

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES SUPERFICIALES
RICOS EN CINC MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

Ethel Claudia Bucharsky

1997

***A mis padres, María y Nicolás,
A Daniel y a mis hijos, Martina y Manuel,
A mis hermanas Lilia, Nilda y Miryam***

El presente trabajo, para optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas ha sido realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección del Prof. Ing. Jorge Roberto Vilche, y como asesor científico el Prof. Dr. Enrique Baran.

Agradecimientos

Al Ing. Jorge Roberto Vilche, mi director de trabajo.

Deseo mencionar el aporte recibido en mis primeros años de formación en la Universidad Nacional de La Plata, al Dr. Enrique Baran, Dr. Carlos Della Vedoba, Dr. Mick Fernández, Dr. Alberto Caparelli y de mi orientación en particular al Dr. Héctor Di Loreto, Dra. Marita Mirífico y Dr. Rodolfo Bravo.

Por otra parte quiero agradecer la colaboración y su atemporal amistad de la Ing. Silvia Real, Ing. Liliana Gassa, Dr. Francisco Varela, Dra. Beatriz Castro, Dr. Claudio Gervasi y Ing. Elsa Ruiz.

En la colaboración docente que llevé a cabo desde 1985 hasta 1992 en diferentes cátedras de Química Orgánica donde fue relevante el aporte de la Dra. Amelia Vázquez, Farm. Horacio Sullivan y la Dra. Ani Castro Luna, quienes me llevaron a redimensionar dicha actividad y ubicarla en el lugar que creo merece.

Agradezco también la colaboración del Ing. Ricardo Armas, en la preparación de las muestras y al Dr. Vicente Rascio director del CIDEPINT.

Quisiera también agradecer al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y a su personal, donde desarrolle mi trabajo de investigación.

Al Lic. Reynaldo Rubio, por su amistad de tantos años.

Al Ing. Horacio Kostina, Dr. Jorge Kostina y al Sr. Horacio Haag, como así también a Sebastián, Javier, German, Agustín, Matías, Nocolás, Victoria y Carolina, por las alegrías brindadas.

A Mariano Claver y familia, por su apoyo incondicional.

Queda una gran cantidad de amigos, compañeros y familiares que de una u otra manera fueron ayudando a mi crecimiento personal en estos años, aportándome su amistad afecto y entusiasmo. A todos ellos, este sincero agradecimiento.

Ethel Bucharsky

Marzo 1997

<i>Introducción</i>	I-8
<i>Consideraciones generales sobre corrosión y protección de aceros en medios acuosos</i>	II-13
<i>II.1- Mecanismo de corrosión electroquímica del hierro</i>	II-13
<i>II.1.1. Aspectos químicos de la disolución de hierro en soluciones acuosas</i>	II-15
<i>II.1.2- Influencia de los haluros presentes en la solución electrolítica</i>	II-16
<i>II.2. Mecanismos de protección de aceros en soluciones acuosas</i>	II-19
<i>II 2.1 Protección anódica</i>	II-20
<i>II 2.2 Protección catódica:</i>	II-20
<i>II 3. Recubrimientos superficiales</i>	II-23
<i>II 3.1 Recubrimientos de pinturas</i>	II-23
<i>II 3. 1. Parámetros característicos de películas de pintura</i>	II-25
<i>II 3.2. Mecanismos de formación de películas de pinturas</i>	II-26
<i>II 3. 3. Pigmentos.</i>	II-27
<i>II 3.4. Pigmentos en pinturas anticorrosivas. Propiedades fisicoquímicas</i>	II-27
<i>II.4. Estudio dinámico del fenómeno de corrosión</i>	II-30
<i>II.3.1 Métodos electroquímicos de evaluación paramétrica en sistemas de aceros recubiertos con pinturas utilizando EIS</i>	II-31
<i>II.4. Aplicación de técnicas electroquímicas para el estudio de sistemas de aceros sumergidos en soluciones acuosas protegidos por pinturas ricas en cinc</i>	II-38
<i>II.4.1 Interpretación del comportamiento de películas protectoras ricas en cinc utilizando medidas de potencial de corrosión</i>	II-38
<i>II.4.2 Análisis de los productos de corrosión</i>	II-41
<i>II.4.2 Interpretación del comportamiento de películas protectoras ricas en cinc mediante medidas de espectroscopía de impedancia</i>	II-43
<i>III Parte Experimental</i>	III-47
<i>III.1.2. Electroodos</i>	III-47
<i>III.1.3. Soluciones electrolíticas</i>	III-48
<i>III.2. Ensayos acelerados:</i>	III-48
<i>III.2.1 Cámara de niebla salina</i>	III-48
<i>III.3. Instrumental:</i>	III-49
<i>III.3.1 Medidas del potencial de corrosión</i>	III-49
<i>III.3.2. Medidas de impedancia electroquímica:</i>	III-49
<i>III.3.3 . Microscopio Electrónico de barrido (SEM)</i>	III-51
<i>IV. Resultados obtenidos en sistemas de pinturas ricas en cinc conteniendo diferentes ligantes en su formulación.</i>	IV-57
<i>IV.1 Consideraciones químicas involucradas en la formación de los ligantes. Sus características.</i>	IV-57
<i>IV 1.1. Resinas alquídicas</i>	IV-57
<i>IV 1.2. Caucho clorado</i>	IV-58
<i>IV 1.3 Resinas Epoxi</i>	IV-58

IV 1.4 Etil silicatos	IV-59
IV. 2. Caracterización mediante el análisis químico. Ensayos preliminares	IV-59
IV 2.1. Ensayos específicos	IV-60
IV. 3. Caracterización mediante el análisis electroquímico.	IV-61
IV. 3.1 Medidas del potencial de corrosión E_{corr}	IV-61
IV. 3.2 Medidas de impedancia electroquímica	IV-63
IV. 4. Resultados de ensayos acelerados	IV-65
IV. 4.1. Ensayos de adherencia	IV-65
IV. 4.2. Ensayos de resistencia a la niebla salina	IV-65
IV. 4.4. Comportamiento frente a las pinturas de terminación	IV-65
IV. 4.5 Ensayos de resistencia a distintos medios	IV-66
IV. 4.6. Ensayos de envejecimiento acelerado	IV-66
V. Influencia del contenido de PVC en películas formuladas con resinas alquídicas.	V-73
V.1. Ensayos electroquímicos	V-73
V.1.1. Medidas del potencial de corrosión	V-73
V.1.2. Medidas de impedancia electroquímica	V-74
V. 2. Resultados de ensayos acelerados	V-75
V. 2.1. Ensayos de adherencia	V-75
V. 2.2. Ensayos de resistencia a la niebla salina	V-75
V. 2.3. Comportamiento frente a las pinturas de terminación	V-76
V. 2.4. Ensayos de resistencia a distintos medios	V-76
V. 2.5. Ensayos de envejecimiento acelerado	V-76
VI Estudio de recubrimientos conteniendo diferentes morfologías de partículas de cinc y como ligante resinas alquídicas	VI-81
VI.1. Características generales en la composición del polvo de cinc utilizado en las formulaciones de pinturas anticorrosivas	VI-81
VI.2 Ensayos electroquímicos	VI-82
VI.2.1 Medidas de potencial de corrosión.	VI-82
VI.2.1 Medidas obtenidas utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en función del tiempo de exposición al electrolito agresivo	VI-83
VI.3 Ensayos acelerados	VI-85
VII. Estudio del comportamiento de películas de cinc de diferentes espesores sobre aceros de baja aleación.	VII-101
VII.1 Características químicas del cinc en solución de agua de mar.	VII-101
VII.2 Ensayos electroquímicos	VII-101
VII.2.1 Medidas de potencial de corrosión.	VII-101
VII.2.2 Medidas de impedancia electroquímica	VII-102
VII.3 Resultados de ensayos acelerados	VII-103

<i>VII.3.1 Ensayos de adherencia</i>	VII-103
<i>VII.3.2 Ensayos de resistencia a la niebla salina</i>	VII-103
<i>VII.3.3 Ensayos de resistencia a distintos medios</i>	VII-103
<i>VII.3.4 Ensayos de envejecimiento acelerado</i>	VII-104
<i>V III. Estudio de pinturas de terminación aplicadas sobre recubrimientos ricos en cinc conteniendo diferentes ligantes en su formulación</i>	VIII-112
<i>V III.1 Características generales de los recubrimientos de terminación.</i>	VIII-112
<i>V III.2 Caracterización de recubrimientos de terminación por técnicas electroquímicas.</i>	VIII-113
<i>VIII.2.1. Medidas de impedancia electroquímica.</i>	VIII-114
<i>IX. Discusión de los resultados</i>	IX-127
<i>IX.1 Influencia de los diferentes ligantes utilizados en la formulación de ZRP.</i>	IX-131
<i>IX.2 Influencia del contenido de CVP utilizando resinas alquídicas como ligantes</i>	IX-137
<i>IX-3 Influencia de la morfología de las partículas de cinc utilizadas en la formulación de ZRP en la protección de aceros de baja aleación.</i>	IX-144
<i>IX-4 Estudio de la influencia del espesor de cinc depositado sobre paneles de acero inmersos en agua de mar.</i>	IX-153
<i>IX-5 Influencia de la presencia de una película de terminación sobre ZRP conteniendo diferentes ligantes y sobre cinc depositado por la técnica de "thermal spray".</i>	IX-159
<i>X. Conclusiones</i>	X-168
<i>Referencias</i>	X-171

Capítulo I

Introducción

El proceso de corrosión fue estudiado por diversos científicos, y definido de varias maneras, una de ellas hace referencia a que es el proceso que provoca el deterioro o la alteración de superficies metálicas por acción química o electroquímica del medio que la rodea, aunque esta definición no se restringe solo al caso de los metales y sus aleaciones, sino que también se suele aplicar a las transformaciones que sufren otros materiales no metálicos, como por ejemplo el hormigón de cemento portland. La corrosión tiene por objeto investigar el deterioro de los materiales por la acción del medio al que se encuentran expuestos ya que se ha comprobado mediante estudios hechos en numerosos países que los perjuicios causados por la corrosión equivalen del 1.5 al 3.5% del Producto Bruto Nacional (PBN).

La fuerza impulsora de estas transformaciones es la inestabilidad termodinámica de los metales (salvo el caso de los metales nobles), y sus aleaciones, originándose distintos compuestos químicos con la consecuente disminución de la energía libre.

La termodinámica se utiliza como herramienta para informar si una transformación puede ocurrir o no, es decir sobre la posibilidad de que un proceso pueda ocurrir, pero no predice sobre la velocidad del mismo, desde el punto de vista de la corrosión, es de fundamental importancia conocer los parámetros cinéticos, para poder decidir sobre el empleo de ciertos materiales. La resistencia a la corrosión es una propiedad que no depende exclusivamente del metal sino que también de su entorno, con lo cual es relevante conocer la cinética de los procesos involucrados.

La hipótesis de que la corrosión es un proceso electroquímico es bastante antigua. La idea surgió como resultado de los primeros trabajos con pilas galvánicas, y se supuso que durante el proceso actuaban micropilas en el metal. La primera mención del tema se atribuye por algunos autores a De la Rive (1830), en tanto

que otros lo adjudican a Thénard (1819). La demostración en forma cuantitativa de la relación entre corrientes eléctricas y ataque de metales en corrosión se debe a Evans y Hoar (1932). Estos autores demostraron que durante la corrosión se cumplen las leyes de Faraday.

Los dos factores que controlan la corrosión electroquímica son: la inestabilidad termodinámica y la cinética de las transformaciones que tienen lugar en diferentes sistemas. Para una inestabilidad termodinámica dada, determinada por la fuerza electromotriz (fem) de la cupla de corrosión, la velocidad de corrosión estará determinada por la cinética del sistema de reacciones acopladas, disolución metálica y la reducción de las especies agresivas aceptoras de electrones.

El proceso termodinámicamente posible para la transformación del metal a su forma iónica debido a su entorno, puede producirse por vía química o electroquímica, o por ambas simultáneamente. Si el metal se encuentra en un medio conductor prevalecerá el proceso de índole electroquímica.

Usualmente, y dependiendo de las condiciones externas que pueden ser muy variadas, ambos tipos de corrosión operan de forma simultánea. En los casos en que la distribución real de las áreas activas sobre el metal puede no ser relevante para evaluar solamente la magnitud total del proceso de corrosión, se puede considerar corrosión homogénea, y en consecuencia resulta un ataque uniforme.

La cuantificación del fenómeno corrosión es indispensable para lograr el desarrollo de nuevos materiales y de diferentes formulaciones de recubrimientos superficiales con el fin de minimizar el deterioro de los metales. Para ello se emplean varias técnicas electroquímicas, mediante las cuales se pueda caracterizar el comportamiento de metales. La velocidad de corrosión depende de un gran número de factores concurrentes como temperatura, velocidad de flujo, concentración de la fase sólida, líquida y gaseosa, concentración de iones agresivos en distintos medios.

En la actualidad son varias las innovaciones realizadas en el campo de los recubrimientos protectores de superficies metálicas. Así, la aplicación de polímeros modificados, el uso de diversos pigmentos entre los cuales se encuentran elementos menos nobles, la aplicación de sustancias inhibidoras que no alteren las propiedades mecánicas de los sustratos, la modificación de la composición del metal son algunos de los factores a tener en cuenta.

El desarrollo de las técnicas electroquímicas ha contribuido en gran medida al conocimiento del mecanismo de disolución de metales, y en consecuencia la posibilidad de cálculo de velocidades de corrosión, parámetro de fundamental importancia en la caracterización del sistema.

Los recubrimientos poliméricos orgánicos e inorgánicos han adquirido gran importancia en los últimos años debido a la versatilidad de composiciones desarrolladas, las que ofrecen una buena resistencia mecánica y propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser utilizadas como películas protectoras de aceros y de otros sustratos metálicos. La eficiencia de la protección que proveen estos materiales radica fundamentalmente en su formulación, a partir de la cual operan frente al medio de diferentes maneras, en algunos casos sólo por efecto barrera, generalmente ofreciendo un alto poder hidrófobo, y una escasa permeabilidad de iones agresivos ó también modificando la formulación por el agregado de pigmentos activos e inhibidores los que contribuyen, en conjunto, a minimizar el deterioro de los metales.

Idealmente los cubrimientos de base polimérica orgánica, protegen al sustrato metálico por efecto barrera, pero en la práctica debido a las interacciones químicas con el medio acuoso, esta propiedad se consigue sólo parcialmente, ya que las moléculas orgánicas conteniendo grupos funcionales polares, hacen que la película polimérica se sature de moléculas de agua, con lo cual la acción protectora va disminuyendo en el tiempo.

Uno de los sistemas más utilizados son los recubrimientos de base polimérica orgánica e inorgánica ricos en cinc (ZRP), donde el porcentaje de este elemento se encuentra en un alto porcentaje en el peso de película seca, ofreciendo al sustrato metálico protección a la corrosión por efecto galvánico. El presente trabajo intenta aportar una interpretación del comportamiento protector de diferentes películas formuladas con ligantes de naturaleza orgánica o inorgánica ricas en cinc, frente al fenómeno de corrosión del sustrato acero de baja aleación, cuando el sistema sustrato/película se encuentra expuesto a un medio tan agresivo como agua de mar. Este estudio fue realizado mediante el empleo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímicas.

La presente tesis está organizada de la siguiente manera. El capítulo 2, contiene una breve discusión de los factores que influyen en el mecanismo de disolución del hierro, que es el componente mayoritario del acero, como así también consideraciones generales de los distintos mecanismos de protección, y finalmente una introducción al tema de recubrimientos superficiales protectores, especialmente los que contienen polvo de cinc. El capítulo 3 presenta un detalle de los diferentes métodos de medida utilizados y sus respectivos fundamentos y una descripción de la composición de los sistemas elegidos para su estudio. Luego, en los capítulos 4 a 7 se analizan los resultados obtenidos aplicando diferentes recubrimientos superficiales, variando los ligantes (capítulo 4), la composición de cinc en las formulaciones con un mismo ligante (capítulo 5), la morfología de las partículas de pigmento (capítulo 6), el empleo de polvo de cinc con diferentes espesores en película seca (capítulo 7) por último en el capítulo 8 se estudió la influencia del agregado en el esquema de pintura de una película de terminación "Top coatings" formulada con resinas alquídicas. La discusión crítica e interpretación mecanística del comportamiento de los diversos sistemas se incorporan en el capítulo 10 y las conclusiones generales se establecen en el capítulo 11.

Capítulo II

Consideraciones generales sobre corrosión y protección de aceros en medios acuosos

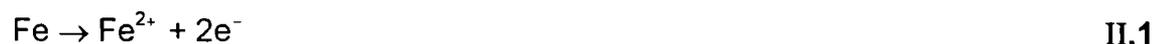
II.1- Mecanismo de corrosión electroquímica del hierro

La aplicación de los principios de electroquímica han contribuido al desarrollo de nuevos métodos de control de corrosión. La razón principal tuvo origen en el deterioro sufrido por las estructuras de acero del cual el mayor componente es el hierro, termodinámicamente inestable en condiciones atmosféricas normales y en soluciones acuosas [1,2].

La disolución anódica de este metal es un proceso electroquímico por el cual se transfieren iones metálicos desde la estructura cristalina en la superficie, hacia la solución electrolítica adyacente [5].

En condiciones de corrosión, se pueden diferenciar tres zonas de potencial diferentes, dando origen al siguiente esquema de reacciones [2]:

Zona 1



La reacción II.2 es importante ya que el hidróxido férrico formado es insoluble, formando la interfase entre el metal y la solución.

En la Zona 2, tiene lugar la formación de magnetita (Fe_3O_4), uno de los compuestos más abundantes del hierro en la naturaleza, y también la reacción con el dióxido de carbono para dar carbonatos insolubles los cuales se depositan sobre la superficie del metal.



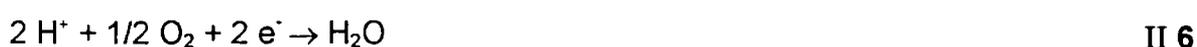
En la Zona 3, expuesta directamente a la acción del electrolito, se produce la transformación de la magnetita, de color negro, al óxido férrico, el cual en su forma hidratada es el típico color naranja que presentan los sistemas de aceros corroídos. En general el pH de la zona anódica es de 5.0 - 6,5.

Las correspondientes reacciones catódicas que tienen lugar son de características mucho menos complejas, y extremadamente importantes en el control de la corrosión. El proceso catódico es esencialmente la neutralización de los electrones provenientes de la disolución del metal descrito en la ec. II.1.

El hierro es capaz de desplazar al hidrógeno del H₂O, y esta es la primera etapa en el proceso de corrosión. El hidrógeno proveniente del área catódica se combina con el oxígeno sobre la superficie del metal para formar una molécula de H₂O.

En el caso de soluciones aereadas, la presencia de oxígeno disuelto produce una variación diferencial muy grande de pH debido a que se combina con el agua y los electrones para dar el ión oxhidrilo.

Las ecuaciones que interpretan el proceso catódico son:



En sistemas acuosos expuestos a la atmósfera, donde existen sales disueltas de metales alcalinos, y no se producen modificaciones en el pH, la velocidad de corrosión del hierro aumenta, principalmente por los siguientes factores [5]:
i) Aumento de la conductividad electrolítica de la solución que mejora las condiciones operativas de las áreas anódicas y catódicas. ii) Los productos de las reacciones catódicas y anódicas tienden a recombinarse con los iones presentes en la solución.

Un ejemplo de este comportamiento lo demuestra el agregado de NaCl, inicialmente la velocidad de corrosión aumenta, pero luego permanece constante debido a la menor solubilidad del oxígeno en soluciones salinas.

La cinética de la disolución del hierro ha sido intensamente estudiada en las dos últimas décadas con el objeto de establecer un mecanismo de reacción. En términos generales, el proceso global de corrosión depende del pH, de la concentración iónica de la solución, de la naturaleza del solvente, de los aniones presentes y del potencial del electrodo [1,5].

II.1.1. Aspectos químicos de la disolución de hierro en soluciones acuosas

En soluciones ácidas no oxidantes y en presencia de oxígeno las especies químicas predominantes son las formadas por Fe(II) y Fe(III), mientras que en soluciones alcalinas existen además otras especies inestables de Fe(IV) y Fe(VI). Las soluciones acuosas con iones Fe(II) contienen al ión hexaquo hierro (II), $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ este complejo es estable en soluciones ácidas desoxigenadas, pero se hidroliza a $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ al aumentar el pH, mientras que en soluciones alcalinas se forman iones de composición FeO_2^{2-} ó HFeO_2^- (3).

En soluciones ácidas el O_2 oxida al ión ferroso a ión férrico:



El precipitado blanco de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en presencia de aire se oxida a compuestos férricos de color pardo.

El Fe (III) posee una alta tendencia a la hidrólisis en soluciones acuosas, generando especies del tipo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5 \text{OH}]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{OH})_2]^+$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{OH})_2 \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$, aún en soluciones ácidas de pH entre 2 y 3. Al aumentar el pH se producen especies condensadas que conducen a la formación de geles y

finalmente precipita el óxido férrico hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ como una masa gelatinosa de color pardo-rojizo [4].

En soluciones fuertemente alcalinas existen complejos solubles del tipo $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$

El Fe (III) también puede producir complejos halogenados estables, FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_3 , FeCl_4^- , $\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$.

II.1.2- Influencia de los haluros presentes en la solución electrolítica

Kuo et al. [11] determinaron condiciones en las cuales la reacción de electrodisolución del Fe ocurre a través de un mecanismo catalizado por OH^- ó H^+ , donde la presencia del ión Cl^- afecta la velocidad del proceso. En principio, el efecto de este ión depende del pH y para interpretar los resultados a bajas concentraciones de H^+ y altas de Cl^- propusieron un mecanismo en paralelo, uno asistido por Cl^- y el otro por OH^- :

a) mecanismo catalizado por Cl^-



b) mecanismo catalizado por OH^- :



donde si las concentraciones de cloruros son altas, y la de protones son bajas el cubrimiento por la especie $\text{FeCl} \text{OH}_{\text{ad}}^-$ se supone que obedece a una isoterma de

Temkin, en tanto que el cubrimiento por $\text{Fe}\cdot\text{HO}_{\text{ad}}$ tiende a cero y cumple una isoterma tipo Langmuir.

El mecanismo propuesto está representado en el esquema de la **Figura II.2**

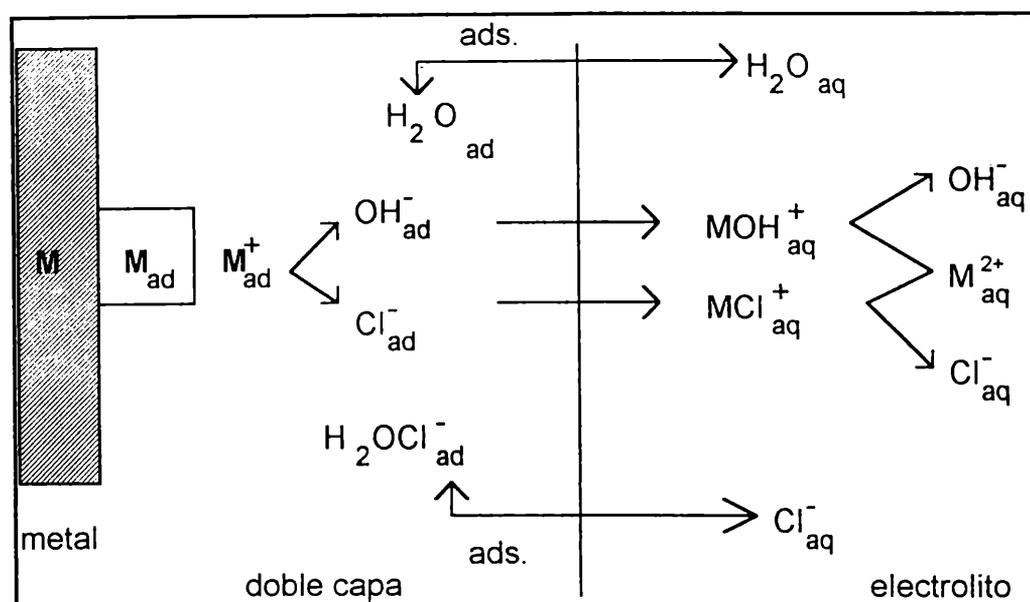


Figura II.2 Esquema de reacciones de disolución metálica mediante los mecanismos asistidos por cloruros y por oxidrilos, respectivamente.

En estas condiciones las corrientes calculadas por ambos mecanismos resultan:

$$i_{a,\text{Cl}^-} = k_{a,\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]^{0.5} [\text{OH}^-]^{0.5} \exp (FE/RT) \text{ y } i_{a,\text{OH}^-} = k_{a,\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \exp (3FE/2RT) \quad \text{II 15}$$

siendo la corriente total la suma de ambas

$$i_{a,\text{total}} = i_{a,\text{Cl}^-} + i_{a,\text{OH}^-} \quad \text{II 16}$$

Por otra parte a bajas concentraciones de Cl^- y de H^+ prevalece el mecanismo asistido por OH^- y el área disponible para la disolución del metal se encuentra disminuida tanto por la formación de $\text{FeClOH}^-_{\text{ad}}$ debido al aumento de concentración de Cl^- como por la adsorción específica de Cl^- , este hecho explicaría el aparente efecto inhibitor del Cl^- .

