25,0</b>
			<b>MIK</b>	<b>3,5</b>
			<b>Butanol</b>	<b>3,5</b>

La Fig.31a contiene las curvas potencial de corrosión vs tiempo de inmersión para las probetas A y B (acero/pintura epoxibituminosa), C, D y E (acero/esmalte epoxídico blanco) con bajos espesores de película (entre 20 y 50  $\mu\text{m}$ ). Si bien en la probeta E el  $E_{\text{corr}}$  se mantuvo constante durante los 60 días de exposición, el correspondiente a las muestras A, B, C y D comenzó a desplazarse rápidamente hacia valores menos nobles a pocas horas de exposición y nunca se estabilizó. La evolución de  $R_m$  y  $C_m$  en el tiempo, Fig.31b-c respectivamente, guarda una estrecha relación con la observada en el  $E_{\text{corr}}$ ; así, los tres parámetros permanecieron estables para la muestra E o los rápidos cambios del  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más negativos, que denotan una mayor actividad electroquímica de la superficie metálica (elusión del Fe como iones  $\text{Fe}^{2+}$ ), coincidieron con el brusco descenso de  $R_m$  y el aumento de  $C_m$ , es decir, con el deterioro de la capacidad protectora de la película de pintura. La nucleación, crecimiento y acumulación de los productos de corrosión en las zonas más desprotegidas del sustrato condujeron a un aumento del efecto barrera en las mismas y, consecuentemente, a un corrimiento del  $E_{\text{corr}}$ ,  $R_m$  y  $C_m$  indicativo de un aumento de la protección. Este ciclo se repite en otras zonas de la película hasta llegar a una reducción apreciable o a la pérdida total de sus propiedades protectoras.

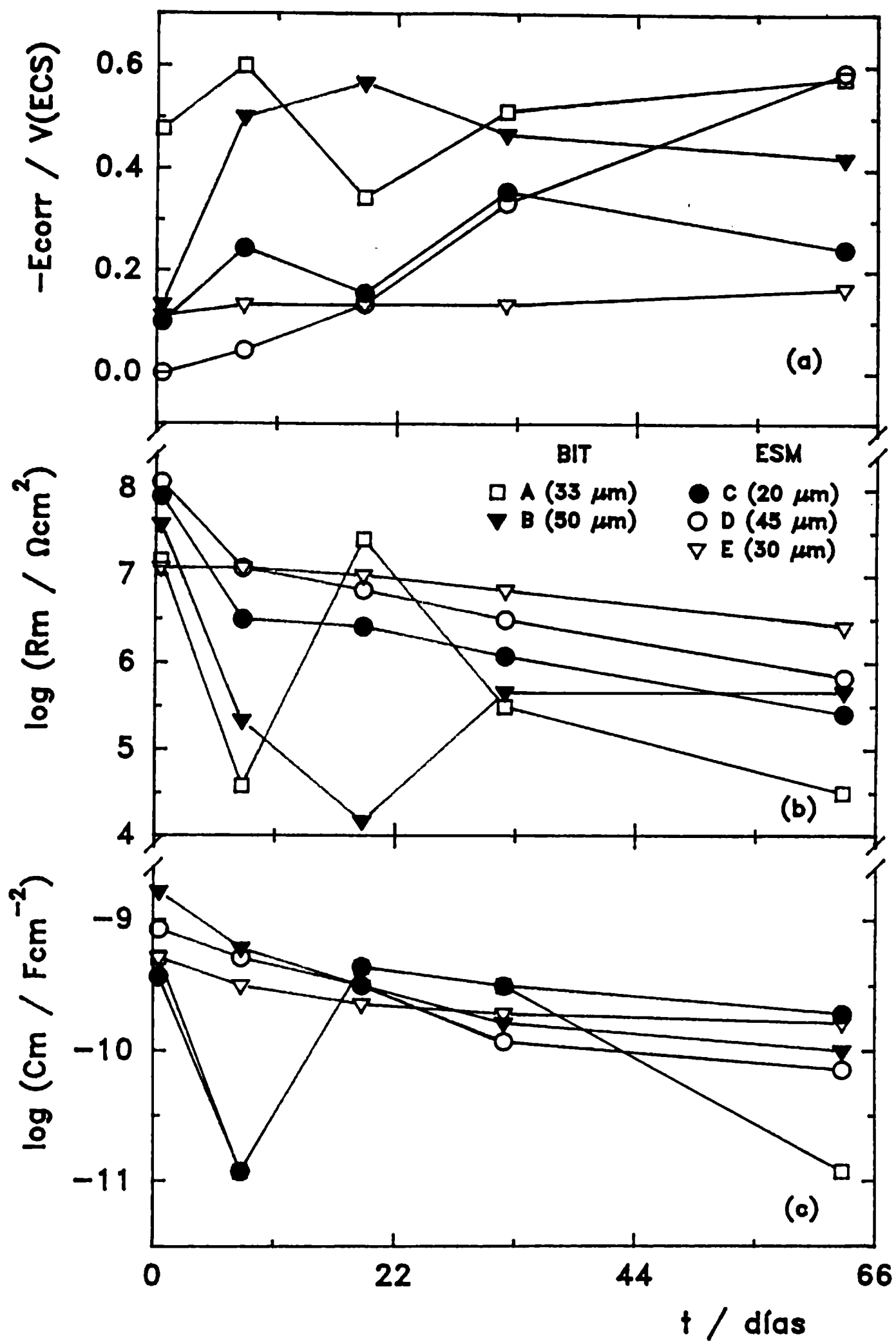


Fig.31 - a)  $E_{\text{corr}}$ ; b)  $\log R_m$  y c)  $\log C_m$  vs tiempo de inmersión (t) para los sistemas acero/recubrimiento epoxídico/agua de mar artificial.

La Fig.32a-b-c muestra los datos experimentales obtenidos para probetas recubiertas con pinturas de la misma partida que las anteriores pero aplicadas con espesores mucho mayores. Excepto en la muestra N, los potenciales de las restantes fueron estables hasta los 65 días de inmersión; luego, en algunas de ellas (probetas F, I, L y M) se movieron algunas centésimas de volt en sentido negativo aunque manteniéndose siempre por debajo de  $-0,1$  V/ECS. En concordancia, los valores de impedancia señalan a la muestra N como la más inestable en todo momento y que si bien la resistencia iónica de la muestra F disminuye continuamente a partir de los 19 días es prácticamente constante para las muestras G, H, I, J, K, L y M a lo largo de 100 días. De este comportamiento,  $E_{corr} > -0,1$  V/ECS;  $R_m > 10^7 \Omega\text{cm}^2$  y  $C_m < 10^{-9} \text{Fcm}^{-2}$ , puede inferirse que las pinturas epoxídicas con espesores superiores a  $80 \mu\text{m}$  mostraron excelentes características protectoras, ausencia de deterioro y un total acuerdo con lo reportado por Bacon et al [183]. Asimismo, estos resultados se relacionan linealmente con lo esperado en base a las medidas de permeabilidad al agua de estas formulaciones; comparando la pintura epoxibituminosa ( $D = 7,58 \times 10^{-9} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ;  $S = 9,68 \times 10^{-3}$  (adim.);  $P = 7,33 \times 10^{-11} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) y el esmalte epoxídico blanco ( $D = 4,60 \times 10^{-8} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ;  $S = 7,90 \times 10^{-3}$  (adim.);  $P = 3,64 \times 10^{-10} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) surge que, debido a su mayor inercia química y contenido de sólidos, la pintura epoxibituminosa tiene menor permeabilidad.

La correlación entre la corrosión evaluada visualmente al final del ensayo en cámara de niebla salina y los valores de impedancia fue muy buena (Fig.33) confirmando que las medidas eléctricas son capaces de caracterizar la capacidad protectora de pinturas. Así, si  $R_m < 10^6 \Omega\text{cm}^2$ , el nivel de protección es bajo; si  $10^6 < R_m < 10^7 \Omega\text{cm}^2$  dicho nivel es moderado mientras que si  $R_m > 10^7 \Omega\text{cm}^2$ ,  $C_m < 10^{-9} \text{Fcm}^{-2}$  y en la escala de inspección visual se ubica entre 8-10 aquél es muy bueno. Por tal razón, podría esperarse que, aplicadas en el espesor apropiado para condiciones de servicio con agresividad ambiental similar a la analizada aquí, estas pinturas aporten una buena protección anticorrosiva durante largos períodos.

Los datos experimentales de impedancia analizados hasta aquí fueron obtenidos con el medidor del vector impedancia HP mod. 4800A el cual, al tener un valor de 5 Hz como frecuencia mínima, limitaba severamente la posibilidad de obtener información referida a los procesos más lentos. En adelante, tales datos se adquirieron usando un analizador de respuesta de frecuencias, acoplado a una interface electroquímica, capaz de barrer un intervalo de frecuencias mucho mayor.

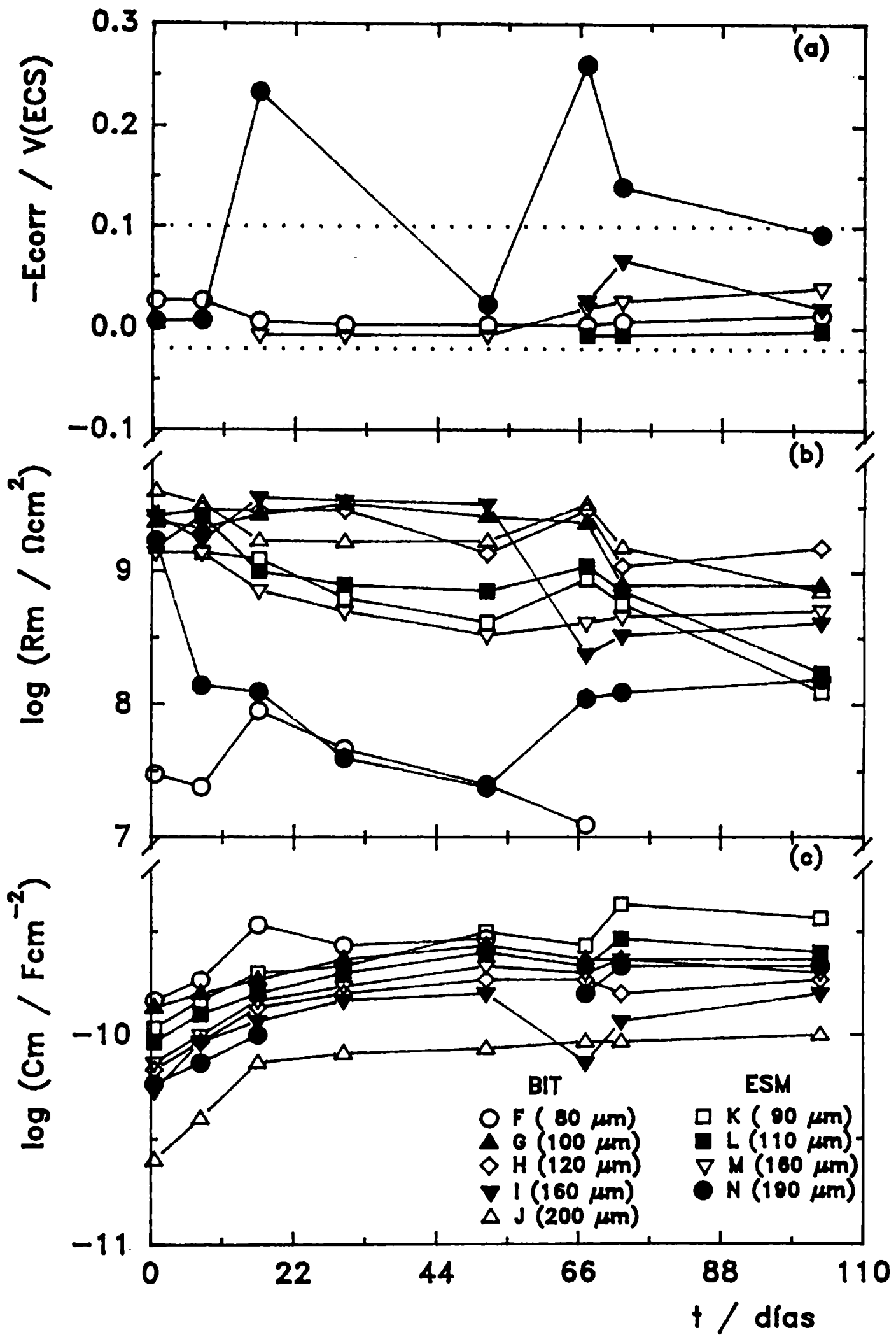


Fig.32 - a)  $E_{corr}$ ; b)  $\log R_m$  y c)  $\log C_m$  vs tiempo de inmersión ( $t$ ) para sistemas similares a los de la Fig. 31 aplicados en espesores mucho mayores.

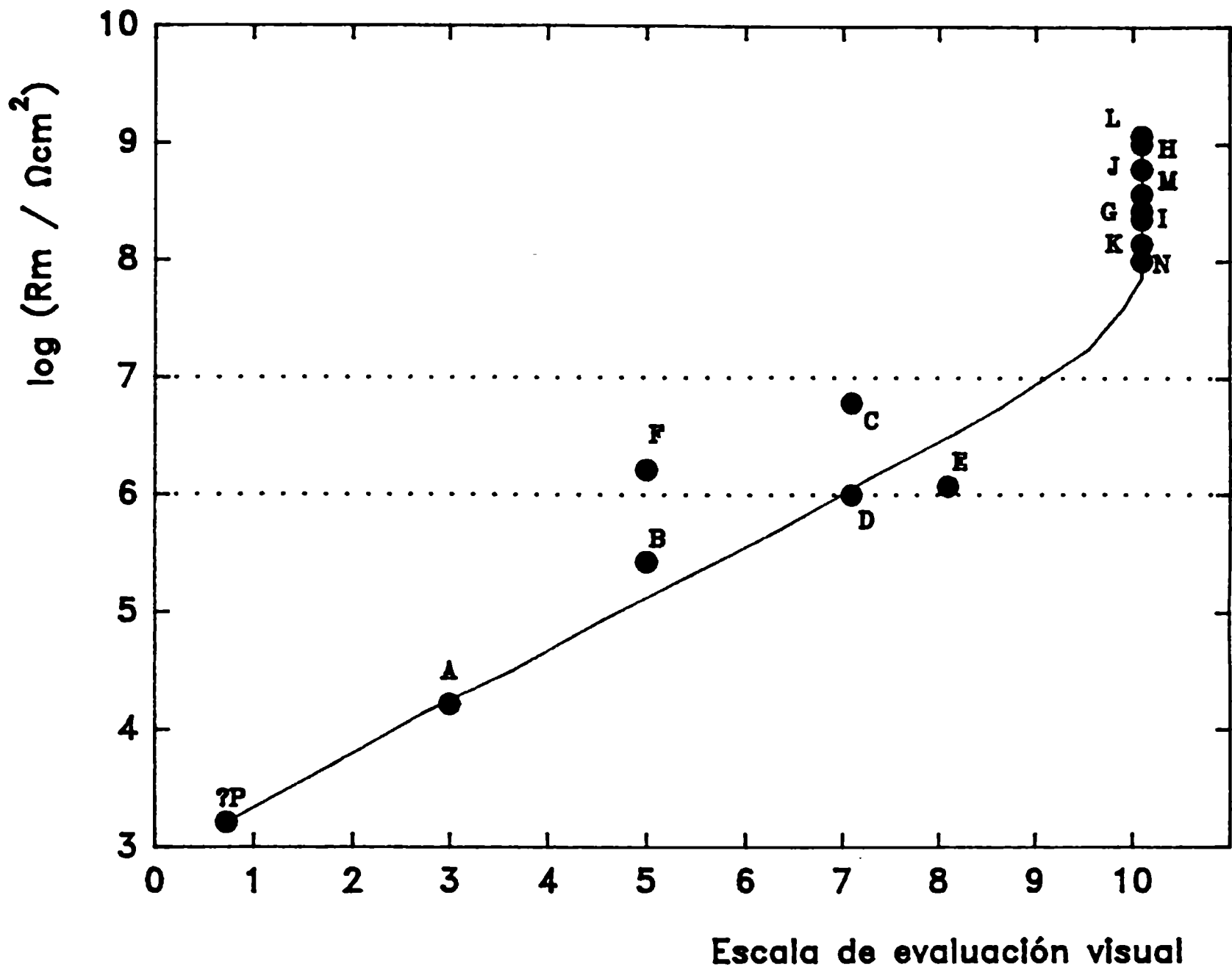


Fig. 33 - Correlación entre los resultados de impedancia y de inspección visual en función del tiempo de inmersión.

### c) Comportamiento de pinturas comerciales (epoxídica, alquídica, etc.)

Trece sistemas de pintura basados en recubrimientos orgánicos de calidad comercial (látex acrílico, epoxi-poliamida, epoxi-bituminoso, alquídico, poliuretánico, caucho clorado, epoxi rico en cinc), que se presume abarcan un cierto intervalo de propiedades protectoras anticorrosivas, fueron aplicados sobre chapas de acero naval y sumergidos hasta 255 días en agua de mar artificial.

**Tabla 9**

**Características y espesores de los recubrimientos ensayados**

<b>Muestra</b>	<b>Pintura de fondo</b>	<b>Espesor medio <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Pintura de terminación</b>	<b>Espesor medio <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Espesor del sistema <math>\mu\text{m}</math></b>
1	epoxi-poliamida	35	--	--	35
2	Caucho clorado	40	--	--	40
3	Epoxi rica en Zn	48	--	--	48
4	--	--	Poliuretano	40	40
5	--	--	Caucho clorado	45	45
6	--	--	Alquídica	49	49
7	--	--	Epoxi-bituminosa	60	60
8	--	--	Epoxi-poliamida	58	58
9	Látex acrílico	19	Poliuretano	55	74
10	Látex acrílico	19	Hypalon	55	74
11	Látex acrílico	19	Látex acrílico	56	75
12	Epoxi-poliamida	40	Epoxi-poliamida	60	100
13	Epoxi-poliamida	40	Epoxi-bituminosa	60	100

Durante el primer día de inmersión en agua de mar artificial, el potencial de corrosión de la muestra 3 ( $\cong -1,1$  V/ECS) confirmaba que había contacto eléctrico entre el sustrato y las partículas de pigmento contenidas en el "primer", Fig.34a. Las otras dos pinturas anticorrosivas, epoxi-poliamida (probeta 1) y caucho clorado (probeta 2), pigmentadas con tetroxicromato de cinc (60 % p/p) exhibían  $E_{\text{corr}}$  cercanos a  $-0,50$  V/ECS. La baja solubilidad del pigmento, sumada a la alta permeabilidad de la delgada película anticorrosiva y a la alta concentración de cloruro en el electrolito, permite suponer que la concentración mínima de este último para que comience la corrosión fue superada inmediatamente después de la inmersión, aumentando el área electroquímicamente activa del sustrato y desplazando el  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más negativos.

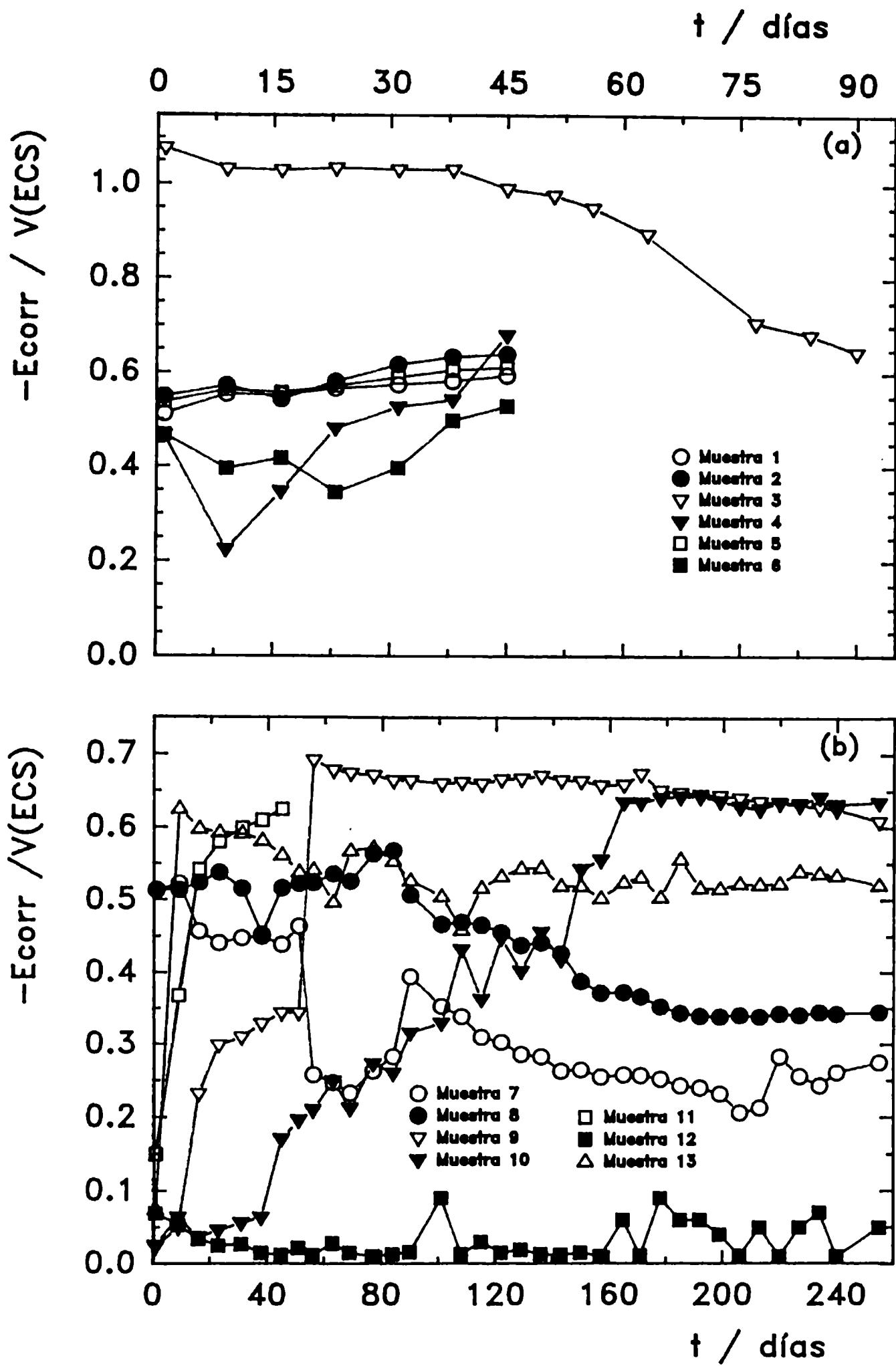


Fig.34 - Dependencia del Ecorr con el tiempo de exposición (t) para las probetas:

a) 1 a 6; b) 7 a 13.



Estos resultados fueron similares a los obtenidos para el acero recubierto con pinturas poliuretánica (probeta 4), a base de caucho clorado (probeta 5), alquídica (probeta 6), Fig.34a, y epoxi-bituminosa (probeta 7) o epoxi-poliamida (probeta 8), Fig.34b; en este caso, los malos resultados son atribuidos al pobre efecto barrera ofrecido por las correspondientes pinturas de terminación. En cambio, los potenciales mucho más nobles ( $E_{corr} \cong 0,1 \text{ V/ECS}$ ) exhibidos al mismo tiempo de inmersión por las chapas de acero recubiertas con pinturas de fondo + terminación (probetas 9 a 13) fueron imputados al mayor efecto barrera de películas con mayor espesor, acompañado por una efectiva acción anticorrosiva del tetroxicromato en condiciones de alta resistencia al flujo electrolítico hacia la interface metal/pintura. Sin embargo, a medida que el tiempo aumenta es evidente que, excepto en la probeta 12, el potencial de corrosión de las diferentes muestras tiende hacia valores característicos del potencial del acero desnudo cuando éste se corroe libremente en condiciones experimentales equivalentes. Tal tendencia convalida la suposición que, con una cinética controlada en parte por el grado de adhesión metal/pintura, existe una creciente actividad electroquímica de la superficie metálica durante el ensayo, es decir, ningún recubrimiento orgánico es totalmente impermeable; por lo tanto, diferentes especies químicas pueden difundir hacia la superficie del sustrato con una velocidad y en una extensión determinada por las particulares características fisicoquímicas del sistema de pintado aplicado.

Debido al carácter dinámico de la formación de diferentes productos emergentes de los procesos interfaciales, los espectros de impedancia de los sistemas mencionados en el párrafo anterior cambian con el tiempo de exposición; la compleja naturaleza de esos cambios hace necesario derivar modelos que permitan interpretar dichos espectros. En el presente caso, fue menester usar cuatro modelos de circuito eléctrico equivalente para explicar los datos de impedancia. Inicialmente, cuando el acero pintado contacta al electrolito acuoso, no existe solución en la interface metal/pintura; por lo tanto, no hay reacciones electroquímicas y la única información aportada por los datos de impedancia debe estar relacionada con las propiedades dieléctricas de la película orgánica. Una primera interpretación de las curvas en el plano complejo establece que las mismas podrían ser descritas por la función de transferencia correspondiente a un circuito equivalente formado por una combinación de  $R_s$ ,  $R_m$  y  $C_m$  similar a la representada en la Fig.15a.

A medida que el tiempo de inmersión aumenta, la cantidad de agua, de oxígeno y de iones permeados incrementa la conductividad del recubrimiento; en tales condiciones, el

diagrama de impedancia y el circuito equivalente son los mostrados en la Fig.35; de ellos se extrae información acerca de la resistencia iónica ( $R_m$ ) y de la capacidad ( $C_m$ ) de la película de pintura.

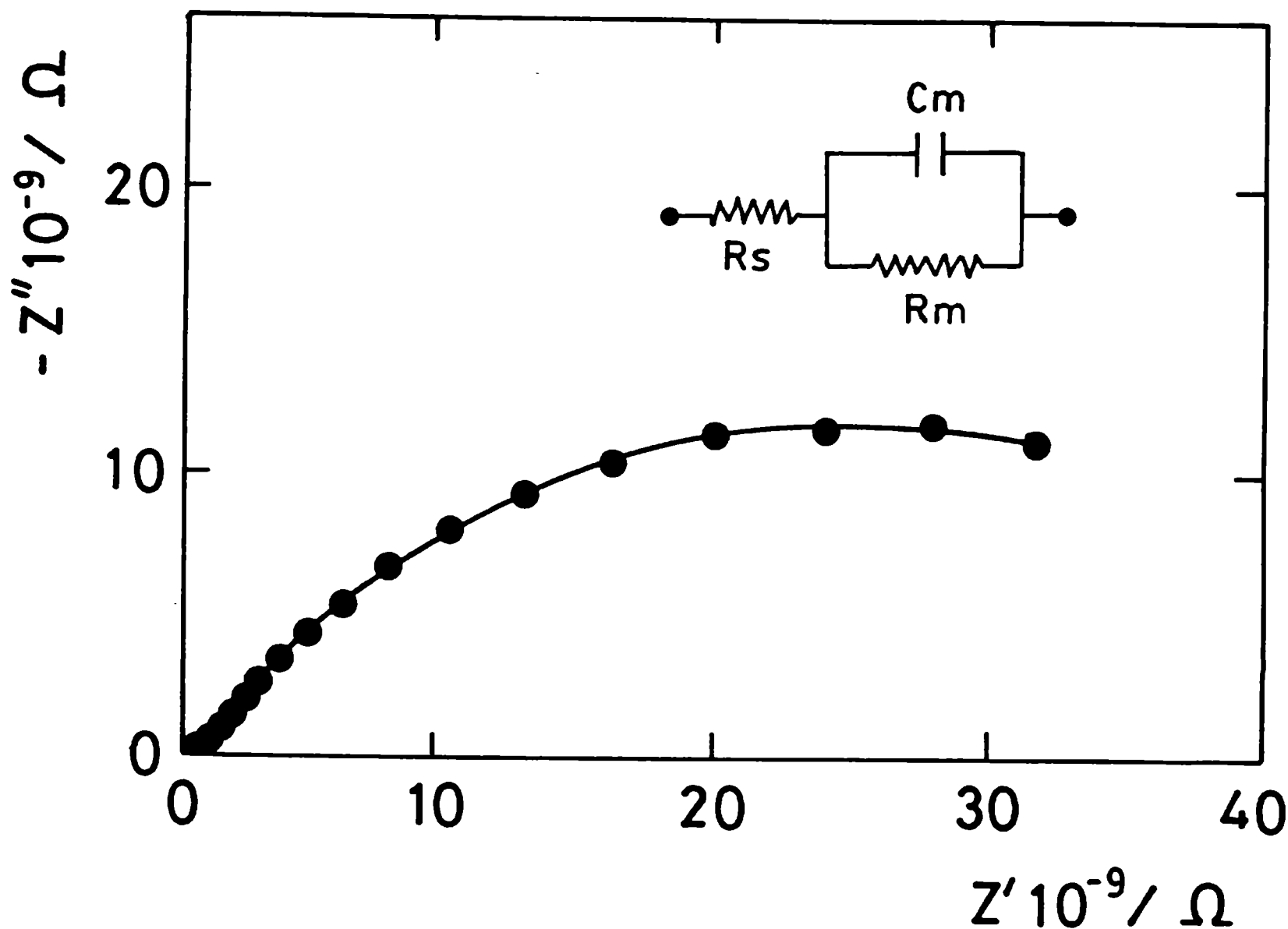


Fig.35 - Diagrama en el plano complejo para una combinación en serie de  $R_s$  con un RC paralelo.

Una vez que las especies que difunden alcanzan el sustrato metálico y se forma la doble capa electroquímica ( $Q \equiv C_d$ ), el metal puede comenzar a corroerse mediante un proceso de transferencia de carga cuya resistencia,  $R_t$ , es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. En tal situación, la respuesta de impedancia y su correspondiente circuito equivalente son los exhibidos en la Fig.36a; a su vez, este circuito puede estar conectado a una impedancia difusional, relacionada con la relajación de los procesos de transporte de materia ligados a la reacción de reducción de oxígeno [37], Fig.36b.

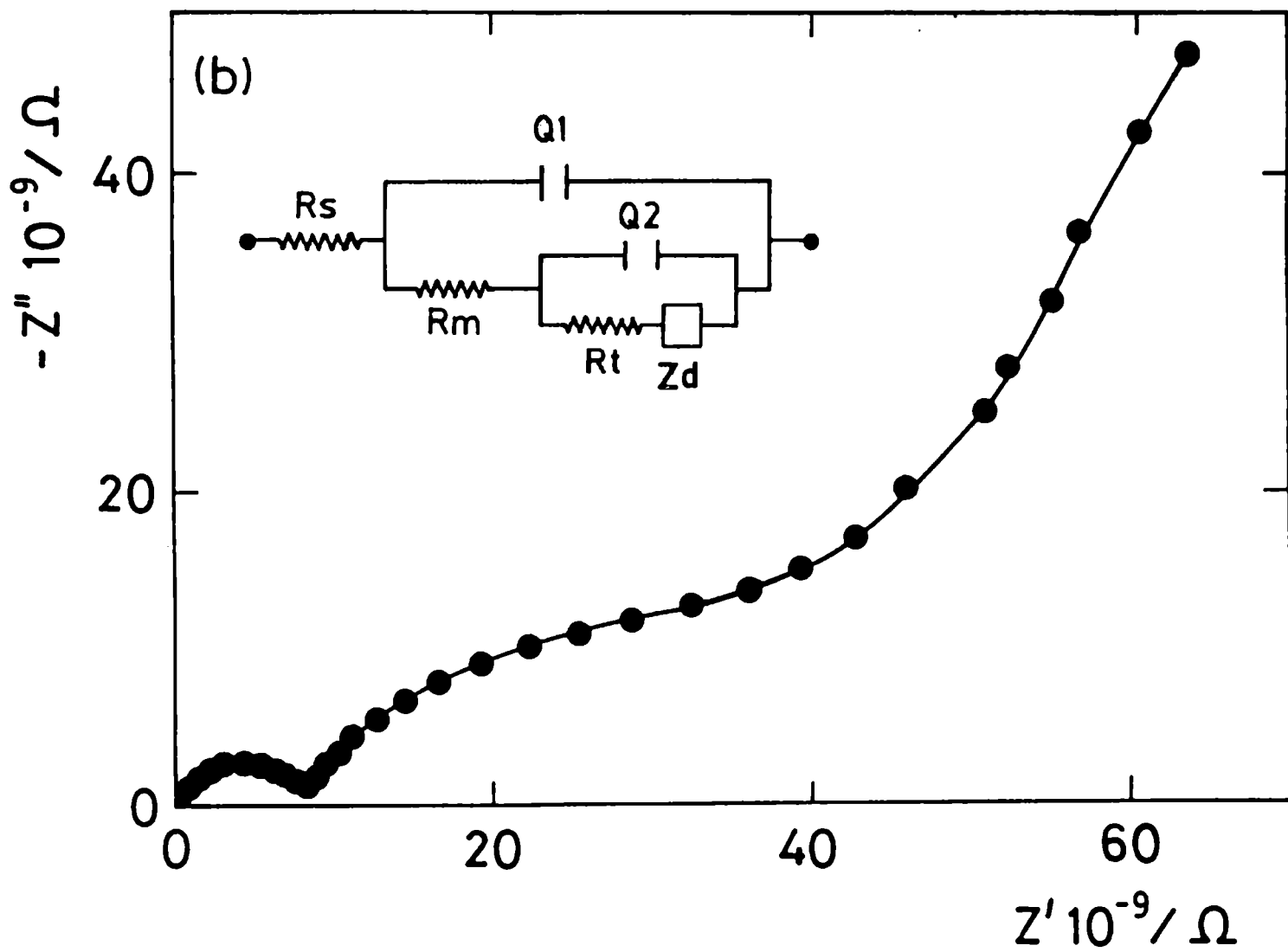
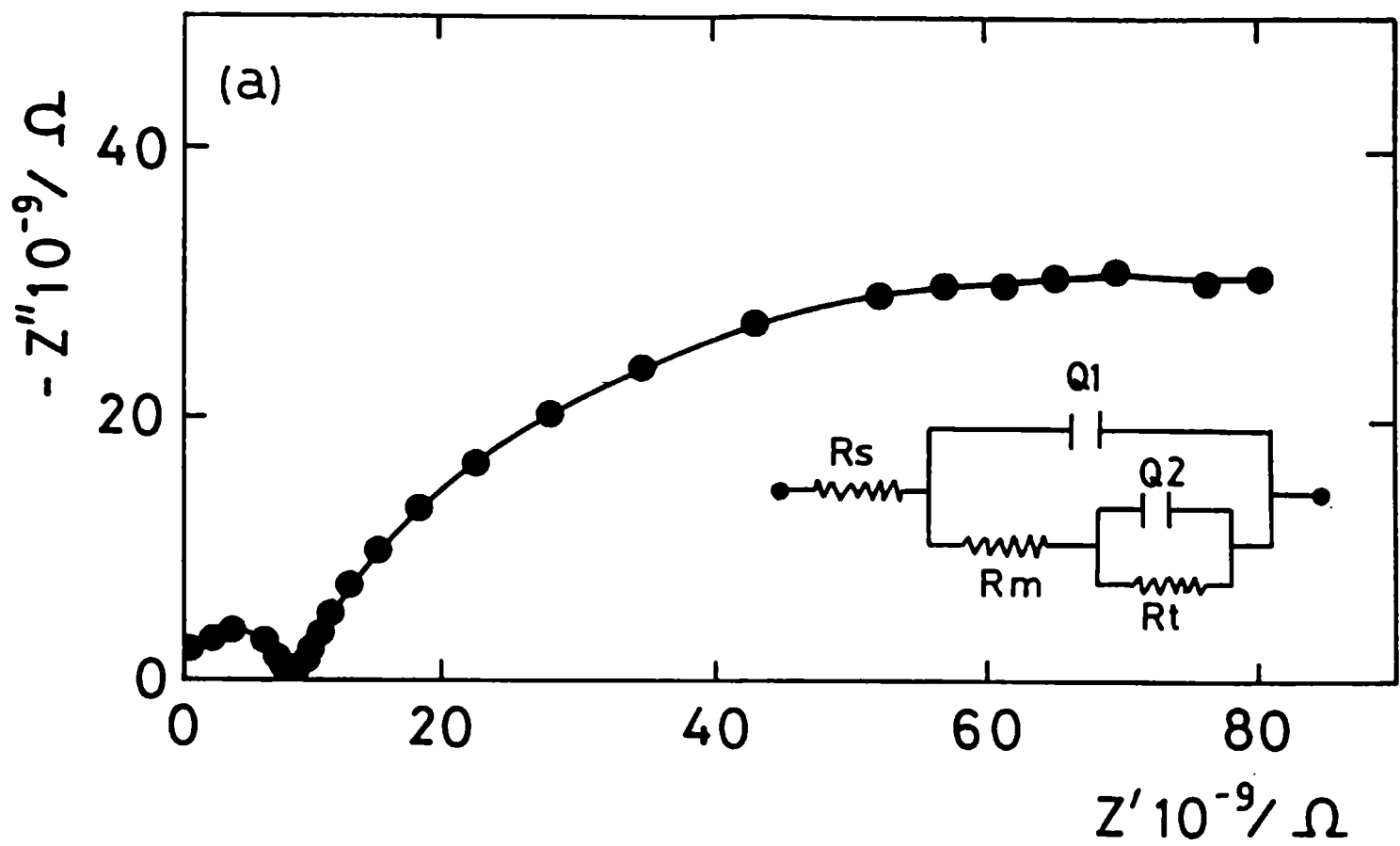


Fig.36 - a) Diagrama en el plano complejo para sistemas que muestran dos constantes de tiempo; b) Circuito equivalente generalizado.

Las distorsiones observadas en las contribuciones resistivo-capacitivas señalan una desviación del comportamiento ideal en términos de una distribución de constantes de tiempo; ésta se atribuye a la difusión lateral del electrolito en la interface metal/pintura (comenzando, usualmente, en la base de los defectos del recubrimiento), a heterogeneidades superficiales, a efectos de la rugosidad y/o de los procesos difusionales a través del recubrimiento [184-186]. Al ajustar la función de transferencia asociada al circuito equivalente más probable, estos factores son tenidos en cuenta por los elementos de fase constante. Probablemente, algunos o todos estos mecanismos están involucrados en los sistemas acero/pintura analizados aquí; por lo tanto, se encontraron dificultades para suministrar una descripción física exacta de los procesos ocurridos. El criterio utilizado para seleccionar el circuito equivalente más probable fue, en cada caso, el valor de la desviación estándar del ajuste de los datos experimentales.

La Tabla 10 y las Fig.37a-d a Fig.39a-d resumen los resultados experimentales.

La reproducible información derivada de los datos de impedancia obtenidos para las dos celdas ensayadas en cada probeta pintada sugiere que la dependencia de  $R_m$  y  $Q_1 \equiv C_m$  (Fig.37a-d) con el tiempo de exposición indica un rápido y constante deterioro, particularmente en las pinturas anticorrosivas y de terminación (probetas 1 a 6) y en el sistema completo (probeta 11). Por tal razón, estas probetas, excepto la 3 (ZRP) cuya acción galvánica era todavía efectiva, fueron retiradas del ensayo después de 45 días de inmersión.

Como el valor de  $R_m$  (Fig.37a,b) está inversamente relacionado con la sección transversal promedio de los caminos conductores que permiten el contacto entre el metal y el electrolito, su magnitud sugiere que la permeación del electrolito en la película de pintura aumentó con el tiempo. Además, resistencias iónicas muy bajas coinciden con la aparición de productos de corrosión masivos (Fig.38, muestras 1, 2, 4 y 6), confirmando sus pobres propiedades anticorrosivas en las condiciones experimentales a las que estuvieron sometidas. Transcurrido este período de grandes oscilaciones, las restantes probetas (7-10, 12-13) exhibieron un comportamiento bien diferenciado hasta la finalización del ensayo. Así, en las probetas 9 y 10 el lento pero continuo decrecimiento de  $R_m$  señala la pérdida del efecto barrera ofrecido por la película orgánica; por otro lado, la resistencia iónica de las probetas 7, 8, 12 y 13 permaneció bastante estable en el intervalo  $10^9$ - $10^{13}$   $\Omega\text{cm}^2$  durante casi 200 días de inmersión. La

Tabla 10

Evaluación normalizada del grado de corrosión y ampollamiento en función del tiempo de inmersión

Tiempo de exposición (días)	muestra 1		muestra 2		muestra 3		muestra 4		muestra 5		muestra 6		muestra 7		muestra 8		muestra 9		muestra 10		muestra 11		muestra 12		muestra 13	
	610	714	106	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714	610	714
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
9	10	10	8	10	10	10	10	10	8	F,8	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
16	3	10	5	F,6	10	10	10	10	8	M,6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
23	3	10	4	M,6	10	10	10	6	8	M,4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
31	2	10	4	M,4	10	10	10	3	7	M,6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
38	2	10	4	M,4	10	10	10	3	5	MD,6	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
45	2	10	3	M,4	10	10	10	3	4	MD,4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
51	-	-	-	-	10	10	10	3	4	MD,4	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
56	-	-	-	-	10	D,8	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
63	-	-	-	-	10	D,8	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
69	-	-	-	-	10	D,8	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
77	-	-	-	-	10	D,8	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
84	-	-	-	-	10	D,8	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
90	-	-	-	-	10	D,8	10	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
101	-	-	-	-	9	D,8	9	-	-	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
108	-	-	-	-	9	D,8	9	-	-	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
115	-	-	-	-	9	D,8	9	-	-	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
122	-	-	-	-	9	D,8	9	-	-	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
129	-	-	-	-	9	D,8	9	-	-	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
136	-	-	-	-	9	D,8	9	-	-	-	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
143	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
150	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
157	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
165	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
171	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
178	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
185	-	-	-	-	8	D,8	8	-	-	-	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
192	-	-	-	-	7	D,8	7	-	-	-	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
199	-	-	-	-	7	D,8	7	-	-	-	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
206	-	-	-	-	7	D,8	7	-	-	-	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
213	-	-	-	-	6	D,8	6	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
220	-	-	-	-	6	D,8	6	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
227	-	-	-	-	6	D,8	6	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
234	-	-	-	-	6	D,8	6	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
240	-	-	-	-	6	D,8	6	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
255	-	-	-	-	6	D,8	6	-	-	-	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

610: Norma ASTM D-610/68

714: Norma ASTM D-714/87 (F: Poco; M: Medio; MD: Medio Denso)

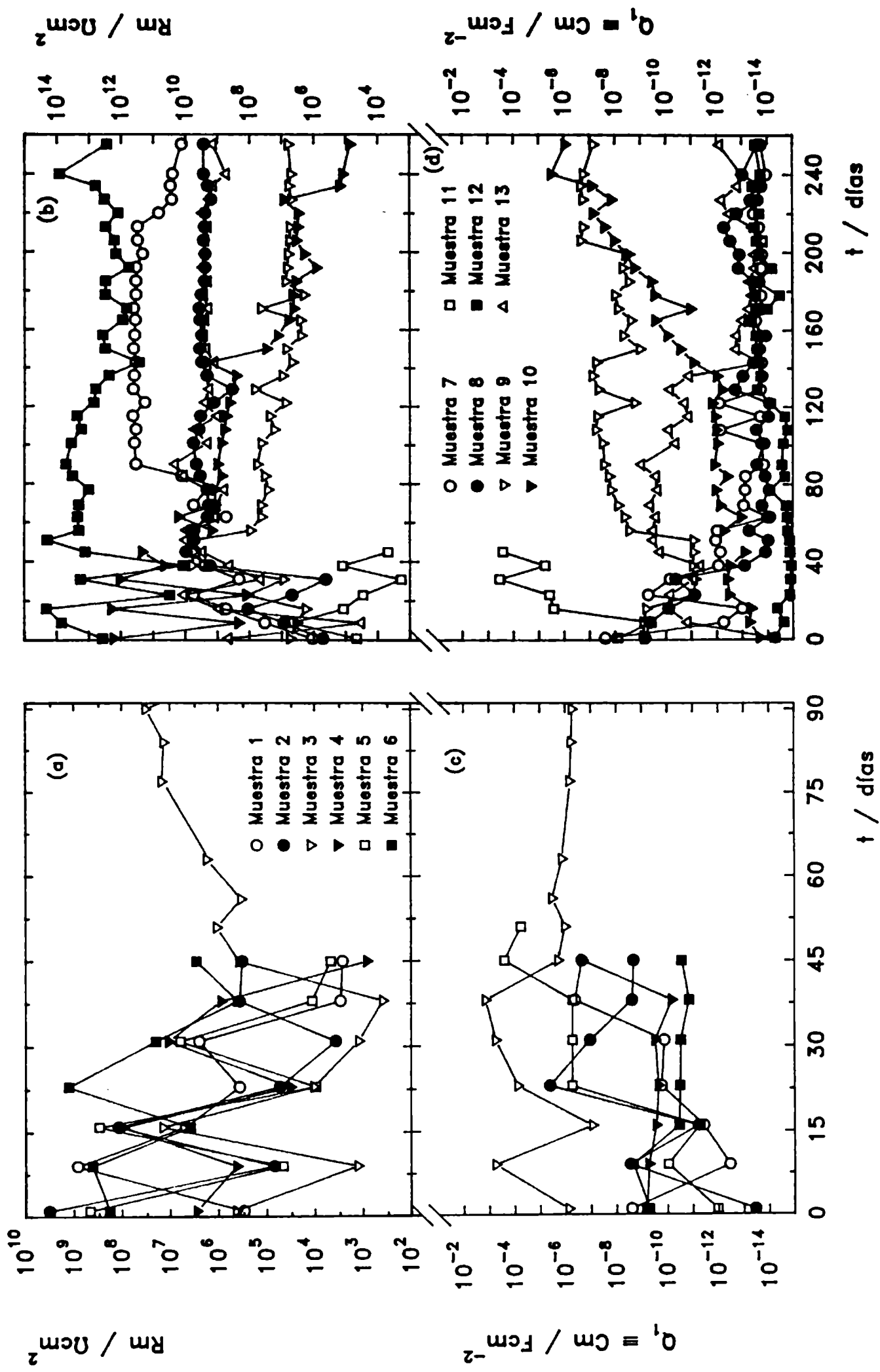


Fig. 37 - Dependencia de  $R_m$  y  $C_m$  con el tiempo de inmersión: a,c) probetas 1-6; b,d) probetas 7-13.

elevada protección anticorrosiva en estas muestras se debió a la gran influencia del mecanismo resultante de la suma de los efectos barrera y aislante, característico de las pinturas epoxídicas de terminación, más la efectiva acción anticorrosiva de los pigmentos incorporados a una similar formulación de fondo.

Con respecto a la dependencia de  $C_m$  con el tiempo de inmersión, Fig.37c-d, los resultados documentan que, en general, la absorción de agua provocó un aumento inicial de la capacidad seguido por algunas fluctuaciones y finalmente, según fuese el grado de deterioro de la película polimérica,  $C_m$  aumentó continuamente hasta el valor normal de una doble capa ( $\cong 3-20 \times 10^{-6} \text{ Fcm}^{-2}$ ) o mayor (probetas 1 a 5, 7, 9, 10 y 11) o permaneció oscilando en un intervalo de 1 a 3 órdenes de magnitud ( $10^{-12}$ - $10^{-15} \text{ Fcm}^{-2}$ ), característico de recubrimientos aislantes (probetas 7, 12 y 13).

En esta etapa de la discusión es importante recalcar que los valores de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ , Fig.39a-b), pudieron ser obtenidos sólo cuando la respuesta de impedancia era ajustada por los circuitos equivalentes descritos en la Fig.36. Se observó un comportamiento altamente ondulante durante los primeros 40-50 días de ensayo; un decrecimiento de  $R_t$  denotaba el progresivo incremento de la superficie metálica activa debajo de la cubierta orgánica debido al aumento de la densidad de poros y/o del área de contacto metal/electrolito, mientras que un aumento de  $R_t$  se atribuía al efecto aislante de los productos de corrosión acumulados en los defectos de la cubierta. Nuevamente, los valores de este parámetro y, en consecuencia las propiedades anticorrosivas de las pinturas epoxídicas (probetas 7, 8 y 13), fueron más altos que los correspondientes a las otras pinturas (probetas 1 a 5 y 9) aún cuando las diferencias tendían a disminuir a medida que el ensayo avanzaba en el tiempo. En concordancia con ésto, la evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_d$ ) fue ondulante, Fig.39c-d; de sus valores podría extraerse información sobre la extensión del área que se corroe debajo de la película orgánica como consecuencia del progresivo deterioro de esta última [186]. A este respecto, en el Area Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos del CIDEPINT se están llevando a cabo investigaciones tendientes a implementar un método de cálculo que permita eliminar esta incertidumbre y obtener datos confiables de tal información .

El ampollamiento de recubrimientos orgánicos es un fenómeno muy común en condiciones de servicio, particularmente si éstas últimas involucran el contacto prolongado del metal pintado con un medio acuoso o ambientes muy húmedos. La falta de



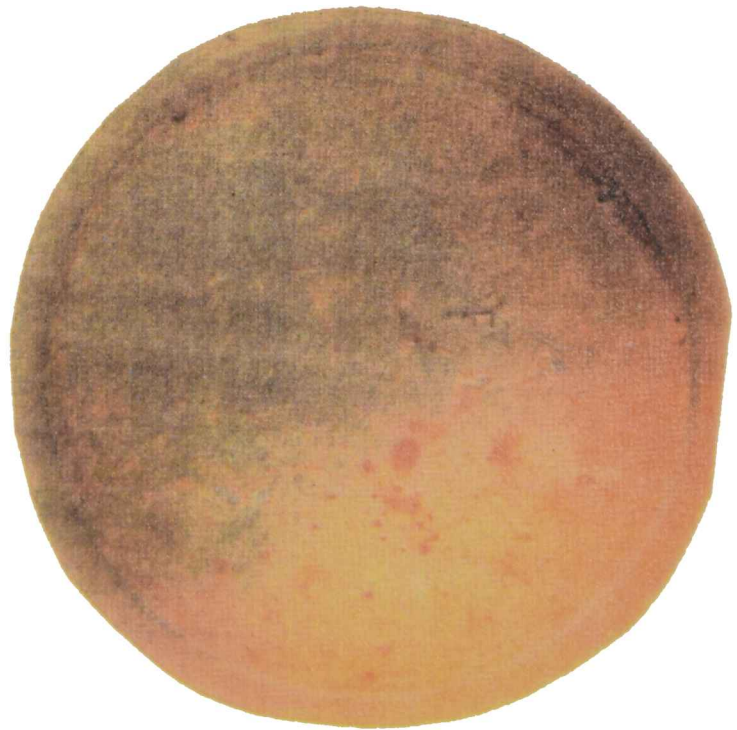
A



B



C



D

Fig.38 - Fotografías de las muestras 1, 2, 4 y 6 después de 45 días de inmersión.



una explicación cuantitativa del proceso de ampollamiento se debe a la complejidad de los procesos fisicoquímicos implicados, que incluyen la permeación de especies agresivas para la estabilidad del sistema, la pérdida de adhesión, la deformación del recubrimiento y la corrosión del sustrato. Según Kreese [187], la ósmosis juega un papel importante en el ampollamiento porque el transporte unidireccional permite la acumulación de agua entre el sustrato y el recubrimiento. Ensayos de adhesión, ejecutados de acuerdo con la norma ASTM D-4545/81, demostraron que la adherencia acero/pintura era pobre (5-12 Kgcm<sup>-2</sup>) en las probetas 1 a 6, 9, 10 y 11 pero elevada (24-40 Kgcm<sup>-2</sup>) en las probetas 7, 8, 12 y 13. Estos resultados están alineados con los emergentes de la evaluación visual de la corrosión y del ampollamiento en el interior de las celdas usadas para las medidas de impedancia, Tabla 10 y Fig.37a-d a Fig.39a-d así como también con los valores del potencial de corrosión, Fig.34a-b. Asimismo, a pesar que la alta polaridad de las resinas epoxídicas favorece el flujo de agua hacia el interior de la matriz polimérica, los parámetros electroquímicos de las probetas 7, 8, 12 y 13 señalan un bajo nivel de deterioro y los porcentajes promedio de las áreas sujetas a corrosión y/o ampollamiento no excedieron de grado 8 y escasas (1 a 3) respectivamente, después de 255 días de inmersión. Por el contrario, las pinturas basadas en resinas polares (pero con baja adhesión) mostraron que las probetas 1 a 6, 9, 10 y 11 presentaban mayor corrosión (hasta de grado 2) y ampollamiento (medio denso nº 4) tras sólo 45 días de exposición.

Resumiendo, la dependencia del  $E_{corr}$ ,  $R_m$ ,  $C_m$ ,  $R_t$  y  $C_d$  con el tiempo de inmersión indica que el gradual deterioro de los sistemas acero/pintura expuesto por los ensayos electroquímicos guarda una buena correlación con las características superficiales observadas en las inspecciones visuales periódicas. Por lo tanto, un ordenamiento factible de las pinturas ensayadas, en términos de su capacidad protectora contra la corrosión del acero sería:

$$1 \cong 2 \cong 4 \cong 5 \cong 6 \cong 11 < 9 < 3 < 10 < 8 < 13 \cong 7 \cong 12$$

**d) Influencia de diferentes parámetros sobre el valor de los datos electroquímicos extraídos de un sistema acero naval/pintura epoxídica/agua de mar artificial**

**d.1) Tamaño del defecto en la película de pintura**

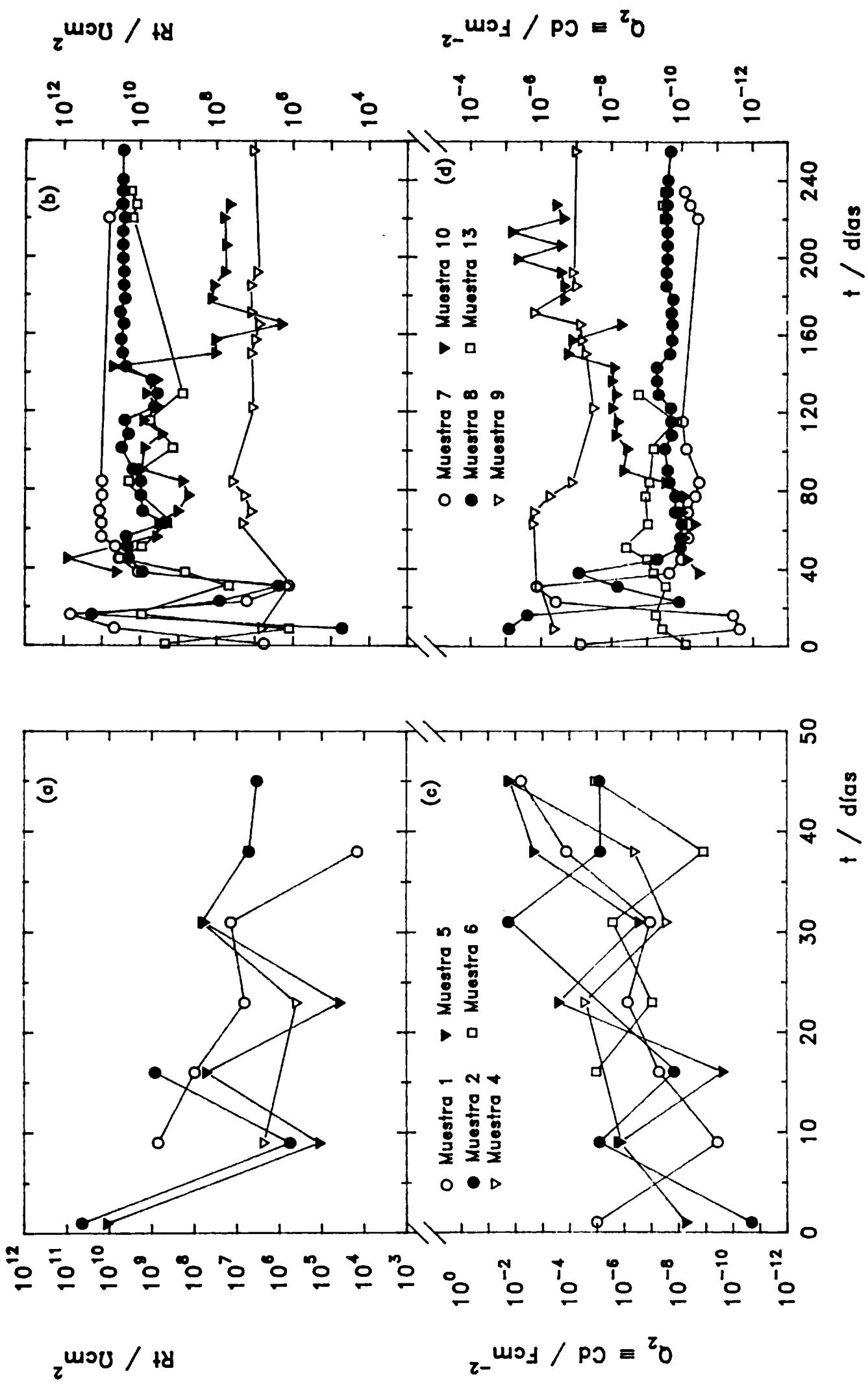


Fig. 39 - Dependencia de  $R_t$  y  $\text{Cd}$  con el tiempo de inmersión: a,c) probetas 1-6; b,d) probetas 7-13.