En cambio a bajas concentraciones de H^+ y valores intermedios de cloruros ($0.01M \leq C_{Cl^-} \leq 0.1M$), el cubrimiento por la especie $FeCl(OH)_{ad}^-$ aumenta, y se tiene que a bajas polarizaciones la disolución tiene lugar a través del mecanismo catalizado por Cl^- en tanto que a altas polarizaciones predomina el asistido por OH^- donde aparentemente la acción de Cl^- es inhibidor. Los resultados de Kuo et al.[11] indican que si el contenido de Cl^- es alto la disolución es acelerada tanto por Cl^- como por H^+ .

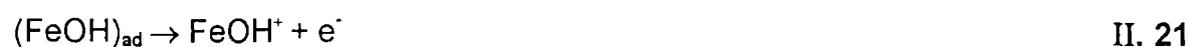
El mecanismo para interpretar estos hechos es una modificación del propuesto por Lorenz [7]



según el cual $b_a = 0.12$ V/década y los ordenes de reacción respecto a Cl^- y H^+ es igual a 1.

El conjunto de datos obtenidos por Kuo y Nobe [11] sugiere que la disolución anódica de Fe se ve fuertemente influida por las concentraciones de Cl^- y H^+ y por el potencial, el valor de estos parámetros conducen el hecho de que predomine uno u otro mecanismo de reacción.

La información sobre la influencia de otros haluros en la disolución del hierro es muy escasa. Podestá et al [12] estudiaron la cinética de la disolución del hierro policristalino en soluciones acuosas conteniendo altas concentraciones de haluros (F^- , Cl^- , Br^- , y I^-) en un alcance de pH entre 0 y 6, los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas estacionarias corriente-potencial confirman que la etapa determinante de reacción es:



la cual no se ve afectada por la naturaleza del anión presente. Sin embargo, observaron que la corriente de intercambio disminuye, según se incrementan las polarizabilidades iónicas.

En presencia de haluros existe una competencia con las moléculas de agua en la ocupación de los centros activos en la superficie metálica, el orden de adsorbabilidad de los haluros, al potencial de corrosión es $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

II.2. Mecanismos de protección de aceros en soluciones acuosas

Evans [14] en su trabajo de "Corrosion y oxidación de metales" define al mecanismo electroquímico de corrosión del acero como la resultante de dos reacciones diferentes: una anódica donde tiene lugar la disolución del hierro que es introducido en la solución en forma de iones Fe^{+3} , con la consecuente liberación de electrones, y la reacción catódica en donde el oxígeno disuelto, en el caso de soluciones aereadas, se reduce a iones HO^- aceptando electrones. Esta transferencia de electrones caracteriza al proceso de corrosión. La velocidad con la que se produce estas reacciones puede disminuir, modificando esencialmente tres factores: el sustrato metálico, la composición del medio, o por el efecto de recubrimientos superficiales.

II 2.1 Protección anódica

La técnica ha sido desarrollada en base a los conceptos de cinética de electrodos. Se fundamenta en la formación de películas protectoras sobre la superficie de los metales cuando es aplicada externamente una corriente anódica.

Considerando las siguientes reacciones generales, donde :



Al aplicar una corriente anódica sobre el sistema metálico, este debería tender a aumentar la velocidad de la reacción de disolución y disminuir la correspondiente velocidad de evolución de H₂. Este comportamiento es el que generalmente se observa, salvo en el caso de los metales que presentan pasividad, tales como el hierro y los aceros, titanio, cromo, níquel y sus aleaciones, los cuales en estas condiciones reducen la velocidad de disolución del metal.

La pasivación anódica de una estructura se logra al aplicar una corriente anódica externa, operando a un potencial constante respecto de un electrodo de referencia. La protección anódica hace disminuir substancialmente la velocidad de disolución del metal en medios fuertemente agresivos, un ejemplo es la protección del acero inoxidable en soluciones de ácido sulfúrico conteniendo iones cloruros.

II 2.2 Protección catódica:

El sistema en condiciones de corrosión está caracterizado por potenciales reversibles asociados a las reacciones catódicas (E_c) y anódicas (E_a), respectivamente a partir de los cuales queda determinado un potencial de corrosión E, en el cual el sistema se corroerá a una velocidad definida por el valor de la correspondiente corriente i_{corr} . Si se polariza el electrodo metálico hasta un valor E₁, la velocidad de corrosión del sistema se habrá reducido a la que corresponde al valor de corriente i'_{corr} , debido a polarización externa sistema

queda parcialmente protegido. Si se aumenta la corriente externa aplicada sobre el potencial del cátodo hasta un valor E_2 , o sea al valor correspondiente al potencial reversible de disolución del metal, la reacción anódica tiene una velocidad de disolución nula, y el sistema se puede considerar totalmente protegido. Esto implica que a un valor lo suficientemente alto de la densidad de corriente externa aplicada, se imparte a toda la superficie metálica una corriente neta catódica. La corrosión quedaría de este modo virtualmente anulada y la superficie metálica podría ser mantenida, teóricamente, en un medio agresivo por tiempo indefinido sin alterarse.

En la práctica una mayor protección se logra haciendo descender el potencial de corrosión del sistema hasta valores menores al potencial reversible de la reacción anódica.

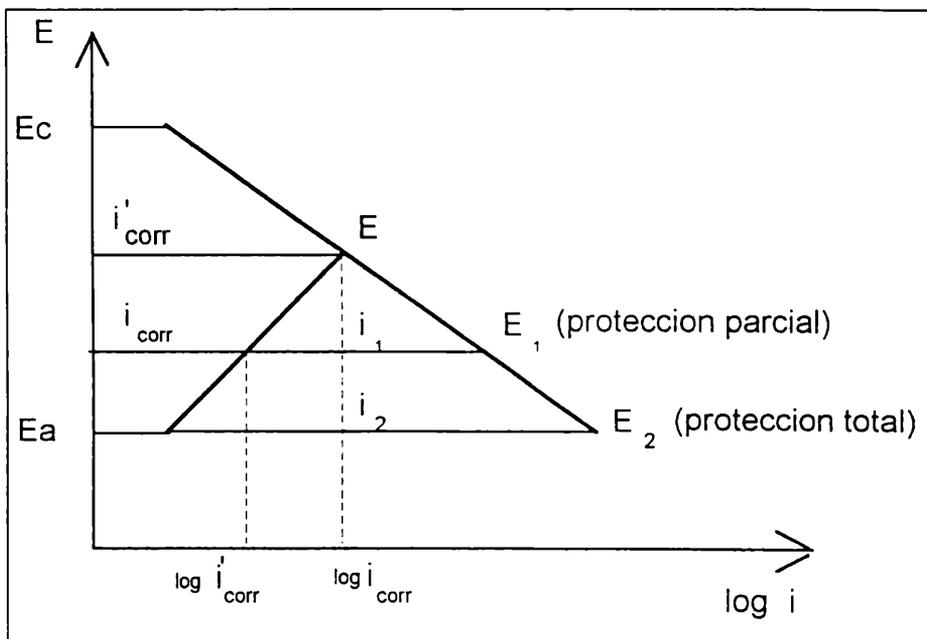


Fig. II.4 Gráfico de Evans

II 2.2.1 Tipos de protección catódica:

La fuerza electromotriz necesaria para producir la corriente de protección puede provenir de dos fuentes distintas dando origen a dos formas de protección catódica

II 2.2.1.1 Ánodos de sacrificio

Al metal que se desea proteger, se le acopla otro metal menos noble, que es atacado preferentemente. Se unen directamente formando pares galvánicos y se cierra el circuito a través del electrolito [63]. Los ánodos de sacrificio mas utilizados son los formados por cinc, magnesio, aluminio y sus aleaciones.

II 2.2.1.2 Corriente impresa

Se utiliza un generador externo de corriente continua ó una fuente de corriente alterna que es transformada en corriente continua mediante rectificadores. El polo negativo del generador se une a la estructura a proteger, mientras que el polo positivo se conecta a un ánodo que puede estar constituido de un material inatacable como el grafito, titanio platinado, etc., ó a un material consumible como el hierro, etc.

La protección por corriente impresa permite el ajuste del potencial y la densidad de corriente en forma manual ó automática de acuerdo a los requerimientos de corriente que se necesite según la estructura a proteger. Esta posibilidad otorga a este método un mayor número de aplicaciones que en el caso de ánodos de sacrificio.

II. 3. Recubrimientos superficiales

Los recubrimientos superficiales utilizados en la protección del metal base, frente al fenómeno de corrosión, actúan a través de distintos mecanismos según las características fisicoquímicas de los mismos.

II. 3.1 Recubrimientos de pinturas

Los recubrimientos de pinturas incluyen en su formulación cuatro componentes básicos: ligante, pigmentos, aditivos y el solvente.

El componente más importante, es el ligante, del cual dependen la mayoría de las características fisicoquímicas de la película de pintura, como la resistencia mecánica la adherencia, la densidad que depende del peso molecular medio del polímero, elasticidad, impermeabilidad, etc., propiedades que pueden obtenerse al variar la composición química del polímero, dando lugar a la clasificación en recubrimientos i) orgánicos e ii) inorgánicos.

Los recubrimientos orgánicos son extensamente utilizados en la protección a la corrosión de superficies metálicas. La eficiencia respecto a la protección depende no solo de las propiedades del ligante utilizado, sino también del pretratamiento de la superficie a la cual está aplicado así como también del método de aplicación.

La protección a la corrosión ejercida por estos recubrimientos surge como una consecuencia física de la acción barrera del recubrimiento.

Idealmente el recubrimiento aísla al metal del medio electrolítico al cual está expuesto, impidiendo la llegada de iones agresivos ó gases disueltos en la solución, como oxígeno y dióxido de carbono, a la superficie del metal. Pero esto no es lo que sucede en la práctica, ya que los grupos funcionales que contiene la matriz polimérica permite la formación de puentes de hidrógeno, reteniendo moléculas de agua en su estructura.

Se ha encontrado que en varios sistemas también es posible el pasaje de oxígeno a través del recubrimiento, hecho que conduce a inducir las reacciones de corrosión sobre el metal. Con estas consideraciones es posible concluir que sólo el efecto del polímero aplicado no es suficiente como sistema protector de superficies metálicas.

La velocidad de corrosión puede disminuir, inhibiendo el transporte de carga entre las áreas catódicas y anódicas, ó por un incremento en la resistencia electrónica y/o de la resistencia iónica en el ciclo de corrosión. La resistencia electrónica puede por ejemplo, incrementarse debido a la formación de capas de óxido sobre la superficie metálica [93].

Muchas veces se incorporan a la matriz polimérica pigmentos, estos según su naturaleza química, intervienen en la protección a la corrosión actuando de diferentes formas, por efecto galvánico, pasivación ó bloqueo de las áreas activas. Estos mecanismos son los que operan cuando se ponen en contacto el agua o iones agresivos con la superficie metálica.

Dentro de las propiedades mecánicas, la más importante en principio es una buena adherencia a la superficie.

La permeación de agua a través del recubrimiento permite que se inicie la reacción de corrosión, después de establecerse la doble capa eléctrica. Cuando este hecho tiene lugar, la adhesión del recubrimiento se deteriora. Todos los polímeros orgánicos tienden en mayor ó menor medida a ser permeables al pasaje de moléculas de agua.

Este hecho tiene lugar debido a la existencia de fenómenos tales como i) gradiente de concentración, luego de la inmersión en un electrolito, ó simplemente por la exposición en atmósferas húmedas, hecho que conduce a una difusión, ii) la presión osmótica, a causa de la presencia de impurezas, ó de productos de corrosión en la interfase entre el metal y el recubrimiento, iii) por fuerzas de

capilaridad dentro de la matriz polimérica, como consecuencia de un mal curado, el uso de un solvente inadecuado, una mala interacción entre el ligante y los aditivos ó también por una deficiente aplicación que conduce a la formación de ampollas de aire.

II. 3. 1. Parámetros característicos de películas de pintura

El coeficiente de permeabilidad, P , está definido como el producto de la solubilidad del agua en el recubrimiento S (kg/m^3), el coeficiente de difusión del agua en el recubrimiento D , (m^2/s), y la masa específica del agua ρ (kg/m^3). Por consiguiente, diferentes formulaciones pueden tener el mismo coeficiente de permeación aunque los coeficientes de solubilidad y de difusión sean muy diferentes, por lo tanto el uso del coeficiente P , para decidir sobre la aplicación de un determinado recubrimiento es limitado.

Cuando se exponen estos sistemas a medios acuosos, las moléculas de agua se distribuyen en la interfase, normalmente el recubrimiento sumergido puede estar saturado de moléculas de agua a pequeños tiempos de inmersión, del orden de 1 h, dependiendo de los valores de D y S y del espesor de la película. Los valores característicos para estos parámetros son del orden de $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y 3% respectivamente [83-85].

Muchos autores sugieren que la presencia de agua en el recubrimiento, aumenta la velocidad de transporte de oxígeno [86], mientras que experimentalmente otros han observado que la permeación de oxígeno es independiente de la presencia de agua [87].

II 3.2. Mecanismos de formación de películas de pinturas

Los mecanismos mediante los cuales se obtienen películas de pinturas, son los considerados en la formación de polímeros. Estos pueden ser: autoxidación, condensación, adición, esta última puede dar origen a la copolimerización y la heteropolimerización.

Mediante el mecanismo de polimerización autoxidativa se genera una película por reticulación radicalaria, promovida por oxígeno, cuando los reactivos son monómeros de hidrocarburos no saturados. Un ejemplo típico son las pinturas al aceite, que se obtienen de la combinación de un aceite secante (ej. aceite de linaza), con pigmentos en suspensión.

En el caso de la polimerización por condensación, la reacción tiene lugar entre dos monómeros, ácidos ó sus derivados, con dioles ó diaminas, con pérdida de una molécula de bajo peso molecular [80]. Debido a la funcionalidad de las moléculas involucradas, los polímeros resultantes tienen un alto número de entrecruzamientos.

Es muy difundido este método de obtención en la industria de pinturas. Por medio de este mecanismo tiene lugar la formación de resinas alquídicas, alquídicas modificadas, resinas fenólicas y uréicas.

El mecanismo de adición implica la conversión de uniones múltiples en los monómeros en enlaces entre las unidades monoméricas. Este mecanismo puede transcurrir a través de la formación de intermediarios carbocatiónicos, radicalarios, carbaniónicos ú organometálicos. Los recubrimientos de caucho sintético, caucho modificado y resinas vinílicas son obtenidas por este mecanismo[17].

En el caso de recubrimientos inorgánicos, se obtienen disolviendo silicatos primarios en agua en relación estequiométrica, la reacción que tiene lugar es



II.24

si la cantidad de agua es mayor a la requerida estequiométricamente, se forman estructuras tridimensionales [20].

La duración de la etapa de secado es una función del grado de hidrólisis obtenido en la formación del polímero, una vez eliminado el solvente y en contacto con el aire, tiene lugar la formación de la película inorgánica.

II. 3. 3. Pigmentos.

La función primaria del agregado de pigmentos en las formulaciones de pinturas, es la de impartir color. Pero su acción no se limita simplemente a este hecho, sino que también, según su naturaleza química, puede proteger al ligante, absorbiendo la radiación que causa deterioros en la película, ó al sustrato metálico, como es el caso de pigmentos inhibidores, pasivantes ó los ánodos de sacrificio [5].

Las propiedades físicas más relevantes de los pigmentos son I) índice de refracción, del cual depende el brillo ú opacidad de película ii) el peso específico, como factor importante por la sedimentación, iii) el tamaño, distribución y forma de las partículas, que son importantes debido a la influencia que estos ejercen en las propiedades mecánicas del recubrimiento, iv) la absorción de aceite, que está relacionada con la viscosidad del producto final.

II 3.4. Pigmentos en pinturas anticorrosivas. Propiedades fisicoquímicas

Los pigmentos utilizados en la formulación de pinturas anticorrosivas, las que en un esquema de pintado corresponde al "primer", involucran las propiedades generales de los pigmentos más otras particulares relacionadas con su uso específico.

Los pigmentos anticorrosivos se clasifican por su actividad química ó electroquímica y según su características ácido-base.

Así por ejemplo, el minio (ortoplumbato plúmbico), de carácter básico, reacciona con los ácidos grasos libres para dar sales de plomo (saponificación), la formación de estos jabones aumenta la impermeabilidad y la flexibilidad de la película, como así también la adhesión al sustrato metálico. Algunos autores atribuyen el poder inhibidor a los productos de degradación de las sales de plomo, mientras que otros sostienen que es debido al carácter básico, también son utilizados con el mismo objetivo, sales como sulfato básico de plomo, silicocromato básico de plomo, que presentan un comportamiento químico similar al del minio.

Dentro del grupo de pigmentos inhibidores por acción electroquímica se encuentran los metales que se agregan a la formulación en forma de polvo finamente dividido.

El polvo de cinc es utilizado en la protección del hierro, ya que frente a éste actúa como ánodo de sacrificio, ejerciendo protección catódica [92,93]. En general las pinturas ricas en cinc tienen un muy bajo contenido de ligante en su formulación (70-90% de cinc en película seca), y se las conoce como zinc rich paints (ZRP), esta proporción permite un buen contacto eléctrico entre las partículas de cinc y también con el sustrato.

En atmósferas contaminadas no es tan efectivo debido a la presencia de compuestos de azufre con los cuales reacciona, y sumergido en agua de mar reacciona formando cloruros y oxiclорuros.

El polvo de cinc utilizado en estos recubrimientos debe tener la menor cantidad de impurezas, el porcentaje recomendado es de alrededor 1-5% cantidades mayores actúan disminuyendo el poder protector. El contenido de óxido de cinc no debe ser superior al 5%, ya que no permite un buen contacto eléctrico entre las partículas y produce inconvenientes como la gelificación de pinturas debido a la presencia de

solventes orgánicos [19]. La alta reactividad química de este metal hace inevitable la presencia de pequeñas cantidades de óxido, durante el proceso de elaboración.

Por otro lado la presencia de otros metales contaminantes como el plomo, arsénico u cadmio no deben ser mayores a 0.15%.

En lo concerniente al tamaño de partícula, en pinturas ricas en cinc, con granulometría esférica, éstas deben tener un diámetro medio de 2-3 μm , ya que el carácter protector aumenta al disminuir el diámetro de las partículas y la tendencia a la sedimentación se reduce. Es importante también tener en cuenta la homogeneidad en la distribución de tamaños con el fin de obtener una película sin discontinuidades superficiales.

La concentración de pigmento en volumen está definida por la relación pigmento/vehículo, y específicamente por sus respectivos volúmenes [19]. Esta relación determina en la película características como el brillo, secado, flujo, viscosidad y otras propiedades.

$$\text{PVC} = \frac{\text{volumen de pigmento}}{\text{volumen de pigmento} + \text{volumen de vehículo}} 100 \quad \text{II. 25}$$

También puede expresarse como una relación pigmento/vehículo (P/V), de este modo el volumen de pigmento es 1 y el volumen del vehículo se calcula a partir de la siguiente relación

$$P / V = \frac{\text{volumen de pigmento}}{\text{volumen de vehículo}} = \frac{1}{x} \quad \text{II.26}$$

Los valores obtenidos de estas relaciones se calculan en base a los componentes no volátiles.

Un concepto importante es la concentración de pigmento crítico (CPVC), que es la que se obtiene cuando la concentración es tal que todos los huecos generados

entre las partículas de pigmento se llenan con el ligante, esta concentración es denominada crítica ya que por encima de ella varían drásticamente las propiedades físicas de la película de pintura.

II.4. Estudio dinámico del fenómeno de corrosión

El estudio de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de corrosión del hierro, estuvo limitado hasta hace un par de décadas al empleo de técnicas de estado estacionario y pulsos galvanostáticos y potencioestáticos. Los resultados obtenidos por el empleo de estas técnicas dieron origen a la interpretación de diferentes mecanismos de disolución.

Evidentemente, para avanzar en la interpretación de procesos complejos se requiere el uso de técnicas apropiadas para dilucidar la contribución de las distintas etapas químicas y electroquímicas en la reacción global, tales como las que utilizan señales de pequeña amplitud, espectroscopía de impedancia electroquímica, barridos de potencial triangular modulados triangularmente y voltametría cíclica de pequeña amplitud.

El uso de la técnica de impedancia [21-23] se ha incrementado considerablemente en el curso de los últimos años, tanto para analizar el mecanismo y la cinética de reacciones de electrodos y procesos de corrosión, como para evaluar el comportamiento dinámico de celdas de electrólisis y de almacenadores y convertidores electroquímicos de energía. A diferencia de otras técnicas de estado estacionario, como voltamperometría cíclica, pulsos, cronoamperometría, y algunas variantes de estos métodos, en las medidas de impedancia se emplean perturbaciones de amplitud suficientemente pequeña para cumplir con la condición de linealidad de las funciones características que gobiernan el sistema. La perturbación es aplicada sobre estados estacionarios que se restituyen al término de la excitación. Este tratamiento facilita la resolución de las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del sistema. En sus aplicaciones iniciales los espectros de impedancia fueron obtenidos utilizando métodos de puentes [24]. Importantes progresos fueron obtenidos posteriormente al determinar la impedancia en el dominio de las frecuencias mediante medidas directas usando sistemas de detección sensibles a fase [25] y empleando analizadores digitales de la función de transferencia, que sintetizan una señal de perturbación sinusoidal y

procesan numéricamente el cálculo de correlación con la respuesta a la excitación [26]. En estos casos las medidas se efectúan frecuencia por frecuencia. También se han desarrollado métodos que emplean señales de excitación de distinto tipo, desde transitorios aperiódicos hasta ruido blanco, que utilizan el algoritmo de la transformada rápida de Fourier para realizar el análisis espectral [27]. La ventaja de estos métodos radica en que el sistema es excitado en una amplia banda de frecuencia, permitiendo el procesamiento en tiempos menores y sin modificar al electrodo de trabajo. Esta técnica ofrece también la posibilidad de establecer los mecanismos de reacción y determinar las velocidades a las que tienen lugar las distintas reacciones en el proceso de corrosión, incluso en medios de baja conductividad donde las técnicas **DC** no son satisfactorias, pudiéndose obtener además, en forma simultánea la capacidad de la doble capa y la correspondiente resistencia de polarización [30].

II.3.1 Métodos electroquímicos de evaluación paramétrica en sistemas de aceros recubiertos con pinturas utilizando EIS

La interpretación de los diagramas de impedancia puede realizarse utilizando distintos métodos: a partir de la obtención de una función de transferencia [47], mediante el uso de un circuito equivalente (tipo Randles), por métodos gráficos, líneas de transmisión [48] ó combinaciones de ellos.

Para poder caracterizar un sistema en corrosión es importante conocer la dependencia temporal de los parámetros, con el fin de predecir el comportamiento y la durabilidad en el tiempo de los recubrimientos protectores y esto se logra mediante la elaboración de modelos fisicoquímicos.

A partir de los espectros de impedancia es posible conocer parámetros característicos como la resistencia de polarización, pero no por ejemplo pendientes de Tafel, las que deben ser obtenidas por otros métodos con el fin de calcular la densidad de corriente de corrosión ó la velocidad de corrosión.

Mansfeld [49], realizó un tratamiento matemático de datos obtenidos de una celda simulada, donde a partir de la función impedancia calcula la correspondiente resistencia de polarización. En una primera aproximación, supuso a el sistema como a una combinación de elementos de un circuito equivalente simple, el cual consta de una resistencia R_{Ω} que representa la resistencia del electrolito, la capacidad de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y la resistencia de polarización (R_p).

La impedancia obtenida es:

$$Z = Z' + jZ'' = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dl}} = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} - \frac{j\omega C_{dl} R_p^2}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} \quad \text{II.27}$$

Donde $j = (-1)^{0.5}$ y la frecuencia (Hz) está expresada en radianes $\omega = 2\pi f$

En esta ecuación Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria de la impedancia, que puede calcularse en función de la frecuencia, como

$$\left[Z' - \left(R_{\Omega} + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad \text{II.28}$$

La representación gráfica de esta función es un semicírculo de centro en $R_{\Omega} + 1/2 R_p$ y de radio $1/2 R_p$. Este tipo de gráfico es conocido como Cole-Cole [50], donde el máximo en el diagrama de impedancia está dado por:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{C_{dl} R_p} \quad \text{II.29}$$

En el caso particular, cuando $f = 1\text{Hz}$, se puede calcular la capacidad (C_{dl}), en forma directa a partir del correspondiente par ordenado en el diagrama de Nyquist, mediante la ecuación

$$|Z|=1/2\pi fC_{dl}$$

II.30

Otra manera, de obtener el valor de estos parámetros es gráficamente, considerando el máximo valor del ángulo de fase $\delta_{m\acute{a}x}$ y el valor correspondiente del $|Z|$, donde la expresión toma la siguiente forma:

$$R_p=2|Z|\tan\delta_{m\acute{a}x}$$

II.31

La limitación para el uso de este método de obtención de la resistencia de polarización radica en el hecho que no siempre es posible obtener la respuesta de electrodo hasta frecuencias tan bajas donde el diagrama de impedancia tienda a interceptar el eje de abscisas, como es el caso de velocidades de corrosión muy bajas y/o altos valores de capacidad. En esos casos se puede obtener este parámetro graficando en forma de diagramas de Bode ($|Z|$, ϕ vs f), de donde se puede extraer el valor de $\delta_{m\acute{a}x}$ para proceder al cálculo de R_p .