La naturaleza de los fenómenos electroquímicos probó depender fuertemente del diámetro del defecto. La Fig.40 muestra diagramas típicos de Bode y de Nyquist, junto a sus correspondientes circuitos equivalentes, para paneles con defectos de diámetro  $\approx 0,1$  y  $0,05$  mm.

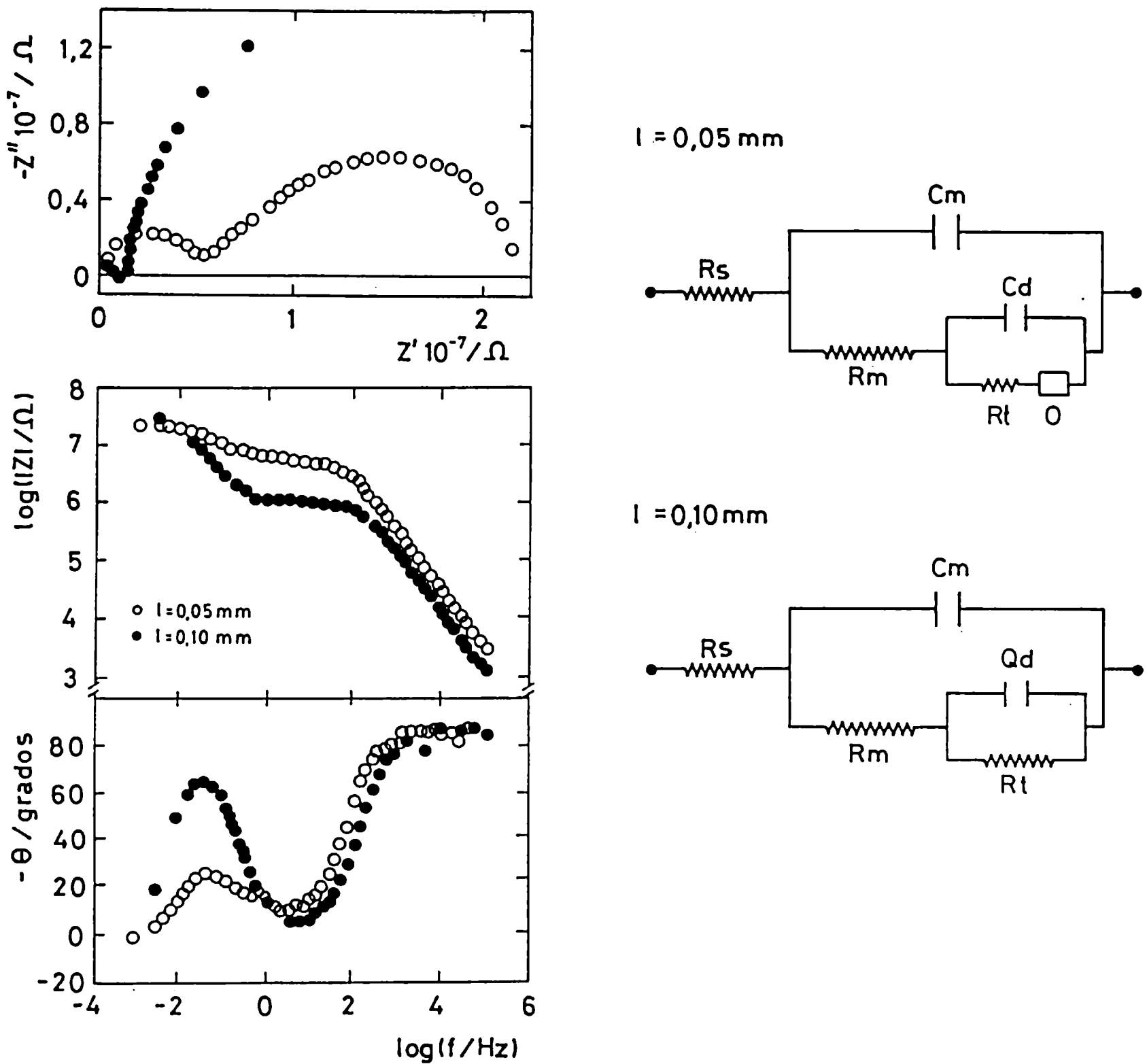


Fig.40 - Diagramas de Bode y de Nyquist con sus correspondientes circuitos equivalentes más probables para dos sistemas acero naval/pintura epoxídica con defecto/agua de mar artificial.

La comparación de estos circuitos indica que, evidentemente, el defecto con diámetro menor origina un proceso de corrosión más complicado debido a la existencia de limitaciones difusionales.

La Fig.41 ilustra los valores de los elementos del circuito equivalente y del  $E_{corr}$  en función del tiempo de inmersión para el defecto más grande. La etapa protectora de este recubrimiento duró aproximadamente 85 horas según lo señalado por los valores relativamente positivos del potencial y porque sólo pudo obtenerse información de  $R_s$ ,  $R_m$  y  $C_m$  debido, probablemente, a que al practicar el defecto artificial se dejó un espesor residual de la película polimérica. Pasado este período, el  $E_{corr}$  se desplazó hacia valores negativos hasta alcanzar los típicos de una disolución activa del acero. En tal situación, también se obtuvo información acerca de los elementos ( $R_t, C_d$ ) relacionados con los procesos de corrosión.

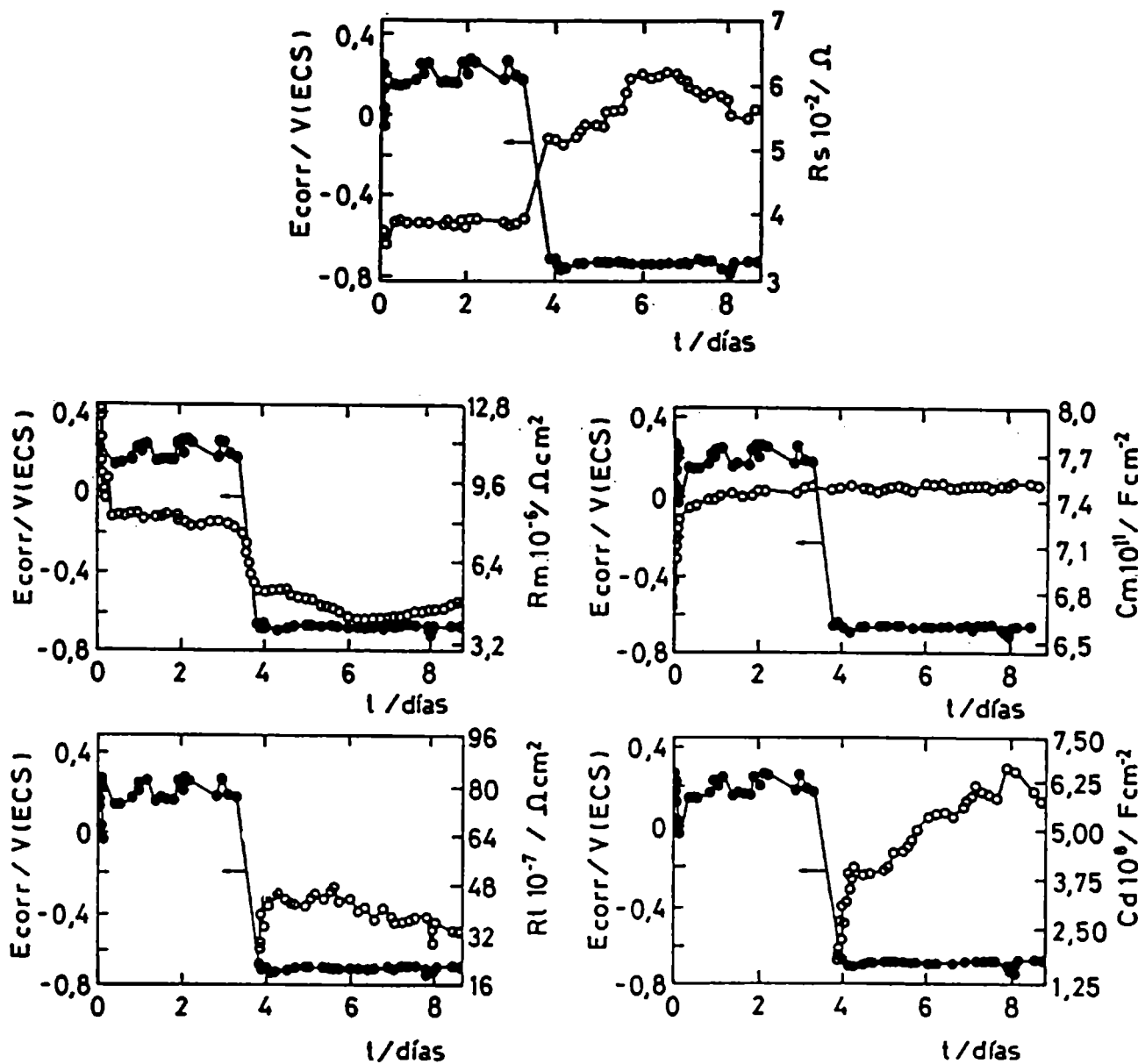


Fig.41 - Valores de  $E_{corr}$  y de los elementos del circuito equivalente vs tiempo de inmersión para el sistema acero naval/pintura epoxídica/agua de mar artificial, con un defecto artificial de 0,1 mm de diámetro.

Iniciada la corrosión, el valor inicial de  $R_s$  aumentó en aproximadamente  $150 \Omega$ , lo cual no tiene explicación teórica y, por lo tanto, se atribuyó a un error en el ajuste de los datos de impedancia. En particular, cuando el circuito equivalente incluye resistencias cuyos valores difieren en 5 ó más órdenes de magnitud origina un problema bien conocido en el método de ajuste por cuadrados mínimos no lineales. A lo largo de esta misma etapa, el aumento de  $C_m$  describe la permeación de agua en la película orgánica pero cuando ésta se satura, el valor de la capacidad se estabiliza. La evolución de  $C_m$  establece la falta de un régimen de comportamiento tipo IV a lo largo de la exposición. Esto indica que la pintura epoxídica se mantiene fuertemente adherida a la rugosa superficie del sustrato.

Por otro lado, durante el período inicial de inmersión,  $R_m$  cae rápidamente debido a que el ingreso de agua aumenta la conductividad del polímero. Su coincidencia con el aumento de  $C_m$ , y también con su estabilidad en la etapa posterior, demuestra que la causa fundamental de la disminución de  $R_m$  es, indudablemente, la permeación de agua. El inicio de la corrosión da lugar a una súbita, aunque menor, caída de  $R_m$  la cual se atribuyó a un aumento de la conductividad eléctrica del agua permeada causado por su mayor concentración iónica; su posterior estabilidad señala que la formación de productos de corrosión debajo de una ampolla relativamente pequeña no vuelve a afectar mayormente su resistencia.

Inicialmente, los cambios poco significativos de  $R_t$  incluyeron un crecimiento seguido por una disminución gradual. Posteriormente, la inestabilidad de  $R_t$  podría estar originada en que, comenzada la corrosión, la delaminación progresa en forma más o menos rápida; en consecuencia, la exposición de nuevo metal activo hace que, inmediatamente después de su disminución,  $R_t$  aumente nuevamente debido a la precipitación de productos de corrosión sobre el sustrato metálico. Al disminuir la velocidad de delaminación, la creciente concentración de tales productos deriva en una nueva y gradual caída de  $R_t$ .

Como la velocidad de cambio de los procesos es pequeña, aún en la etapa de inestabilidad, las medidas de impedancia constituyen un método adecuado para el análisis de todas las etapas de exposición a un medio acuoso. Esto contrasta con el comportamiento de los defectos pequeños. Se presume que tal diferencia es debida a que limitaciones difusionales en estos últimos conducen a alcanzar el estado estacionario con mayor lentitud.

Al aumentar, por delaminación, la superficie metálica humectada también se incrementa  $C_d$ ; su valor típico para un acero desnudo,  $\approx 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , puede ser usado para estimar el área activa debajo del recubrimiento. Al final del ensayo,  $C_d = 1 \mu\text{F}$  y el área calculada fue  $\approx 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Es probable que el recubrimiento aplicado haya sido incapaz de humectar totalmente el fondo de los valles de la rugosa superficie del sustrato dejando agua residual o bien permitiese que, al saturarse con la misma, ésta se acumulara en varias zonas de la interface metal/pintura epoxídica. Como para el mismo tipo de recubrimiento depositado sobre una superficie pulida se encontró una buena concordancia entre el área corroida visualizada y la calculada usando  $C_d$ , parece válido suponer la existencia de una imperfecta humectación de la superficie rugosa del acero cuando se le aplicó la pintura epoxi en estado líquido.

#### **d.2) Concentración de oxígeno en el electrolito**

Se comprobó que un cambio en el contenido de oxígeno modificaba los valores de los elementos asociados con las reacciones de corrosión. Tales cambios ocurrieron en la dirección esperada apoyando la validez del circuito más probable. Asimismo, los valores de los elementos fueron razonables y concordantes con los fenómenos físicos observados (áreas delaminadas). Las medidas se realizaron en celdas en las que el electrolito fue:

- a) abierto a la atmósfera durante la exposición;
- b) oxigenado activamente antes de y durante los ensayos;
- c) deaireado (burbujeo de nitrógeno) antes de y durante la exposición.

La Fig.42 expone diagramas de Bode (y sus circuitos equivalentes más probables) típicos de aceros pintados sumergidos en electrolitos con diferentes concentraciones de oxígeno disuelto durante la etapa de corrosión.

El significado físico de la mayoría de los elementos es conocido y los circuitos son mantenidos como los más probables porque son los que mejor ajustan los datos experimentales. La primera etapa en la interpretación de los datos es la comparación de los diagramas de impedancia y de los valores numéricos de los diferentes elementos determinados a distintas concentraciones de oxígeno. A partir de estas diferencias se obtiene una primera información del sistema recubierto.

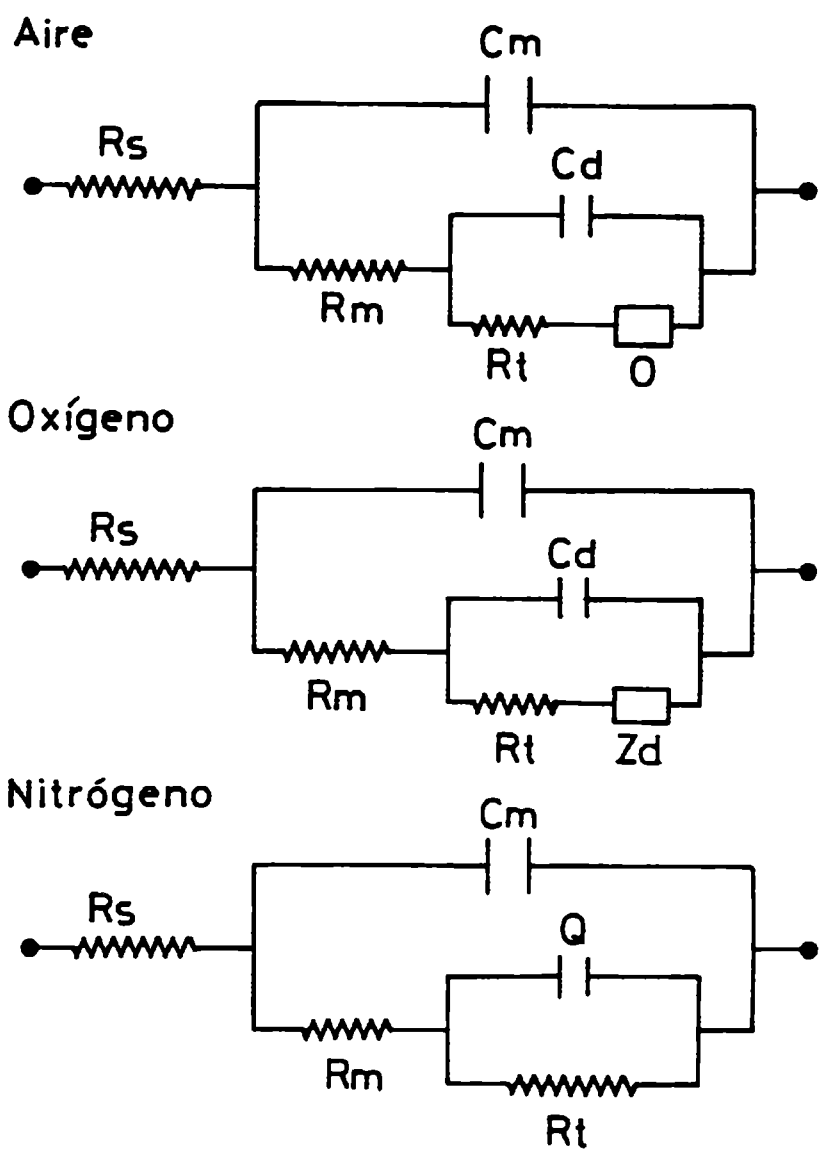
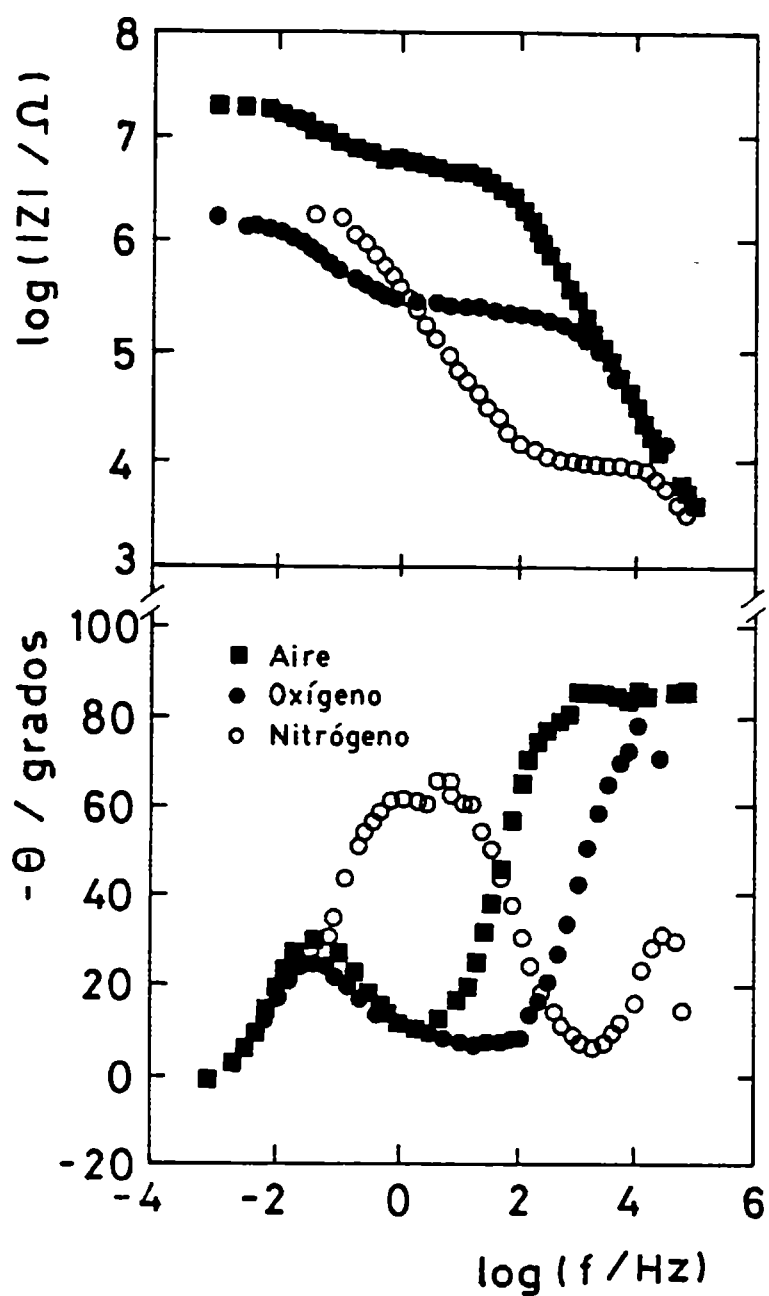


Fig.42

### Electrolito Abierto a la Atmósfera vs Oxigenado

Teóricamente, al disminuir la concentración de oxígeno en el electrolito deberían aumentar las resistencias e impedancias relacionadas con los procesos de transporte de especies involucradas en las reacciones catódicas y, en consecuencia, reducir la velocidad de corrosión. Según la Fig.42 la única diferencia entre una solución abierta a la atmósfera y otra en la que se burbujea oxígeno es el tipo de componente difusional en el circuito. Cuando la concentración de oxígeno es menor, el elemento difusional ( $Z_d$ ) es sustituido por una impedancia difusional de longitud finita abierta ( $O$ ). La

presencia del elemento O indica un aumento en la limitación difusional debida al espesor finito del medio y concuerda con las expectativas teóricas.

Asimismo, se encuentran diferencias en los valores de los elementos asociados con la formación de productos de corrosión (óxidos-hidróxidos) y la transferencia de carga definidos a frecuencias intermedias y bajas (menores que 0,1 Hz) del diagrama de impedancia. Sin duda, a estas frecuencias intermedias la resistencia  $R_t$  aumenta a medida que disminuye la concentración de oxígeno ya que la velocidad de corrosión también disminuye. La influencia de la concentración de oxígeno sobre la reacción de transferencia de carga indica que la reacción catódica es la etapa limitante de la velocidad de corrosión.

### **Electrolito Abierto a la Atmósfera vs Electrolito Deaireado**

La diferencia entre estos electrolitos es más pronunciada. En una solución deaireada el circuito equivalente es mucho más simple. Esto indica la presencia de una sola etapa determinante en la reacción de corrosión bajo condiciones de deaireación.

### **Soluciones oxigenadas**

En la solución oxigenada el significado físico de los elementos puede dilucidarse correlacionando los cambios en sus valores con aquéllos del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) en función del tiempo de inmersión, Fig.43. En la zona 1 el potencial es relativamente positivo, no existe corrosión, el recubrimiento es totalmente protector. La permeación de agua y oxígeno conduce al comienzo de la corrosión haciendo  $E_{corr}$  más negativo (2). Después ocurre la precipitación de óxidos-hidróxidos en el recubrimiento (3) y se alcanza una situación cuasi-estacionaria (4-5).

Las explicaciones de las fluctuaciones del  $E_{corr}$  pueden ser correlacionadas con los cambios en algunos elementos eléctricos determinados mediante las medidas de impedancia.

La resistencia iónica  $R_m$  está influenciada por la cantidad y densidad de los productos de corrosión que precipitan en los defectos del recubrimiento. A mayor concentración de oxígeno se forman óxidos más densos y en mayor cantidad que contribu-



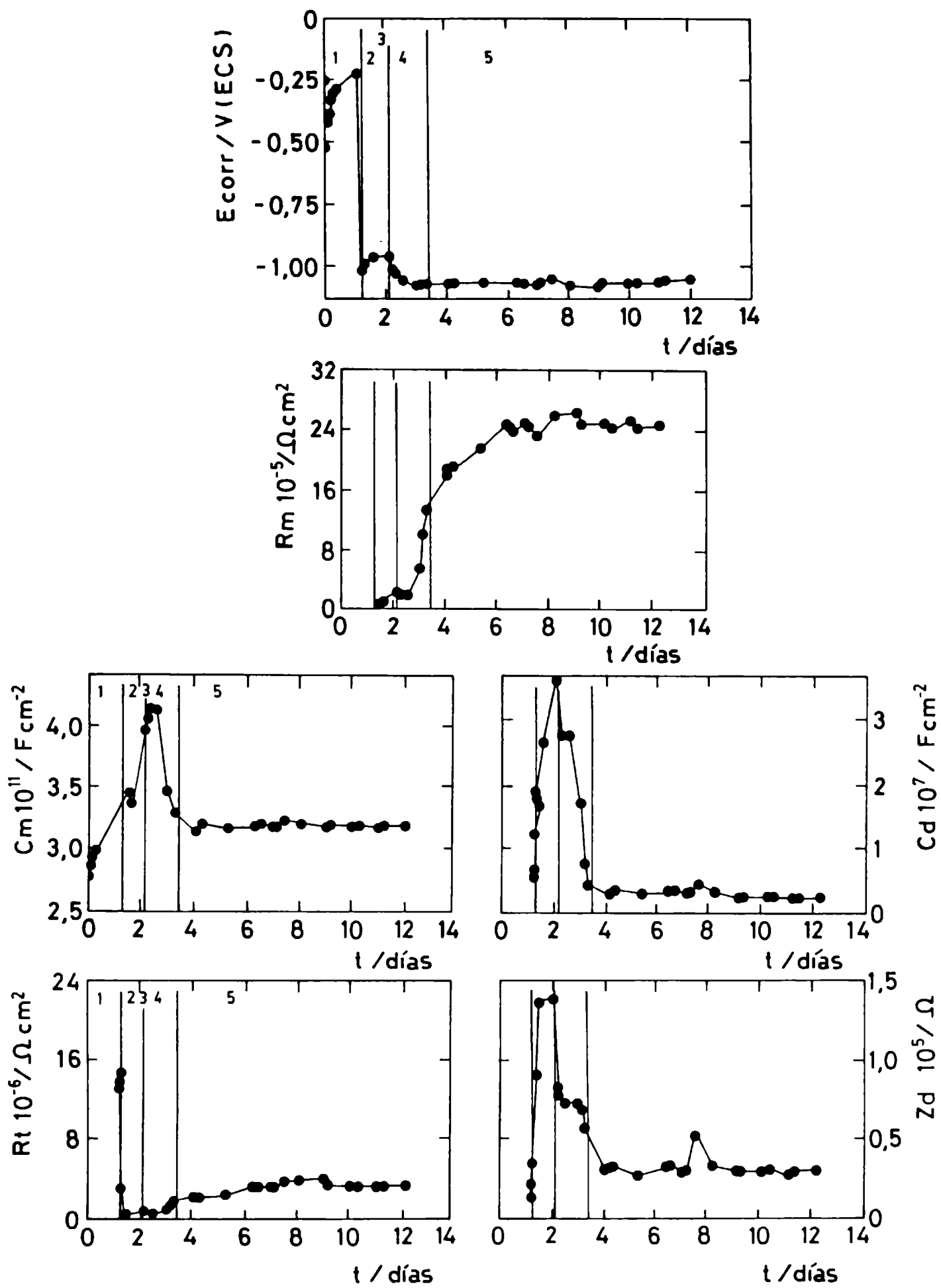


Fig.43 - Valores de  $E_{corr}$  y de los elementos del circuito equivalente en función del tiempo de inmersión; sistema acero naval/pintura epoxídica con defectos/agua de mar artificial oxigenada.

yen a aumentar el valor de  $R_m$ . Así, después del comienzo de la corrosión (2), aumenta la resistencia  $R_m$  en la zona 3. La precipitación de productos de corrosión resulta en la formación de una película rígida que fija la forma y propiedades de las ampollas. Así se obtiene la condición cuasi-estacionaria (5) en la que  $R_m$  es constante en el tiempo.