Debido a la compleja naturaleza del fenómeno de corrosión, no se puede representar por medio de un circuito equivalente tan sencillo, por lo tanto es necesario plantear un modelo mas completo, que permita conocer los cambios producidos en el sistema.

Una forma mas completa de análisis, en los casos donde los diagramas obtenidos presentan un semicírculo aplanado, se obtiene a partir de la elaboración de programas de cálculo. Mansfeld et al.[51] propuso un tratamiento de datos que consiste en la minimización de la suma de los cuadrados de los valores de impedancias obtenidos y calculados, representados en forma de diagramas de Nyquist (Z' vs Z''), ó en admitancia. Este programa requiere de la suposición de una respuesta de frecuencia de la capacidad de la doble capa eléctrica ideal, de manera tal de poder extraer los valores de R_p y R_Ω

Utilizando la ecuación II.28, y llamando X_0 a la suma $R_\Omega+1/2R_p$ e $y_0=0$, tal que de la intersección con el eje de abscisas se pueda calcular R_p y R_Ω , la ecuación se ve

modificada por dos coeficientes fenomenológicos adicionales β y τ , con lo cual la ecuación modificada resultante es:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^{\beta}} \quad \text{II.32}$$

El término $j\omega R_p C_d$ en la ecuación II.27 debe ser reemplazado por $(j\omega\tau)^{\beta}$, de manera que la respuesta de frecuencia electroquímica se suponga lineal [50]. Este tipo de respuesta es la que presentan los electrodos porosos [52]. En particular, si el valor de $\beta=0.5$, sigue el modelo de un poro cilíndrico propuesto por DeLevie [52]. Esta ecuación satisface los requerimientos del criterio de Kramers-Kronig [53], pudiéndose realizar los cálculos sin la necesidad de plantear un modelo fisicoquímico que interprete la interfase. Este tratamiento fue aplicado a sistemas reales, como el caso del hierro sumergido en agua corriente, considerando datos obtenidos a diferentes tiempos de inmersión, donde los diagramas de impedancia presentan una sola constante de tiempo, encontrándose que los valores de R_p disminuyen en el tiempo indicando un aumento de la velocidad de corrosión, mientras que R_{Ω} disminuye probablemente debido a la presencia de productos de corrosión disueltos en la solución.

Para el caso de sistemas donde los espectros muestran dos constantes de tiempo, como se presenta en el caso de corrosión localizada (por ejemplo el hierro al que se le electrodeposita una capa de níquel, aluminio o sus respectivas aleaciones), se plantea el circuito equivalente de la Fig II.4, como modelo general.

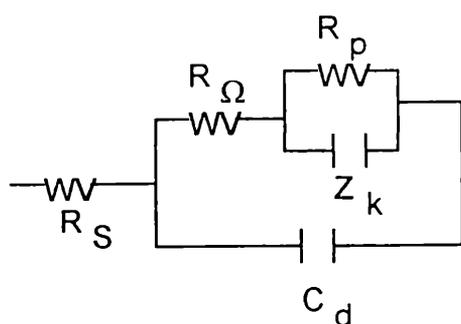


Fig II.4 Representación del circuito equivalente propuesto para sistemas en corrosión localizada donde los espectros de impedancia presentan dos constantes de tiempo.

Donde R_s es la resistencia de la solución, R_Ω es la resistencia ohmica dentro del punto de corrosión, R_p es la resistencia de polarización dentro del picado ("pit"), C_d la capacidad asociada a el cubrimiento de óxido pasivo y $Z_k = R_p(j\omega\tau)^{-\beta}$ que es el elemento del circuito que representa a la superficie cargada del punto de corrosión.

Los valores de estos elementos fueron calculados a partir de un programa de calculo, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones surgidas a partir de la existencia de la segunda constante de tiempo. Graficando la inversa de la impedancia (G), donde a altas frecuencias intercepta al eje real G' , que en el plano de admitancia corresponde a $1/R_s$

R_s se puede calcular usando programas de PC a partir de la ecuación de admitancia corregida, que en el límite $\omega \rightarrow \infty$, toma la forma de:

$$(Z - R_s)^{-1} = (j\omega C_d) + (R_\Omega)^{-1} \quad \text{II.33}$$

y C_d puede obtenerse a partir de

$$C_d = G''(\omega)/\omega \quad \text{II.34}$$

Conociendo C_d y R_s a partir de una deconvolución de los datos de impedancia se puede conocer Z_{LF} que es la impedancia atribuida solo al punto de corrosión

$$Z_{LF} = \left\{ (Z - R_S)^{-1} - j\omega C_d \right\}^{-1} = R_\Omega + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad \text{II.35}$$

El término de la derecha tiene la forma de la ecuación Ec II.32 [11] con $\beta=0.7$, comprobándose el comportamiento capacitivo no ideal de la respuesta de impedancia del sistema.

Se han comparado velocidades de corrosión obtenidas a partir de las medidas de pérdida de peso con las obtenidas a partir de R_p y en la mayoría de los casos fue satisfactoria [47].

Definiendo a x como la variación de peso en función del tiempo:

$$x = \frac{dW}{dt} = \frac{M I_a}{zF} \quad \text{II.36}$$

Siendo M el peso molecular del metal, z su valencia en la reacción de disolución, e I_a la corriente anódica de disolución [55-6].

Pero estos modelos no interpretan la totalidad de los fenómenos puestos en juego durante el proceso de corrosión. Debido a la existencia de fenómenos difusionales en estos sistemas es necesario tener en cuenta la impedancia de Warburg al proponer un modelo.

El fenómeno de difusión se explica a partir de las propiedades de transporte como la difusión y la movilidad iónica (D_i, μ) [47] que se suponen constantes en el seno de la solución electrolítica. La concentración de la ó las especies difundidas que participan del proceso de transporte de materia son modificadas por varios factores simultáneos, la difusión, la migración ó la convección.

Bajo condiciones de difusión pura la capa de Nernst, de espesor $\delta_{N,i}$, presenta la condición que $v = 0$, con lo cual la ecuación del balance de materia se reduce a la segunda ley de Fick (Ec II. 14)

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i \quad \text{II.37}$$

Para resolver la ecuación diferencial se deben proponer las condiciones de contorno adecuadas. En el caso de difusión en una capa finita, las condiciones de contorno planteadas, donde z es a la variable espacial medida desde la superficie del electrodo y perpendicularmente a él, son:

$$c_i(z, t) = c_i(0, t) + (c_i^* - c_i(0, t)) \frac{z}{\delta_N} \quad \text{para } z < \delta_N \quad \text{II.38}$$

$$c_i(z, t) = c_i^* \quad \text{para } z \geq \delta_N \quad \text{II.39}$$

Considerando $z = \delta_N$ la ecuación que se obtiene para la impedancia toma la forma:

$$Z(\omega) = R_{ct} \left(1 + \frac{k_f \tanh \delta_N (j\omega / D_O)^{0.5}}{(D_O)^{0.5} (j\omega)^{0.5}} + \frac{k_b \tanh \delta_N (j\omega / D_R)}{(D_R)^{0.5} (j\omega)^{0.5}} \right) \quad \text{II.40}$$

Si $\delta_N \rightarrow \infty$ se obtiene la impedancia de Warburg, y si $\omega \rightarrow \infty$, en esta ecuación se obtiene:

$$\frac{\tanh \delta_N (j\omega / D)^{0.5}}{(j\omega / D)^{0.5}} \text{ es equivalente a } \frac{1}{(j\omega / D)^{0.5}}, \quad \text{II.41}$$

Esta última ecuación ofrece información sobre el comportamiento de la impedancia de Warburg en la zona de altas frecuencias.

Walter [38], incluyó en su modelo estos conceptos para describir la interfase metal/película/solución, en presencia de corrosión localizada. Consideró la

incorporación en el circuito equivalente de la impedancia de Warburg, debido a la presencia de especies que difunden a través de los poros de la película. En general la respuesta encontrada en estos sistemas se desplaza del valor esperado en la pendiente (45°) según el modelo propuesto por DeLevie.

Experimentalmente este valor en la pendiente se encuentra cuando σ , el coeficiente de Warburg ($\text{ohm s}^{-0.5}$), coincide numéricamente con el valor de la resistencia de transferencia de carga, observándose que en el caso de ser mayor en varios ordenes de magnitud, el desplazamiento respecto al eje de abscisas es mas notable, es decir que el proceso estaría controlado por la reacción mas rápida, es decir la transferencia de carga.

Estudios más recientes, utilizan la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, en todo el rango de frecuencias, [38-46] para las cuales se han utilizado varios métodos, con el fin de evaluar a partir de los espectros de impedancia, los parámetros característicos y su dependencia temporal.

Otra forma de tratamiento de los diagramas de impedancia con respuestas no puramente capacitivas en altas frecuencias es el que emplea el modelo de líneas de transmisión [48, 52,57-61].

II.4. Aplicación de técnicas electroquímicas para el estudio de sistemas de aceros sumergidos en soluciones acuosas protegidos por pinturas ricas en cinc

II.4.1 Interpretación del comportamiento de películas protectoras ricas en cinc utilizando medidas de potencial de corrosión

Durante el transcurso del fenómeno de corrosión del acero al que se le ha aplicado un recubrimiento protector orgánico ó inorgánico incluyendo en su formulación pigmentos activos, se pueden identificar al menos dos periodos diferentes determinados por la variación del potencial de corrosión del electrodo en función

del tiempo de inmersión en una solución conteniendo electrolitos agresivos. En una primera etapa opera la protección por efecto galvánico, que necesita de un buen contacto entre las partículas de cinc y entre ellas y el sustrato metálico que se desea proteger y luego cuando el valor del potencial es mas positivo la protección se logra por efecto barrera, debido a la formación de productos de corrosión [33-35]. Esta interpretación fue utilizada extensamente en la literatura, ya desde los trabajos de Evans y Mayne [31], y se han aplicado numerosos métodos potenciodinámicos y potencioestáticos [32], cálculos de resistencia de polarización ó de capacidades equivalentes a frecuencias constantes [36-7], con el fin de caracterizar la evolución temporal del sistema

Recientemente, Keddam et al. [35] propusieron un modelo mas detallado diferenciando un mayor número de etapas através de las cuales se explica el comportamiento del potencial en función del tiempo, en sistemas utilizando pinturas epoxipoliamicas con una concentración de pigmento en película seca menor que el crítico.

Estos autores observan en una primera etapa que el potencial de corrosión [90] se mantiene alejado del correspondiente valor termodinámico del cinc (-1.1V, ECS), y al transcurrir unos pocos minutos a partir de la inmersión, el potencial toma un valor cercano a -1V, explicando este comportamiento a partir del tiempo que requieren las partículas de cinc, que se encuentran inicialmente cubiertas por una capa de óxido compacto, el que luego al estar expuesto a la solución conteniendo cloruros, probablemente forme compuestos oxiclорurados solubles, permitiendo de esta manera el contacto eléctrico entre las partículas, provocando un aumento en la corriente galvánica y por lo tanto en el potencial de corrosión observado, a este período lo llaman *período de activación*, la corriente galvánica continúa aumentando debido al incremento del área activa expuesta, hasta que llega a un valor límite donde permanece constante, probablemente a causa de la corriente límite de difusión de oxígeno sobre el acero. Este hecho lo comprobaron a partir de la comparación de la corriente difusional obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$i_{O_2} = 4FD_{O_2} \frac{C_{O_2}}{\delta}$$

II.42

Donde $D_{O_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_{O_2} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $\delta = 1 \times 10^{-2} \text{ cm}$

y la obtenida experimentalmente, encontrando que los valores de ambas fueron similares, concluyendo que el proceso estaría controlado por difusión.

El siguiente período se caracteriza por presentar un valor de potencial de corrosión cercano a -0.9 V [88], el cual permanece estable en un intervalo de tiempo, ésta es la llamada *etapa de transición*, caracterizada por una disminución en el valor del potencial, donde la protección galvánica ya no es tan efectiva, un tiempo después el valor del potencial no fluctúa y comienzan a observarse pequeños puntos de corrosión.

Estas consideraciones se explican también con la variación de la relación de áreas entre la ZRP y el sustrato metálico.

Debido a la formación de productos de corrosión, disminuye el contacto entre las partículas de cinc y con el sustrato.

En el período de activación, el óxido de cinc que recubre a las partículas, al estar en contacto con la solución se disuelve progresivamente, dando como resultado un aumento en el área activa, y consecuentemente un aumento en el valor del potencial de corrosión. En períodos posteriores, la relación existente entre las áreas disminuye debido a la formación de los productos de corrosión, conduciendo a un corrimiento hacia valores más positivos del potencial de corrosión, mientras que la fluctuación observada al final de este estadio, puede deberse a la variación del número de partículas en contacto, hecho que disminuye el efecto de protección galvánica y también la relación de área activa expuesta.

II.4.2 Análisis de los productos de corrosión

Respecto a la composición de los productos de corrosión, los datos reportados por diferentes autores no son coincidentes. La existencia de compuestos oxiclорurados, óxido e hidróxido de cinc, fueron detectados por análisis micrográfico, espectroscopia Raman y EDAX [35].

Recientemente M.C. Bernard et al.[96-7] utilizó la técnica de espectroscopia Raman realizando el análisis in situ de las muestras conteniendo cinc electrodepositado sobre acero y otras muestras recubiertas con epoxipoliámidas de 15µm de espesor también sobre acero los que en algunos casos fueron previamente tratados con cromatos ó fosfatos y sumergidas en soluciones de NaCl al 3%.

Los resultados obtenidos con la técnica espectroscópica µRaman ($A_{r\lambda=514.5\text{ nm}}$) fueron constatados con otros métodos de análisis complementarios como espectroscopia de Rayos X y SEM con el objeto de determinar la morfología y la estructura cristalográfica de los compuestos formados.

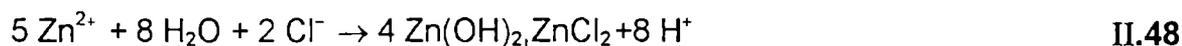
El esquema de reacciones propuestos es el siguiente:



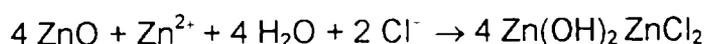
ó



que en presencia de iones Cl^- reacciona para dar



Según la ecuación II.45, en estos sitios anódicos, se produce un importante cambio en el pH. La corrosión puede seguir en las zonas inicialmente protegidas por el ZnO.



II.49

La representación de la interfase puede observarse esquemáticamente en la Fig.II.3

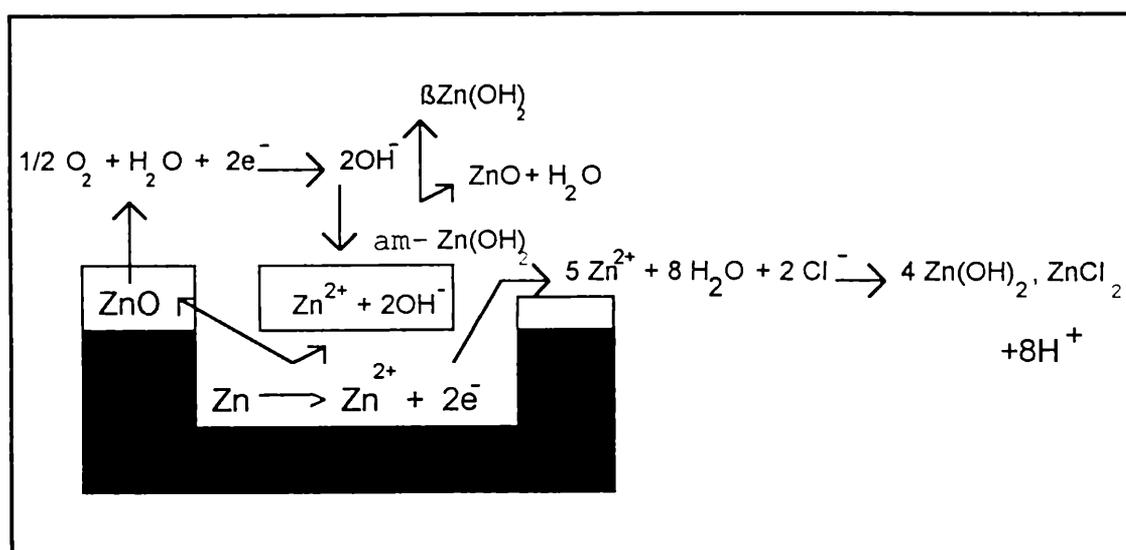


Fig. II.3 Representación esquemática de la interfase de cinc corroída.

Se observó que el ZnO formado presenta diferentes morfologías según provenga de la oxidación del cinc metálico ó de la deshidratación de los hidróxidos, y este también es el caso de los hidroxocloruros é hidroxicarbonatos, los cuales son estables a diferentes valores de pH y distinta relación $\text{Cl}^- / \text{OH}^-$, este comportamiento se representa en un diagrama de estabilidad de productos de corrosión (Fig.II.4).

Este esquema de estabilidad de los productos de corrosión, también se observó al utilizar cinc comercial. La diferencia más importante es en principio, la gran cantidad de impurezas en el metal. Durante los primeros días de inmersión, la

superficie se cubre de óxido de cinc e hidroxidocloruros. Luego se observa la aparición en varios sitios de ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como $\text{Zn}(\text{OH})_2, \text{ZnCl}_2$.

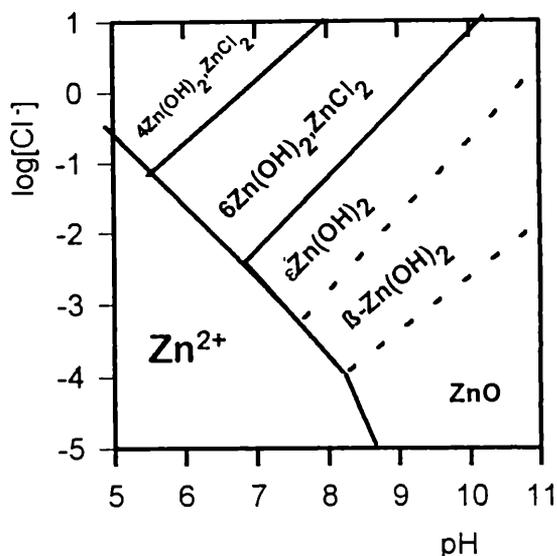


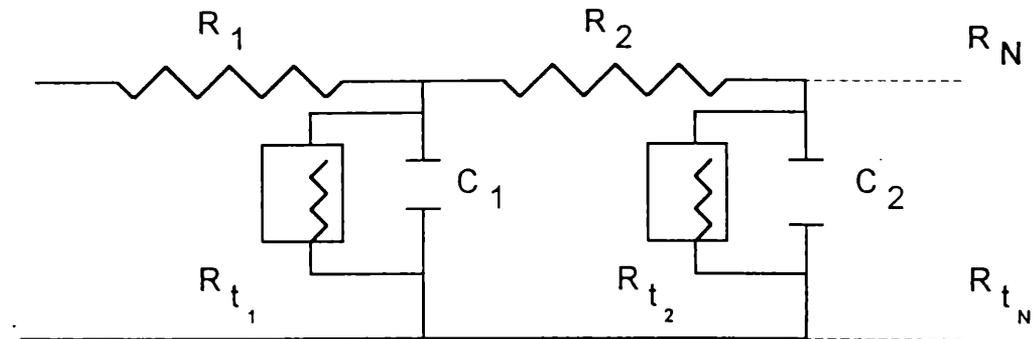
Fig. .II.4. Diagrama de estabilidad de los productos de corrosión de cinc.

II.4.2 Interpretación del comportamiento de películas protectoras ricas en cinc mediante medidas de espectroscopía de impedancia

No son muchos los modelos propuestos en estos sistemas que interpreten la variación temporal de los espectros de impedancia utilizando recubrimientos protectores ricos en cinc, en todo el rango de frecuencias.

La respuesta espectral obtenida en la región de altas frecuencias puede ser interpretado utilizando el modelo de líneas de transmisión. Los resultados obtenidos por Real et al.[48] en películas de base etilsilicatos con contenidos de polvo de cinc en porcentaje mayor al crítico (83%), permitió calcular los parámetros geométricos de poros activos, utilizando como electrodos paneles recubiertos con diferentes espesores, en función del tiempo de inmersión en solución de agua de mar artificial.

En este modelo se considera un poro cilíndrico caracterizado por un radio r_p , una longitud l y un número de unidades N , representadas por el siguiente esquema



II. 5 Esquema del modelo utilizando líneas de transmisión para el caso de un poro cilíndrico.

Cada elemento R_k , C_k , y $R_{t,k}$ de la línea de transmisión se encuentra asociada a cada poro como se describe en las siguientes ecuaciones

$$R_k = R_0 N^{-1} \quad \text{II.50}$$

$$C_k = 2\pi r_p l C_d N^{-1} \quad \text{II.51}$$

$$R_{t,k} = N R_t (2\pi r_p l)^{-1} \quad \text{II.52}$$

Donde $R_0 = l (2\pi r_p^2)^{-1}$ corresponde a la resistencia dentro del poro, K es la conductividad del electrolito [89], C_d y R_t , la capacidad de la doble capa eléctrica en (Fcm^2) y la resistencia de transferencia de carga (Ωcm^2) respectivamente.

En cada poro, la contribución a la impedancia por cada elemento $(k-1)$ de la línea de transmisión está expresada como:

$$Z_{k-1} = R_{k-1} + \frac{1}{j\omega C_{k-1} + (R_{t,k-1})^{-1} + (Z_k)^{-1}} \quad \text{II.53}$$

y consecuentemente la impedancia correspondiente a cada poro (Z_p) puede ser calculada considerando las N unidades [91], como

$$Z_T = Z_p n^{-1}$$

II.54

Los resultados obtenidos mediante el uso de este modelo, indican que el área activa disminuye al incrementarse el tiempo de exposición, y es independiente del espesor del recubrimiento. Estos hechos son concordantes con las conclusiones derivadas de las medidas del potencial de corrosión en función del tiempo.

Keddam et al. [35], utilizaron un sistema epoxi-ZRP, con un CVP = 63% y espesor de 60 μm . Los cambios observados en los espectros de impedancia en función del tiempo fueron interpretados a partir de la siguiente función de transferencia:

$$Z_{W(\omega)} = R_{\text{sol}} + \frac{R}{1 + (j\omega RC)^\alpha + \left(\frac{R}{[R + Z_W(\omega)]} \right)} \quad \text{II.55}$$

Donde R_{sol} representa la resistencia de la solución, R la resistencia a la transferencia de carga, C la capacidad de la doble capa y α es el parámetro de dispersión de la constante de tiempo (RC). Los resultados obtenidos experimentalmente se ajustan bien a este modelo en la zona de altas frecuencias.

Las ideas básicas consideradas para la elaboración de este modelo implican, la consideración de i) la naturaleza porosa del electrodo, ii) el carácter dieléctrico de la pintura, al comienzo del experimento, que sugiere un pobre contacto entre las partículas de cinc, iii) durante el período donde tiene lugar la protección catódica, las reacciones anódicas y catódicas están espacialmente separadas iv) la reacción catódica está controlada por difusión.

Los modelos de impedancia propuestos, intentan hacer una interpretación racional de los hechos observados mediante una descripción que a veces es posible obtener en forma matemática, y con la pretensión de ser predictivos de la conducta del sistema.

En el caso de este trabajo de tesis se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica y otras técnicas complementarias con el fin de elaborar un modelo que cumpliera con estas condiciones con el objeto de evaluar los parámetros característicos de los sistemas estudiados en función del tiempo de inmersión en agua de mar.

Capítulo III

III. Parte Experimental

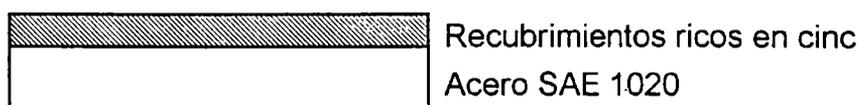
III.1.1 Celda Electrolítica: Como celda electrolítica se utilizó un tubo de acrílico transparente de 5 cm de diámetro y 10 cm de longitud que fue sellada al electrodo de trabajo. Siendo el área geométrica expuesta de 19,6 cm².

En el caso de las muestras compuestas sólo de cinc, se adosó mediante un sellador epoxi, resistente al medio a utilizar, una placa, también acrílica de 6 cm de lado con un orificio central de 1 cm de diámetro con el objeto de reducir el área expuesta a la solución electrolítica. El área geométrica expuesta es 0.75 cm².

Sobre la parte superior de la celda se utilizó una tapa con tres orificios, donde se colocaron los electrodos de referencia, contraelectrodo de grafito y una sonda de platino con el fin de minimizar errores en el corrimiento de fase a altas frecuencias.