$C_m$  aumenta al comienzo debido a la permeación de agua (1) y luego como resultado de su acumulación (en racimos) en los huecos de la matriz polimérica y en la interface metal/pintura (2). La creciente presión de agua en las pequeñas ampollas conduce a la rotura de los enlaces metal/recubrimiento (3) después de lo cual los racimos de agua coalescen debajo de la ampolla y  $C_m$  disminuye rápidamente hasta que se obtiene un valor constante.

La capacidad de la doble capa,  $C_d$ , aumenta durante las primeras etapas de la inmersión debido al incremento del área activa. El posterior decrecimiento de  $C_d$  coincide con el aumento de  $R_m$ ; la precipitación de óxidos (3) aparentemente también tiene lugar sobre el sustrato, reduciendo el área activa. Después de alcanzado el estado estacionario en las ampollas (4), el valor de  $C_d$  permanece constante.

La resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ) y la impedancia difusional ( $Z_d$ ) conectadas en serie están relacionadas con la transferencia de carga catódica. Durante la primera etapa de la corrosión,  $R_t$  disminuye como resultado del aumento de la superficie metálica activa. Durante esta etapa los sitios anódicos y catódicos están distribuidos al azar sobre la superficie debajo de las ampollas. Debido al consumo de oxígeno, al aumentar la corrosión se observa un aumento en la limitación al transporte de materia representado por el gradual crecimiento de  $Z_d$ . Al fallar la adhesión metal/pintura el transporte de oxígeno se ve facilitado inicialmente por la creación de algún camino difusional rápido y  $Z_d$  disminuye instantáneamente. En la etapa (4)  $R_t$  aumenta levemente como resultado de la reducción del área activa causada por la precipitación de los productos de corrosión. Al terminar esta precipitación, tiene lugar una completa separación de las áreas anódicas y catódicas y el oxígeno debe ser transportado hasta los sitios catódicos a través de la película epoxídica. Esto resultará en una disminución en la velocidad de transporte de oxígeno y en un aumento de  $Z_d$ . Sin embargo, como el área activa disminuye también lo hace el consumo de oxígeno estabilizándose  $R_t$  y  $Z_d$  en un estado cuasi-estacionario.

## Soluciones Deaireadas

En esta experiencia, el recubrimiento fue expuesto a una solución electrolítica deaireada mediante el burbujeo de nitrógeno. Antes de dar por finalizado el ensayo se detuvo el burbujeo y la celda se dejó abierta a la atmósfera. En tal situación, el espectro de impedancia no experimentó cambios cualitativos pero sí cuantitativos de los elementos que lo formaban.

En la Fig.44 la región (0) corresponde a la etapa de protección total. Posteriormente, el  $E_{corr}$  se torna más negativo al aumentar el área activa debido a la delaminación producida luego de comenzada la corrosión (1); después, el potencial se mueve hacia valores más positivos a causa de la creciente formación de óxidos más o menos protectores que precipitaron sobre la superficie metálica (2). Los óxidos son formados por reacción con el oxígeno acumulado en y debajo del recubrimiento antes de comenzar el ensayo. La limitada disponibilidad de oxígeno da lugar a un proceso de corrosión mucho más lento y, como consecuencia, a que los óxidos precipiten sobre el metal. Esto contrasta con la situación observada en soluciones aireadas en la que los óxidos precipitaban preferentemente sobre el recubrimiento y muy cerca de los sitios desde donde el oxígeno era transportado hacia las ampollas.

Al airear el electrolito y estimularse la precipitación de óxidos se alcanzó una nueva situación de equilibrio con el  $E_{corr}$  desplazado hacia valores más nobles (3). Este proceso fue contrarrestado por la creciente actividad de la superficie metálica descubierta, causada por la presencia de oxígeno, y el consiguiente aumento del área activa (mayor delaminación) (4).

Iniciada la corrosión, se encuentra que  $R_m$  aumenta porque la cantidad de productos de corrosión formados (y su efecto barrera) crece con el tiempo (1). La formación de una delgada capa de productos de corrosión oxidados es factible aunque la solución haya sido deaireada ya que el  $O_2$  existe en y debajo de la estructura polimérica. La aparición de otros caminos con mayor conductividad hace que  $R_m$  disminuya hasta alcanzar un valor estable (2). Al burbujearse oxígeno  $R_m$  aumenta, indicando que dichos caminos están siendo nuevamente bloqueados por los productos de corrosión (3). El aumento del ampollamiento (4) está acompañado por una pequeña disminución de  $R_m$ , después de la cual se alcanza una condición estable. En comparación con los valores de  $R_m$  para la solución con alto contenido de oxígeno, aquéllos son mucho menores indicando la presencia de una

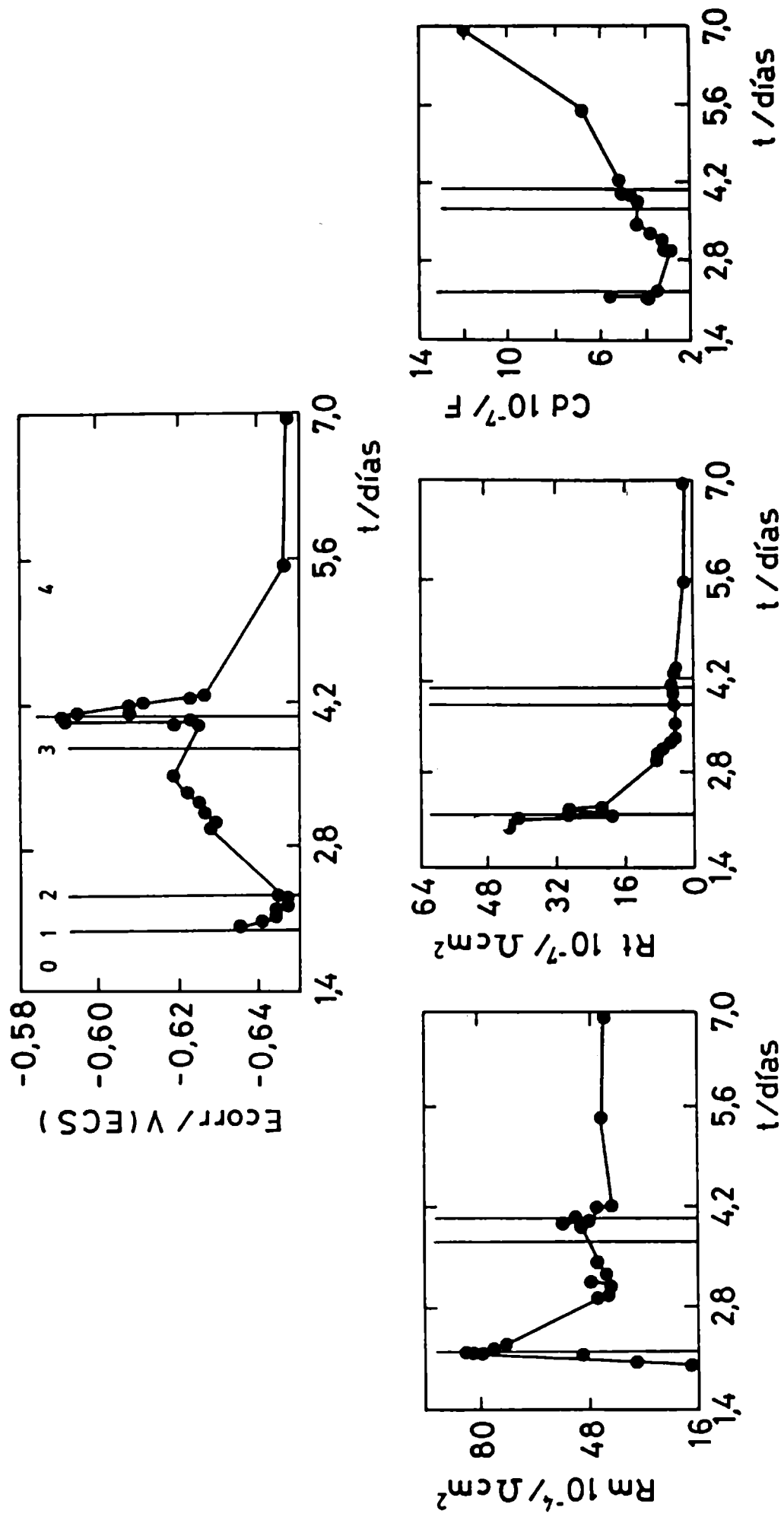


Fig. 44 - Valores de Ecorr y de los elementos del circuito equivalente vs tiempo de immersion.  
 Sistema: acero naval/pintura epoxídica defectuosa/agua de mar artificial.

capa de óxido menos densa y más delgada.

Por su parte, la resistencia de transferencia de carga  $R_t$  disminuye inicialmente al aumentar el área activa debajo del recubrimiento (1); el decrecimiento posterior se atribuye a un aumento de la conductividad electrolítica interfacial debido a la acumulación de sales solubles con alta concentración de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , motivada esta última por la baja resistencia iónica del recubrimiento (2). La aireación (3) y consiguiente delaminación (4) parecen tener un efecto menor sobre la velocidad de reacción acoplada a  $R_t$ ; por lo tanto, puede inferirse que  $R_t$  está probablemente asociada con la reacción anódica.

Por otro lado, luego de las etapas (1) y (2) la capacidad de la doble capa ( $C_d$ ) permanece prácticamente constante indicando que el aumento del área activa causado por la delaminación es compensado por la formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica. Tras el burbujeo de oxígeno (3), el gradual aumento de  $C_d$  se atribuye al incremento del área activa del sustrato causado por una mayor delaminación (4).

**CAPITULO IX. RESULTADOS Y ANALISIS DE ESTUDIOS PRELIMINARES  
SOBRE EL TRANSPORTE DE OXIGENO A TRAVES DE  
PELICULAS DE PINTURA**

**a) Determinación de la permeabilidad al oxígeno de diferentes pinturas**

La Tabla 11 muestra la composición y espesor de los recubrimientos ensayados.

**Tabla 11**

**Composición de las formulaciones ensayadas**

<b>MUESTRA</b>	<b>RECUBRIMIENTO</b>	<b>SOLIDOS EN PESO (%)</b>	<b>CONTENIDO DE PIGMENTO (%)</b>
<b>1</b>	<b>Anticorrosivo alquídico rojo</b>	<b>43,30</b>	<b>27,00</b>
<b>2</b>	<b>Anticorrosivo vinílico rosado</b>	<b>54,20</b>	<b>26,00</b>
<b>3</b>	<b>Anticorrosivo caucho clorado rojo</b>	<b>60,80</b>	<b>34,50</b>
<b>4</b>	<b>Esmalte alquídico naranja</b>	<b>45,40</b>	<b>10,10</b>
<b>5</b>	<b>Esmalte alquídico amarillo</b>	<b>55,00</b>	<b>21,80</b>
<b>6</b>	<b>Barniz alquídico</b>	<b>38,80</b>	<b>0,0</b>

(Los % son referidos al peso total de la pintura)

Las chapas de acero pintadas fueron polarizadas potencioestáticamente a -0,75 V/ECS. A este potencial, y al pH de la solución usada, la reducción del oxígeno es la reacción catódica predominante ya que al burbujear oxígeno, aire o nitrógeno la corriente varió en el tiempo y en la misma proporción en que lo hacía la concentración de oxígeno disuelto, Fig.45.

En todos los casos el metal pintado actuó como cátodo; la reacción catódica fue la reducción de oxígeno y la corriente medida era el valor límite característico del sistema ensayado [188]. Además, para cada tipo de recubrimiento se comprobó que al aumentar el espesor de película disminuía la corriente tal como ocurriría si la reacción estuviese controlada por la difusión a través del "film", Fig.46a-c y Tabla 12.

Algunas veces, la difusión lateral de iones puede aumentar la velocidad de reacción del oxígeno. Las celdas 1.c, 3.b y 3.c, ensayadas a continuación de sus similares ubicadas a 2 cm sobre la misma chapa recubierta, mostraron un comportamiento diferente en la respuesta de corriente ya que  $I \neq 0$  al inicio del ensayo, Fig.46a. Este efecto se atribuye, en principio, a la difusión lateral del electrolito desde una celda a la otra ya que los ensayos fueron sucesivos. Asimismo, la difusión lateral de oxígeno también es posible pero no se considera probable ya que según Leidheiser [67], el oxígeno alcanza el frente de delaminación fundamentalmente por difusión a través del recubrimiento. Todos estos interrogantes están siendo investigados.

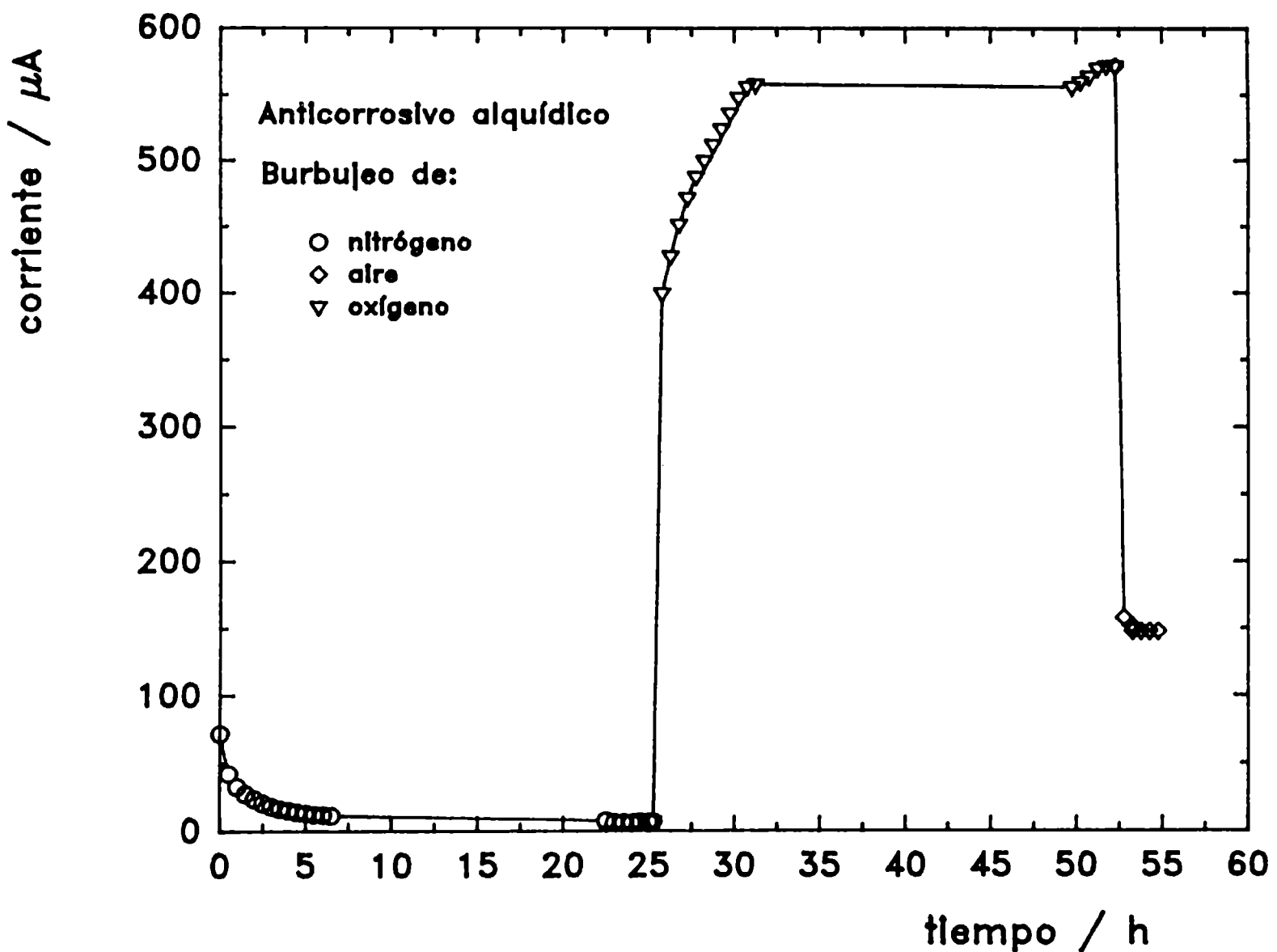


Fig.45

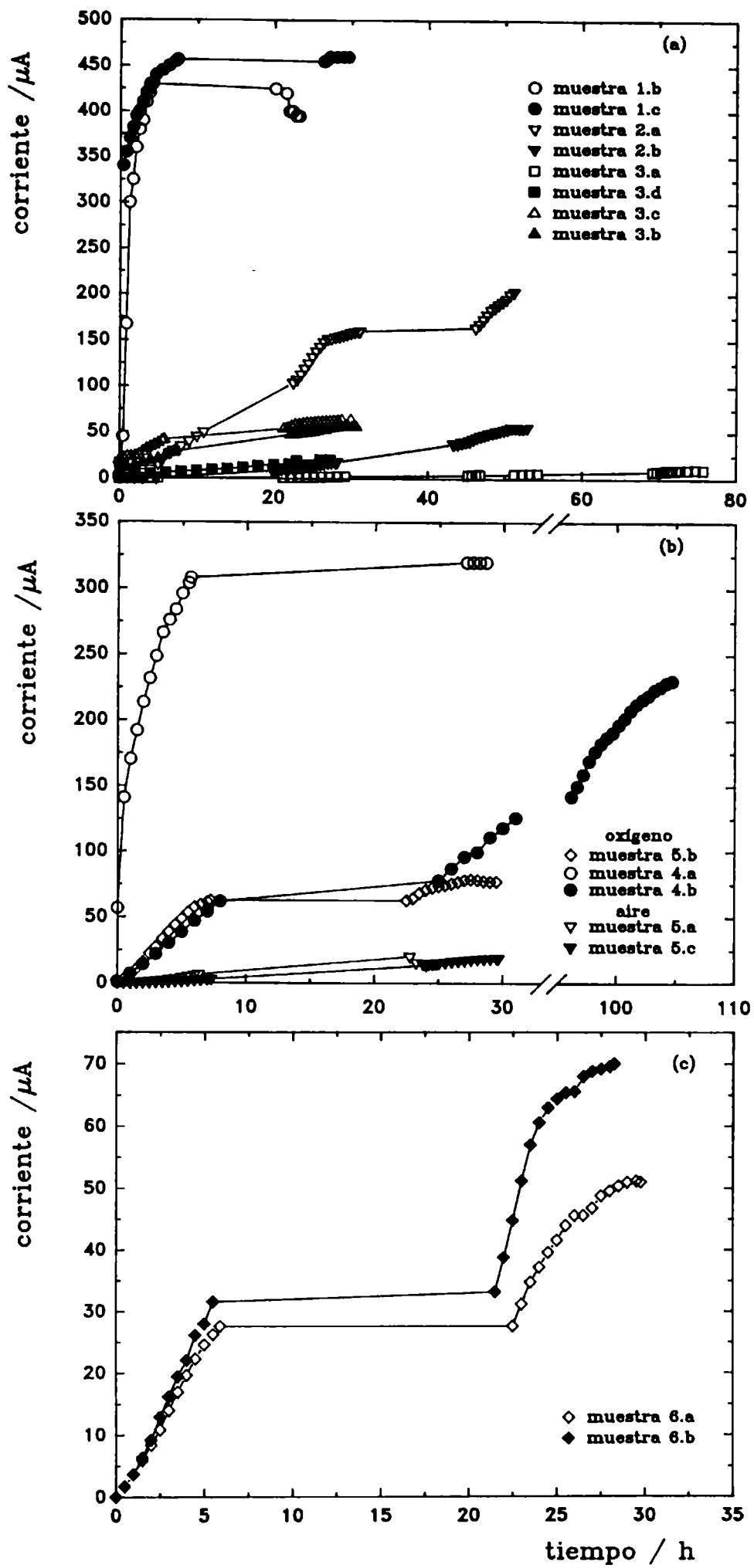


Fig.46 - Corriente ( $\mu A$ ) vs tiempo de inmersión (horas) para los siguientes recubrimientos a) anticorrosivos; b) esmaltes y c) barnices.



Los valores del coeficiente de permeabilidad (P), obtenidos a partir de la representación gráfica de  $I_{\infty}$  vs.  $c_s$  (ecuación 56), para los distintos recubrimientos y espesores se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12**  
**Espesores de película seca y resultados obtenidos**  
**en los ensayos de permeabilidad**

<b>MUESTRA</b>	<b>ESPESOR</b> $\mu\text{m}$	<b>COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD</b> $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$\vec{J}$ $\text{mgO}_2 \text{ cm}^{-2}\text{d}^{-1}$	<b>t</b> h	<b>F</b> $\text{mgFe cm}^{-2}$
<b>1.b</b>	<b>30</b>	<b><math>1,85 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>17,63 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b>23,21</b>	<b>0,396</b>
<b>1.c</b>	<b>40</b>	<b><math>3,61 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>56,81 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>29,58</b>	<b>0,162</b>
<b>2.a</b>	<b>60</b>	<b><math>1,92 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>91,50 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>51,20</b>	<b>0,453</b>
<b>2.b</b>	<b>116</b>	<b><math>9,23 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>22,75 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>52,90</b>	<b>0,116</b>
<b>3.d</b>	<b>29</b>	<b><math>2,32 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>22,87 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>30,70</b>	<b>0,068</b>
<b>3.c</b>	<b>32</b>	<b><math>2,95 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>26,35 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>30,00</b>	<b>0,087</b>
<b>3.b</b>	<b>57</b>	<b><math>1,72 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>8,62 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>27,40</b>	<b>0,023</b>
<b>4.a</b>	<b>04</b>	<b><math>1,99 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>142,23 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>28,75</b>	<b>0,395</b>
<b>5.a</b>	<b>18</b>	<b><math>2,00 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>6,99 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>25,30</b>	<b>0,017</b>
<b>5.c</b>	<b>25</b>	<b><math>1,96 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>4,93 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>29,69</b>	<b>0,014</b>
<b>6.b</b>	<b>10</b>	<b><math>8,44 \cdot 10^{-9}</math></b>	<b><math>24,13 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>28,50</b>	<b>0,066</b>

Los resultados obtenidos para los distintos sistemas metal/recubrimiento anticorrosivo/electrolito (paneles 1, 2 y 3), resumidos en la Tabla 12 muestran que la mayor protección es ofrecida por el anticorrosivo a base de caucho clorado que, por otra parte, es el que presenta el menor coeficiente de permeabilidad.

A un mismo tiempo de inmersión,  $t = 30\text{h}$ , es posible observar que para lograr un similar nivel de protección (disolución de  $\approx 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mgFe cm}^{-2}$ ) con las muestras 3.d y 2.b es necesario aplicar una película del anticorrosivo vinílico cuyo espesor sea casi cuatro veces mayor que el del basado en caucho clorado. Además, para cada una de las pinturas anticorrosivas ensayadas se verificó que, a un dado tiempo de inmersión, a mayor espesor de "film" le corresponde mayor poder protector.

En base a los datos de la Tabla 12, el ordenamiento en función de la eficiencia de protección de las distintas pinturas anticorrosivas es el siguiente:

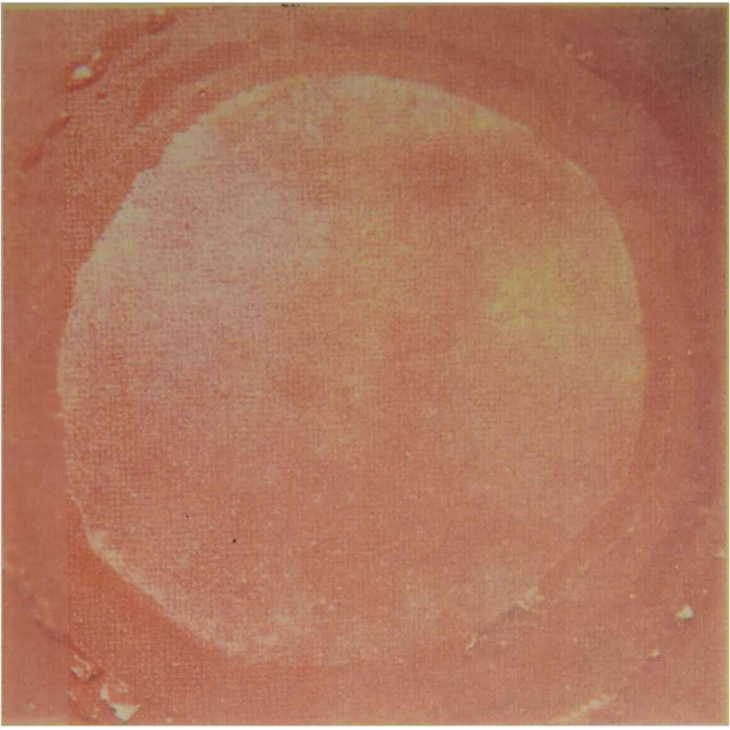
caucho clorado > vinílica > alquídica

lo que concuerda con los resultados obtenidos en ensayos de campo realizados por el CIDEPINT.

Al final del ensayo las probetas pintadas con el anticorrosivo alquídico presentaban un ataque generalizado, pudiéndose observar los distintos productos de corrosión sobre la superficie (fotografías 1 y 2). Las pintadas con el anticorrosivo vinílico mostraban un franco ampollamiento de la película, que resultó parcialmente irreversible al secarse la misma (fotografías 3 y 4). Las muestras recubiertas con el anticorrosivo a base de caucho clorado sufrieron corrosión localizada (fotografías 5, 6 y 7). En este último caso, el picado que presentó la superficie metálica se atribuye a la existencia de defectos puntuales característicos en "films" con bajo espesor; en estos puntos la densidad de corriente es mucho más alta.

Por otro lado, los valores de los coeficientes de permeabilidad calculados para los esmaltes estudiados (probetas 4 y 5) poseen el mismo orden de magnitud,  $\cong 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , por lo que el nivel de protección ofrecida fue función del espesor final de película seca, Tabla 12. Ambos esmaltes experimentaron ampollamiento reversible (i.e., las ampollas desaparecían durante el secado) sin mostrar rastros de corrosión (fotografías 8 y 9). En la muestra 4 hubo una pérdida de adherencia entre el metal y el recubrimiento debido a la delaminación catódica (fotografía 8). Los primeros ensayos utilizando un barniz alquídico como recubrimiento muestran que su coeficiente de permeabilidad es algo menor que el correspondiente a los esmaltes.

Las muestras barnizadas no presentaban ampollamiento ni fallas de adhesión pero sí manchas blancas y áreas de corrosión localizada (fotografía 10). La concordancia entre los valores de la masa de hierro disuelta (F), calculados a partir del coeficiente de permeabilidad y la inspección visual (ver fotografías) al final del ensayo confirman que este sencillo método puede aportar valiosa información relacionada con el comportamiento del recubrimiento en servicio.



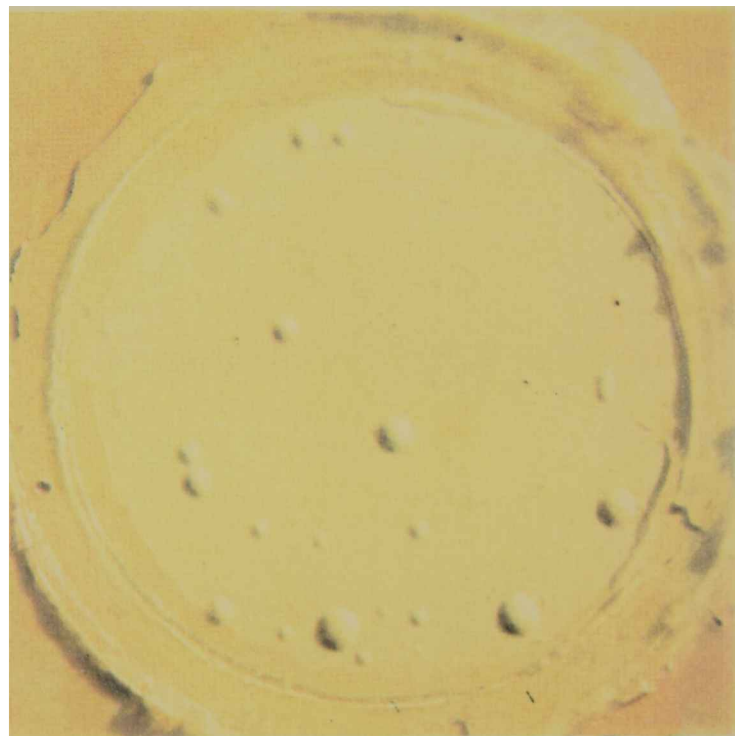
**Muestra 1.b**  
**fotografía 1**



**Muestra 1.c**  
**fotografía 2**



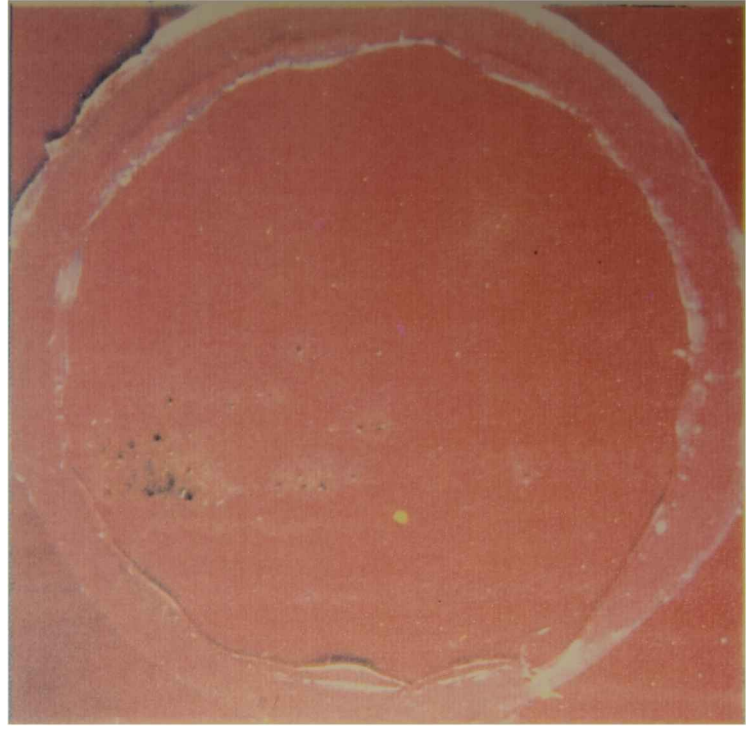
**Muestra 2.a**  
**fotografía 3**



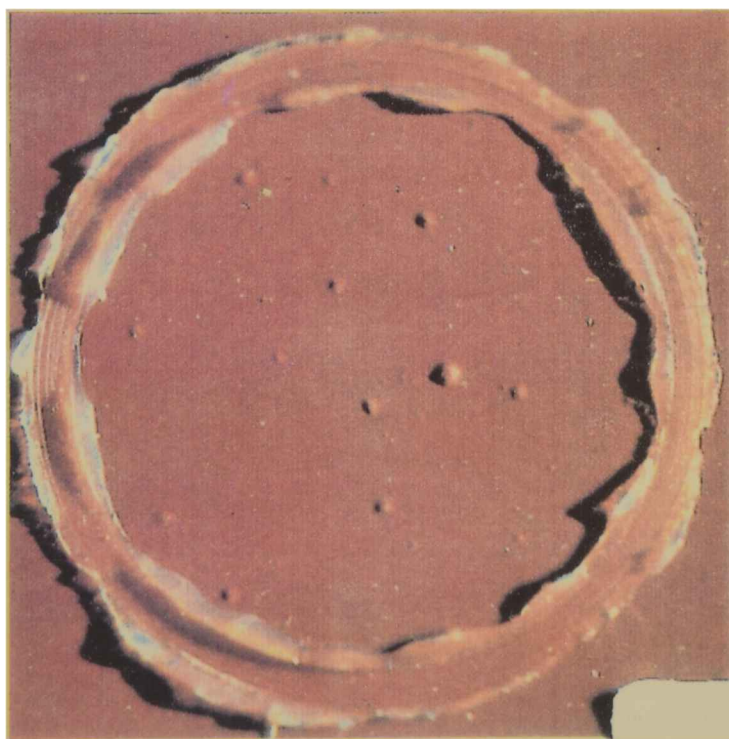
**Muestra 2.b**  
**fotografía 4**



**Muestra 3.d**  
**fotografía 5**



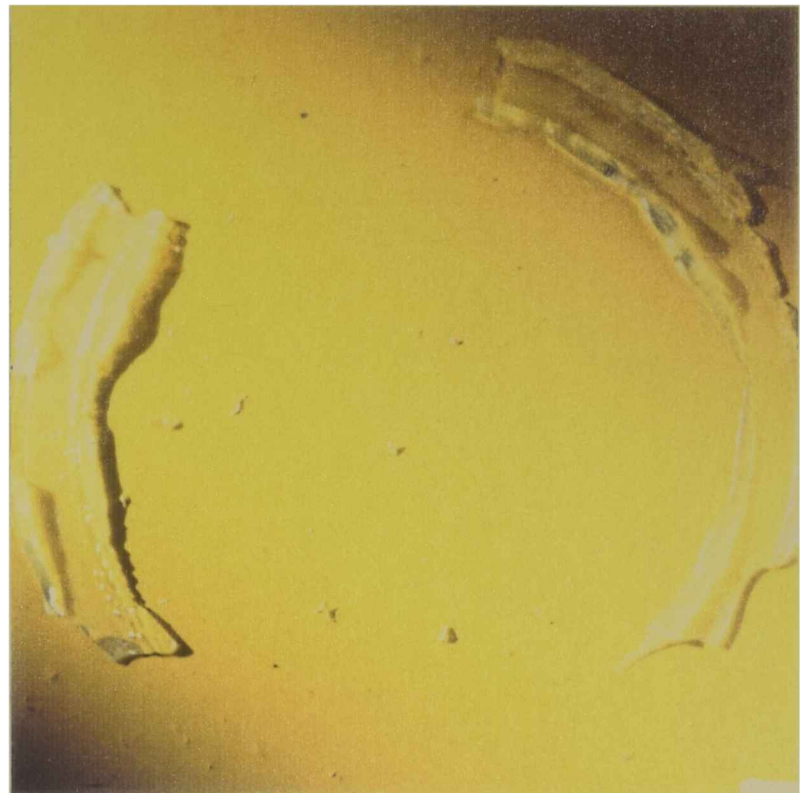
**Muestra 3.c**  
**fotografía 6**



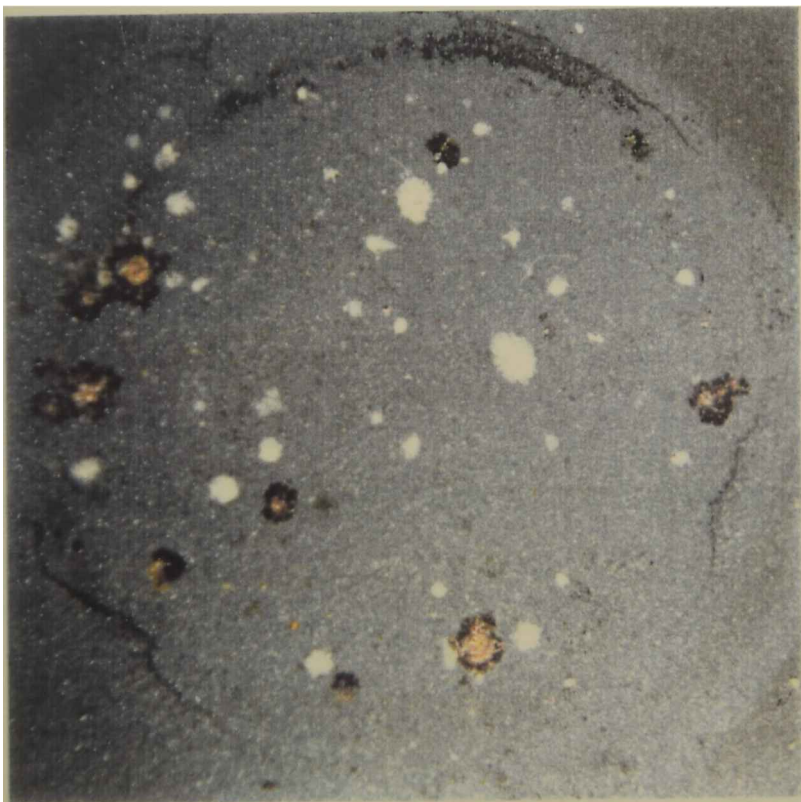
**Muestra 3.b**  
**fotografía 7**



**Muestra 4.a**  
**fotografía 8**



**Muestra 5.a**  
**fotografía 9**



**Muestra 6.b**  
**fotografía 10**

## **b) Comportamiento de pinturas anticorrosivas en distintos electrolitos**

Para ampliar y profundizar el conocimiento sobre este tema tan poco desarrollado a nivel mundial, se ha puesto en marcha un estudio sistemático tendiente a determinar la posible influencia de la composición del medio electrolítico sobre el transporte de oxígeno a través de diferentes pinturas anticorrosivas. Nuevamente se utilizó la técnica potencioestática, polarizando la chapa pintada a  $-0,75$  V/ECS y usando la reacción de reducción de oxígeno como testigo.

Para todos los sistemas ensayados, los transitorios de corriente (Fig.47a-b-c) muestran comportamientos bien diferenciados al usar como electrolito agua destilada o bien soluciones de NaCl. Así, dentro de las primeras 10 horas de inmersión, para el acero pintado con cualquiera de los anticorrosivos estudiados y sumergido en agua destilada, la corriente se estabilizó en valores muy bajos ( $5-15 \mu\text{A}$ ) dependiendo de la concentración de oxígeno disuelto en el electrolito, del espesor y de la composición de la película orgánica así como también de la permeabilidad al oxígeno de la misma. Al finalizar estos ensayos, la inspección visual (fotografías 11-13) evidenció ausencia de corrosión del acero y también de alteraciones en las películas vinílicas y de caucho clorado pero un fuerte ampollamiento (medio denso n°4) en la alquídica.

Por otro lado, expuestos a soluciones con distinta concentración de NaCl, cada tipo de recubrimiento presentó el siguiente comportamiento: los paneles pintados con anticorrosivo vinílico (Fig.47a), mostraron una respuesta acorde con la esperada ya que al aumentar la salinidad del medio, y en consecuencia disminuir la concentración de oxígeno disuelto, las corrientes catódicas fueron menores; sin embargo, la inspección visual (fotografías 14-17) permitió detectar un ampollamiento cuyo grado (medio, n° 2-4) dependía de la concentración de NaCl (a mayor valor de ésta, menor ampollamiento) y también corrosión localizada (grado 8-9).

El sistema acero/pintura anticorrosiva alquídica (Fig.47c) mostró, en general, un comportamiento contrario al esperado porque el aumento de salinidad no estuvo acompañado por una disminución de  $I_{\infty}$ . Las corrientes de reducción de oxígeno fueron más altas que las observadas con las otras formulaciones. Esto es razonable si se tiene en cuenta que el agua provoca un aumento de la movilidad de los segmentos de cadena que conforman la matriz polimérica, favoreciendo una mayor permeabilidad al oxígeno y, en consecuencia, un aumento de la corriente, del desarrollo de procesos de corrosión en el

sustrato (grado 8-9 de la norma ASTM D-610/85) y del ampollamiento de la película orgánica (medio n° 2 ó 4, norma ASTM D-714/87), fotografías 18-21.

En aquellas probetas pintadas con caucho clorado (Fig.47b), se observó el mismo tipo de comportamiento anómalo con respecto a la corriente de reducción de oxígeno (aumento de  $I_{\infty}$ ). En principio, ésto indicaría la existencia de reacciones catódicas paralelas a la de reducción de oxígeno y/o el aumento del área de reacción debido a la degradación de la película orgánica. Es conocido que, al actuar como catalizador de la rotura de las uniones covalentes C-Cl en el polímero liberando iones  $Cl^-$ , la formación de óxidos en la interface metal/pintura conduce a la completa degradación de las películas de caucho clorado [189,190]. Tales iones, sumados a los provenientes del seno del electrolito, que llegan a la interface por difusión a través de la membrana, aceleran la corrosión del sustrato. La descomposición de la resina es activada por la presencia de agua, con la cual los iones  $Cl^-$  pueden generar HCl; la suma de ambos efectos podría enmascarar al emergente de la disminución de la concentración de oxígeno disuelto. De la inspección visual (fotografías 22-24) se infirió la existencia de corrosión localizada (grado 5-6) y una decoloración característica de las zonas catódicas que rodean los puntos de corrosión (anódicos), pero no ampollamiento.

### **c) Comportamiento del sistema acero/caucho clorado en función de la composición del electrolito**

Con el propósito de dilucidar el complejo comportamiento observado en los sistemas acero/pintura base caucho clorado/electrolito, se programaron estudios sistemáticos tendientes a determinar la influencia de variables de formulación del recubrimiento (tipo de plastificante, nivel de plastificación y/o características de los pigmentos) sobre el transporte de oxígeno en función de la composición del electrolito. En la primera etapa, el electrodo de trabajo era un disco de acero naval desnudo o recubierto con una solución de caucho clorado 10 cP en tolueno; agua destilada o soluciones al 3; 1,5; 0,75 y 0,375% NaCl saturadas con oxígeno puro, aire o nitrógeno fueron usadas como electrolito. La película de caucho clorado 10 cP fue obtenida luego de la evaporación del disolvente (tolueno); en dicha película, no sólo las dobles ligaduras del caucho natural sino también aproximadamente la mitad o más de las uniones originales C-H son reemplazadas por uniones C-Cl, formando un polímero duro y vidrioso, sin entrecruzamiento de cadenas. El análisis espectrofotométrico (ASTM D 1639/70) de la resina empleada mostró un contenido de cloro cercano al 60% y un índice de acidez de

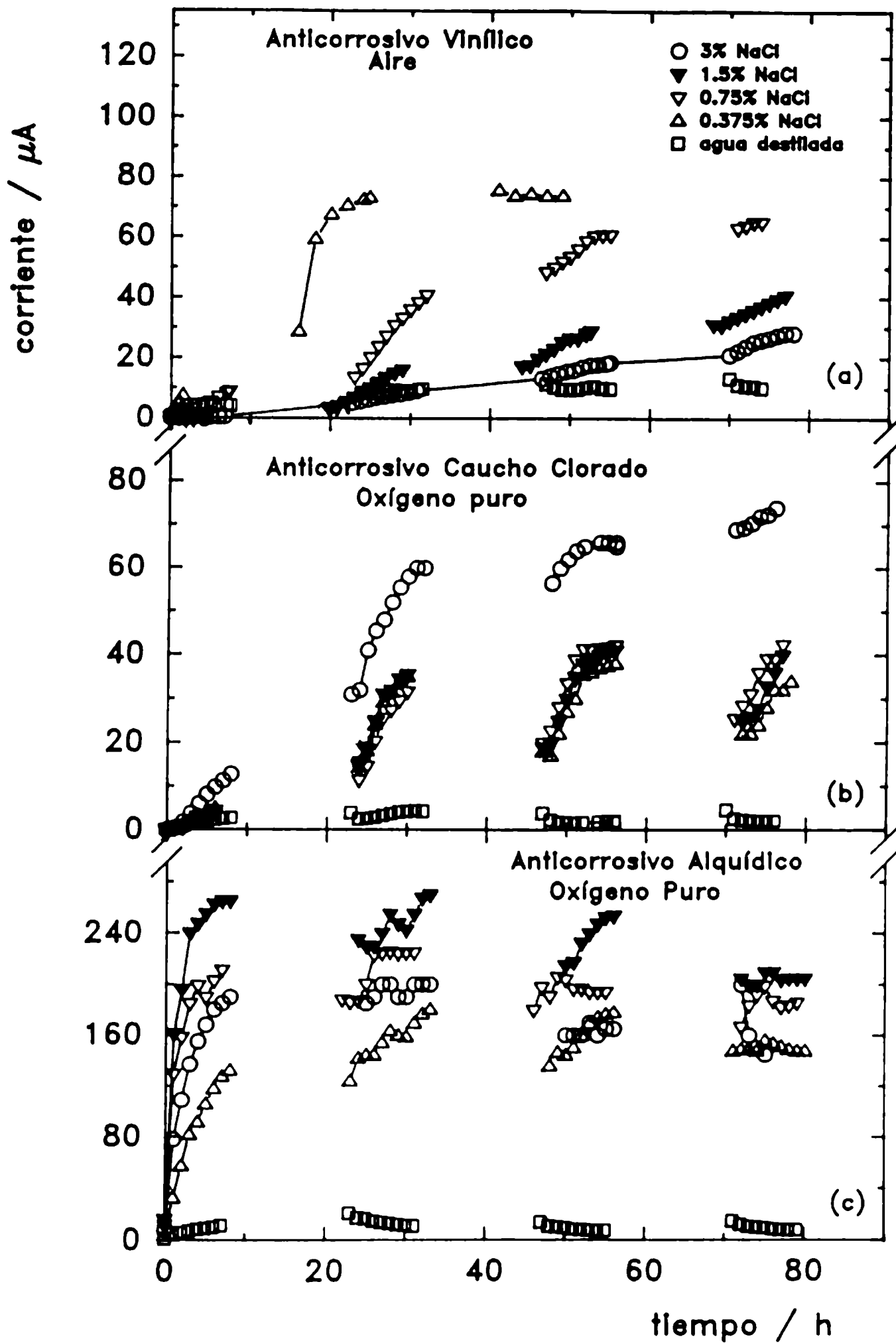


Fig.47.- Transitorios de corriente en función de la composición del recubrimiento orgánico y del electrolito