III.1.2. Electrodo

Los electrodos de trabajo se conformaron según el siguiente esquema:



Se dispuso de placas de acero de baja aleación, de 15 cm de longitud, 8 cm de ancho y 0.2 cm de espesor las cuales fueron tratadas previamente mediante el método de enarenado hasta el grado SA 2 1/2-3 (SIS Standard 05 59 00/1967), y luego lavadas con un solvente orgánico relativamente volátil, tolueno (pe:110°C), con el fin de desengrasar el sustrato, permitiendo de esa manera una mejor adherencia de los distintos recubrimientos.

Los recubrimientos superficiales fueron aplicados sobre las placas de acero mediante un extendedor, que permite obtener capas relativamente uniformes en cuanto al espesor de película obtenida, los que luego, una vez seca la película, son medidos con mayor precisión mediante el empleo de un equipo basado en el cambio de las propiedades del flujo magnético establecido entre el sustrato y el campo aplicado cuando se interpone una película de características no magnéticas. La variación de estas propiedades es una función del espesor.

Los diferentes recubrimientos (ZRP y cinc metálico) utilizados en el desarrollo de este trabajo, tienen la composición descrita en las Tablas 1-6.

III.1.3. Soluciones electrolíticas

El electrolito utilizado en todos los casos fue una solución de agua de mar artificial, la cual se preparó, según las norma ASTM (Standard D/1141-65, sin la incorporación de metales pesados, pH 8.2).

Las drogas empleadas fueron de calidad proanálisis (Merck) y las soluciones, preparadas con agua tridestilada, sin tratamiento previo para eliminar O₂ y CO₂.

III.2. Ensayos acelerados:

III.2.1 Cámara de niebla salina

El método consiste en someter a las películas aplicadas sobre un sustrato metálico a la acción de una niebla salina, atomizada en condiciones prefijadas de concentración y temperatura. Las variables de este ensayo están especificadas en la norma ASTM D-117, y son las siguientes: T= 35°C ± 1°C, pH= 6.5 - 7.2, concentración salina, 5 ± 1 g % en peso, la cantidad de condensado

III.3. Instrumental:

III.3.1 Medidas del potencial de corrosión

La dependencia del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión de las diferentes muestras ensayadas, pudieron analizarse mediante el empleo de un potencióstato Solartron 1186. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado, $E_r = 0.242$ V medido frente a un electrodo normal de hidrogeno.

III.3.2. Medidas de impedancia electroquímica:

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron utilizando técnicas basadas en el empleo de señales sinusoidales a frecuencias discretas.

III.3.2.1. Analizador de respuesta de frecuencia

El equipo utilizado fue un analizador de respuesta 1250 Solartron Schlumberger, que permite medir la ganancia y el desplazamiento de fase características del sistema a estudiar, cuando el mismo es estimulado por una señal de excitación en forma de ondas sinusoidal de una frecuencia dada.

El equipo se compone de tres partes básicas que son:

- 1) el generador que produce la señal de excitación en forma de ondas sinusoidales, ondas cuadradas u ondas triangulares.
- 2) Dos analizadores que miden la respuesta al estímulo
- 3) El visor del equipo puede mostrar los resultados de la medida en las formas

a) cartesiana (a,,jb),

b) polar (r,θ)

c) log-polar (log r, θ).

Mediante el uso de este equipamiento se permite excitar el sistema en un intervalo de frecuencia comprendido entre $10^{-3} \text{ Hz} \leq f \leq 65 \text{ kHz}$. La amplitud de la onda puede variar entre 0 V y 10.23 V.

La onda puede ser superpuesta a una señal continua donde el valor del potencial puede variar entre -10.23 V y 10.23 V.

El analizador está conectado por medio de una interfase IEEE 488 a una computadora Apple II la cual también está interfaseada con una PC convencional, que permite realizar la adquisición de los datos.

III.3.2.2. Interfase electroquímica

La interfase electroquímica 1186 Solartron provee los requerimientos para el control y medida característica de una celda electroquímica. Puede ser usada como único equipo o conectada a un analizador de respuesta de frecuencia como el descrito anteriormente. Este equipo permite fijar niveles de polarización en un intervalo comprendido entre -12 V y 12 V. El sistema puede ser controlado en modo potencioestático o galvanostático, pudiéndose emplear también controles de la línea de operación dados por la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_{\text{ref}} + RI \quad \text{III.1}$$

donde E_0 es potencial aplicado, R es un parámetro de control ajustable e I es la corriente.

La interfase posee además un sistema compensador de caída óhmica. En la figura III.1 se ilustra un esquema de medición en un sistema electroquímico.

III.3.3 . Microscopio Electrónico de barrido (SEM)

Para la observación de la superficie de los electrodos se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol T 100. Las muestras fueron metalizadas con Au-Pt, antes de someterlas al análisis por SEM.

Principio del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido:

La fuente de electrones es focalizada, sobre la muestra, en un sistema al que previamente se hizo vacío, en forma de un fino haz, que barre toda la superficie a analizar. Al chocar contra la muestra, interactúan con los átomos del sustrato, y como resultado de esa interacción se obtiene una emisión de electrones, donde una fracción considerable de ellos es recibida por un detector, cuya salida es usada para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos (CRT). La entrada del CRT está sincronizada con un deflector de voltaje. Luego la señal es mapeada en una pantalla, dando como resultado la imagen de la superficie, la que luego puede ser ampliada. Esta imagen surge debido a tres fuentes de electrones que difieren en su energía.

Fig. III.1 Esquema del sistema electroquímico para la medida de impedancia empleando el analizador de respuesta de frecuencias FRA 1250 y la interfase electroquímica EI 1186 Solartron Schlumberger. CE, RE1, RE2 y ET son conexiones a contraelectrodo, electrodo de referencia 1, electrodo de referencia 2 y electrodo de trabajo, respectivamente.

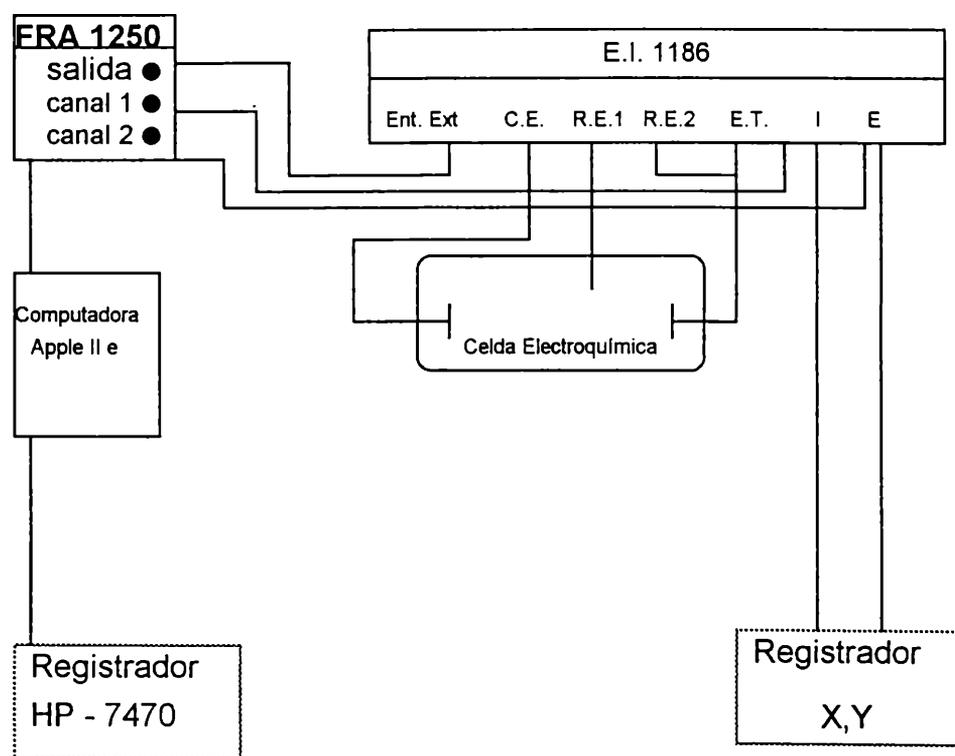


Tabla III.1 Composición de muestras M-1 a M-4 conteniendo diferentes ligantes en su formulación

Componentes	M1	M2	M3	M4
Resinas Alquílicas	21.5			
Etil-silicatos			19.0	
Caucho Clorado				20.1
Epoxi-poliámidas		22.2		
Cinc	78.5	77.8	81.0	79.9
Sólidos totales	86.4	85.1	86.4	88.1
PVC% (película seca)	59.8	63.7	83.1	68.7
Cinc (% , en película seca)	90.8	91.5	91.5	90.8

Tabla III.2 Formulación de las muestras A-1 a A-4 conteniendo diferentes PVC

Componentes	Muestras empleadas			
	A1	A2	A3	A4
Resinas Alquílicas	13.5	14.2	21.5	12.3
Caucho Clorado	9.6			
Cinc	76.9	85.8	78.5	87.7
Sólidos totales	83.6	89.9	86.4	90.8
PVC % (película seca)	65.6	75.8	59.8	81.2
Cinc (% , en película seca)	91.9	95.4	90.8	96.6

Tabla III.3 Composición de las diferentes muestras utilizando distintas morfologías de polvo de cinc, como ligante resina epoxipoliámida.

Muestra	morfología del polvo de cinc	espesor/ μm (película seca)	PVC / % (película seca)
L1	laminar	40	50
L2	laminar	75	50
L3	laminar	80	50
L4	laminar	40	60
L5	laminar	60	60
S1	esférico	50	50
S2	esférico	40	60
S3	esférico	60	60
S4	esférico	70	60
S5	esférico	80	60
S6	esférico	35	70
S7	esférico	45	70
S8	esférico	65	70

Tabla III.4 Diferentes recubrimientos de cinc aplicados mediante la técnica de spray

Muestra	Zn1	Zn2	Zn3	Zn4	Zn5
Espesor	35 μm	55 μm	75 μm	90 μm	100 μm

Tabla III.5 Formulación de recubrimientos ricos en cinc conteniendo un esmalte alquídico como top-coating (composición: 45.5% de sólidos en peso, 10.1% de pigmento, 35.3% sólidos del vehículo)

Composición	T1	T2	T4	T5	T6	T7
Resinas Alquídicas	21.5					
Etil-silicatos		19.0				
Caucho Clorado						
Epoxi-poliámidas			22.2			
Sólidos totales	86.5	86.4	85.1			
Cinc (% en película seca)	78.5	81.0	77.8	100	100	100
Relación Zn/sólidos totales	90.75	93.75	91.5			
Espesor/ μm	60	60	60	60	70	60
Esmalte alquídico (Top)	30	30	30	15	30	15

Capítulo IV

IV. Resultados obtenidos en sistemas de pinturas ricas en cinc conteniendo diferentes ligantes en su formulación.

Las pinturas analizadas en este capítulo tienen la composición descrita en la Tabla III.1, el contenido de cinc en los diferentes recubrimientos en película seca tienen aproximadamente el mismo orden, con el objeto de analizar la influencia de los ligantes más frecuentemente utilizados en la industria de pinturas.

IV.1 Consideraciones químicas involucradas en la formación de los ligantes. Sus características.

IV 1.1. Resinas alquídicas

Son polímeros de condensación formados por la reacción de alcoholes polihidroxílicos y ácidos policarboxílicos con pérdida de agua.

Las resinas se obtienen por calentamiento del anhídrido ftálico con el glicerol, dando origen a polímeros altamente reticulados, con un elevado punto de fusión y con excelentes propiedades mecánicas.

La formación del polímero implica la pérdida de n moléculas de agua, el que en la etapa inicial presenta una estructura lineal. En caso de proseguir la reacción da origen a la formación de entrecruzamientos en las cadenas hidrocarbonadas como resultado de la acción de fuerzas de tipo Van der Waals. Dependiendo de las condiciones de reacción se pueden obtener polímeros con diferentes pesos moleculares promedio. Es de destacar que a medida que aumenta el peso molecular se observa una disminución de la solubilidad.

Con el objeto de obtener películas con características físicas adecuadas, como la adherencia, la flexibilidad y una mayor solubilidad en solventes de bajo peso

molecular, es que se combinan con aceites secantes naturales, como el aceite de linaza, que contiene un elevado porcentaje de ácido linolénico. Aunque en su estructura química este ácido no presenta insaturaciones conjugadas, las reticulaciones existentes, en número variable, que son características de los elastómeros pueden deberse en este caso, probablemente, a la formación de radicales libres, los que al exponerse al aire, reaccionan con el oxígeno. Según el porcentaje de aceites presentes en la formulación, las pinturas alquídicas se pueden clasificar en cortas (20-50% de ácidos grasos), medias (50-60%) y largas (60-80%).

IV 1.2. Caucho clorado

Este polímero se obtiene por cloración del caucho natural que consta principalmente de poliisopreno en el que los dobles enlaces se encuentran en posición *cis*. El mecanismo de formación transcurre mediante la reacción de radicales libres Cl^* , constanding principalmente de tres etapas: formación, propagación y terminación.

IV 1.3 Resinas Epoxi

Estas resinas son características por su elevada resistencia mecánica, como adherencia, flexibilidad, dureza y resistencia a la abrasión, y química (ácidos, bases, disolventes). Poseen un bajo grado de polimerización.

Las resinas epoxídicas se forman a partir del bisfenol A, 2,2 (4-hidroxi fenil) propano, con epiclorhidrina, dando lugar a la formación de una molécula con grupos funcionales muy polares, los que le confieren la posibilidad de un gran número de entrecruzamientos.

Estos grupos funcionales, son capaces a su vez, de reaccionar con otras moléculas conteniendo grupos aminos ó fenólicos, los que constituyen los agentes de curado.

Uno de los factores importantes en la clasificación de estos polímeros es el denominado "peso por epóxido", que considera el peso (en gramos) de resina por cada grupo epóxido, como así también el "peso por oxidrilos", que tiene la misma forma que el anterior, pero respecto al grupo HO.

En este trabajo se ha utilizado resina epoxipoliamida, obtenida utilizando una amida como agente de curado, las que son particularmente aptas en atmósferas marinas.

IV 1.4 Etil silicatos

El método de obtención general [17,20,80], tiene lugar a partir de la hidrólisis del silicato de etilo en medio ácido. Cuando la película se forma con cantidades no estequiométricas de agua se obtiene una estructura tridimensional más compleja [64,67].

Al comienzo de la reacción, es importante la proporción de grupos orgánicos, los que confieren al producto características hidrófobas. El grado de hidrólisis del o-tetraetilsilicato es usualmente un índice de caracterización de este recubrimiento, expresado en porcentaje de agua en peso utilizado en la síntesis.

Después de evaporado el solvente, la mezcla de reacción se expone a la atmósfera, progresando la reacción a través de las moléculas de alcohol obtenidas como subproducto de la primera etapa de la síntesis, generándose el polímero. Un aumento de temperatura acelera el proceso de curado, cuando éste termina el resultado es una película de características inorgánicas.

IV. 2. Caracterización mediante el análisis químico. Ensayos preliminares

En los últimos años el desarrollo de los diferentes polímeros a conducido a una metodología generalizada en el análisis de sus componentes, que consta, en

principio de ensayos preliminares, detección de los elementos constitutivos, determinación de índices característicos y finalmente de los ensayos específicos.

Para una identificación exacta es importante que el material sea un producto puro y no contenga aditivos (plastificantes, aditivos, cargas, pigmentos, etc.) que actúan como impurezas.

Dentro de los ensayos preliminares se encuentran:

- 1- Comportamiento al calor, ensayos de combustión a la llama.
- 2- Determinación de índices característicos (densidad, índice de refracción, punto ó zona de fusión, etc.)
- 3- Determinación cualitativa de heteroelementos.
- 4- Determinación de ceniza ó ceniza en forma de sulfatos en caso de muestras con aditivos inorgánicos (cargas, pigmentos, estabilizantes)
- 5- Determinación de solubilidad.

IV 2.1. Ensayos específicos

En el caso de las resinas epoxídicas, se determina el índice de grupos epoxi según la siguiente relación:

$$\text{Contenido en grupos epoxídico, \% en peso} = \frac{0.160 \times \text{ml HCl } 0.1\text{N consumidos}}{\text{peso de muestra (g)}} + 0.0285 \text{ I.A}$$

IV.1

Número de epoxi, mg HCl por 1g=22.79 E

IV-61

Número de óxido, ml HCl por 100g = 65.50 E

Índice de epóxido, moles por epóxido por 100g = 0.0625 E

Equivalente de epóxido, g por 1 mol de epoxido = 1.600/E

Donde E es el contenido de oxígeno epoxídico, % en peso e I.A. es el índice de ácido en mg de KOH por 1g.

El equivalente epoxi de las muestras analizadas es 452, el valor epoxi de 0.221, los sólidos totales de 100% y la densidad de 1.19 g/cm³.

Como convertidor (endurecedor) se utilizó poliamida, sólidos 100%, valor de amonio de 251 y densidad de 0.98.

La relación empleada es 50 g endurecedor por cada 100g de base.

Determinación indirecta de resinas insolubles

$$\text{Moles de epóxido por kg de resina} = \frac{\text{ml HBr } 0.1\text{N} - \text{ml p - cresol glicidil é ter } 0.1\text{M}}{\text{peso de resina en g}}$$

IV .2

Determinación de oxidrilos mediante el método de acetilación

$$\text{Contenido de oxidrilos moles / l de resina} = \frac{5.569(a + b - c)}{10 m} - 2 E$$

IV .3

donde *a* es el peso de perclorato de piridina, en g; *b* es la cantidad de KOH consumidos por la solución del blanco, *c* es la cantidad de KOH a ensayar, en ml; *m* es el peso de resina en gramos y E es el contenido en grupos epoxídicos en centimoles por gramo de resina.

IV. 3. Caracterización mediante el análisis electroquímico.

IV. 3.1 Medidas del potencial de corrosión E_{corr}

El potencial de corrosión fue medido en función del tiempo de inmersión en una solución de agua de mar artificial, utilizando un potencióstato Solartron 1186 detallado en el Capítulo III.4.1. y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado.

Las muestras analizadas son las descritas en la **Tabla III.1.**

La variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión de las diferentes muestras ensayadas se detallan en las tablas **IV.1- 4** .

Al sumergir las muestras en la solución de agua de mar artificial, el potencial de corrosión varía rápidamente durante los primeros minutos de medida, alcanzando un valor cuasi estable alrededor de -1.030V , a partir del cual comienza a aumentar hasta un valor límite cercano a -1.060V vs ECS, al transcurrir un tiempo de 8-10 horas.

El estudio experimental de la variación de E_{corr} con el tiempo de inmersión de electrodos de cinc en una solución de NaCl 3%, puede relacionarse con la concentración de los iones Zn^{2+} disueltos, a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{cor} = -1.114 - 14.75 \log C_{Zn^{2+}} \text{ mV vs ECS} \quad \text{IV.4}$$

que está de acuerdo con las predicciones teóricas, justificándose la rápida variación del potencial de corrosión en los primeros minutos, al considerar la reacción de disolución de cinc.

Al comienzo puede considerarse que la concentración de Zn^{2+} ($C_{Zn^{+2}}$) es casi nula, hasta alcanzar un valor cercano a $10^{-6}M$ en los primeros minutos y al cabo de varias horas la concentración en el equilibrio es de $10^{-5}M$.

La estabilización del potencial de corrosión alrededor de $-1.060V$ tiene lugar cuando se ha alcanzado una concentración de Zn^{2+} tal que la subsiguiente disolución del metal apenas modifica el $\log C_{Zn^{+2}}$.

Se observa, en todos los casos un corrimiento del valor del potencial a circuito abierto hacia valores más positivos a medida que aumenta el tiempo de inmersión de las muestras, hecho que estaría asociado a una progresiva pérdida de contacto entre las partículas de cinc y entre ellas y el sustrato metálico que se desea proteger, debido a la acumulación de productos de corrosión.

El potencial de corrosión del acero en agua de mar, es cercano a $-0.650V$, considerándose que al alcanzar ese valor cesa la protección catódica ejercida por el recubrimiento rico en cinc.

IV. 3.2 Medidas de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en un intervalo de frecuencias comprendido entre $65kHz \leq f \leq 3MHz$, en función del tiempo de inmersión al correspondiente potencial de corrosión. El área geométrica expuesta fue de 19.6 cm^2 .

En todos los casos observados los diagramas de Nyquist (Z' vs Z''), presentan al menos una constante de tiempo. En la zona de altas frecuencias se observa una inclinación cercana a 45° respecto del eje de las abscisas, que es característica de un electrodo poroso, mientras que en la zona de intermedias y bajas frecuencias el semicírculo involucra las reacciones de transferencia de carga y la contribución a la impedancia total del sistema de la existencia de un proceso difusional, que se manifiesta como una impedancia de Warburg.

A medida que transcurre el tiempo de ensayo, se observa en el diagrama de impedancia, un aumento del módulo de la impedancia. Este hecho puede estar asociado a la existencia de productos de corrosión de cinc, confiriéndole al sistema un aumento de la resistencia en los poros y por lo tanto protección al acero por efecto barrera a prolongados períodos de inmersión.

IV 3.2.1 Descripción del comportamiento de la muestra 1

Esta muestra fue formulada con resinas alquídicas como ligante, y con un contenido de polvo de cinc (PVC) en película seca mayor que el PVC crítico.

El comportamiento en función del tiempo, observado en estos recubrimientos, muestra en los respectivos espectros de impedancia, un aumento en el valor de la parte real del módulo de impedancia. Los valores encontrados al inicio del experimento son del orden 10Ω alcanzando un valor de 10^2 al transcurrir los 50 días de exposición. Este comportamiento puede observarse en la Fig. IV.1

IV 3.2.2 Descripción del comportamiento de la muestra 2

Este sistema sigue el comportamiento general descrito anteriormente para la muestra 1, encontrándose un incremento en los valores del módulo de impedancia desde $10^2 \Omega$ en el primer período de tiempo hasta alcanzar un valor de $10^3 \Omega$ para los mayores tiempos de inmersión.

La variación de los diagramas de impedancia en función del tiempo se muestran en la Fig. IV.2

IV 3.2.3 Descripción del comportamiento de la muestra 3

En este caso se observa un menor valor en el módulo de la impedancia al iniciar las medidas. Al finalizar el ensayo el incremento observado fue menor que en los otros sistemas en estudio, esta observación estuvo en muy buena concordancia con los valores de potencial medidos.