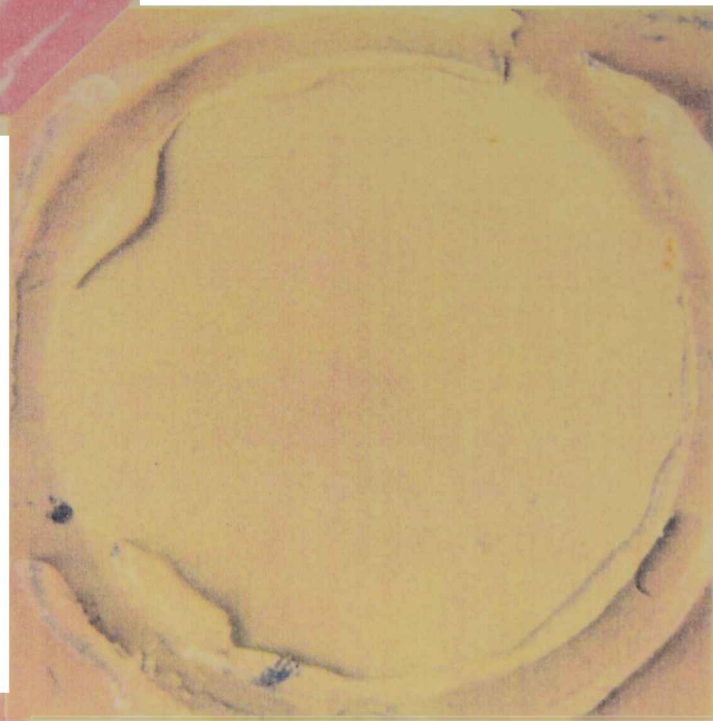


# AGUA DESTILADA



**Caucho clorado**

fotografía 11



**Vinílico**

fotografía 12



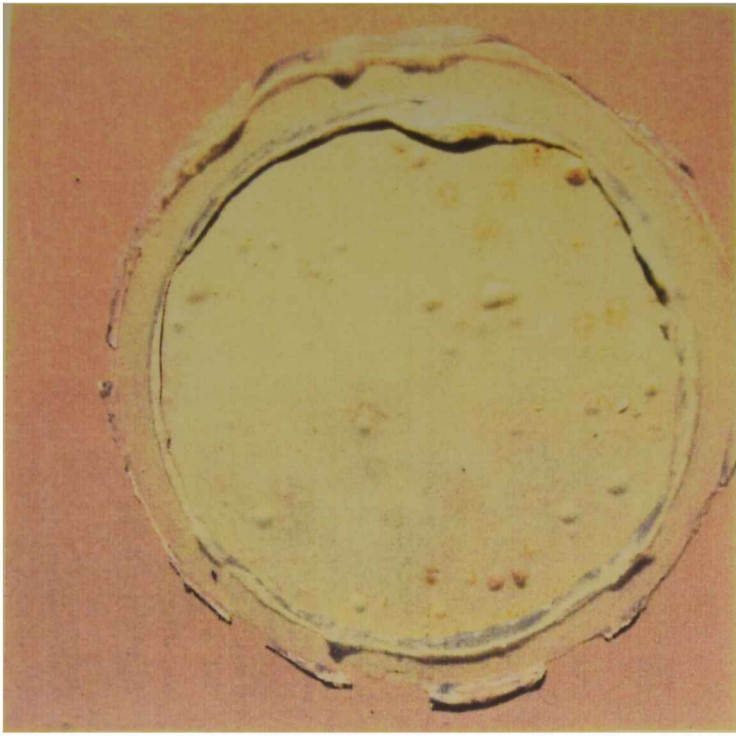
**Alquídico**

fotografía 13

## VINILICO

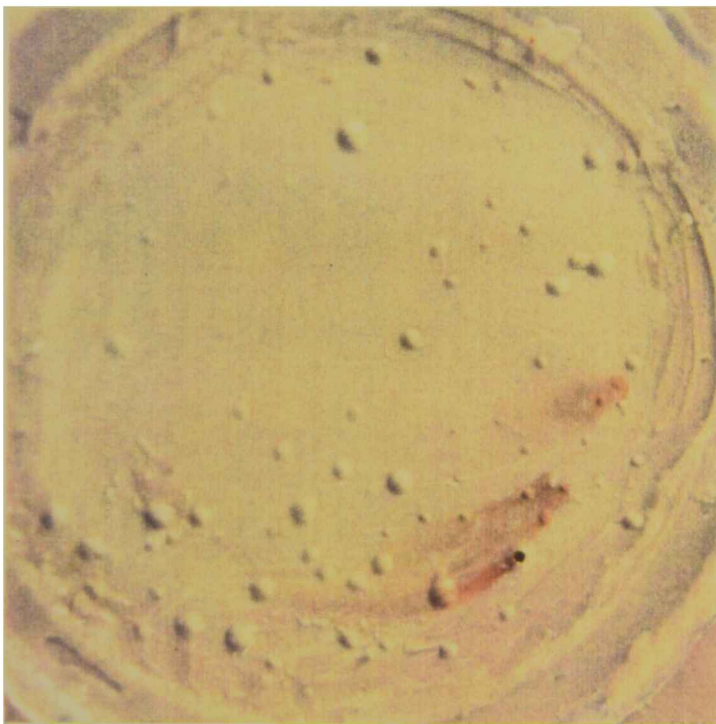
**3 % NaCl**

fotografia 14



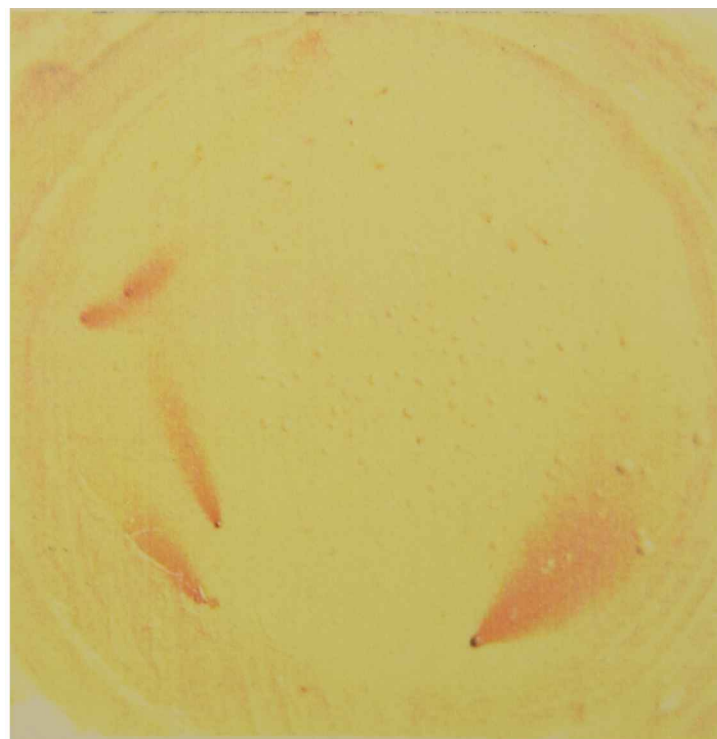
**1,5 % NaCl**

fotografia 15



**0,75 % NaCl**

fotografia 16



**0,375 % NaCl**

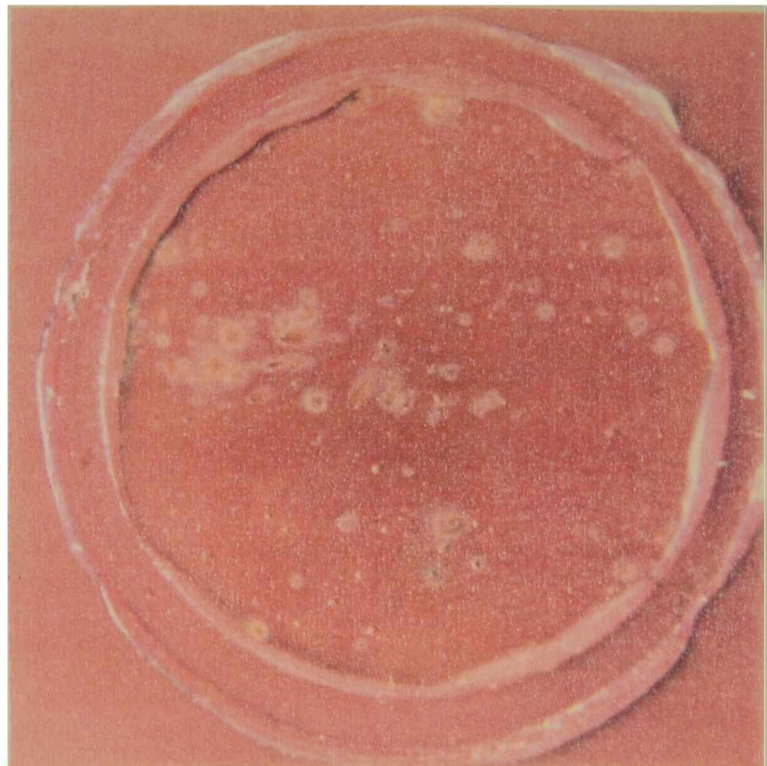
fotografia 17

## CAUCHO CLORADO



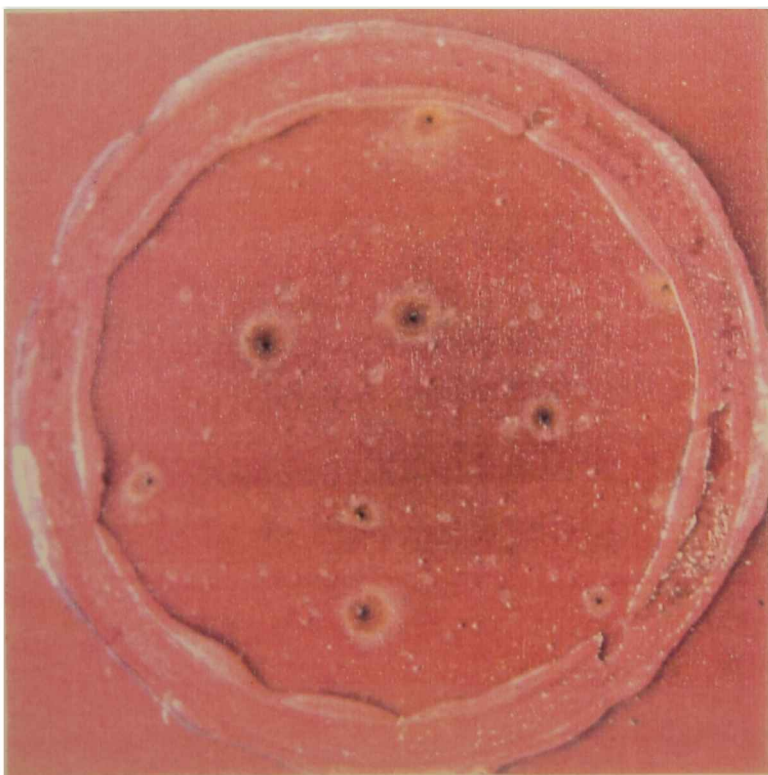
**3 % NaCl**

fotografia 18



**0,75 % NaCl**

fotografia 19



**0,375 % NaCl**

fotografia 20

# ALQUIDICO

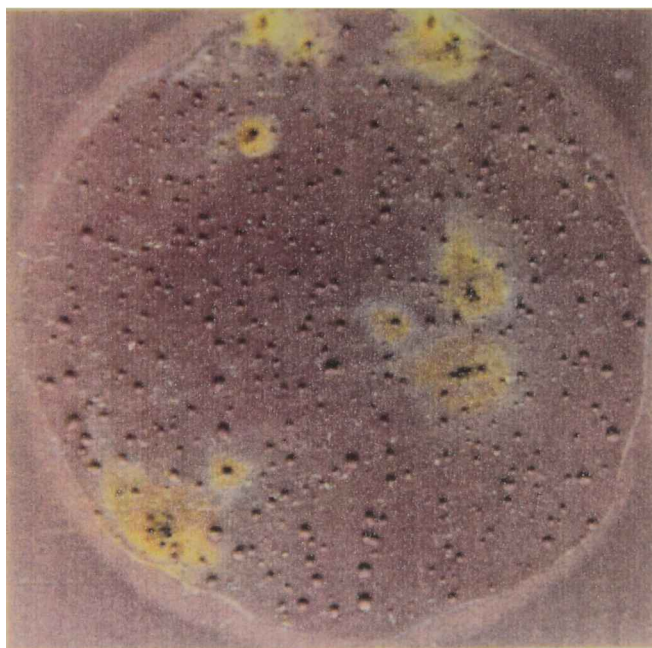
**3 % NaCl**

fotografia 21



**1,5 % NaCl**

fotografia 22

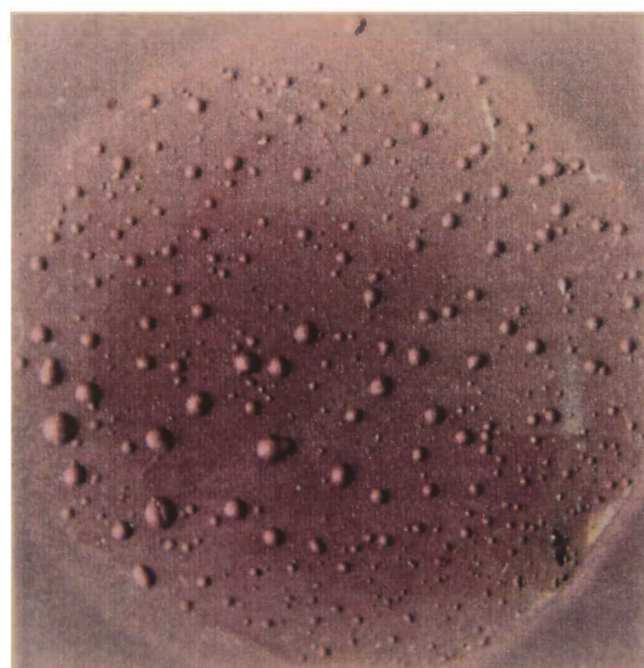


**0,75 % NaCl**

fotografia 23

**0,375 % NaCl**

fotografia 24



1,80 mg KOH/g. Dada la simplicidad de la estructura (uniones C-C, C-H o C-Cl), la resistencia química del producto a la mayor parte de los ácidos inorgánicos y a los álcalis es excelente a temperatura ambiente. Sin embargo, como contrapartida de esta propiedad, la película seca posee un alto grado de rigidez mecánica que la torna susceptible al cuarteado o agrietado.

Las características y propiedades fisicoquímicas de los distintos electrolitos empleados se presentan en la Tabla 13. A lo largo de cada ensayo, la solución utilizada se mantuvo saturada con un gas mediante el burbujeo de oxígeno puro, aire o nitrógeno; las distintas concentraciones de oxígeno disuelto medidas se resumen en la Tabla 14.

En una primera etapa del trabajo experimental se analizó el comportamiento del acero desnudo expuesto a los diferentes medios. Los transitorios de corriente, mostrados en las Fig 48a - 50a, permiten inferir una respuesta bien diferenciada cuando el electrolito empleado era agua destilada; con ésta, y a pesar de su mayor concentración de oxígeno disuelto, las corrientes medidas fueron siempre mucho más bajas que las correspondientes a las soluciones salinas en las que el contenido de oxígeno es menor. Tal diferencia es atribuida a que la baja conductividad eléctrica del agua destilada, al menos tres órdenes de magnitud menor que la de los otros electrolitos (ver Tabla 14), introduce una elevada componente óhmica y, en consecuencia, reduce significativamente el valor de la corriente. En todos los casos, dicha corriente se estabilizó rápidamente entre 50 y 300  $\mu\text{A}$ , dependiendo de la concentración de oxígeno disuelto en solución. De las fotografías obtenidas al final de los ensayos (Fig.51) es posible inferir que: a) un ataque superficial con distinto grado y formación de productos de corrosión color anaranjado poco adherentes tuvo lugar a las concentraciones más altas de oxígeno disuelto y que debajo de esos productos se habían generado otros más oscuros, adherentes y poco conductores de la electricidad y b) cuando la solución fue saturada con nitrógeno el ataque era leve, no alcanzándose a formar los masivos productos anaranjados antes mencionados.

Al usar como electrolito las diversas soluciones salinas, los valores de la corriente resultaron, en general, mayores a medida que se incrementaba la concentración de oxígeno disuelto (Figs. 48a - 50a) y tendían a estabilizarse después de un cierto período de transición. Sólo en los casos en que se hizo burbujear aire la respuesta en corriente se aproximó al comportamiento supuesto, es decir, a una dependencia lineal de la corriente con el contenido de oxígeno disuelto en cada combinación electrolito/gas

de burbujeo. Tal falta de linealidad podría explicarse teniendo en cuenta que la clorinidad del medio electrolítico afecta no sólo su contenido de oxígeno sino también su conductividad, factores ambos a los que debe sumarse la influencia ejercida por los iones cloruro sobre la respuesta electroquímica del sistema.

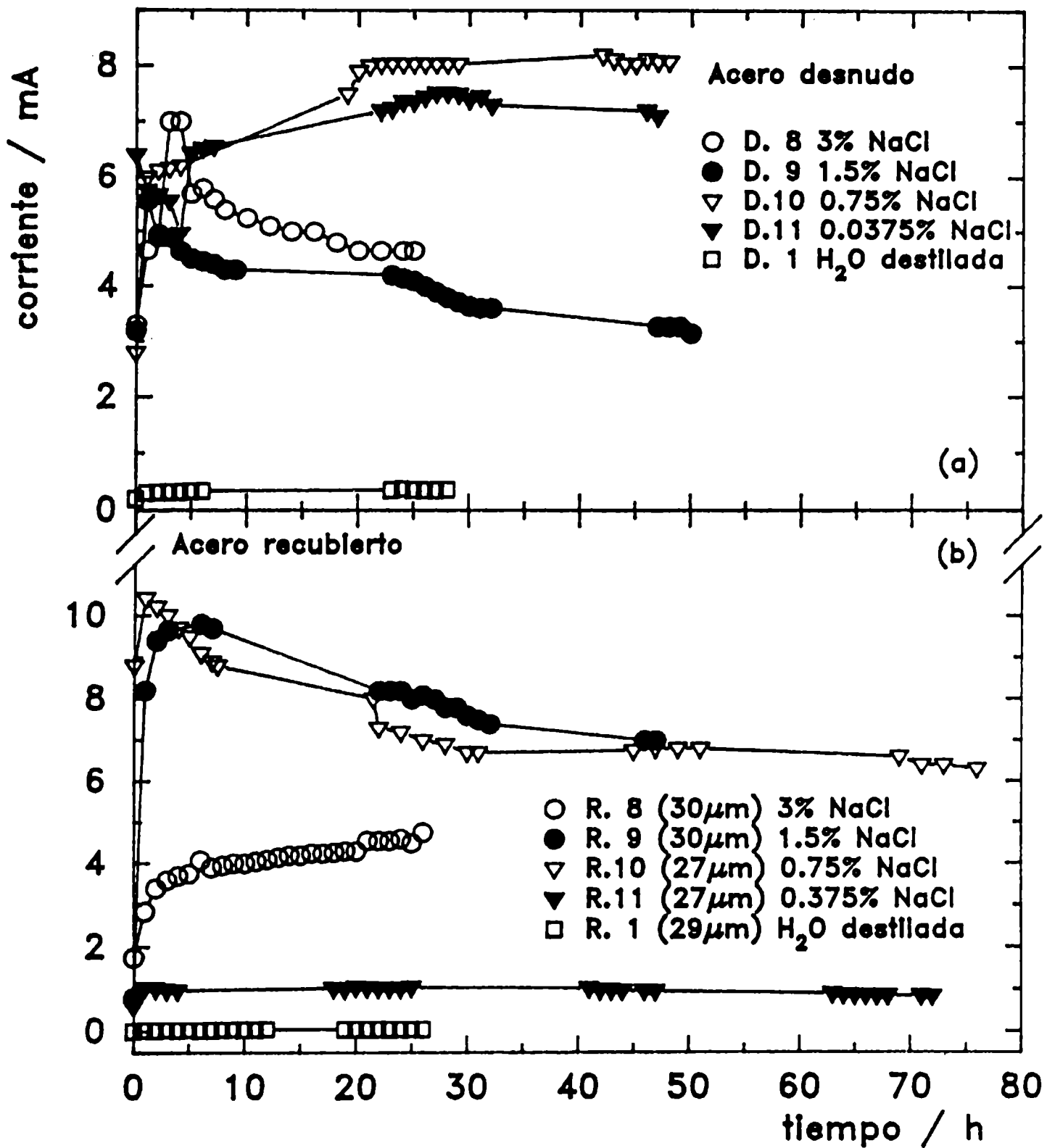


Fig.48.- Transitorios de corriente para (a) acero desnudo y (b) acero recubierto cuando los distintos electrolitos fueron saturados con oxígeno.

**Tabla 13**  
**Características de las soluciones empleadas**

<b>Electrolito</b>	<b>Conductividad [mS cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Salinidad [adim.]</b>	<b>pH [adim.]</b>
<b>agua destilada</b>	<b>2,96 10<sup>-3</sup></b>	<b>0</b>	<b>6,67</b>
<b>0,375 % NaCl</b>	<b>7,11</b>	<b>3,9</b>	<b>6,95</b>
<b>0,75 % NaCl</b>	<b>13,46</b>	<b>7,8</b>	<b>6,90</b>
<b>1,5 % NaCl</b>	<b>26,11</b>	<b>16,0</b>	<b>7,04</b>
<b>3 % NaCl</b>	<b>31,60</b>	<b>31,6</b>	<b>7,22</b>

**Tabla 14**  
**Concentración de oxígeno disuelto en los distintos electrolitos  
al ser saturados con oxígeno, aire o nitrógeno**

<b>Electrolito</b>	<b>Oxígeno [mgO<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>]</b>	<b>Aire [mgO<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>]</b>	<b>Nitrógeno [mgO<sub>2</sub> l<sup>-1</sup>]</b>
<b>agua destilada</b>	<b>29,03</b>	<b>6,06</b>	<b>0,047</b>
<b>0,375% NaCl</b>	<b>21,82</b>	<b>5,46</b>	<b>0,018</b>
<b>0,75% NaCl</b>	<b>25,61</b>	<b>4,45</b>	<b>0,019</b>
<b>1,5% NaCl</b>	<b>18,62</b>	<b>4,80</b>	<b>0,018</b>
<b>3% NaCl</b>	<b>18,30</b>	<b>3,35</b>	<b>0,018</b>

La Fig.52 ilustra el estado superficial de los paneles al final de cada una de las experiencias. Es posible observar que los mismos presentan una gran diversidad de respuestas debido, posiblemente, a la competitividad entre la influencia de los factores mencionados en el párrafo anterior así como también del estado superficial al inicio del ensayo. Para cada tipo de gas ensayado, las fotografías ilustran una secuencia de comportamientos en los que, a mayor concentración salina, los productos de corrosión son más amarillentos y van tornándose casi negros a medida que disminuye el contenido de cloruro. Esta gama de colores está directamente relacionada con la variación en el grado de oxidación de la superficie metálica y de hidratación de los productos de corrosión resultantes en cada caso. Indudablemente la polarización de los electrodos a -0,75V(ECS) no fue suficiente como para proteger catódicamente al sustrato metálico del ataque de los agentes corrosivos.

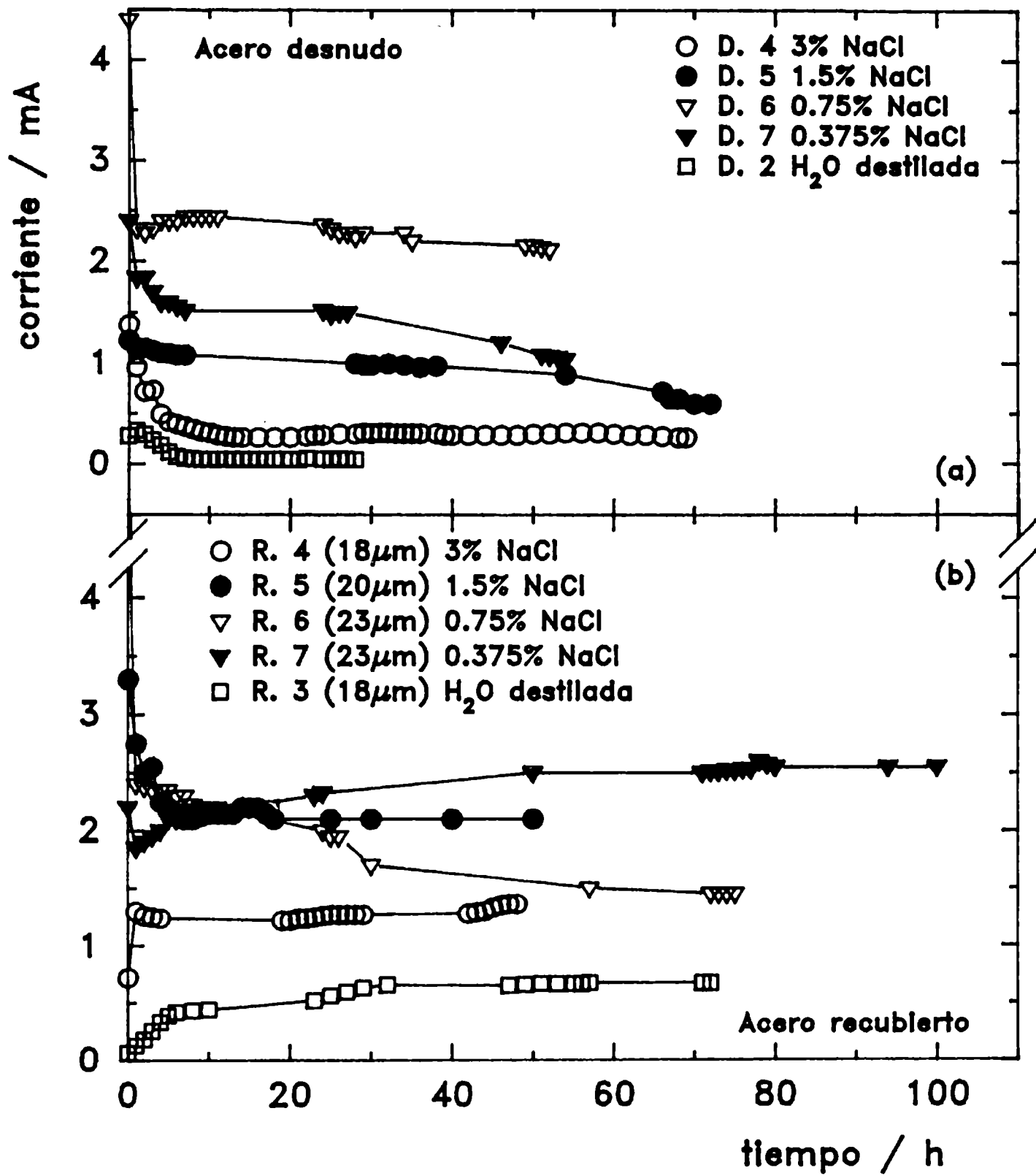


Fig.49.- Transitorios de corriente para (a) acero desnudo y (b) acero recubierto cuando los distintos electrolitos fueron saturados con aire.



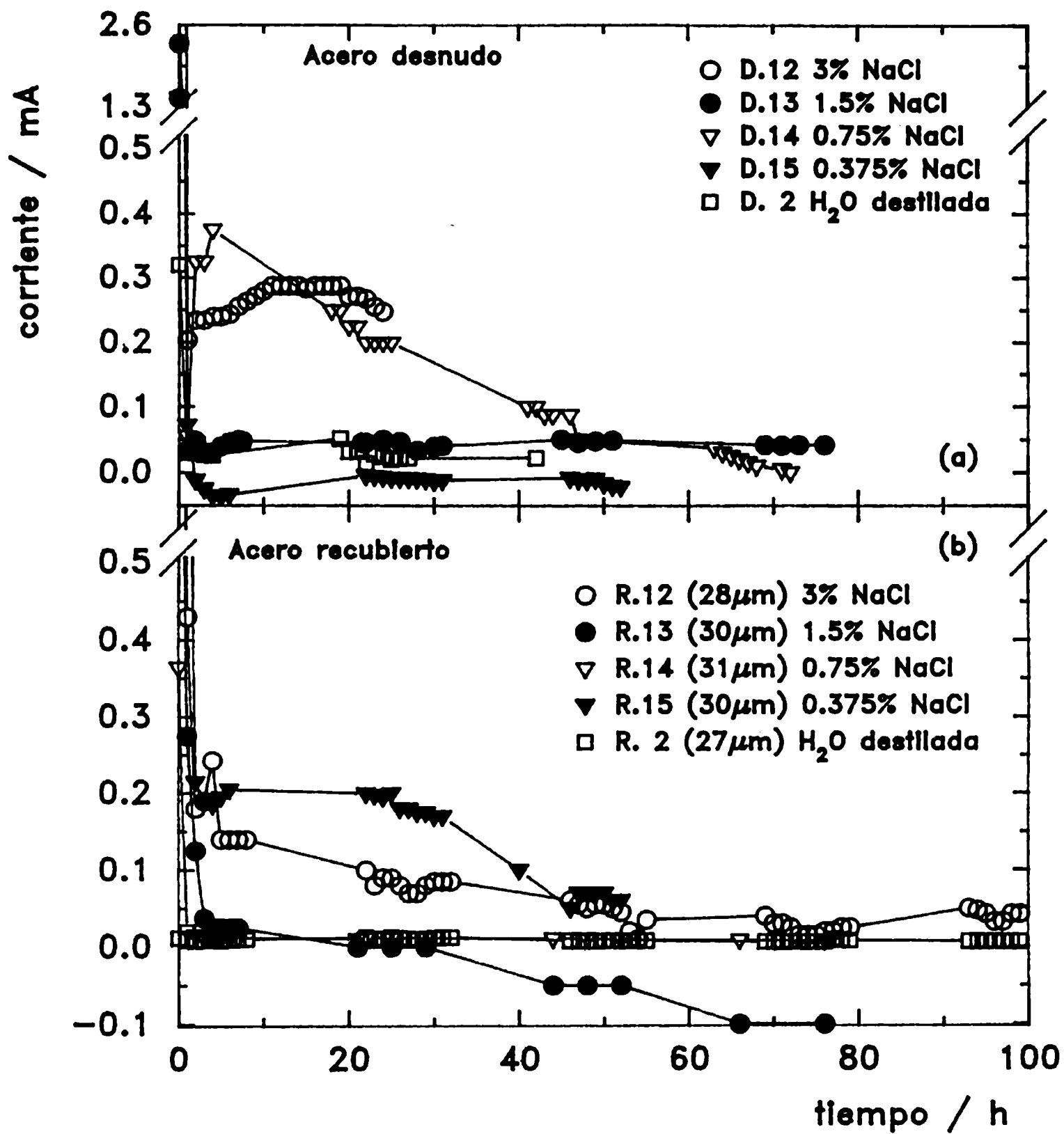
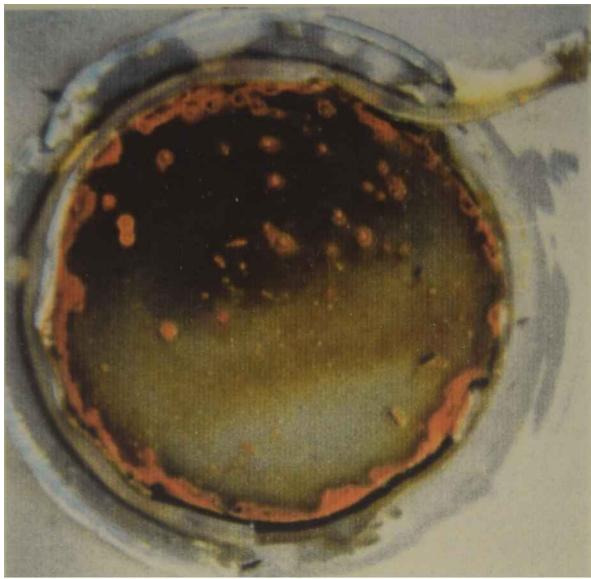
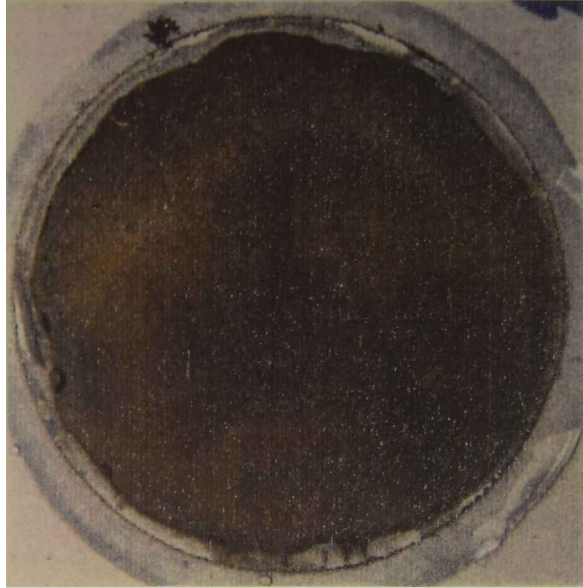


Fig.50.- Transitorios de corriente para (a) acero desnudo y (b) acero recubierto cuando los distintos electrolitos fueron saturados con nitrógeno.

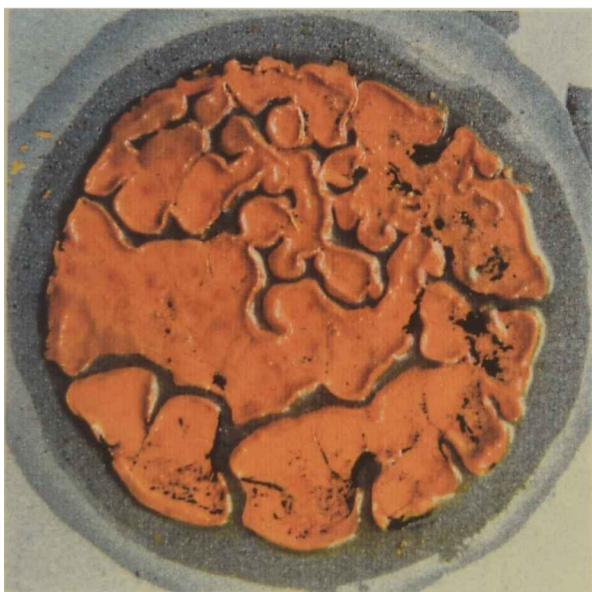
El acero en contacto con agua destilada, (Fig.51) tuvo un comportamiento variable con la concentración de oxígeno disuelto en solución. Si ésta baja, el hierro comienza a disolverse e ingresa a la solución como hidróxido férrico, precipitando posteriormente a una cierta distancia de la superficie como un óxido hidratado menos



**Muestra D1**  
**Electrolito saturado con oxígeno**



**Muestra D2**  
**Electrolito saturado con nitrógeno**



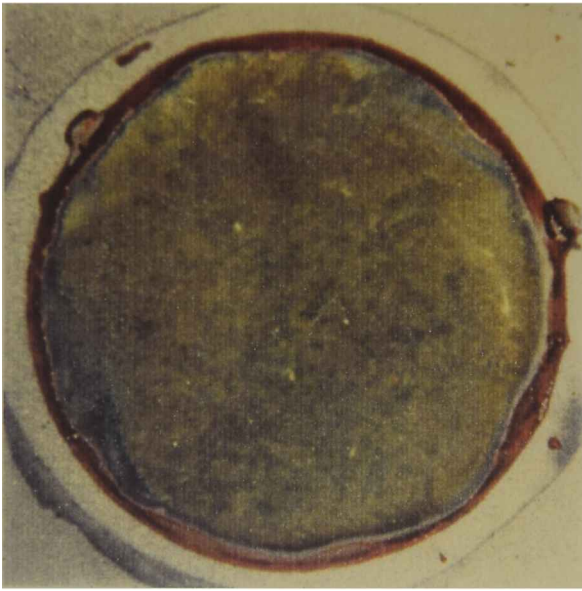
**Muestra D3**  
**Electrolito saturado con aire**



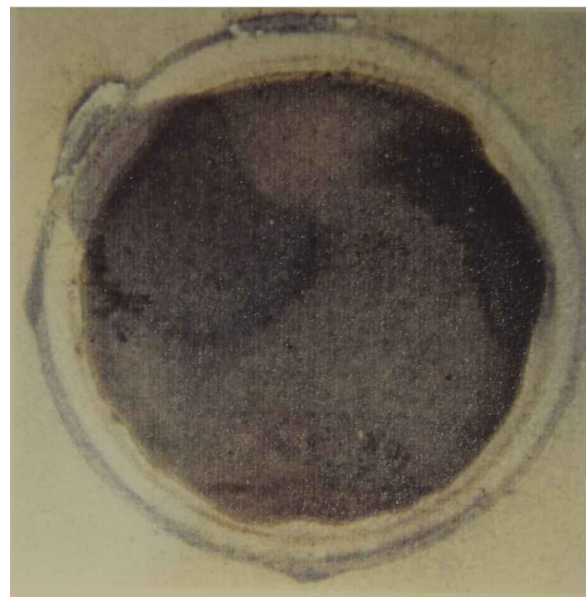
**Estado superficial de la Muestra D3 al remover el óxido**

**Fig.51.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.**

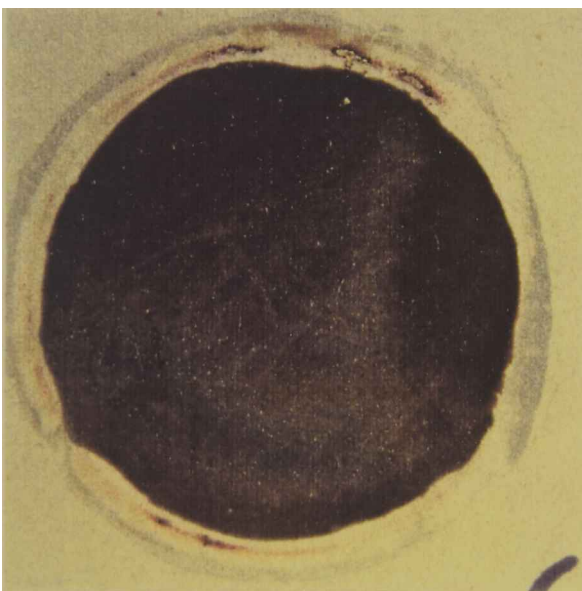
Sistema acero desnudo/agua destilada.



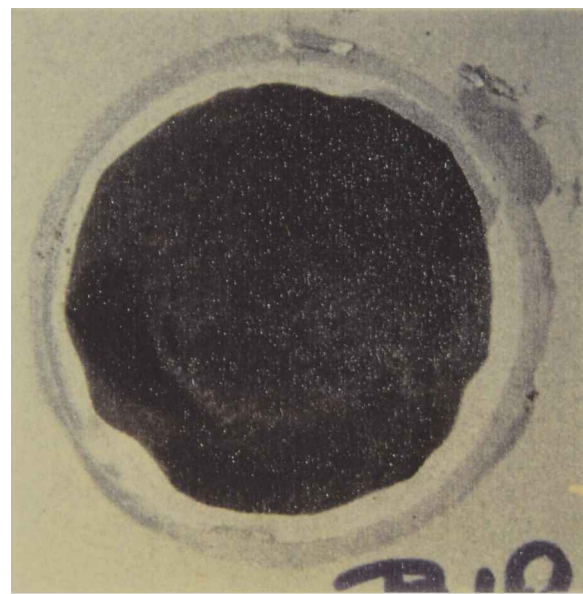
**Muestra D4**  
**Solución al 3% NaCl**



**Muestra D5**  
**Solución al 1,5% NaCl**



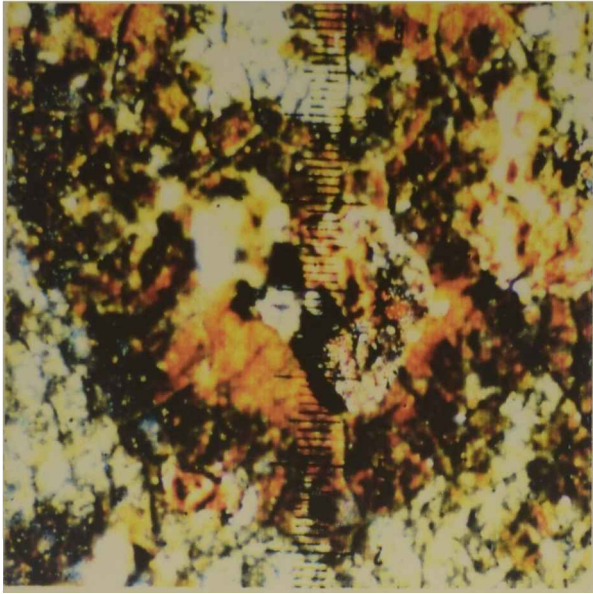
**Muestra D6**  
**Solución al 0,75% NaCl**



**Muestra D7**  
**Solución al 0,375% NaCl**

Fig.52.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.

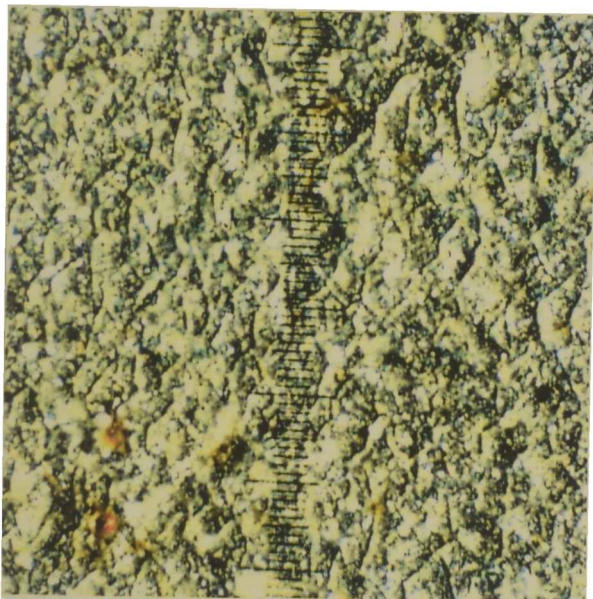
Sistema acero desnudo/solución de NaCl saturada con aire.



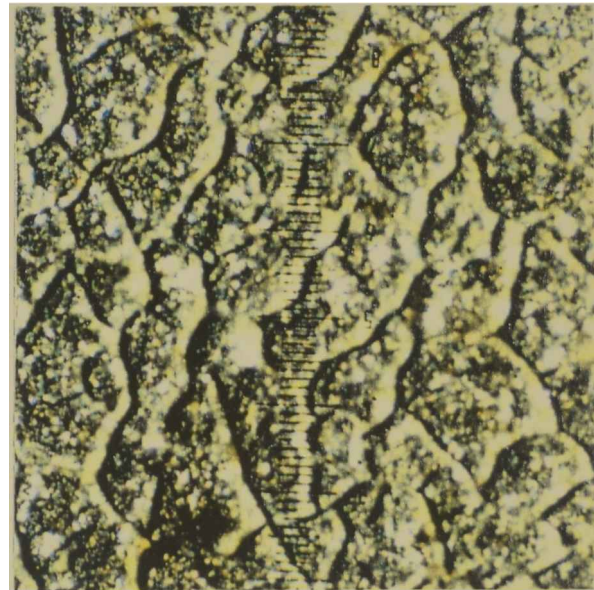
**Muestra R5**  
**Solución al 1,5% NaCl**



**Muestra R6**  
**Solución al 0,75% NaCl**



**Muestra R3**  
**Agua destilada**



**Muestra R16**  
**Area sin contacto con el  
electrolito**

**Fig.53.- Micrograffas de la película de caucho clorado**

soluble (amarillo); éste último no está en contacto físico con el metal por lo que no posee características protectoras. Si, en cambio, la cantidad de oxígeno es suficiente para provocar la formación de óxido férrico hidratado en contacto físico con el metal, el ataque del sustrato puede verse atenuado. En medios acuosos desoxigenados, la velocidad de corrosión, ya reducida por la baja velocidad de la reacción de descarga de  $H^+$  lo es todavía más por la precipitación de productos de corrosión alcalinos sobre la superficie; este "film", probablemente óxido ferroso hidratado, forma una solución saturada en agua de  $pH \approx 8,2$ . La corrosión del hierro aumenta con el contenido de oxígeno pero, más allá de una cierta concentración crítica, puede decaer debido a un efecto conocido como pasivación del hierro por oxígeno. Sin embargo, la presencia de iones  $Cl^-$  en solución retarda la pasivación haciendo que el acero se corroa a velocidades crecientes por encima de las concentraciones para las cuales disminuía en agua destilada.

Inicialmente, la adición de sales de metales alcalinos al agua destilada aireada incrementa la velocidad de corrosión (Fig.52). Este aumento es causado por dos factores, el incremento de la conductividad eléctrica de la solución y la combinación de los productos de reacción de las zonas anódicas y catódicas que tienden a precipitar formando depósitos menos protectores. A medida que la concentración salina aumenta, la velocidad de corrosión llega a un máximo y luego decrece. Este descenso es causado, fundamentalmente, por la disminución de la solubilidad del oxígeno en la solución salina y, además, por la formación de compuestos de color oscuro y con baja conductividad eléctrica derivados de la presencia de  $Fe^{2+}$ .

Los resultados obtenidos al usar chapas de acero recubiertas con una película de caucho clorado (espesores de película seca entre 18 y 30  $\mu m$ ) como cátodo de la celda electroquímica, demuestran que: a) las corrientes medidas tienden a estabilizarse con el tiempo de inmersión y b) los valores de  $I_{\infty}$  obtenidos para cada combinación electrolito/gas de burbujeo no guardan una relación directa con la concentración de oxígeno disuelto. El orden de magnitud de tales corrientes, comparado con las medidas para la chapa desnuda, no se vio considerablemente modificado por la presencia de la película orgánica (Fig.48b-50b); este hecho se explica al analizar micrografías de la superficie recubierta humectada (tratada electroquímicamente) o sin humectar, Fig.53. De acuerdo con la susceptibilidad mencionada al inicio de la discusión todas las películas presentaron un significativo cuarteado, atribuible a las elevadas fuerzas de cohesión originadas por la falta de plastificante. La presencia de estas

imperfecciones, que afectan notablemente la uniformidad del espesor de película, hacen que el oxígeno pueda acceder localmente con mayor facilidad al sustrato metálico. Aunque ensayos realizados con el propósito de determinar el coeficiente de permeabilidad al oxígeno de estos sistemas han arrojado valores del orden de  $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , indicativos de una velocidad de transporte en la película del mismo orden de magnitud que en una solución acuosa; no hubo evidencias de pérdida de adherencia ni de ampollamiento.

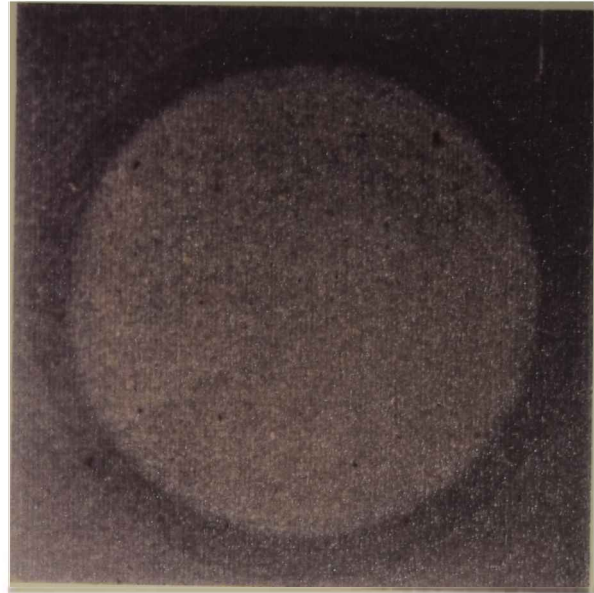
A pesar que las corrientes medidas con los cátodos de acero desnudo y recubierto son similares, el estado macroscópico de la superficie pintada al final de cada experiencia fue totalmente diferente. Usando agua destilada como electrolito, el sustrato permaneció prácticamente inalterado excepto al saturar con oxígeno puro en que exhibió ataque localizado (Fig.54). Por otro lado, en contacto con las soluciones salinas se obtuvo, en la mayoría de los casos, un muy buen efecto protector; así, los paneles expuestos a la solución al 1,5% NaCl saturada con aire presentaron ataque localizado con formación de puntos negros (compuestos de  $\text{Fe}^{2-}$ ) sobre la superficie (Fig.55), mientras que en solución al 0,375% de NaCl saturada con oxígeno puro mostraron productos de corrosión de color marrón/anaranjado. En la micrografía de esta superficie puede observarse que tales productos se acumularon en el cuarteado de la cubierta orgánica, (Fig.56).

Es importante resaltar que a pesar de la ausencia de aditivos en la formulación, al bajo espesor de la película de caucho clorado y al cuarteado observado (40X), la significativa protección anticorrosiva aportada por estas películas es atribuida, esencialmente, a los siguientes factores: a) su extrema rigidez mecánica hace que los espacios abiertos en su estructura durante las vibraciones moleculares (debidas a la energía térmica), sean suficientemente pequeñas como para impedir, o al menos limitar severamente, el pasaje de las especies de mayor tamaño (cargadas o no) contenidas en el medio corrosivo; b) actuando en forma solidaria con este impedimento, tanto la hidratación de la película orgánica (que hace que esta última adquiera una carga negativa) como la existencia de un equilibrio tipo Donnan limitan aún más la difusión de aniones (particularmente  $\text{Cl}^-$  del electrolito) hacia la interface acero/caucho clorado y c) como resultado de la menor permeabilidad a las especies iónicas, el medio acuoso que permea hasta la mencionada interface es, con el tiempo, cada vez más resistivo; la resistencia óhmica entre las eventuales celdas locales de corrosión aumenta y la corriente de corrosión disminuye.



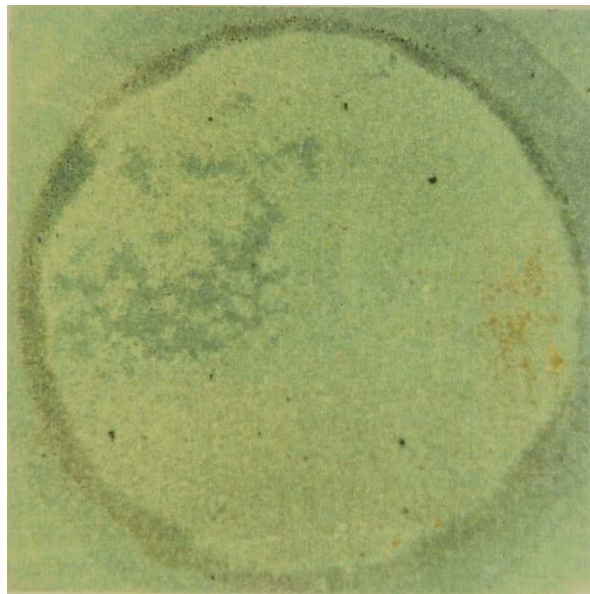
**Muestra R1**

**Electrolito saturado con oxígeno**



**Muestra R3**

**Electrolito saturado con aire**

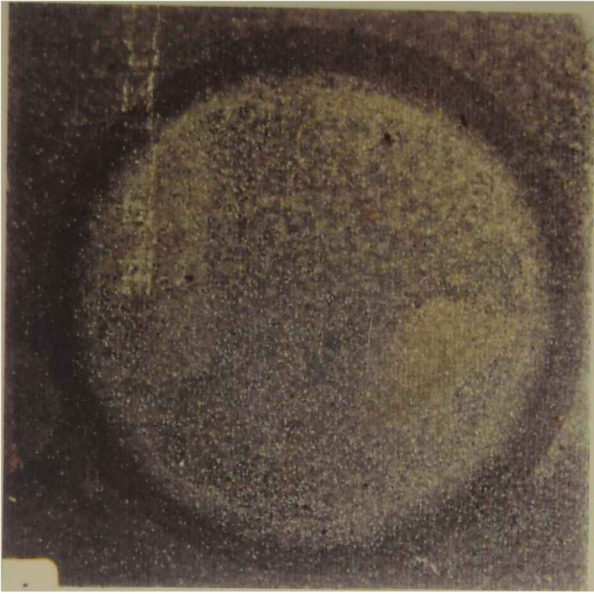


**Muestra R2**

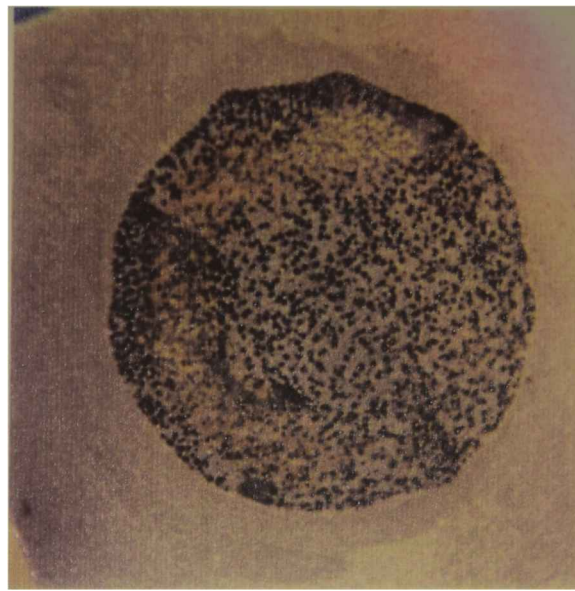
**Electrolito saturado con nitrógeno**

**Fig.54.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.**

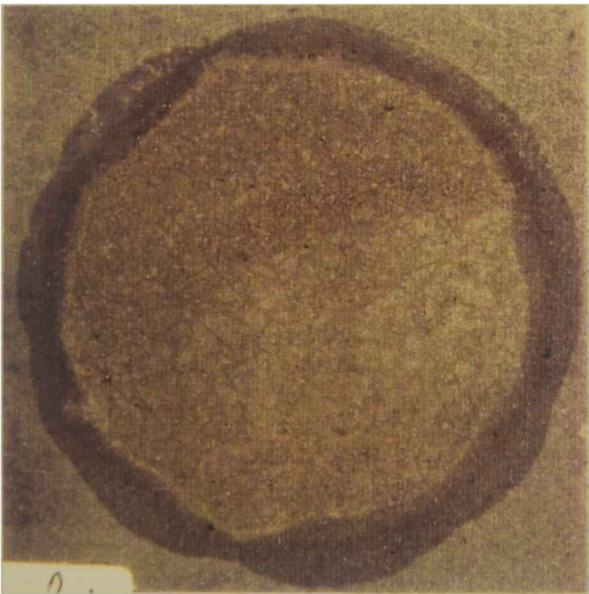
**Sistema acero recubierto/agua destilada.**



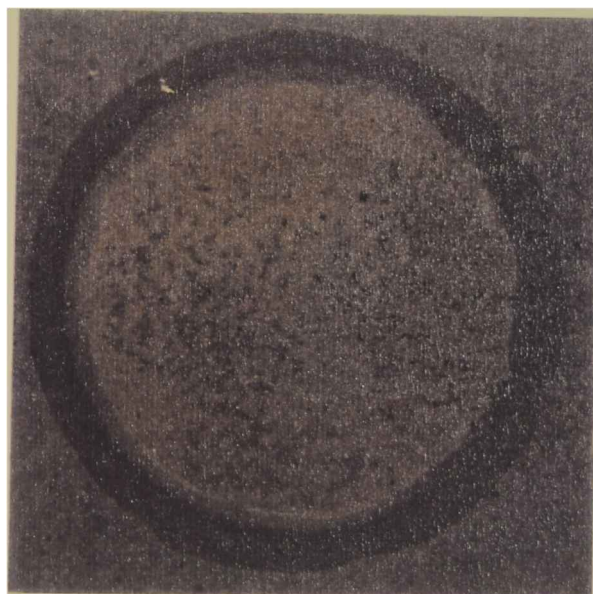
**Muestra R4**  
**Solución al 3% NaCl**



**Muestra R5**  
**Solución al 1,5% NaCl**



**Muestra R6**  
**Solución al 0,75% NaCl**



**Muestra R7**  
**Solución al 0,375% NaCl**

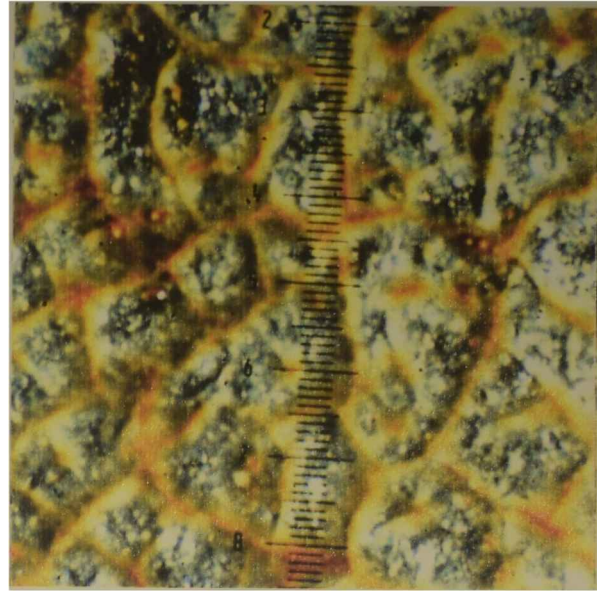
**Fig.55.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.**

Sistema acero recubierto/solución de NaCl saturada con aire.





**Muestra R11**  
**Solución al 0,375% NaCl**



**Muestra R11**  
**Micrografía de la superficie**  
**recubierta**

Fig.56.- Estado superficial de las muestras al final de la experiencia.

Sistema acero recubierto/solución de NaCl saturada con aire.

La segunda etapa de este estudio, actualmente en desarrollo, tiende a determinar la influencia del grado y tipo de plastificación sobre el comportamiento de este tipo de sistemas

## CAPITULO X. CONCLUSIONES

1. Los procedimientos usados para el análisis electroquímico permitieron desarrollar los circuitos eléctricos equivalentes más probables que simulan y, en consecuencia, ayudan a interpretar el comportamiento frente a la corrosión de sistemas acero pintado/electrolito acuoso. La conexión y el valor de los diferentes componentes de estos circuitos son tales que ellos podrían ser relacionados con los procesos físicos que ocurren durante la vida útil de dichos sistemas. Así, los modelos de circuitos equivalentes muestran que la respuesta a alta frecuencia puede ser atribuida a las propiedades eléctricas del recubrimiento orgánico mientras que el efecto de los procesos de corrosión en la interface metal/película de pintura y/o el transporte de materia a través del polímero aparecen en los diagramas de impedancia a frecuencias intermedias y bajas, respectivamente.
2. Aunque en algunos casos los efectos se solapan, al correlacionar las fluctuaciones de los valores correspondientes a los componentes del circuito equivalente determinados por vía electroquímica, el potencial de corrosión del sistema metal pintado/electrolito acuoso y los parámetros estimados utilizando corriente continua, con la información extraída de inspecciones visuales realizadas simultáneamente en condiciones normalizadas, es posible acceder a una detallada información de los diferentes procesos de degradación.
3. Los objetivos de esta investigación, crear nuevos procedimientos y modelos que posibiliten una amplia caracterización de recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos mediante medidas electroquímicas, ha sido alcanzado satisfactoriamente.
4. Con respecto a los métodos, conceptos y técnicas propuestas y ensayadas para tres categorías de propiedades que determinan el carácter protector de un recubrimiento orgánico se concluye que:
  - 4.1 Para los estudios de **permeabilidad al agua** se desarrolló, y usó, un método a partir del cual puede obtenerse información sobre la influencia que aspectos tales como estructura del recubrimiento (homogeneidad, densidad, hidrofiliidad, porosidad, etc.), correcta o incorrecta formulación del mismo (relación pigmento-ligante, ligante-agente de curado, etc.), condiciones de

secado o curado y/o la dependencia de la permeación de agua con la temperatura, pueden ejercer en el efecto barrera aportado por diferentes recubrimientos orgánicos cuando son expuestos a medios electrolíticos acuosos.

**4.2** Los ensayos de permeabilidad al agua a tiempos de inmersión más largos permiten adquirir información respecto a las propiedades de **adhesión** húmeda de películas de pintura aplicadas sobre superficies metálicas. Esta técnica, empleada en ensayos no destructivos de laboratorio permite investigar la influencia de la composición y estructura de la superficie metálica, del tipo de tratamiento y/o pretratamiento superficial, predecir la vida útil del sistema, etc., en un lapso relativamente breve. En comparación con los ensayos convencionales de adhesión, esta técnica es usada "in-situ", i.e., durante la exposición y resulta mucho más sensible. La acumulación de una pequeña cantidad de agua en la interface se detecta rápidamente, mucho antes que disminuyan las fuerzas de adhesión;

**4.3** Analizando los **datos de Impedancia** adquiridos en ensayos realizados bajo condiciones de laboratorio perfectamente definidas y controlables puede llegar a obtenerse importante información respecto a los **mecanismos y procesos responsables de la corrosión de metales pintados** y, en consecuencia, buscar de inhibir con rigor científico a aquéllos que resulten más críticos. A partir de estas medidas, los conocimientos relacionados con permeabilidad al agua y al vapor de agua, propiedades de adhesión húmeda ( $C_m(t)$ ), áreas delaminadas y velocidad de delaminación ( $C_d$ ), velocidad de reacción, tipo de reacción determinante de la velocidad de corrosión ( $R_t$ ) e influencia de las limitaciones al transporte de materia sobre los procesos de corrosión ( $Z_w$ ), han permitido comprobar que:

- **Los fenómenos de corrosión y deterioro de sistemas acero naval/recubrimiento orgánico defectuoso** dependen de la geometría del defecto, de la aireación del electrolito y de la rugosidad superficial del sustrato metálico.

- **La variación de la disponibilidad de oxígeno en el electrolito** tiene una considerable influencia sobre los procesos de corrosión. Teniendo en cuenta el papel fundamental del oxígeno en la reacción catódica, complementaria del proceso de disolución metálica, se ha implementado una técnica electroquímica potencioestática

mediante la cual es posible calcular la velocidad de transporte de esta especie a través del recubrimiento orgánico.

- **La rugosidad superficial del sustrato** parece tener una gran influencia sobre los procesos de corrosión ya que el área delaminada en una superficie pulida fue mucho mayor que en una rugosa. Y

5. Para alcanzar el beneficio total de los modelos y procedimientos desarrollados se necesita continuar esta línea de investigación. En particular, en el CIDEPINT se están llevando adelante estudios que contemplan el uso de nuevos modelos teóricos en los que la composición y estructura del recubrimiento polimérico y del sustrato metálico estén perfectamente definidas para, una vez evaluado el comportamiento frente a la corrosión, intentar predecir su vida útil en servicio con la mayor certeza posible.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM B117/73 y B287/74, BSI 5466, ISO 3769, DIN 50 014.
- [2] Ellinger, M.I. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **62**, 136 (1979).
- [3] Grosman, G.W. - **J. Coat. Technol.**, **49**, 45 (1977).
- [4] Standish, J.V. y Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H.Jr. (ed.), NACE, 38 (1980).
- [5] Raman, A., Nasrazadani, S. y Sharma, L. - **Metallography**, **22**, 79 (1989).
- [6] Funke, W. - **Farbe und Lack**, **84**, 389 (1978).
- [7] Blekkenhorst, F., Soepenbergh, E.N., Roelofsen, M. y Schoen, J.P. - **Proc. Corrosion'88**, St. Louis, Missouri, pp. 354 (1988).
- [8] Lenderink, H.J.W. - **Techniques and Methods to Study the Polymer Structure of Epoxy Coatings**, Delft University of Technology; STM-MK, (1990).
- [9] Skerry, B.S., Alavi, A. y Lindgren, K.I. - **J. Coat. Technol.**, **60**, 97 (1988).
- [10] Leidheiser, H.Jr. - **Prog. Org. Coatings**, **7**, 79 (1979).
- [11] Walter, G.W. - **Corros. Sci.**, **26**(1), 28 (1986).
- [12] Pebere, N., Picaud, Th., Duprat, M. y Dabosi, F. - **Corros. Sci.**, **29**(9), 1073 (1989).
- [13] Mansfeld, F., Kendig, M.W. y Tsai, S. - **Corrosion (NACE)**, **38**, 478, 570 (1982).
- [14] Scantlebury, J.D., Ho, K.N. y Eden, D.A. - **ASTM STP 727**, Mansfeld, F. and Bertocci (eds.), 187 (1981).
- [15] Tomashov, N.D., Mikhailovskii, Yu. N. y Leonov, V.V. - **Corrosion**, **20**, 125t (1964)
- [16] **Proc. Symp. on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Bombanes (F)**, (1989), Gabrielli, (ed.), Spec. issue *Electrochim. Acta*, Pergamon Press (1990).
- [17] Dickie, R.A. - **ACS Symp. series 285**, 773 (1985).
- [18] Munger, C.G. - **Corrosion Prevention by Organic Coatings**, NACE (ed.), 2nd edition, (1986).
- [19] **Surface Coatings 1**, Wilson, A.D., Nicholson, J.W. y Prosser, H.J. (eds.), Elsevier Applied Science, London, (1988).
- [20] **Surface Coatings 2**, Wilson, A.D., Nicholson, J.W. y Prosser, H.J. eds., Elsevier Applied Science, London, (1988).
- [21] Evans, U.R. - **The Corrosion and Oxidation of Metals**, St. Martins Press Inc., NY, (1960).
- [22] Hoar, T.P. - **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol.2, Bockris, J.O.M. ed., Butterworths Scientific Publications, 262 (1959).
- [23] Leidheiser, H.Jr. - **J. Coat. Technol.**, **53**, 29 (1981).
- [24] Hare, C.H. - **Anticorrosive Barrier and Inhibitive Primers**, Unit 27 Fed. Ser. Coat. Technol., Fed. Soc. Technol., Philadelphia, EE.UU., (1978).
- [25] Mayne, J.E.O. - **Corrosion 2nd edition**, Shreir, L. (ed.), Newnes-Butterworths, London, vol.2, 15, 24 (1976).
- [26] Funke, W. y Haagen, H. - **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, **17**, 50 (1978).
- [27] Holloway, M.W. y Walker, P.A. - **Measurement of the Adhesion of Surface Coatings**, Octubre, 812 (1964).
- [28] Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **68**(9), 229 (1985).
- [29] James, D.M. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **43**, 391 (1960).
- [30] Gay, P.J. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **32**, 488 (1949).
- [31] Garber, I., y Zuer, S. - **Korroz Zashch Neftegazov Prom-Sti**, **10**, 16 (1977).
- [32] Walker, P. - **Off. Digest**, **37**, 1561 (1965).
- [33] Mikhailovskii, N., Zubor, P.I., Zavrzhina, V.I., Naumova, S.F., Sokolova, E.M. y Serafimovich, V.B. - **Procc. 3rd Intern. Congress on Metallic Corrosion**, Moscow, 241 (1966).
- [34] Gowers, K.R. y Scantlebury, J.D. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **70**(3), 64 (1987).
- [35] Jullien, H., Funke, W. y Zorll, U. - **Procc. 15th FATIPEC Congress**, vol. 3, 255 (1980).
- [36] Schwenk, W. - **Corrosion Control by Organic Coatings (Pap. Conf)**, 103 (1981).