La variación de los espectros de impedancia en función del tiempo se muestran en la Fig. IV. 3

IV 3.2.4 Descripción del comportamiento de la muestra 4

El ligante empleado en la formulación de esta muestra fue caucho clorado, la tendencia del comportamiento encontrado fue similar a las muestras anteriores, diferenciándose en la variación del valor del módulo de la impedancia, incrementándose en varios órdenes de magnitud, durante el período de ensayo. Este comportamiento se observa en la Fig, IV.4

IV. 4. Resultados de ensayos acelerados

IV. 4.1. Ensayos de adherencia

Adherencia original Elcometer mod. 106 kg.cm⁻¹ 30

IV. 4.2. Ensayos de resistencia a la niebla salina

Tiempo de exposición	50 hs
Oxidación parte central del panel	negativo
Oxidación a partir del corte	negativo
Adherencia Elcometer mod. 106 kg.cm ⁻¹	30
Ampollado	negativo
Otras alteraciones	solo presentan productos de corrosión de cinc

IV. 4.4. Comportamiento frente a las pinturas de terminación

Comportamiento frente a las pinturas de terminación: satisfactorio

IV. 4.5 Ensayos de resistencia a distintos medios

Resistencia al agua, 200 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al aguaras, 24 hs.de inmersión	satisfactorio
Resistencia al aceite mineral, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al HCl 1%, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al NaHO 1%, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al NaCl 10%, 24 hs de inmersión	satisfactorio

IV. 4.6. Ensayos de envejecimiento acelerado

en W:O tiempo de exposición 300 hs

Oxidación del panel	negativo
Adhesividad (Elcometer mod 106 kg.cm ⁻¹)	10
Ampollado	negativo
Otras alteraciones	negativo

Tabla IV. 1 Muestra 1 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar obtenidos para la muestra M1.

t/ días	E_{corr} / V
0	-1.054
1	-1.034
7	-1.072
10	-0.977
14	-0.985
21	-0.976
28	-0.985
32	-0.988
39	-0.986

Tabla IV. 2 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar obtenidos para la muestra M2

t/ días	E_{corr} / V
0	-1.00
7	-0.966
14	-0.842
21	-0.825
28	-0.774
32	-0.787
39	-0.678
44	-0.689

Tabla IV.3. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar obtenidos para la muestra M3.

t/ días	E_{corr} / V
0	-1.087
1	-1.084
8	-1.054
14	-1.016
21	-0.99
28	-1.007
32	-0.975
39	-0.948
43	-0.931

Tabla IV.4 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar obtenidos para la muestra M4

t /días	E_{corr} / V
0	-1.002
1	-0.990
8	-0.976
14	-0.997
21	-0.911
32	-0.698
39	-0.713
44	-0.715

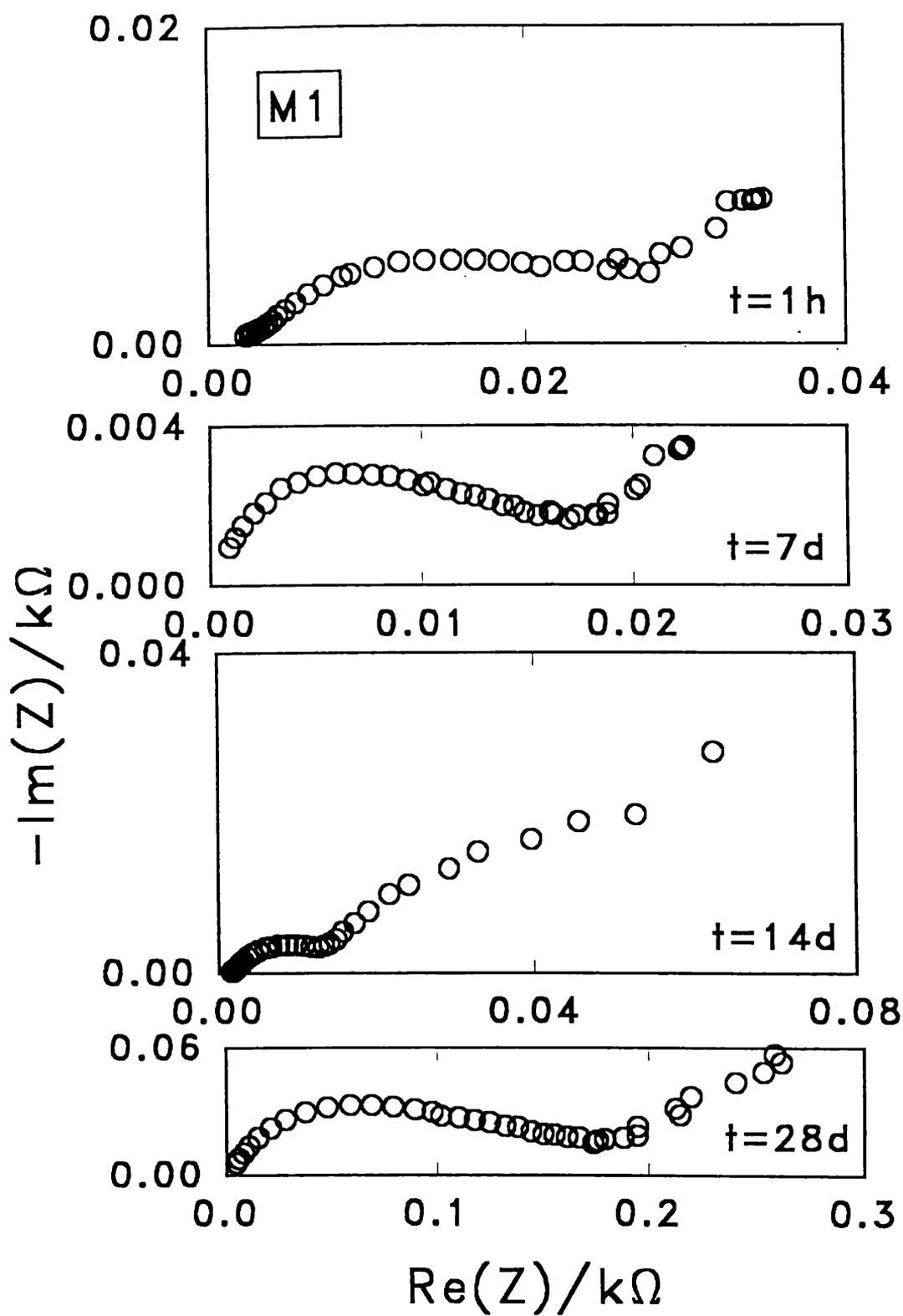


Fig IV.1 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación resinas alquídicas como ligante.

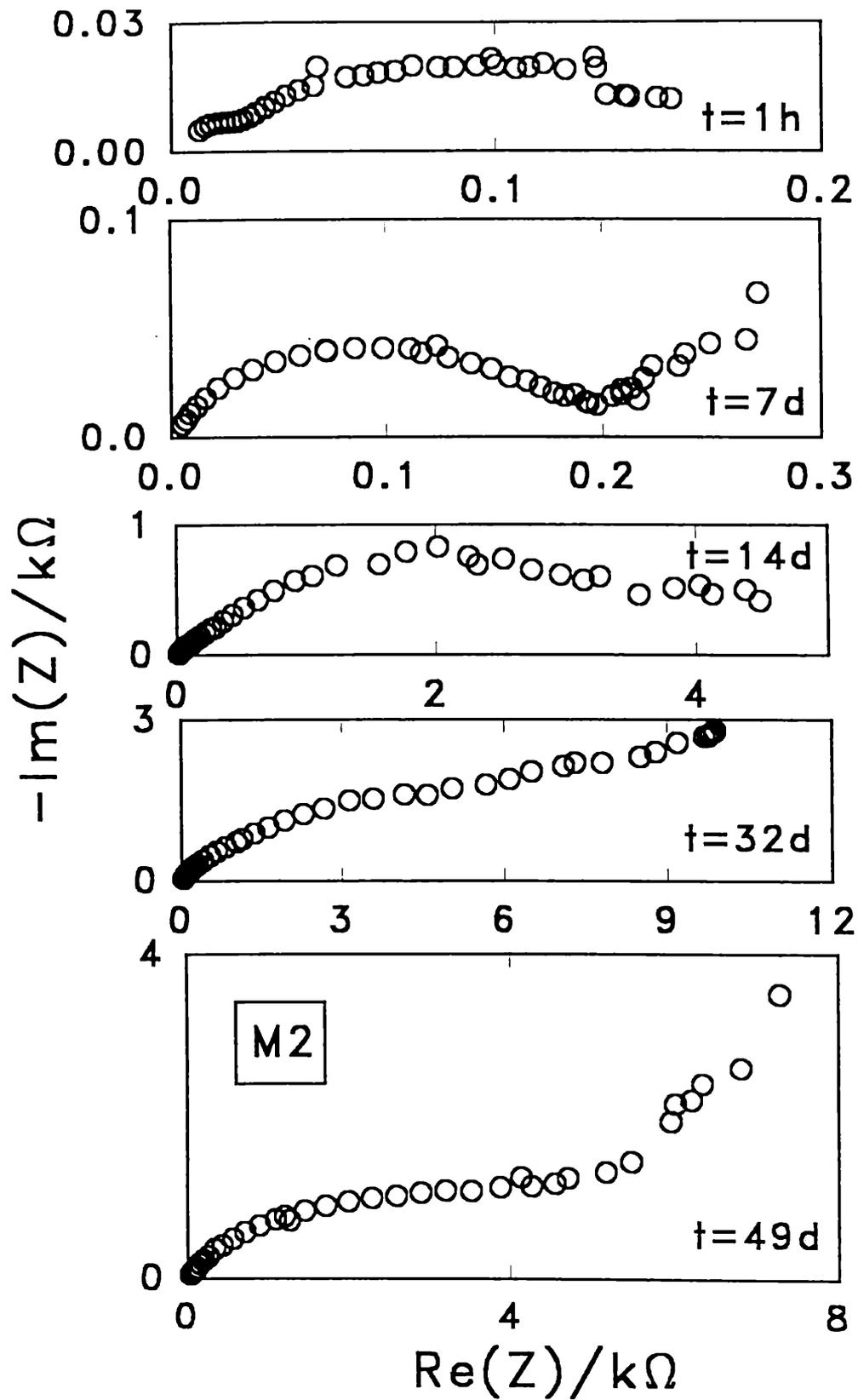


Fig IV.2 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación etilsilicatos como ligante.

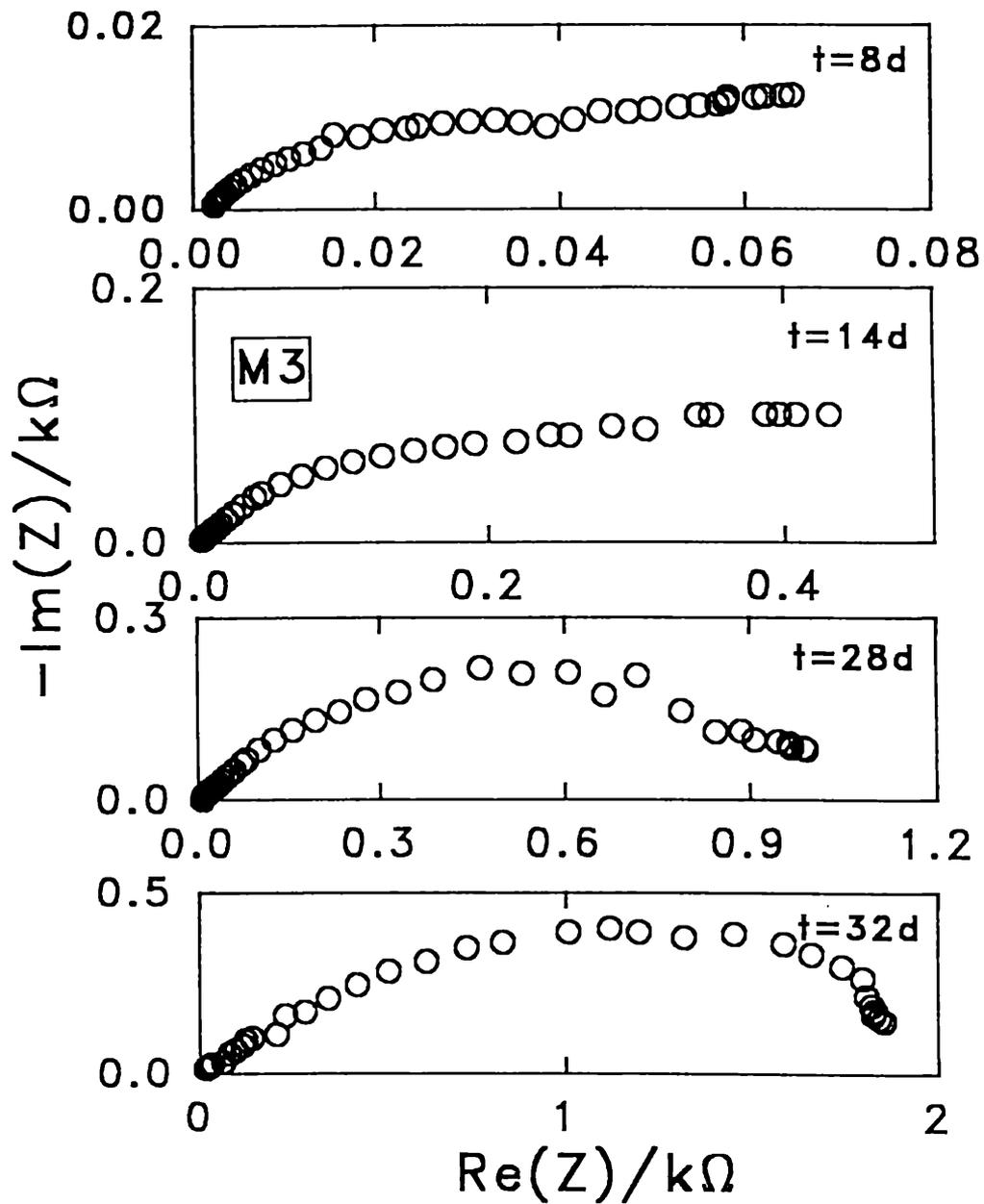


Fig IV.3 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación epoxipoliámidas como ligante.

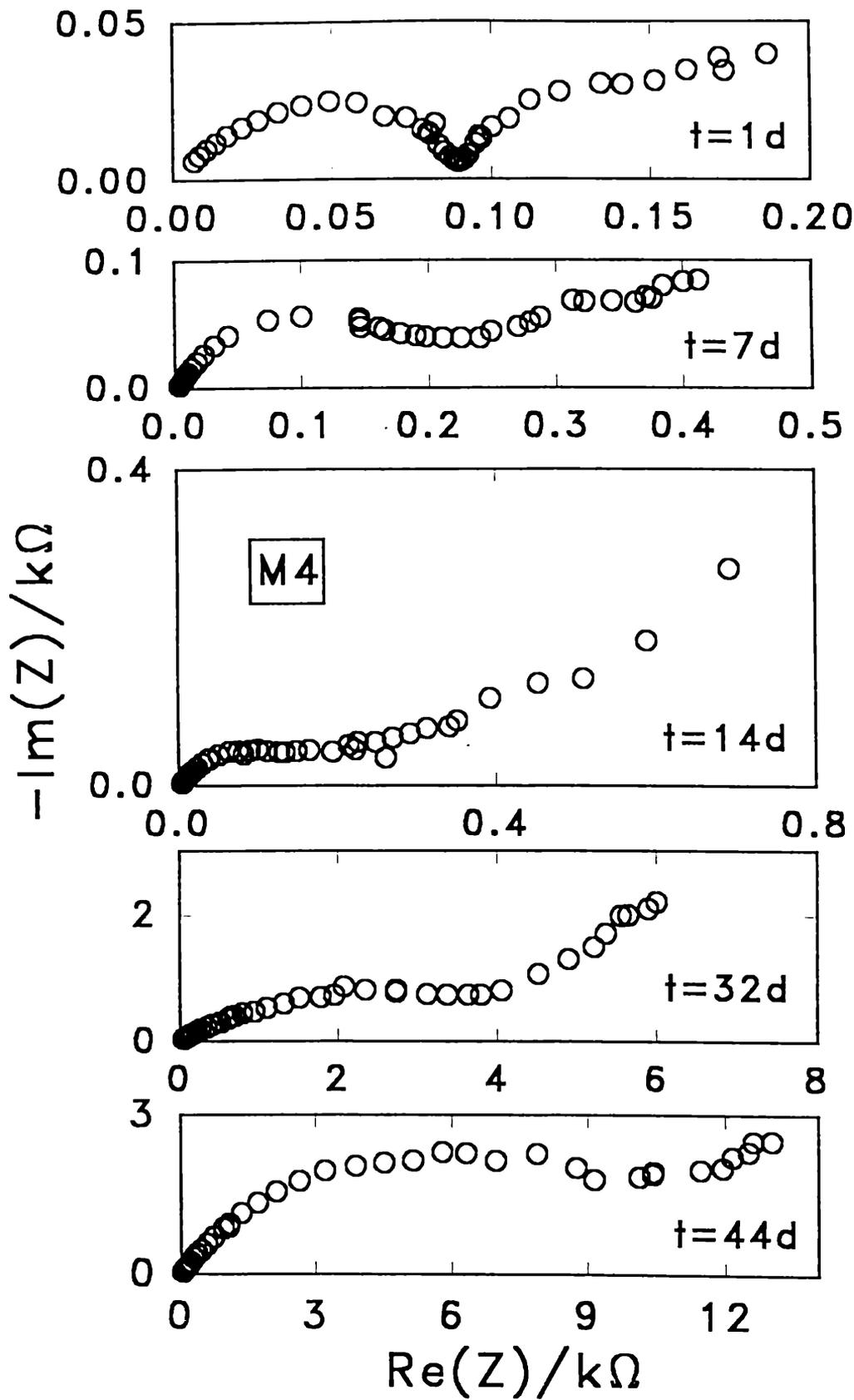


Fig IV.4 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación caucho clorado como ligante.

Capítulo V

V. Influencia del contenido de PVC en películas formuladas con resinas alquídicas.

Los resultados analizados en este capítulo corresponden a las muestras descritas en la Tabla III.2.

El objetivo fue evaluar la influencia de la variación del PVC en película seca, utilizando como ligante resinas alquídicas.

V.1. Ensayos electroquímicos

V.1.1. Medidas del potencial de corrosión

La tendencia encontrada en todos los sistemas ensayados fue un desplazamiento gradual hacia valores más positivos desde -1.040V, hasta -0.658V, al ir aumentando el tiempo de inmersión de las muestras en solución de agua de mar artificial.

Los valores correspondientes a cada tiempo de inmersión y a cada muestra, se detallan en las tablas V 1-4.

De acuerdo con lo esperado teóricamente las muestras con un mayor contenido de cinc y un mayor PVC en la película seca, son las que presentaron una mayor estabilidad del potencial a valores cercanos al potencial de corrosión del cinc en ese medio. Encontrándose que al transcurrir un período entre 15 - 20 días aproximadamente, este valor disminuye acentuadamente tomando valores de potencial mas positivos.

En el caso de la muestra con mayor contenido de PVC, muestra A-4, las medidas se realizaron hasta los 24 días debido a que se observaron en varios puntos del

panel pintado, desprendimiento de la película presumiblemente debido al escaso contenido de ligante en la formulación.

Es de destacar la formulación de la muestra A-1, que además de resinas alquídicas contenía caucho clorado, la variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión presentó un comportamiento ligeramente diferente al resto de la muestras, el desplazamiento hacia valores más positivos de potencial se observó de manera más gradual al transcurrir el tiempo de exposición frente al electrolito corrosivo hecho que estaría indicando un mejor efecto galvánico y por lo tanto un período mayor de protección catódica del acero base.

Un comportamiento similar fue observado en la muestra A-3, donde el potencial de corrosión se corre gradualmente desde un valor inicial de -1.054V hasta -0.985V al transcurrir 41 días de inmersión.

Los resultados experimentales encontrados en las muestra A-2 fue el menos satisfactorio. El aumento del potencial de corrosión a valores más positivos se observó en forma más marcada, comenzando a un potencial de circuito abierto, de -1.018 V para alcanzar el valor de -0.7V en un período de exposición de 40 días.

V.1.2. Medidas de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas con el instrumental detallado en el capítulo III. 4, y comprendidas en un intervalo de frecuencias entre 3 mHz y 65 kHz. El área geométrica fue de 19.6 cm² en todas las muestras ensayadas.

Los diagramas de impedancia obtenidos se caracterizan por presentar al menos un semicírculo un tanto distorsionado en la zona de altas frecuencias, este comportamiento es característico de electrodos porosos, probablemente en estos sistemas, debido al alto contenido en polvo de cinc en la formulación de los recubrimientos.

La presencia del primer arco en el diagrama de impedancia se relaciona a las reacciones de transferencia de carga debido al proceso de disolución del cinc en los primeros tiempos de inmersión y el incremento en el arco de semicircunferencia podría asociarse en una etapa posterior con el efecto producido por el depósito sobre la superficie de diferentes productos de corrosión. Estos datos se corresponden bien con la variación observada en el potencial de corrosión en función del tiempo.

La existencia de una contribución difusional, se pone de manifiesto en un diagrama de Nyquist donde se representa la parte imaginaria vs la parte real de la impedancia, como una recta cuya pendiente es cercana a 45° respecto del eje real, en la zona de bajas frecuencias, que se encuentra solapado con la primera contribución en la zona de frecuencias intermedias. Este comportamiento fue encontrado en el sistema en estudio a tiempos mayores que 10 -15 días de exposición. La variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de exposición al electrolito se muestran en las **Fig.V .1- 4**, para las muestras A 1 - 4.

V. 2. Resultados de ensayos acelerados

V. 2.1. Ensayos de adherencia

Adherencia original (Elcometer mod. 106, kg.cm⁻¹) 28-30

V. 2.2. Ensayos de resistencia a la niebla salina

Tiempo de exposición	50 hs
Oxidación parte central del panel	negativo
Oxidación a partir del corte	negativo
Adherencia (Elcometer mod. 106, kg.cm ⁻¹)	30
Ampollado	negativo

V. 2.3. Comportamiento frente a las pinturas de terminación

Comportamiento frente a las pinturas de terminación: satisfactorio

V. 2.4. Ensayos de resistencia a distintos medios

Resistencia al agua, 200 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al aguaraś, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al aceite mineral, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al HCl 1%, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al NaHO 1%, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al NaCl 10%, 24 hs de inmersión	satisfactorio

V. 2.5. Ensayos de envejecimiento acelerado

en W:O tiempo de exposición 500 hs

Oxidación del panel	negativo
Adhesividad (Elcometer mod 106, kg.cm ⁻¹)	10
Ampollado	negativo
Otras alteraciones	no se observan

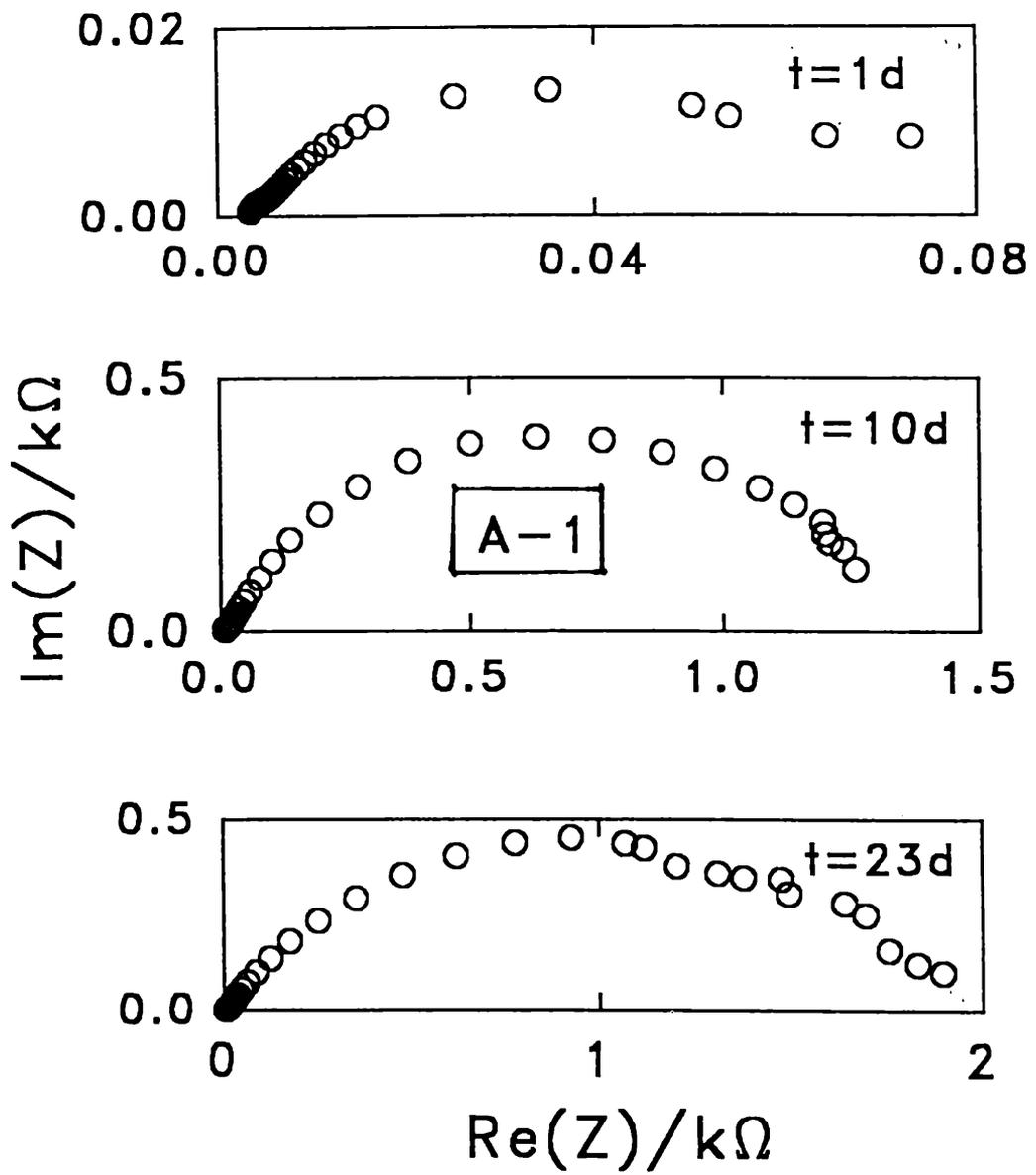


Fig V.1 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación resinas alquídicas como ligante y PVC de 65.6% w/w en película seca.