- [37] Armas, R.A., Gervasi, C. A., Di Sarli, A.R., Real, S.G. y Vilche, J.R. - **Corrosion (NACE)**, **48**(5), 379 (1992).
- [38] Real, S.G., Elías, A.C., Vilche, J.R., Gervasi, C.A. y Di Sarli, A.R. - **Electrochim. Acta**, **38**(14), 2029 (1993).
- [39] Ferraz, O., Cavalcanti, E., Gervasi, C.A., Di Sarli, A.R., Bucharsky, E., Real, S.G. y Vilche, J.R. - **Corros. Sci.**, aceptado para su publicación Feb/1994.
- [40] **Diffusion in Polymers**, Crank y Park eds., Academic Press, London, (1968).
- [41] Challa, G. - **Plastica**, **5**, 264 (1969); **6**, 250 (1969).
- [42] Perera, D.Y. y Selier, P. - **Prog. Org. Coatings**, **1**, 57 (1973).
- [43] Hulden, M. y Hansen, C.M. - **Prog. Org. Coatings**, **13**, 171 (1985).
- [44] Svoboda, M. y Mleziva, J. - **Prog. Org. Coatings**, **2**, 207 (1973/74).
- [45] Maitland, C.C., y Mayne, J.E.O. - **Of. Digest**, **34**, 972 (1962).
- [46] Mc Sweeney, E.E. - **Of. Digest**, **37**, 626 (1965).
- [47] Serafimovich, V.V., y Mikhailovskii, Yu N. - **Zaschita Metallov**, **2**, 737 (1966).
- [48] Guruviah, S. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **53**, 669 (1970).
- [49] Boxall, J., von Fraunhofer, J.A. y Werren, S.C. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **55**, 24 (1972).
- [50] Funke, W. - **Proc. Vol. Electrochem. Soc., Symp. on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings**, Scantlebury, J. and Kendig, M., (eds.), Cambridge, UK, (1989).
- [51] Morgan, P.W. - **Ind. Eng. Chem.**, **45**, 2296 (1953).
- [52] Simril, V.L. y Hershberger, A. - **Modern Plastics**, **27**, 95 (1950).
- [53] Simril, V.L. y Hershberger, A. - **Modern Plastics**, **10**, 975 (1950).
- [54] Michels, A.S. - **Off. Dig.**, **37**, 638 (1965).
- [55] Lowry, E.J. y Broome, T.T. - **J. Paint Technol.**, **38**, 227 (1966).
- [56] Kumins, C.A. - **J. Coat. Technol.**, **52**, 39 (1966).
- [57] Young, R.J. - **Introduction to Polymers**, Chapman and Hall, London (1987).
- [58] Funke, W. - **J. Coat. Technol.**, **55**, 31 (1983).
- [59] Kresse, P. - **Farbe und Lack**, **76**, 1009 (1970); **76**, 1209 (1970); **80**, 317 (1974).
- [60] Brunt, N.A. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **47**, 31 (1964).
- [61] Bierner, L. - **Farbe u. Lack**, **66**, 93 (1960).
- [62] Bullet, T.R. y Rudram, A.T.S. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **44**, 787 (1961).
- [63] Prosser, J.L. y Bullet, T.R. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **45**, 836 (1962).
- [64] Walker, P. - **J. Paint Technol.**, **37** (1967).
- [65] Walker, P. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **65**, 415 (1982); *Ibid.*, **66**, 188 (1983).
- [66] Leidheiser, H.Jr. y Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **70**, 121 (1987).
- [67] Leidheiser, H.Jr. - **Polymeric Matters for Corrosion Control**, Dickie and Floyd (eds.), ACS Symp. series (1986).
- [68] Haagen, H. y Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **58**, 359 (1975).
- [69] Corti, H., Fernández Prini, R. y Gómez, D. - **Prog. Org. Coatings**, **10**, 5 (1982).
- [70] Husa, E.M. y Bardal, E. - **The Use of Electrochemical Techniques to Evaluate the Performance of Epoxy Paints**, UK National Corrosion Conference (1982).
- [71] Belluchi, F. - **J. Mat. Sci.**, **25**, 1097 (1990).
- [72] Haberer, C. - **Electrochim. Acta**, **6**, 755 (1981).
- [73] Funke, W. - **Prog. Org. Coatings**, **9**, 29 (1981).
- [74] Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion (NACE)**, **38**, 374 (1982).
- [75] Leidheiser, H.Jr. - **Polymeric Materials for Corrosion Control**, Dickie and Floyd eds., ACS Symp. series, 124 (1986).
- [76] Leidheiser, H.Jr., Wang, W. y Igetof, L. - **Prog. Org. Coatings**, **11**, 19 (1983).
- [77] Thornton, J.S., Cartier, J.F. y Thomas, R.W. - **Polymeric Materials for Corrosion Control**, Dickie and Floyd (eds.), ACS Symp. series, 169 (1986).
- [78] Koehler, E.L. - **Localized Corrosion**, Staehle, Brown, Kruger and Agarwal eds., NACE, 117 (1974).
- [79] Hogh, G.M. - **Localized Corrosion**, Staehle, Brown, Kruger and Agarwal eds., NACE, 134 (1974).

- [80] Ritter, J.J. y Kruger, J. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H.Jr. ed., NACE, 78 (1981).
- [81] Hammond, J.S., Holubka, J.W. y Dickie, R.A. - **J. Coat. Technol.**, 51, 45 (1979).
- [82] Bode, H.W. - **Network Analysis and Feedback Amplifier Design**, D. Van Nostrand, NY, (1945).
- [83] **Impedance Spectroscopy**, MacDonald, J.R. (ed.), Wiley, J. and Son Inc., NY, (1987).
- [84] Gabrielli, C. - **Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis**, Monograph designed by Solartron Instrumentation Group, Morris Bros. Ltd., (1980).
- [85] Bauerle, J.E. - **J. Phys. Chem. Solids**, 30, 2657 (1969).
- [86] Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Science Press, Princeton, p. 143 (1979).
- [87] Menges, G. y Schneider, W. - **Kunststofftechnik**, 12, 265, 316, 343 (1973).
- [88] Kendig, M.W. y Leidheiser, H.Jr. - **J. Electrochem. Soc.**, 123, 982 (1976).
- [89] Beaunier, L., Epelboin, I., Lestrade, J.C. y Takenouti, H. - **Surf. Technol.**, 4, 237 (1976).
- [90] Epelboin, I., Keddarn, M. y Takenouti, H. - **Proc. Electrochem. Soc. Fall Meeting**, Boston, Massachusetts, p. 168 y 169 (1973).
- [91] Szauer, T. - **Prog. Org. Coatings**, 10, 157 (1982).
- [92] Reinhardt, G., Scheller, D. y Hahan, K. - **Plaste u. Kautschuk**, 22, 56 (1975).
- [93] Scantlebury, J.D. y Sussex, G.A.M. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, (ed.) Leidheiser, H.Jr., NACE, 51 (1981).
- [94] Potente, H. y Braches, E. - **Adhesion**, 11, 34 (1979).
- [95] Piens, M. y Verbist, M. - **Proc. Conf. on Corrosion Control by Organic Coatings**, Lehigh, (1980).
- [96] Mansfeld, F. y Kendig, M.W. - **34th Meeting Int. Soc. Electrochem.**, Erlangen, West Germany, pp. 605 (1983).
- [97] Stoll, F. - **Dtsch. Farben-Z**, 29, 245 (1975).
- [98] Orlov, N.F., y Rozenblyum, M.Ya. - **Tr. TNS II Mor. Flota**, Issue 175, 26 (1973).
- [99] Touhsaent, R.E. y Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion**, 28, 435 (1972).
- [100] Rozenfel'd, I.L., Bur'yanenko, V.N. y Vorobjova, N.N. - **Gepsy Artastechnologia**, 19, 555 (1979).
- [101] Rozenfel'd, I.L., Bur'yanenko, V.N. y Vorobjova, N.N. - **Votr. Konf. Oberflaechenschute Org. Ueberzuege**, Budapest, 35 OMKDK, (1979).
- [102] Armstrong, R.D., Dickinson, T. y Willis, P.M. - **J. Electroanal. Chem.**, 53, 389 (1974).
- [103] Macdonald, I.R. y Garber, J.A. - **J. Electrochem. Soc.**, 124, 1022 (1977).
- [104] Rozenfel'd, I.L., Bur'yanenko, V.N. y Zhigalova, K.A. - **Lakokras, Mater. Ikh Primen**, Part 3, 62 (1966).
- [105] Reinhard, G. y Hahn, K. - **Plaste u. Kautsch**, 26, 580 (1979).
- [106] Boukamp, B.A. - **Solid State Ionics**, 20, 31 (1986).
- [107] Spinolo, G., Chiodelli, G., Magistris, A. y Tamburini, V.A. - **J. Electrochem. Soc.**, 135, 1419 (1988).
- [108] Hodge, I.M., Ingram, M.D. y West, A.R. - **J. Electroanal. Chem.**, 74, 125 (1976).
- [109] Chiodelli, G. y Villa, M. - **Solid State Ionics**, 28-30, 1607 (1988).
- [110] MacDonald, D.D. - **Electrochim. Acta**, 35, 1509 (1990).
- [111] Sluyters-Rehbach, M. y Sluyters, J.H. - **Electroanal Chem.**, 4, 1, Bard, A.J. (ed.), Marcel Dekker Inc., NY, (1970).
- [112] Walter, G.W. - **Corros. Sci.**, 26, 681 (1986).
- [113] Boukamp, B.A. - **Manual AC-Immittance Data Analysis System "Equivalent Circuit"**, Twente University of Technology, Netherlands, (1989).
- [114] **Fundamental University Physics**, vol.2, Fields and Waves, Alonso, M. and Finn, E.J. (eds.), 2nd edition, Addison-Wesley Company Inc., Reading, Massachusetts, (1983).

- [115] Warburg, E. - **Ann. Phys. Chem.**, **67**, 493 (1899).
- [116] MacDonald, J.R. - **J. Chem. Phys.**, **36**, 345 (1962).
- [117] Rammelt, U. y Reinhard, G. - **Corros. Sci.**, **27**, 373 (1987).
- [118] Scheider, W. - **J. Phys. Chem.**, **79**, 127 (1975).
- [119] Brasher, D.M. y Kingsbury, A.H. - **J. Appl. Chem.**, **4**, 62 (1954).
- [120] Gimenez, P., Petit, D. y Badia, M. - **Materials Science Forum**, Duprat, M. (ed.), vol.8, 315 (1986).
- [121] Gentles, J.K. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **46**, 850 (1963).
- [122] Holtzman, K.A. - **J. Paint Technol.**, **43**, 47 (1971).
- [123] **Handbook of Chemistry and Physics**, 62nd edition, Weast, R.C. ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, EE.UU., (1981).
- [124] Hasted, J.B. - **Aqueous Dielectrics**, Chapman and Hall, London, (1973).
- [125] Hamon, B.V. - **Austral. J. Phys.**, **6**, 304 (1953).
- [126] van Beek, L.K.H. - **Prog. Dielectrics**, **7**, 69 (1967).
- [127] Eisenberg, D. y Kauzmann, W. - **The Structure and Properties of Water**, Oxford University Press (1969).
- [128] **Proc. 3rd Int. Conf. on Diffusion in Polymers**, York, UK, Feb. 1991, PRI London, (1991).
- [129] Svoboda, M. y Mleziva, J. - **Prog. Org. Coatings**, **2**, 207 (1973/74).
- [130] Asari, M., Tsuru, T. y Haruyama, S. - **Corros. Eng.**, **36**, 129 (1987).
- [131] Scantlebury, J.D., Guiseppi-Elie, D.A., Eden, D.A. y Callow, L.M. - **Corrosion, NACE**, **39**, 108 (1983).
- [132] Callow, L.M. y Scantlebury, J.D. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **64**, 119 y 140 (1981); *Ibid.*, **65**, 11 (1982); *Ibid.*, **66**, 93 (1983); *Ibid.*, **67**, 193 (1984).
- [133] Mansfeld, F., Jeanjaquet, S.L. y Kendig, M.W. - **Corros. Sci.**, **26**, 735 (1986).
- [134] Hepburn, B.J., Gowers, K.R. y Scantlebury, J.D. - **Br. Corros. J.**, **21**, 105 (1986).
- [135] Gowers, K.R., Hepburn, B.J., Sussex, G.A.M. y Scantlebury, J.D. - **Materials Science Forum**, Duprat ed., vol.8, 289 (1986).
- [136] Feliú, S., Morcillo, M. y Bastidas, J.M. - **Pitture e Vernici**, **7**, 17 (1984).
- [137] Kramers, H.A. - **Phys. Z.**, **30**, 512 (1929).
- [138] Urquidi-MacDonald, M., Real, S. y MacDonald, D.D. - **Electrochim. Acta**, **35**, 1559 (1990).
- [139] Herman, C.C., Perrault, G.G. y Pilla, A.A. - **Anal. Chem.**, **40**, 1173 (1968).
- [140] Creason, S.C., Hayes, J.W. y Smith, D.E. - **J. Electroanal. Chem.**, **47**, 9, (1972).
- [141] **Manual Ortholoc-SC 9595/9505E**, Brookdeal Electronics Ltd., UK, (1978).
- [142] Gabrielli, C., Huet, F., Keddam, M. y Lizee, J.F. - **J. Electroanal. Chem.**, **138**, 201 (1982).
- [143] Chiodelli, G. y Lupotto, P. - **J. Electrochem. Soc.**, **138**(9), 2703 (1991).
- [144] Reinhard, G. y Hahn, K. - **Plaste und Kautschuk**, **25**, 548 (1978).
- [145] Geenen, F.M., van Westing, E.P.M. y de Wit, J.H.W. - **Proc. 9th Eur. Cong. Corros.**, Utrecht The Netherlands, pp. 88 (1989).
- [146] Bidstrup, W., Bidstrup, S. y Senturia, S. - **Proc. SPE 45th Technical Conf.**, Los Angeles, EE.UU., ANTEC'88, 960 (1988).
- [147] Enns, J.B. y Gillham, J.K. - **J. Appl. Polym. Sci.**, **28**, 2831 (1983).
- [148] Bidstrup, S.A., Sheppard, N.F. y Senturia, S.D. - **Proc. SPE 45th Technical Conf.**, Los Angeles, EE.UU., ANTEC'88, 987 (1988).
- [149] Day, R.D. - **Polym. Eng. Sci.**, **26**, 362 (1986).
- [150] Downey, S.J. y Devereux, O.F. - **Corrosion (NACE)**, **45**, 675 (1989).
- [151] Gentles, J.K. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **46**, 850 (1963).
- [152] Lindquist, S.A. - **Corrosion (NACE)**, **41**, 69 (1985).
- [153] Standish, J.V. y Leidheiser, H.Jr. - **Corrosion Control by Organic Coatings**, Leidheiser, H.Jr. (ed.), NACE, 38 (1981).
- [154] Rosen, E.M. y Silverman, D.C. - **Corrosion (NACE)**, **46**, 945 (1990).
- [155] Carpenter, A.S. y Twiss, D.F. - **Trans. Far. Soc.**, **43**, 529 (1947).
- [156] Schwiderke, E.E. y Di Sarli, A.R. - **Prog. Org. Coatings**, **14**, 297 (1986).



- [157] Thomas, J.G.N. - **Tecnical Report, Paint Research Assoc. TR/2/89** (1989).
- [158] Crank, J. - **The Mathematics of Diffusion**, Clarendon Press Oxford (1975).
- [159] Brasher, V.D.M. y Nurse, T.J. - **J. Appl. Chem.**, **9**, 96 (1959).
- [160] Boukamp, B.A. - **Proc. 9th Eur. Congr. Corros.**, Utrecht, The Netherlands, pp. 252 (1989).
- [161] Schwiderke, E.E. y Di Sarli, A.R. - **Bulletin of Electrochemistry**, **3(2)**, 107 (1987).
- [162] Lichtenecker, K. - **Physikalische Zeitschrift**, **27**, 115 (1926).
- [163] Bruggeman, D.A.G. - **Annalen der Physik 5. Folge. ban 24**, 636 (1935).
- [164] Funke, W. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **46**, 10 (1963).
- [165] Ritter, J.J. y Kruger, J. - **Surface Sci.**, **96**, 364 (1980).
- [166] Looyenga, H. - **Physica**, **31**, 401 (1965).
- [167] Apicella, A. y Nicolair, L. - **Makromol. Chem. Makromol. Symp.**, **7**, 97 (1987).
- [168] Challa, G. - **Plastica**, **22**, 204 (1969).
- [169] Treagear, R.T. - **J. Invest. Dermato**, **4**, 16 (1966).
- [170] Fisher, W. - Lecture presented at **Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings**, Cambridge United Kingdom, (1990).
- [171] Fisher, W. - **Proc. Intercorr. Conf.**, Berlin, Alemania, 41 (1991).
- [172] Burns, R.M. y Haring, H.E. - **Trans. of the Electrochem. Soc.**, **69**, 169 (1936).
- [173] Wormwell, F. y Brasher, D.M. - **J. Iron Steel Institute**, **162**, 129 (1949).
- [174] Mayne, J.E.O. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **40**, 183 (1957).
- [175] Faidi, S., Costa, I., Hepburn, B. y Scantlebury, J. - **Proc. Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings**, April, 212 (1989).
- [176] Alfrey, T., Gurnee, E. y Lloyd, W.G. - **J. Polym. Sci.**, **C12**, 249 (1966).
- [177] **Rapports d'activité du Laboratoire I.V.P biennale 1975-1977**, 20, Internal Report of I.V.P., Belgium.
- [178] Piens, M. - **J. Coatings Technol.**, **51**, 66 (1979).
- [179] Patton, T.C. ed. - **Pigment Handbook**, vol. 1, J. Wiley & Sons, NY, 848-57 (1973).
- [180] Szklarska-Smialowska, Z. - **Passivity of Metals**, Frankenthal, R. & Kruger, J. (eds.), The Electrochem. Soc. Corrosion Monographs Series, Princeton, NJ, 443-62 (1978).
- [181] Vetter, K.J. - **Electrochemical Kinetics**, Academic Press, NY, 757-59 (1978).
- [182] Walter, G.W. - **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.**, **118**, 259 (1981).
- [183] Bacon, R.C., Smith, J.J. y Rugg, F.M. - **Ind. Eng. Chem.**, **40**, 161 (1948).
- [184] Ohyabu, Y., Kawai, H. e Ikeda, S. - **Shikizai Kyokaishi**, **37**, 90 (1964).
- [185] Szauer, T. y Brandt, A. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **67**, 13 (1984).
- [186] Frydrych, D.J., Farrington, G.C. y Townsend, H.E. - **Corrosion Protection by Organic Coatings**, Kendig, M.W. y Leidheiser, H.Jr., (eds.), The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, vol. 87-2, 240 (1987).
- [187] Kreese, P. - **Farbe und Lack**, **72**, 1179 (1966).
- [188] Elsner, C.I., Armas, R.A. y Di Sarli, A.R. - **Anales II Jornadas Argentinas en Ciencias de los Materiales**, Vol. II, 377. INIFTA, La Plata, 25-28 de octubre de 1993.
- [189] Morcillo, M., Simancas, J., Fierro, J.L.G., Feliú, S.Jr. y Galván, J.C. - **Prog. Org. Coatings**, **21(4)**, 315 (1993).
- [190] Morcillo, M., Feliú, S.Jr., Galván, J.C. y Bastidas, J.M. - **J. Oil Col. Chem. Assoc.**, **71**, 11 (1988).

## LISTADO DE SIMBOLOS

A	Area. (m <sup>2</sup> )
B	Parámetro independiente de la frecuencia en la admitancia de O y T. (1/√s)
BFDI	Impedancia difusional en un sistema de longitud finita. (Ω)
c	Concentración. (mol l <sup>-1</sup> )
C	Capacidad dieléctrica. (F)
C <sub>o</sub>	Capacidad de la película orgánica seca. (F)
C <sub>d</sub>	Capacidad de la doble capa electroquímica. (F)
C <sub>m</sub>	Capacidad de la película orgánica humectada. (F)
C <sub>s</sub>	Capacidad de la película orgánica saturada con agua. (F)
C <sub>m(t)</sub>	Capacidad de la película orgánica humectada al tiempo t. (F)
C <sub>agua</sub>	Capacidad de un condensador lleno de agua. (F)
d	Diámetro. (m)
ΔH	Calor de solución. (J mol <sup>-1</sup> )
ΔH <sub>c</sub>	Calor de condensación. (J mol <sup>-1</sup> )
ΔH <sub>m</sub>	Calor de mezclado. (J mol <sup>-1</sup> )
D	Coefficiente de difusión del agua. (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>0.5</sub>	D calculado con el método de vida media (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) y en el punto en que Φ/Φ <sub>s</sub> = 0,5 (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ).
D <sub>B</sub>	D calculado con el método del comienzo de la pendiente. (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>ef</sub>	Coefficiente de difusión efectivo. (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>NLLS</sub>	D calculado con el método de ajuste por NLLS. (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>T</sub>	D calculado con el método del tiempo adimensional. (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
E	Potencial. (V)
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión. (V/Electrodo de Calomel Saturado)
E <sub>d</sub>	Energía de activación del proceso difusional. (J mol <sup>-1</sup> )
E <sub>o</sub>	Amplitud del cambio de potencial. (V)
f	Frecuencia. (Hz)
I	Corriente. (A)
I <sub>o</sub>	Amplitud del cambio de corriente. (A)
J	Flujo. (Kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
j	Número complejo. (j <sup>2</sup> = -1)
e	Espesor de la película orgánica seca. (μm)
L	Inductancia. (H)
M	Masa. (Kg)
M <sub>t</sub>	Masa al tiempo de exposición t. (Kg)
M <sub>s</sub>	Masa del recubrimiento saturado. (Kg)
n	Factor del CPE.
O	Impedancia difusional en un sistema abierto que impone, en una condición de contorno, el valor de concentración de la especie que difunde.
r	Coefficiente de correlación.
R	Constante de los gases. (= 8.3144 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
R	Resistencia. (Ω)
R <sub>a</sub>	Resistencia de la reacción anódica. (Ω)
R <sub>c</sub>	Resistencia de la reacción catódica. (Ω)
R <sub>I/E</sub>	Resistencia del convertidor I/E del potencióstato. (Ω)
R <sub>m</sub>	Resistencia iónica en la película orgánica. (Ω)
R <sub>s</sub>	Resistencia de la solución entre los electrodos de trabajo y referencia. (Ω)
RH	Humedad relativa. (%)
R <sub>t</sub>	Resistencia a la transferencia de carga. (Ω)
S	Solubilidad del agua en la membrana orgánica. (adim)
t	Tiempo de inmersión. (s)
t <sub>0.5</sub>	Tiempo al cual Φ/Φ <sub>s</sub> = 0,5. (s)

T	Temperatura. ( $^{\circ}\text{C}$ )
T	Impedancia difusional en un sistema con longitud finita de borde ( $\Omega$ ).
$T_g$	Temperatura de transición vítrea. ( $^{\circ}\text{C}$ )
V	Volumen. ( $\text{cm}^3$ )
$V_m$	Volumen de la membrana orgánica. ( $\text{cm}^3$ )
$V_l$	Volumen libre dentro de la matriz polimérica. ( $\text{cm}^3$ )
$V_s$	Volumen del recubrimiento saturado. ( $\text{cm}^3$ )
$V_t$	Volumen al tiempo de exposición t. ( $\text{cm}^3$ )
$Z_d$	Impedancia difusional. ( $\Omega$ )
$Z_w$	Impedancia de Warburg. ( $\Omega$ )
x	Dirección en el recubrimiento perpendicular a la superficie del sustrato.
Y	Admitancia. (S)
$Y_o$	Parte de la admitancia independiente de la frecuencia. (S)
Z	Impedancia. ( $\Omega$ )
$ Z $	Módulo de impedancia. ( $\Omega$ )
$Z'$	Parte real de la impedancia. ( $\Omega$ )
$Z''$	Parte imaginaria de la impedancia. ( $\Omega$ )
$\alpha$	Angulo de rotación respecto al sistema de coordenadas debido al CPE. (grados)
$\delta$	Decrecimiento dieléctrico.
$\delta_n$	Espesor de la película difusional de Nernst. (cm)
$\Delta Z'$	Error relativo en $Z'$ .
$\Delta Z''$	Error relativo en $Z''$ .
$\epsilon_o$	Constante dieléctrica o permitividad en el vacío. ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ )
$\epsilon_a$	Constante dieléctrica del agua. ( $\text{F m}^{-1}$ )
$\epsilon_r$	Constante dieléctrica relativa. ( $\text{F m}^{-1}$ )
$\epsilon_{ro}$	Constante dieléctrica relativa del recubrimiento seco. ( $\text{F m}^{-1}$ )
$\theta$	Angulo de fase de la respuesta con respecto a la perturbación. (grados)
$\rho$	Masa específica. ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\sigma$	Coefficiente de Warburg. ( $\Omega/\sqrt{s}$ )
$\tau$	Constante de tiempo (RC). (s)
$\Phi$	Fracción de volumen de agua permeada.
$\Phi_o$	Fracción de volumen de agua permeada a $t=0$ .
$\Phi_s$	Fracción de volumen de agua permeada en el recubrimiento saturado.
$\Phi_t$	Fracción de volumen de agua permeada al tiempo de inmersión t.
$\Phi/\Phi_s$	Fracción relativa de volumen de agua permeada.
$\omega$	Frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ). (Hz)
+	Proporcional a