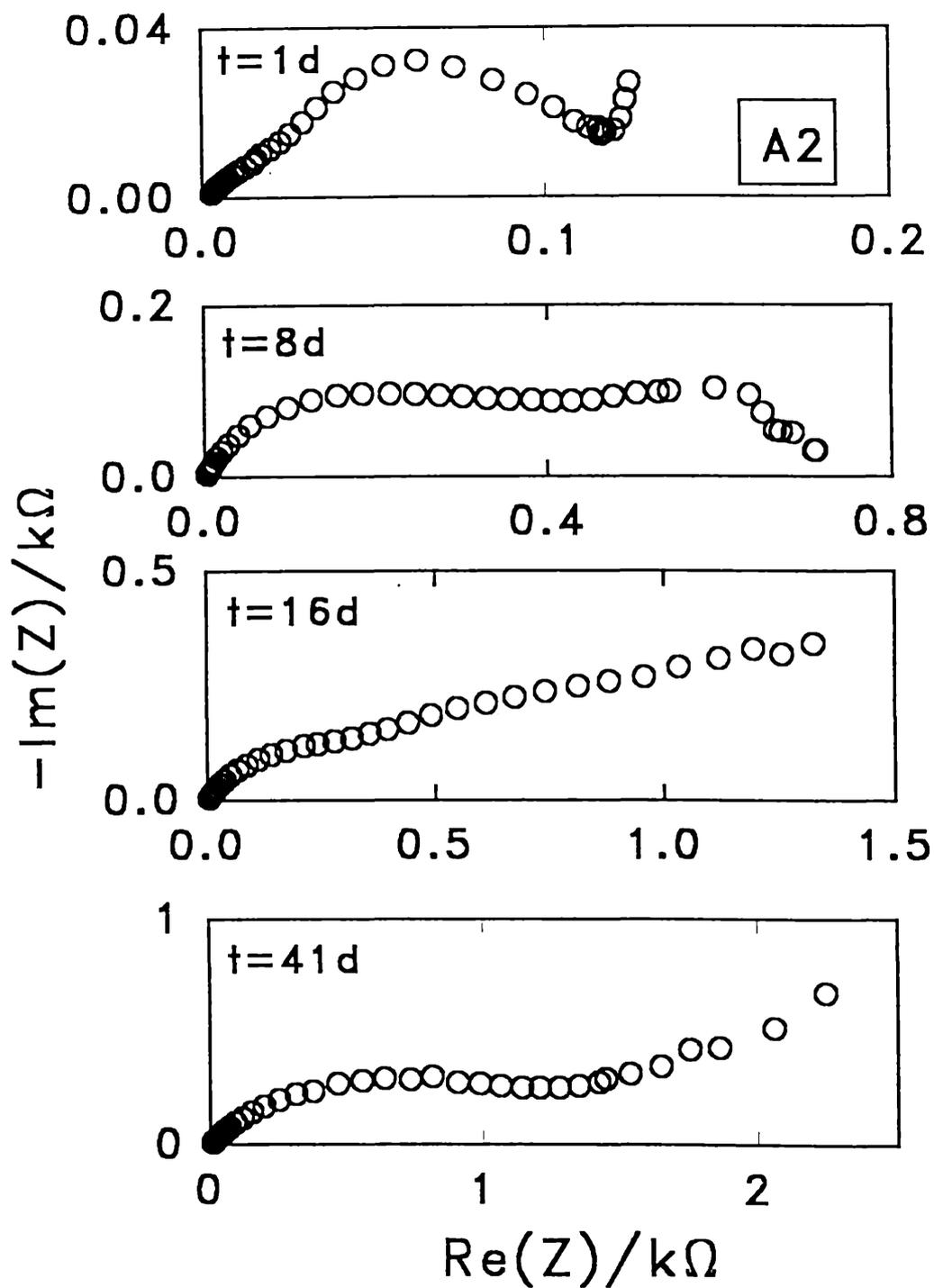


Fig V.2 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación resinas alquídicas como ligante y PVC de 75.8% w/w en película seca.

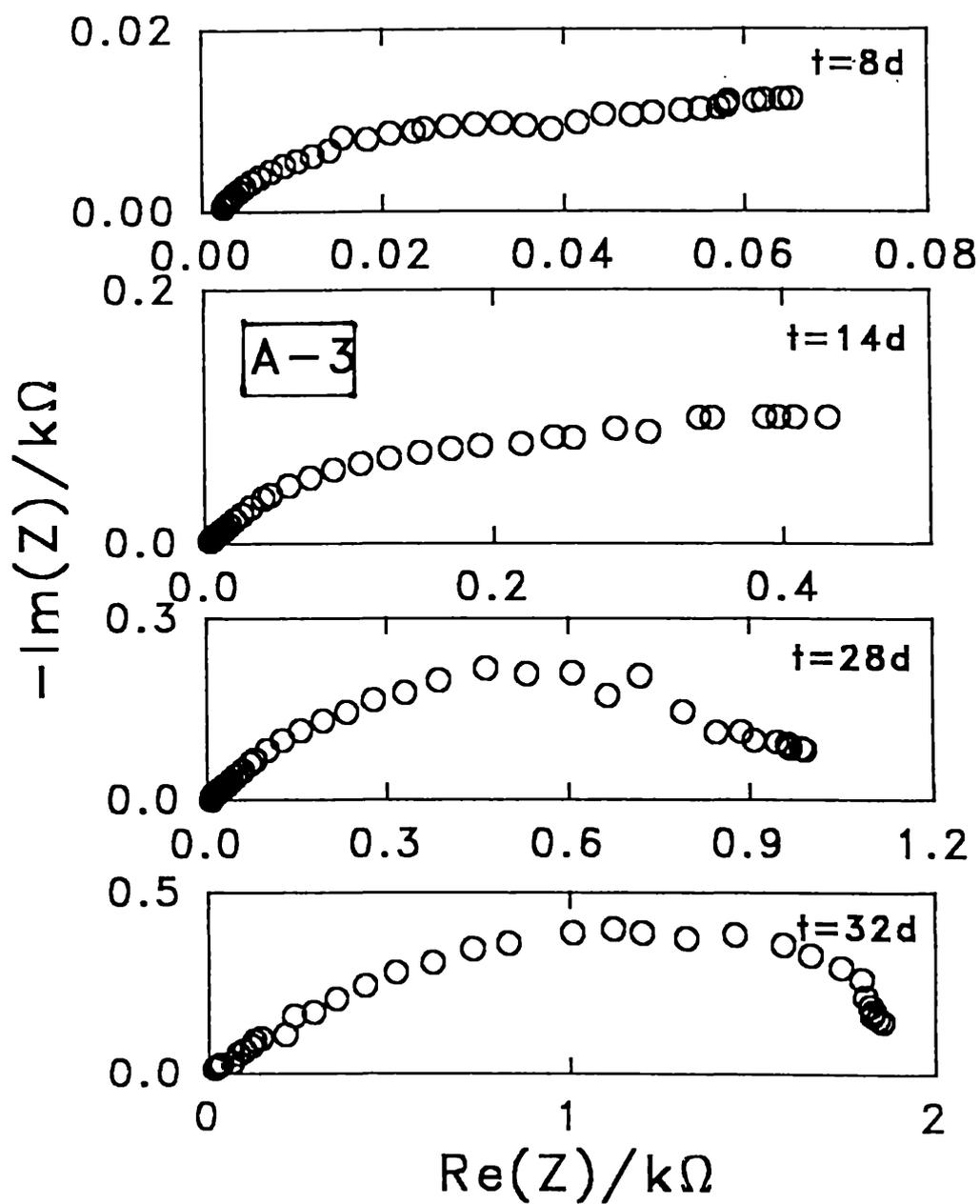


Fig V.3 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación resinas alquídicas como ligante y PVC de 59.8% w/w en película seca.

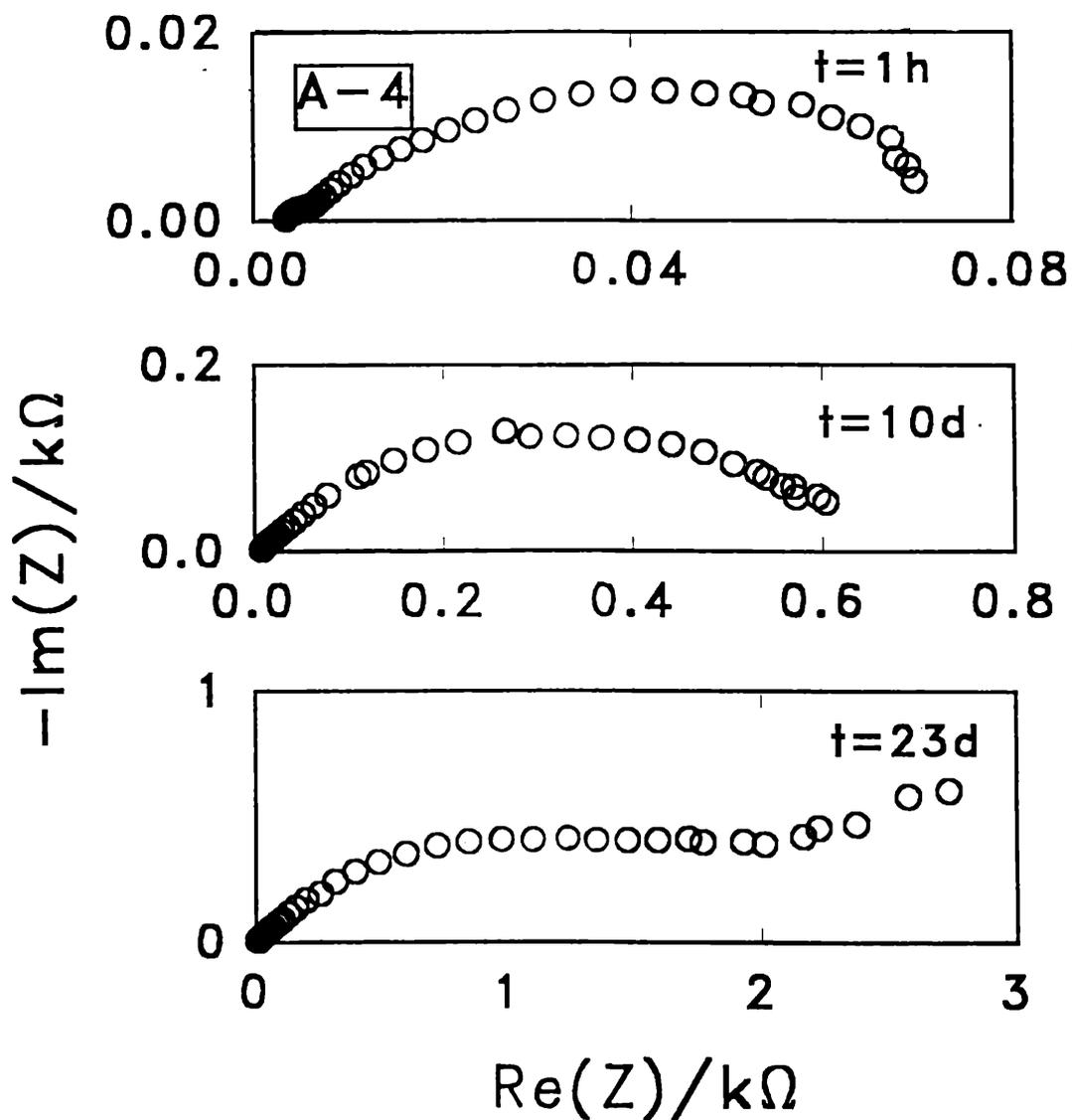


Fig V.4 Variación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión para la muestra conteniendo en su formulación resinas alquídicas como ligante y PVC de 81.2% w/w en película seca.

Capítulo VI

VI. Estudio de recubrimientos conteniendo diferentes morfologías de partículas de cinc y como ligante resinas alquídicas

Los recubrimientos ensayados en este capítulo tienen las características descriptas en la Tabla III.3.

El objeto de estos ensayos fue caracterizar la influencia de las diferentes morfologías de polvo de cinc utilizadas en la formulación de pinturas anticorrosivas de uso industrial.

VI.1. Características generales en la composición del polvo de cinc utilizado en las formulaciones de pinturas anticorrosivas

El polvo de cinc que se emplea en la elaboración de pinturas debe ser de un alto grado de pureza, debido a que su presencia disminuye el carácter protector de este pigmento. Un elevado contenido de óxido de cinc, no solo afecta la capacidad anticorrosiva sino que también puede producir la gelificación de las pinturas con ligantes orgánicos.

El plomo es también otra impureza que acompaña al cinc comercial, su contenido no debe ser mayor que 0.15%, el arsénico y el cadmio no deben superar 0.15 y 0.20% respectivamente, ya que la presencia de estos elementos disminuyen la capacidad protectora del cinc.

En cuanto al tamaño de partícula, es recomendable que sea inferior a 3.5 μm para evitar la sedimentación en los envases [19].

Respecto a la forma se presenta en esferas y láminas, estos últimos reducen la tendencia a la sedimentación. El agregado de este tipo de partícula mejora el comportamiento en servicio, no solo por ejercer un mejor comportamiento

anticorrosivo, sino porque también reduce la tendencia a la formación de ampollas en la película.

En este trabajo se han caracterizado muestras conteniendo partículas de cinc en forma laminar y esférica, con concentraciones mayores iguales y menores a la composición crítica de pigmento.

Las propiedades físicas de los pigmentos utilizados se describen en el contenido de las **Tablas VI.1-3**.

VI.2 Ensayos electroquímicos

VI.2.1 Medidas de potencial de corrosión.

La dependencia del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo de inmersión en agua de mar, fue utilizado como una simple, pero poderosa herramienta con el fin de evaluar la protección a la corrosión de estos recubrimientos.

Las medidas fueron realizadas utilizando un potencióstato Solartron 1186, detallado en capítulo III.4.1. y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado.

Inmediatamente después de la inmersión de los paneles pintados en el electrolito, el E_{corr} observado fue de -1.10 V, que es el correspondiente valor del potencial de corrosión de los electrodos de cinc en agua de mar. La dependencia temporal de E_{corr} para las diferentes muestras ensayadas, muestran que la protección galvánica ejercida sobre el acero por estas pinturas conteniendo distinta morfología de polvo de cinc, al ser expuestas a la acción del electrolito durante un prolongado período (70 días), es mas efectiva en el caso de las ZRP con pigmentos de forma laminar.

La variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión de las diferentes muestras ensayadas se muestran en las Tablas **VI.4-5**.

En el caso de la muestra S6, no se reportan los resultados, debido a presentar un marcado ataque de la superficie del panel antes de ser expuesta a la solución, probablemente debido al pequeño espesor de la película.

VI.2.1 *Medidas obtenidas utilizando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica en función del tiempo de exposición al electrolito agresivo*

El conjunto de diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de exposición se muestran en las Figs. **VI.1-6** y contienen una importante información acerca de los procesos de electrodo característicos del sistema y su variación temporal.

En la zona de las altas frecuencias, los diagramas de Nyquist muestran una respuesta dinámica característica de la disolución activa en electrodos porosos, con una inclinación respecto al eje real de aproximadamente 45° , mientras que en la zona de frecuencias intermedias y bajas la dependencia del módulo de la impedancia tiende a incrementarse conforme aumenta el tiempo de exposición. Este hecho puede ser atribuido a la formación de películas con características dieléctricas, debido a la presencia de productos de corrosión de cinc insolubles que se depositan entre las partículas y sobre el sustrato haciendo más resistivo al sistema, este efecto es coincidente con los valores de potencial medidos, los que adquieren valores más positivos al incrementarse el tiempo de exposición de las muestras al electrolito agresivo.

Los espectros en la zona de bajas frecuencias es la frecuentemente asociada a una impedancia de Warburg, Z_w , que describe la respuesta dinámica relacionada con procesos de transporte de especies químicas a través del recubrimiento. La expresión tiene la forma:

$$Z_W(j\omega) = R_{D0} (j\omega\delta^2/D)^{-0.5} \tanh(j\omega\delta^2/D)^{0.5}$$

VI.1

Donde R_{D0} se define como $\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_W(j\omega)$, δ es el espesor de la capa difusional y D el coeficiente de difusión. Utilizando la expresión de la ecuación VI.1, y las consideraciones detalladas en el capítulo II, se encuentra que el valor de δ^2/D , para las diferentes formulaciones conduce a un valor del coeficiente de difusión de $D \approx 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, lo cual sugiere que el fenómeno de transporte de masa que tiene lugar en la solución a través de los poros del electrodo puede estar asociado al transporte de oxígeno disuelto en la solución, asociado con la reacción catódica en la base de los mismos.

El conjunto de espectros de impedancia del sistema acero/ZRP/agua de mar, mostrado en las Figs VI.1-4, revelan que para un tiempo de inmersión comparable la concentración y el tipo de pigmento utilizado afectan fuertemente la respuesta de frecuencias, como también el espesor de la película. Encontrándose valores del módulo de impedancia mayores para el caso de las composiciones que incluyen pigmentos con morfología esférica.

Es importante enfatizar el hecho que para un mismo espesor, al aumentar el valor del PVC, el valor de la parte real de la impedancia disminuye, pero al acercarse al valor crítico (CVPC es de $\approx 50 \text{ w/v}$, mientras que para la geometría esférica de $60\% \text{ w/w}$) esta tendencia se invierte. Estos cambios se relacionan bien con lo esperado respecto a la acumulación de los productos de corrosión, al incluir en la formulación partículas laminares. Comparando para un mismo valor de PVC, los diagramas de impedancia muestran valores del módulo de impedancia menores cuando en las formulaciones se incluye polvo de cinc con geometría laminar en lugar de geometría esférica. Este hecho puede ser atribuido a la mayor disponibilidad de cinc metálico en las ZRP cuya formulación se compone de cinc laminar y por lo tanto conduce a una mejor protección catódica.

VI.3 Ensayos acelerados

Las observaciones realizadas con microscopía de barrido electrónico SEM, se llevaron a cabo con un equipo Jeol T 100. Las muestras testeadas se metalizaron previamente con Au-Pd, y se analizaron antes de exponerlas a la solución electrolítica y luego de transcurridos 70 días de inmersión.

El cambio sufrido por la superficie de los paneles pintados durante el proceso de corrosión puede observarse en las micrografías SEM obtenidas inmediatamente después del curado (película fresca), Fig. VI.5 y posteriormente a los 70 días de exposición Fig. VI.6 para ambos tipos de pigmentos, laminar (Figs VI.5a y VI.6b) y esféricos (Figs. VI.5a y VI.6b). La Figura VI.7 muestra una micrografía SEM, de la sección transversal correspondiente a la muestra S5, después de 1 hora de exposición al agua de mar, que confirman la presencia de productos de corrosión de cinc formados sobre la superficie de las partículas de metal. Similares resultados fueron obtenidos para las otras muestras independientemente del espesor.

El análisis micrográfico revela un buen contacto entre las partículas de cinc, particularmente las de composición cercana a CPVC las que exhiben un mejor comportamiento respecto a la protección galvánica. En el caso de la morfología laminar la distribución de productos de corrosión a largos tiempos (70 días) es muy homogénea.

Los procedimientos para los ensayos acelerados fueron realizados siguiendo las normas estándar, ASTM B 117-85 (Cámara de niebla salina) y ASTM D 2247-94 (100% humedad relativa), con el objeto de corroborar los resultados obtenidos por estos métodos y el derivado de técnicas electroquímicas.

También se realizaron ensayos de control de deterioro y ampollado, según las normas ASTM Standard D 1654-92 y D 714-87 respectivamente.

También se realizaron ensayos de control de deterioro y ampollado, según las normas ASTM Standard D 1654-92 y D 714-87 respectivamente.

Los resultados obtenidos fueron: Salt spray test conjuntamente con ASTM B 117-85 (35 ± 1 °C, pH 6.5–7.2, $5\pm 1\%$ w/w NaCl) durante 2500 horas. De acuerdo con las observaciones visuales durante el ensayo, particularmente en las zonas cercanas al área dañada, la ZRP con polvo de cinc basado en partículas laminares, se cubrió en mayor cantidad de productos de corrosión respecto a las de composición con partículas esféricas. Este hecho sugiere que la actividad anticorrosiva es más satisfactoria en el caso de las formulaciones que incluyen partículas de cinc laminares que cuando se utilizan las partículas esféricas.

Se observó que en ambas formulaciones de ZRP se forman productos básicos de corrosión, que aumentan en cantidad al aumentar el contenido de cinc.

Los resultados correspondientes al ensayo del grado de deterioro se muestran en la Tabla VI.6. La evaluación del grado de deterioro fue estimado usando la escala ASTM D 1654-92 método para áreas dañadas. El rallado se realizó en forma de X. En la escala de la norma el valor 10 corresponde a una falla de 0 mm y el valor 0 corresponde a 16 mm.

La medida se realiza en el área no dañada, considerando la fracción de superficie atacada por el medio agresivo; siendo en este caso el valor de la escala 10 cuando no presenta falla hasta un mínimo 0 cuando es mayor de 75% el área fallada.

El análisis de los datos de la Tabla VI.6 conduce a resultados similares a los concluidos por las técnicas electroquímicas para las formulaciones con particulado esférico. El mejor comportamiento frente a la técnica de *salt spray test* durante 2500 horas fue el obtenido para la muestra con un contenido de PVC $\cong 50\%$ (morfología de cinc laminar) un espesor de 80 μm y para un 60% (particulado esférico) y un espesor de 80 μm .

El análisis de las áreas dañadas y no dañadas, muestran que estos cubrimientos ejercen un poder protector mas eficiente en las formulaciones compuestas por cinc laminar. Este efecto puede ser explicado teniendo en cuenta que las partículas de cinc esféricas aumentan la resistencia eléctrica del sistema protector y ofrecen una menor disponibilidad de las partículas de cinc. En condiciones convencionales de servicio, el espesor de la película seca normalmente aplicado permite minimizar la permeación de agua a través del recubrimiento.

La acumulación de compuestos básicos de cinc dentro de los poros actúan como barreras al pasaje de especies químicas agresivas.

Los resultados obtenidos con ensayos normalizados con 100% humedad relativa, de acuerdo con ASTM D 2247-94 y la evaluación en términos del grado de deterioro y ampollado según ASTM D 714-87 durante 1000 horas de ensayo, son mostradas en la Tabla VI.7. El tamaño del ampollado fue definido arbitrariamente en unidades de 10 hasta 0, donde 10 representa la ausencia de ampollas, y la frecuencia de estas está definida cualitativamente como D (densa), MD (poco densa), M (medianamente densa) y F (escasa).

Los datos mostrados en la Tabla VI.7 revelan una tendencia al ampollado en el caso de los paneles con ZRP laminares, particularmente con PVC menores al CPVC.

Tabla VI.1- Características físicas de los pigmentos metálicos

Pigmento: Cinc	partículas esféricas	partículas laminares
forma comercial	polvo	polvo
color	gris	gris
olor	inodoro	inodoro
densidad (g cm ⁻³)	7.1	7.1
densidad aparente (g cm ⁻³)	2.4	1.0
absorción de aceite (g/100 g)	13	21
pureza (%)	99.02	99.97

Tabla VI.2. Distribución de tamaño de partículas de cinc laminares

Diámetro < μm	% acumulados mínimo	% acumulados máximo	% diferencia
0.8	1.5	98.5	1.5
1.0	4.0	96.0	2.5
2.0	11.0	89.0	7.0
3.0	16.0	84.0	5.0
4.0	25.0	75.0	9.0
5.0	32.0	68.0	7.0
8.0	40.0	60.0	8.0
9.0	43.5	56.5	3.5
10.5	50.0	50.0	6.5
12.3	60.0	40.0	10.0
15.0	70.6	29.4	10.6
17.5	80.0	20.0	9.4
20.0	87.3	12.7	7.3
25.0	94.5	5.5	7.2
30.0	98.2	1.8	3.7
38.0	100.0	0.0	1.8

$D(10/90 \%) = 1.9 \mu\text{m}$; $D(50/50 \%) = 10.5 \mu\text{m}$; y $D(90/10 \%) = 22.0 \mu\text{m}$.

Tabla VI.3- Distribución de tamaño de partículas de cinc esféricas.

Diámetro < μm	% acumulado mínimo	% acumulado máximo	% diferencia
0.5	1.5	98.5	1.5
0.8	3.0	97.0	1.5
1.0	5.0	95.0	2.0
2.0	12.0	88.0	7.0
3.0	16.0	84.0	4.0
4.0	32.0	68.0	16.0
5.0	45.0	55.0	13.0
6.0	55.0	45.0	10.0
7.0	67.0	33.0	12.0
8.0	76.0	24.0	9.0
9.0	82.0	18.0	6.0
10.0	88.0	12.0	6.0
11.0	90.0	10.0	2.0
12.3	93.0	7.0	3.0
15.0	96.0	4.0	3.0
17.5	98.5	1.5	2.5
20.0	99.0	1.0	0.5
38.0	100.0	0.0	1.0

$D(10/90\%) = 1.8 \mu\text{m}$; $D(50/50\%) = 5.4 \mu\text{m}$; y $D(90/10\%) = 11.0 \mu\text{m}$.

Tabla VI.3 Dependencia del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión en agua de mar para ZRP con particulado de cinc esférico

Muestra	t/d	E_{corr}/V
S1	4	-0.856
	14	-0.741
	45	-0.643
S2	5	-0.907
	22	-0.662
	62	-0.620
S3	2	-0.785
	5	-0.710
	8	-0.680
	19	-0.580
	60	-0.600
S4	6	-0.984
	13	-0.895
	25	-0.700
	43	-0.681
	56	-0.590
S5	5	-0.917
	15	-0.639
	62	-0.511
S7	7	-0.800
	10	-0.710
	30	-0.650
	45	-0.645
S8	0	-1.054
	3	-0.991
	10	-0.690
	52	-0.650

Tabla VI.4 Dependencia de E_{corr} con el tiempo de inmersión en agua de mar
(ZRP laminares)

muestra	t/d	E_{corr}/V
L1	10	-0.984
	39	-0.700
	46	-0.500
L2	1	-1.011
	8	-0.997
	16	-0.932
	28	-0.875
	47	-0.895
	51	-0.889
	69	-0.774
	119	-0.590
L3	8	-0.966
	16	-0.884
	28	-0.806
	47	-0.736
	51	-0.632
	69	-0.680
	129	-0.560
	180	-0.600
L4	12	-1.017
	40	-0.617
L5	12	-0.997
	30	-0.869
	46	-0.754
L6	1	-1.079
	7	-1.004
	11	-0.988
	15	-0.977
	62	-0.628

Tabla VI.6 Grado de deterioro, ASTM D 1654-92. *Salt spray test*, ASTM B 117-85, 2500 horas.

ZRP Laminar								
Área	L1	L2	L3	L4	L5			
dañada	6	9	9-10	5	6			
no dañada	7-8	10	10	4-5	6			
ZRP esférica								
Área	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
dañada	4	4-5	6-7	7	7-8	3-4	4	7
no dañada	4-5	5	8	9	9-10	4	4-5	7

Tabla VI.7. Grado de ampollado, ASTM D 714-87. (cámara con 100% humedad relativa) ASTM D 2247-94, 1000 horas.

ZRP Laminar

L1	L2	L3	L4	L5
9-F	8-F	8-F	10	10

ZRP Esférica

S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
9-F	10	10	10	9-F	10	10	10

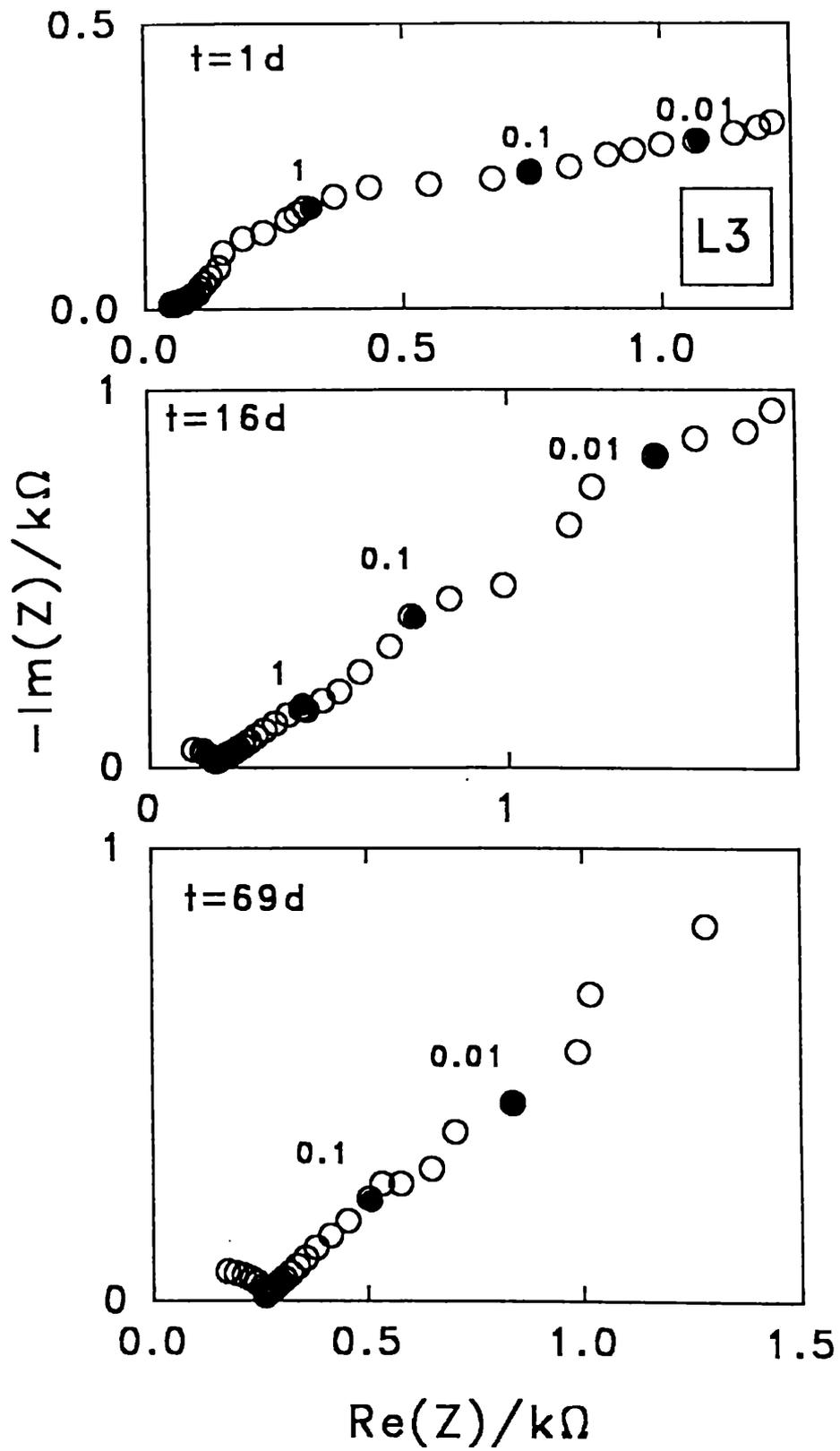


Fig. VI. 1 Diagramas de impedancia en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial para la muestra L3, conteniendo partículas de cinc de geometría laminar y PVC menor que el PVC crítico.

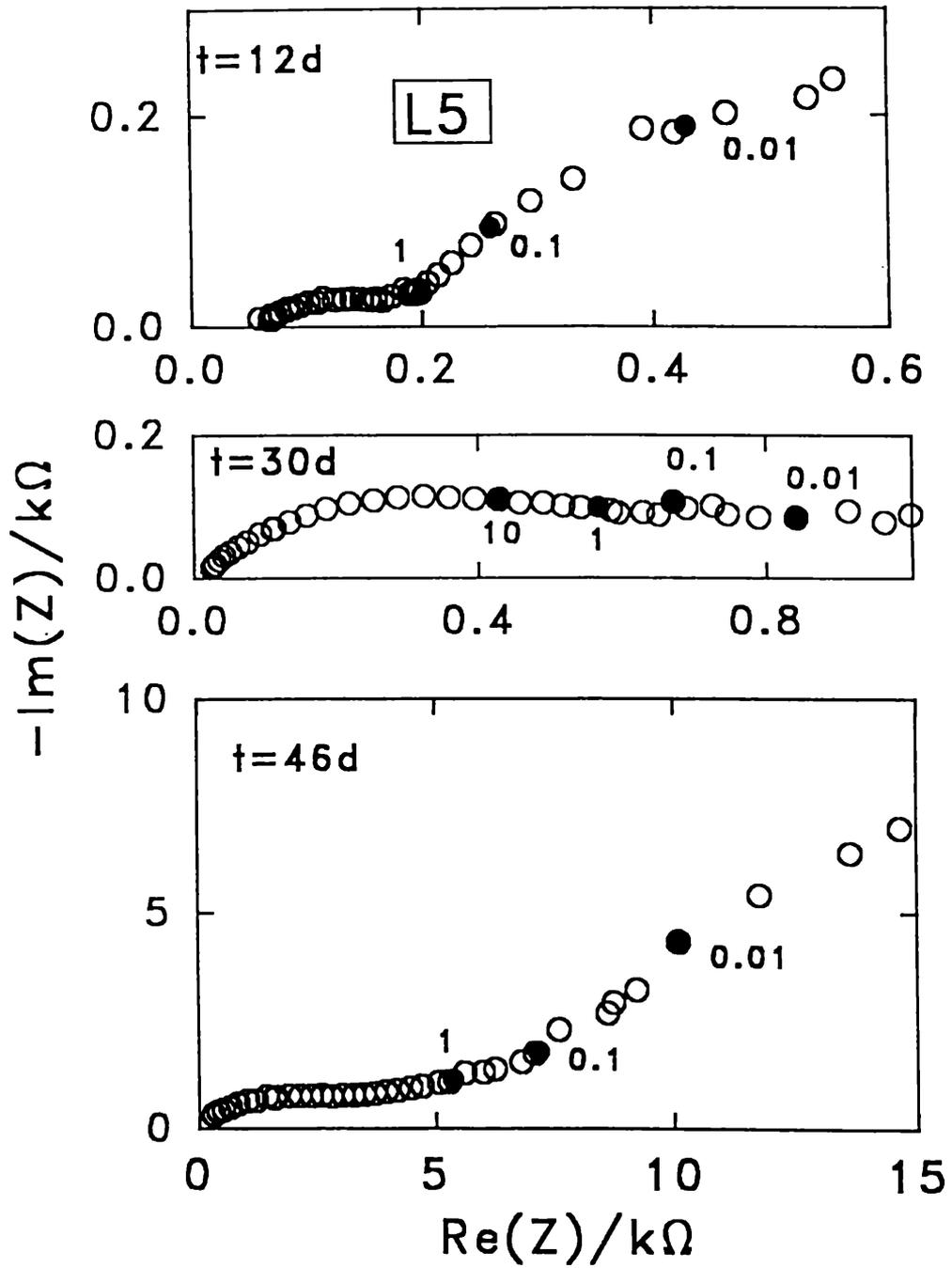


Fig. VI. 2 Diagramas de impedancia en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial para la muestra L5, conteniendo partículas de cinc de geometría laminar y PVC mayor que el PVC crítico.

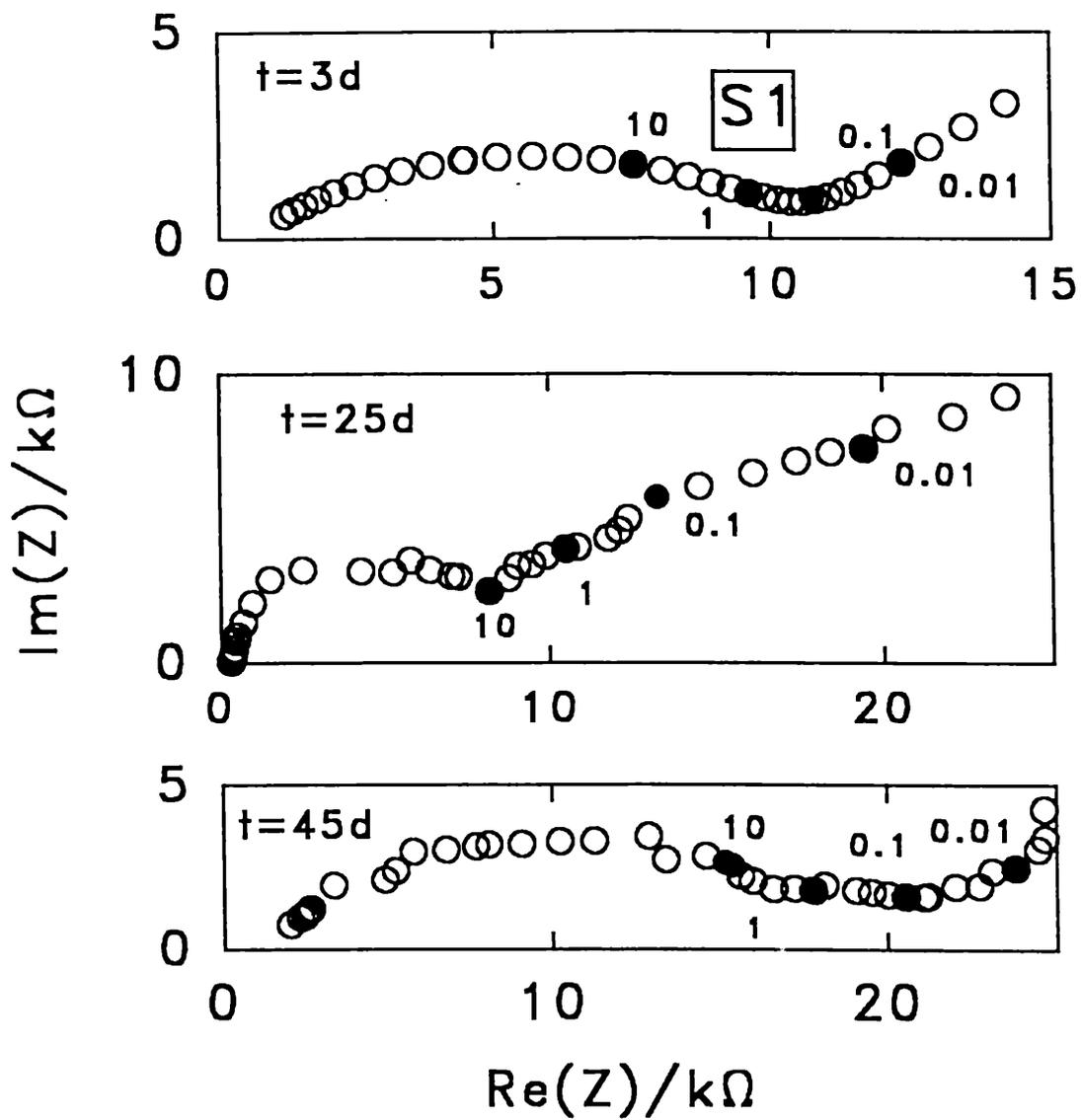


Fig. VI. 3 Diagramas de impedancia en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial para la muestra S1, conteniendo partículas de cinc de geometría esférica y PVC menor que el PVC crítico.

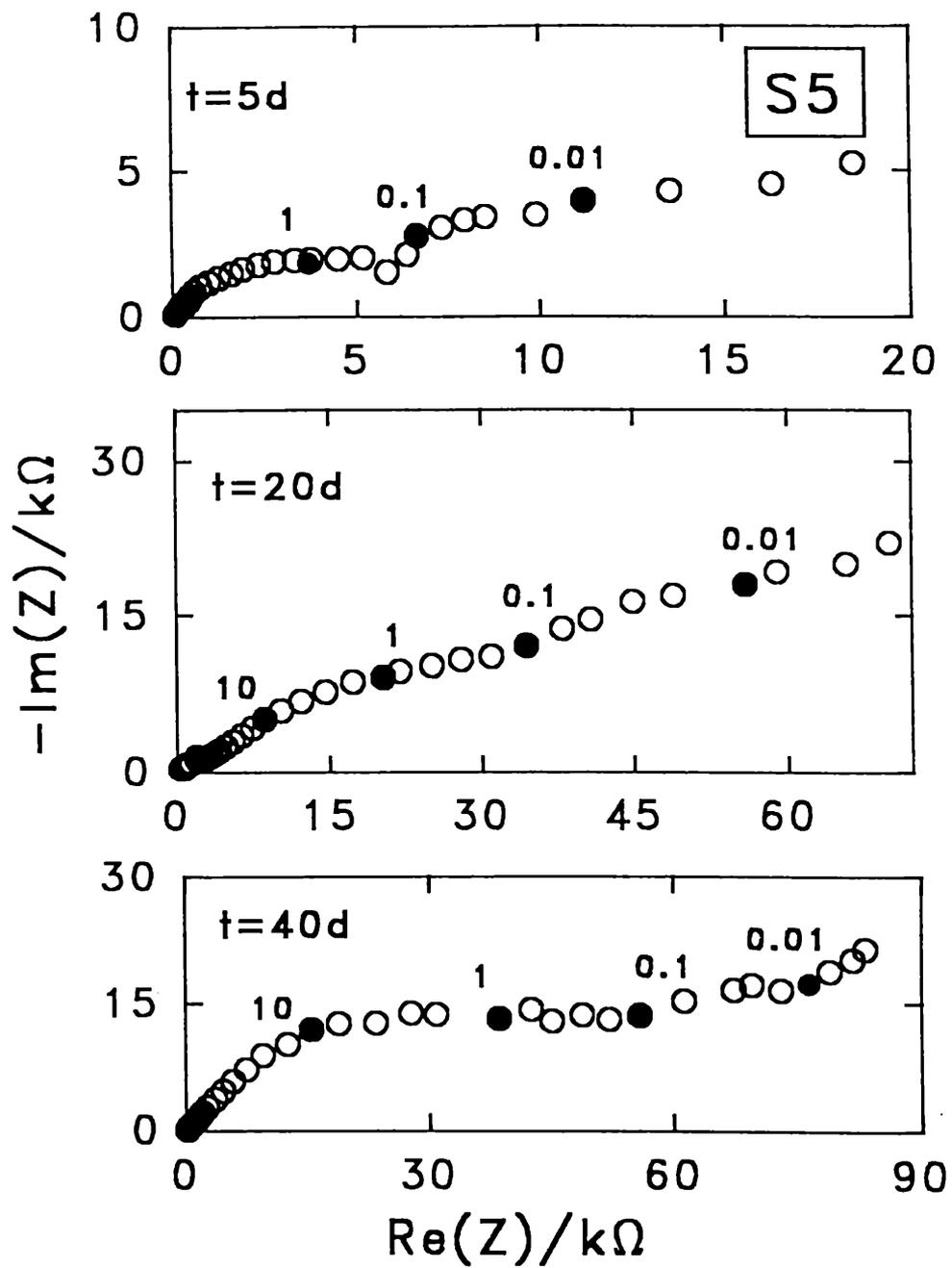
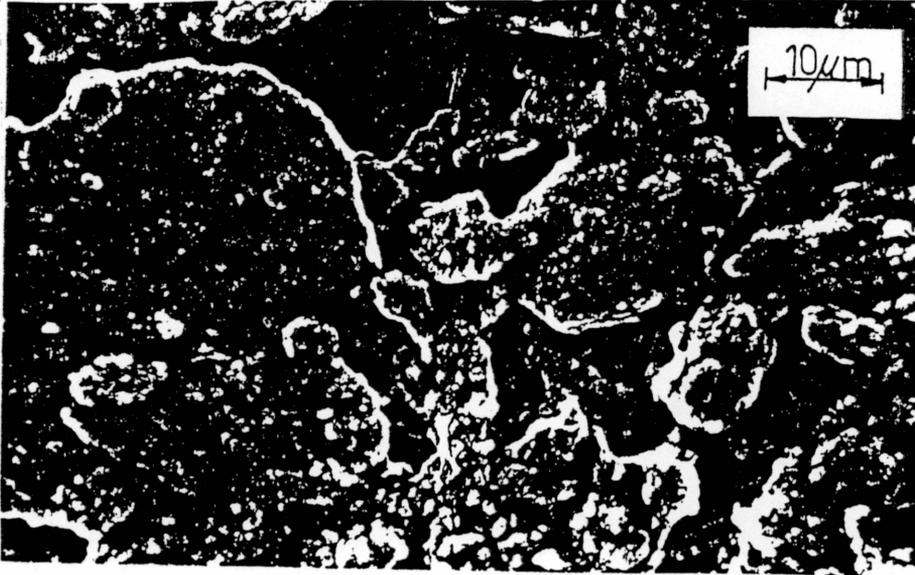


Fig. VI. 4 Diagramas de impedancia en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial para la muestra S5, conteniendo partículas de cinc de geometría esférica y PVC mayor que el PVC crítico.

a)

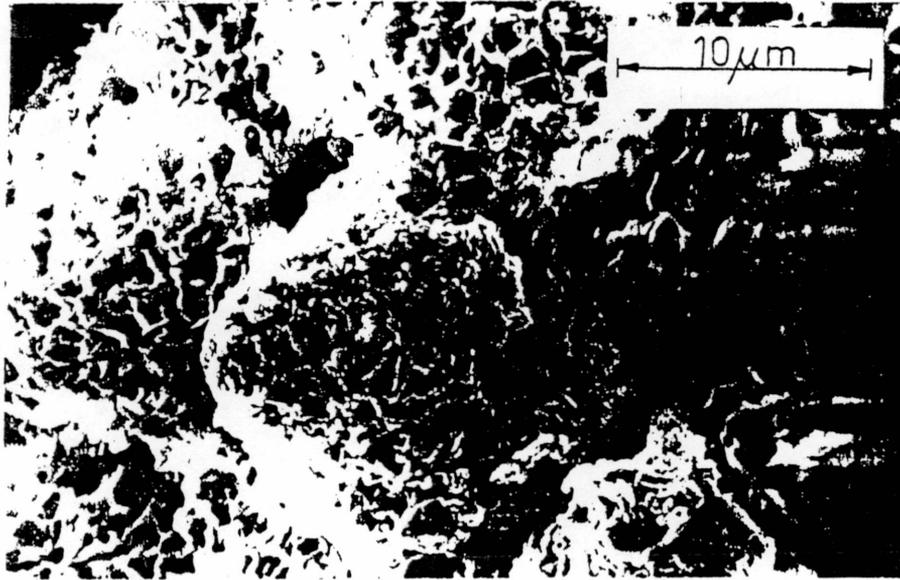


b)



Fig. VI.5 Micrografía de la muestra fresca a) laminar b) esférica

a)



b)

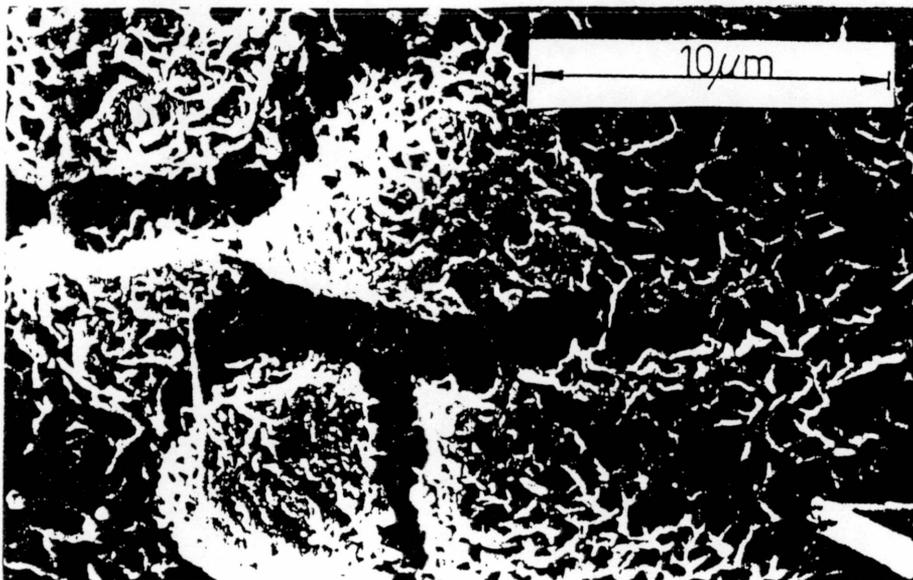


Fig. VI.6 Micrografía de la muestra después de 70 días de inmersión en agua de mar a) laminar b) esférica.

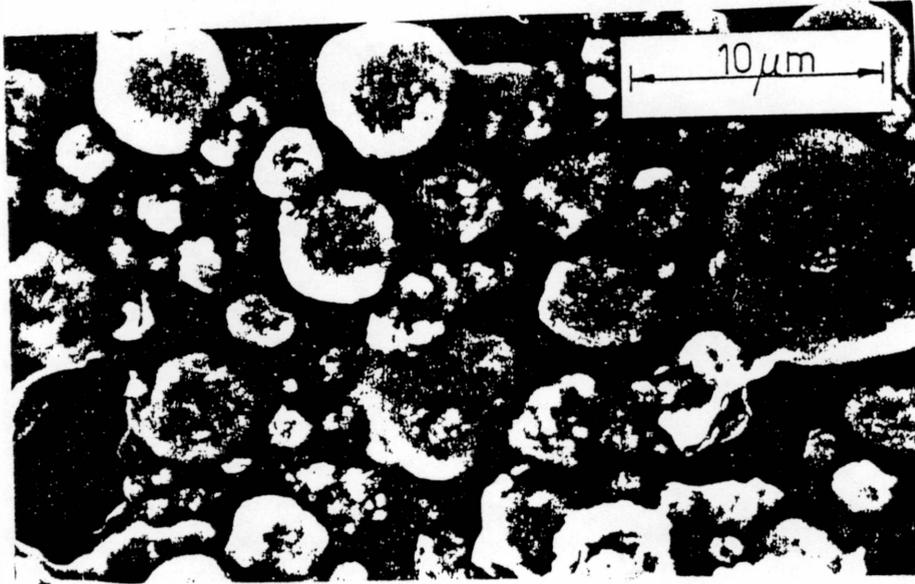


Fig VI.7 Micrografía SEM de la sección transversal correspondiente a la muestra S5, después de 1 hora de exposición al agua de mar.

Capítulo VII

VII .Estudio del comportamiento de películas de cinc de diferentes espesores sobre aceros de baja aleación.

Las recubrimientos ensayados en este capítulo tienen las características descritas en la Tabla III.3.

El objeto de estos ensayos fue caracterizar el comportamiento de recubrimientos de cinc, aplicados con soplete, al variar el espesor de los mismos frente a la acción de electrolitos agresivos.

VII.1 Características químicas del cinc en solución de agua de mar.

Los estudios más recientes utilizan la espectroscopia Raman y μ Raman, complementadas con espectroscopia de Rayos X y microscopía electrónica, con el fin de analizar los productos de corrosión de este metal al encontrarse expuesto a diferentes especies agresivas. Las reacciones que tienen lugar en la estructura porosa de estos sistemas se comentaron en las consideraciones generales dadas en el capítulo II.4.2.

VII.2 Ensayos electroquímicos

VII.2.1 Medidas de potencial de corrosión.

El potencial de corrosión fue medido en función del tiempo de inmersión en una solución de agua de mar artificial, utilizando un potencióstato Solartron 1186 detallado en el capítulo III.4.1 y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado.

La variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión de las diferentes muestras ensayadas se detallan en las tablas VII.1- 5 donde se observa que los

valores de potencial se mantienen durante prolongados períodos de inmersión a valores cercanos al potencial de cinc en agua de mar artificial. Las muestras analizadas son las descritas en la **Tabla III.4**.

VII.2.2 Medidas de impedancia electroquímica

Los espectros de impedancia fueron obtenidos empleando el equipamiento detallado en el capítulo III.4, comprendidas en un intervalo de frecuencias de $3 \text{ mHz} \leq f \leq 65 \text{ kHz}$. El área geométrica expuesta fue de 19.6 cm^2

Los diagramas obtenidos se caracterizaron por poseer al menos un arco de circunferencia distorsionado en la zona de frecuencias altas e intermedias, comportamiento típico de la disolución activa de electrodos porosos. Al aumentar el tiempo de inmersión se observó una dependencia temporal del módulo de la impedancia. Este arco se puede relacionar con las reacciones de transferencia de carga ocurridas durante el proceso de corrosión.

En general para los cinco electrodos analizados, la parte real del módulo de la impedancia, utilizando los diagramas de Nyquist, es mayor a tiempos de inmersión cortos, entre 4 y 20 días según las muestras, y luego comienza a disminuir alcanzando un punto de inflexión, a partir del cual comienza a aumentar nuevamente a prolongados tiempos de inmersión. A diferencia de los sistemas estudiados en los capítulos 4, 5 y 6, la respuesta de frecuencia observada es diferente durante los primeros días de ensayo. Este comportamiento podría estar en buen acuerdo con los resultados encontrados en la literatura respecto a la estabilidad química de los productos de corrosión de cinc.

Al iniciar las medidas, los electrodos de cinc estarían cubiertos por una capa aislante de óxido de cinc ($35,96\text{-}7$), la que al exponerse a la solución se disuelve progresivamente hasta dejar expuestas a las partículas de cinc metálicas responsables a su vez del comienzo del modo galvánico en forma efectiva. Luego los productos de corrosión de cinc, en sus formas más estables, comienzan a

precipitar sobre la superficie del electrodo formando películas de características dieléctricas, produciéndose un aumento en la resistencia de polarización. Este hecho es observado a mayores tiempos de exposición (en general mayor que 20 días).

Este comportamiento se observa en los diagramas de Nyquist en función del tiempo dados en las figuras VII.1 a 5.

La variación del potencial en función del tiempo exhibe un comportamiento que está en buen acuerdo con las observado en las medidas de impedancia, produciéndose un valor mínimo para tiempos mayores que 20 días de inmersión según el espesor de los recubrimientos.

VII.3 Resultados de ensayos acelerados

VII.3.1 Ensayos de adherencia

Adherencia original (Elcometer mod. 106, kg.cm^{-1}) 28-30

VII.3.2 Ensayos de resistencia a la niebla salina

Tiempo de exposición	50 hs
Oxidación parte central del panel	negativo
Oxidación a partir del corte	negativo
Adherencia (Elcometer mod. 106, kg.cm^{-1})	30
Ampollado	negativo

VII.3.3 Ensayos de resistencia a distintos medios

Resistencia al agua, 200 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al aguaras, 24 hs de inmersión	satisfactorio

Resistencia al aceite mineral, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al HCl 1%, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al NaHO 1%, 24 hs de inmersión	satisfactorio
Resistencia al NaCl 10%, 24 hs de inmersión	satisfactorio

VII.3.4 Ensayos de envejecimiento acelerado

en W:O tiempo de exposición 500 hs

Oxidación del panel	negativo
Adhesividad (Elcometer mod 106, kg.cm ⁻¹)	10
Ampollado	negativo
Otras alteraciones	no se observan

Tabla VII.1 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para la muestra Zn1

muestra	t/dias	E_{corr}/V
Zn e=35μ	1	-1.058
	3	-1.017
	7	-0.993
	14	-0.998
	27	-0.958
	34	-0.871
	41	-0.890
	57	-0.870

Tabla VII.2 Medidas del potencial de corrosión en función del tiempo para la muestra Zn2

muestra	t/dias	E_{corr}/V
Zn e=55μ	1	-1.058
	3	-1.054
	7	-1.050
	12	-1.053
	18	-1.043
	28	-0.838

Tabla VII.3 Medidas del potencial de corrosión en función del tiempo para la muestra Zn3

muestra	t/dias	E_{corr}/V
Zn e=75 μ m	0	-1.090
	4	-1.043
	7	-1.023
	12	-1.017
	20	-1.007
	34	-1.030
	40	-1.020
	60	-1.015
	100	-0.980

Tabla VII.4 Medidas del potencial de corrosión en función del tiempo para la muestra Zn4.

muestra	t/dias	E_{corr}/V
Zn e=90 μ m	0	-1.120
	12	-1.043
	14	-1.030
	21	-0.996
	26	-0.990
	32	-1.002
	39	-0.900
	100	-0.890

Tabla VII.5 Medidas del potencial de corrosión en función del tiempo para la muestra Zn5.

Muestra	t/días	E_{corr} / V	
Zn e=100 μm	0	-1.058	
	4	-1.040	
	9	-1.008	
	16	-1.001	
	17	-1.015	
	38	-0.985	
	42	-1.055	
	51	-1.030	
	102	-1.008	
	110	-1.007	

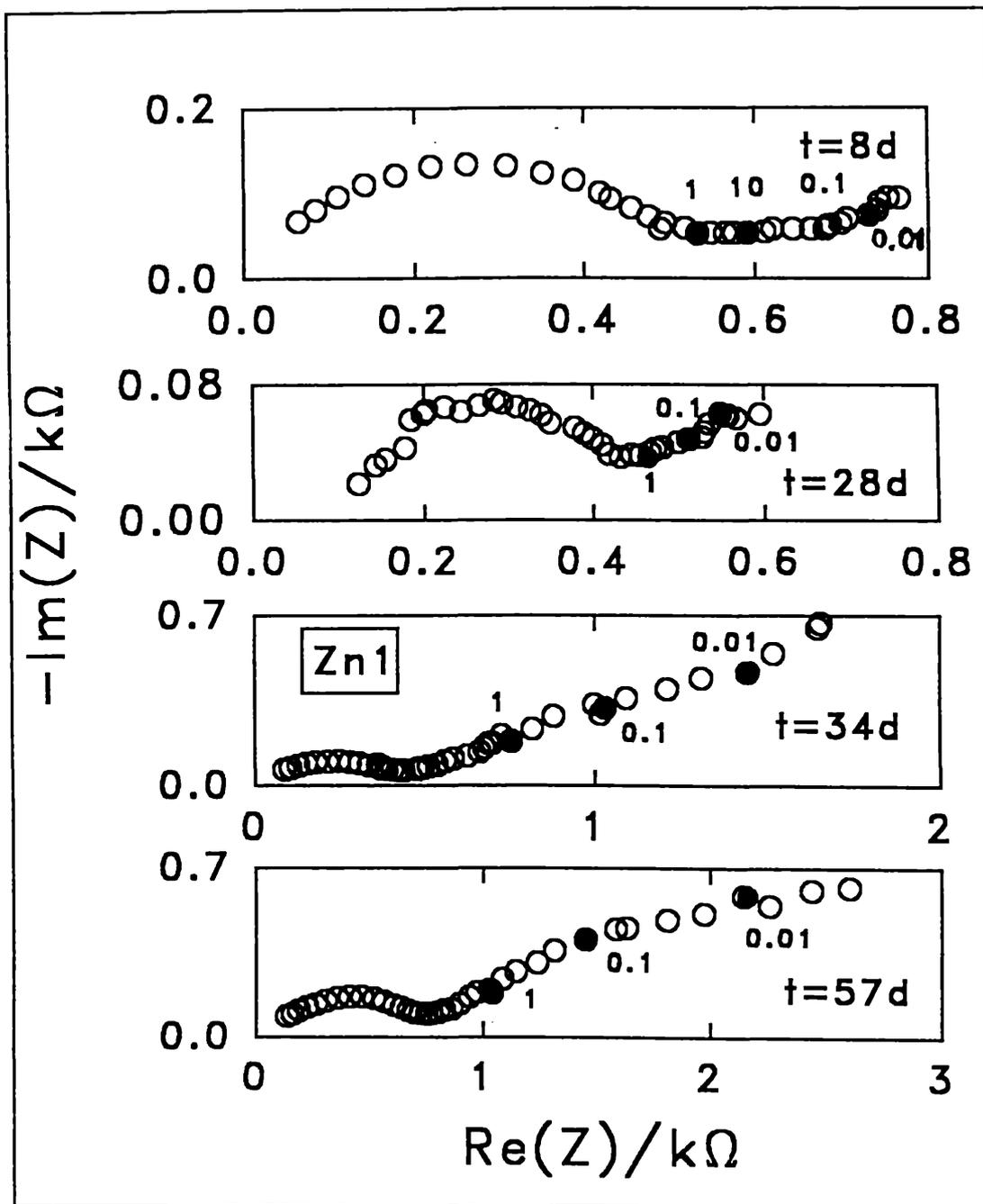


Fig VII.1 Variación de los diagramas de impedancia con el tiempo de inmersión para la muestra Zn 1.

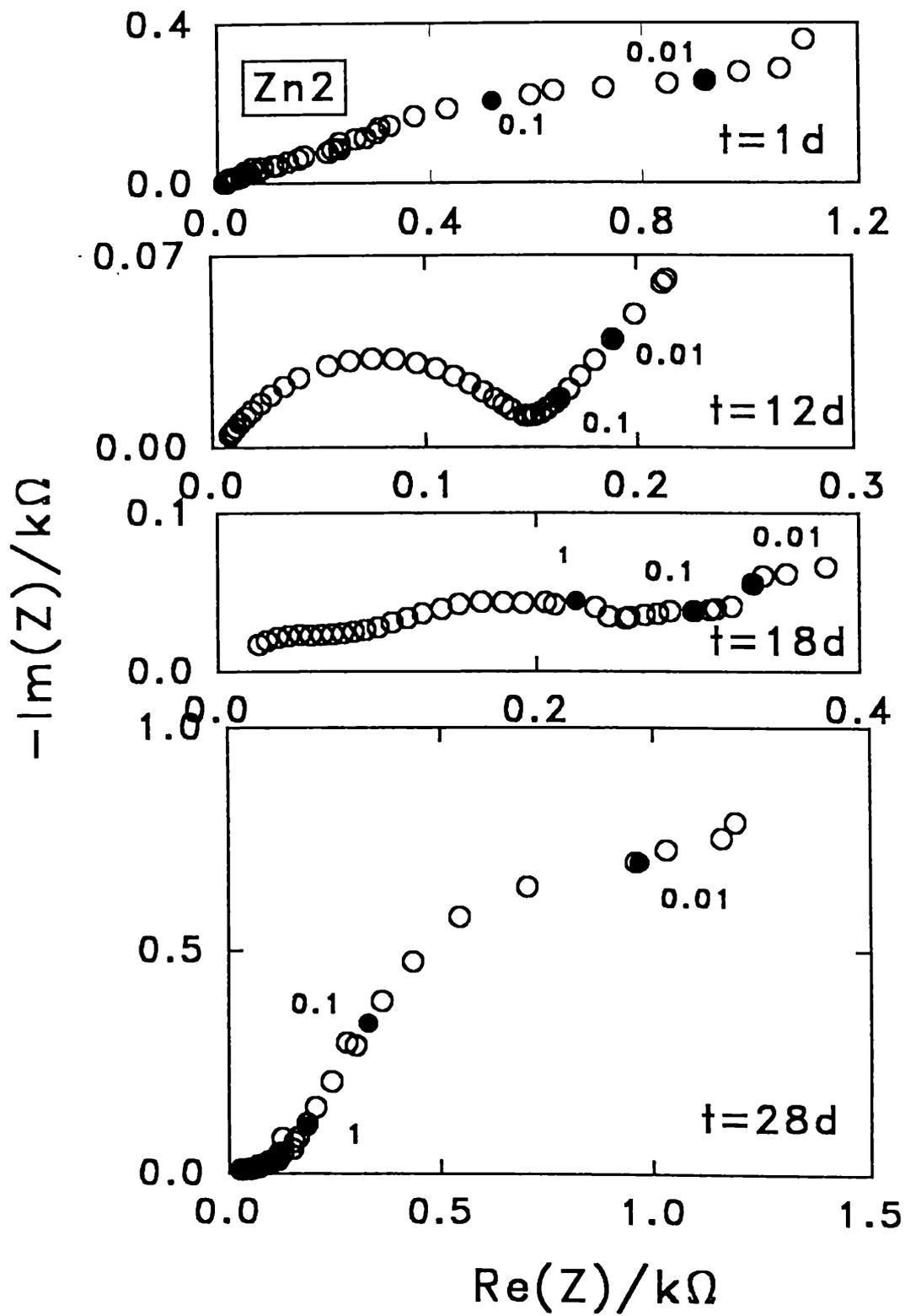


Fig VII.2 Variación de los diagramas de impedancia con el tiempo de inmersión para la muestra Zn 2.

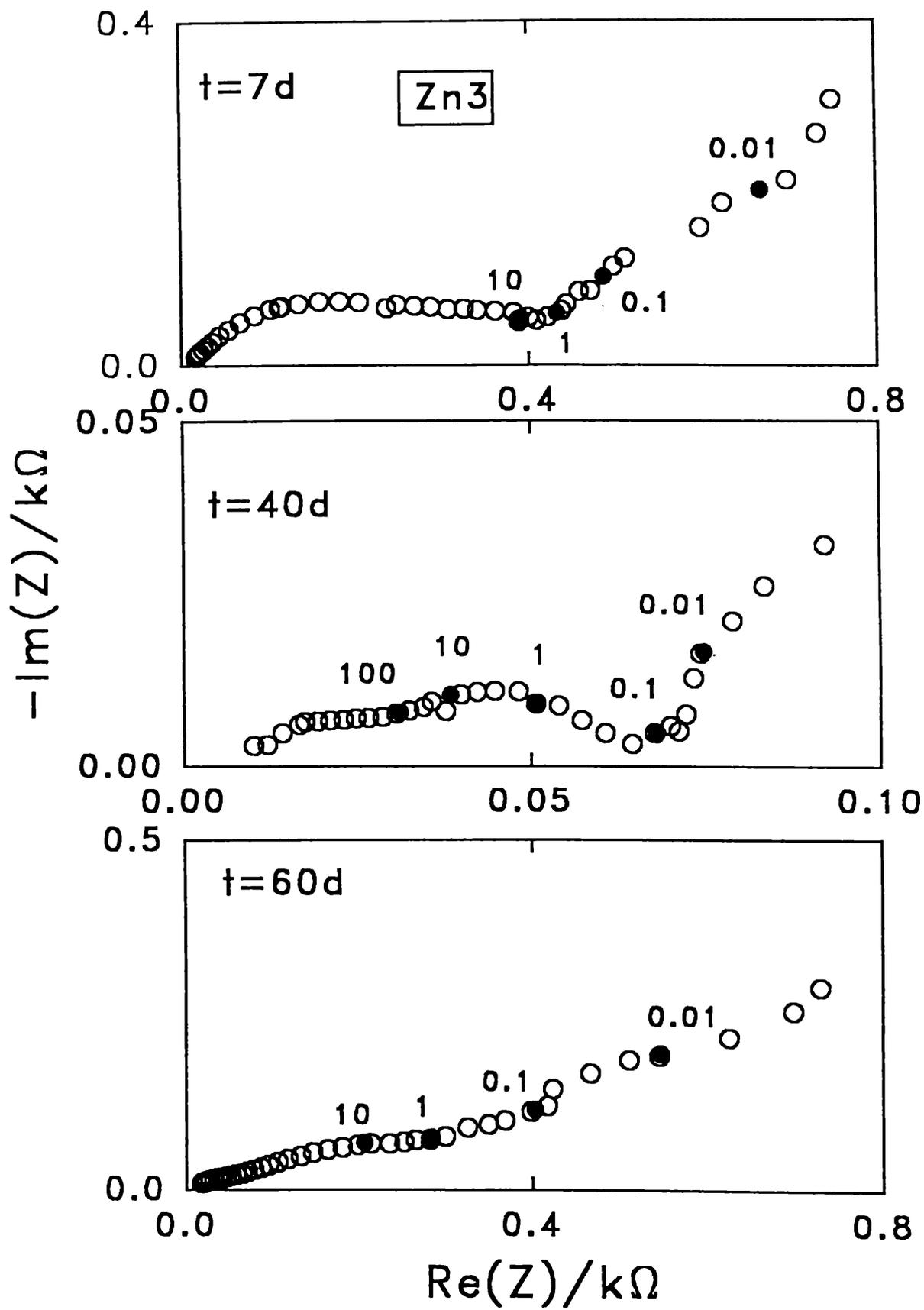


Fig VII.3 Variación de los diagramas de impedancia con el tiempo de inmersión para la muestra Zn 3.

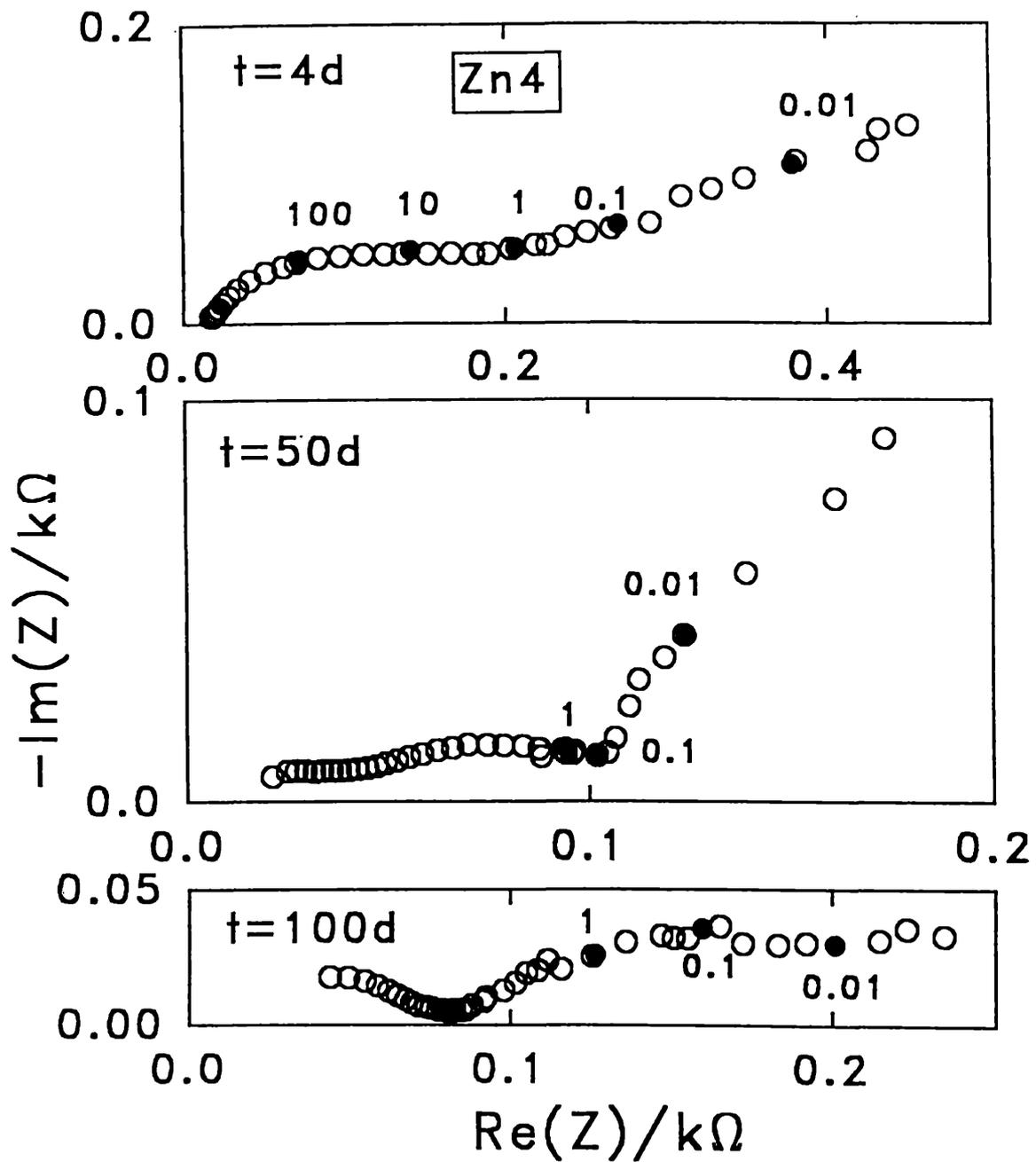


Fig VII.4 Variación de los diagramas de impedancia con el tiempo de inmersión para la muestra Zn 4.

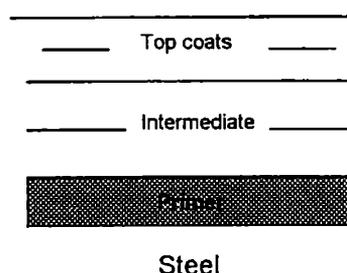
Capítulo VIII

V III. Estudio de pinturas de terminación aplicadas sobre recubrimientos ricos en cinc conteniendo diferentes ligantes en su formulación

Las muestras ensayadas tienen la composición descrita en el Capítulo III. Tabla III.6.

V III.1 Características generales de los recubrimientos de terminación.

El esquema de pintura recomendado para proteger aceros en atmósferas muy agresivas es el siguiente:



El primer ("primer") recubrimiento es considerado uno de los más importantes en sistemas anticorrosivos, siendo la característica más relevante una buena adherencia al sustrato, ya que a partir de este primer estrato se aplicarán las sucesivas capas de recubrimientos. En general estos recubrimientos contienen en su composición los pigmentos inhibidores, ó los pigmentos anticorrosivos, según el medio al que se encuentren expuestos [5, pp66].

Los recubrimientos denominados "intermedios", cumplen la función de incrementar el espesor total, aumentando el efecto barrera a las distintas especies agresivas. El propósito de aplicar estos recubrimientos surge de las siguientes consideraciones i) aumentan el espesor total del esquema de pintura ii) aumentan la resistencia a las especies químicas, iii) ejercen resistencia al pasaje de gases y vapores iv) aumentan la resistencia eléctrica v) aumentan la adherencia al "primer" y a la pintura de terminación.

Los recubrimientos de terminación cumplen la función de i) proveer una mayor resistencia al esquema total de pintura ii) aumentar el efecto barrera al medio que la rodea iii) aumentar la resistencia a las distintas especies químicas, agua e iones agresivos, v) mejorar la resistencia mecánica y poseer un buen aspecto físico.

El recubrimiento de terminación, top coat, es la primera barrera física para proteger al metal. Respecto a su composición la relación pigmento/vehículo es baja, conduciendo a una película más densa que en el caso de las capas anteriores.

El espesor de la película seca es mucho menor que en el caso de las capas intermedias. En el caso de sistemas inmersos en atmósferas marinas, la pintura de terminación cumple casi exclusivamente un fin decorativo.

V III. 2 Caracterización de recubrimientos de terminación por técnicas electroquímicas.

VIII. 2.1 Medidas de potencial de corrosión

El equipo utilizado para realizar las medidas de potencial de corrosión en función del tiempo de exposición al agua de mar de las diferentes muestras fue un potencióstato Solartron 1186, cuya descripción se encuentra en el Capítulo III.

Sobre el acero SAE 1020, se aplicaron ZRP basadas en diferentes ligantes orgánicos, caucho clorado, resinas alquídicas y epoxipoliámina. En el caso de las muestras T5, T6 y T7 la composición es solo cinc metálico. El recubrimiento de terminación utilizado es una resina alquídica de 15 y 30 μm de espesor.

Se observa en todos los casos una variación del potencial de corrosión hacia valores más positivos. En el caso de las muestras T1 a T4 conteniendo distintos ligantes el potencial indica un buen efecto de protección catódica en un período no mayor a 30 días después de la inmersión. Por el contrario, en el caso de las muestras T5, T6 y T7 a tiempos de exposición al electrolito mayores que 100 días

el potencial se mantuvo cercano al potencial de cinc en ese medio, este hecho estaría indicando que el efecto galvánico opera en forma efectiva durante un prolongado período de exposición al electrolito agresivo.

La variación del potencial de corrosión con el tiempo de inmersión se detalla en las Tabla VIII. 1-6.

VIII.2.1. Medidas de impedancia electroquímica.

Las medidas reportadas en este capítulo fueron realizadas con el equipo detallado en el Capítulo III, en el alcance de frecuencias comprendido entre $3 \text{ mHz} \leq f \leq 65 \text{ kHz}$, al potencial de corrosión de cada muestra en los distintos tiempos de inmersión en agua de mar. El área geométrica expuesta fue de 19.6 cm^2 salvo el caso de la muestra T7, de área geométrica 7.5 cm^2 .

Los diagramas de impedancia muestran al menos dos constantes de tiempo. En la zona de altas frecuencias y a pequeños tiempos de inmersión (1 día), la respuesta dinámica es característica de un sistema capacitivo, asociando este comportamiento a la presencia de la película de terminación. Al prolongarse el tiempo de exposición el arco de semicircunferencia observado en las zonas de altas e intermedias frecuencias comienza a distorsionarse y la respuesta observada es similar a la encontrada para el caso de ZRP conteniendo diferentes ligantes (Capítulo IV).

En la zona de bajas frecuencias, la contribución a la impedancia total del sistema tiene la típica forma asociada a la impedancia de Warburg, que considera los parámetros característicos de los procesos difusionales.

La respuesta obtenida en la zona de altas e intermedias frecuencias muestra la contribución de las reacciones de transferencia de carga de los procesos anódicos y catódicos, como también la típica respuesta obtenida de la disolución activa de electrodos porosos, salvo en las primeras horas donde los espectros muestran un

comportamiento típico de un sistema capacitivo, mientras que la zona de bajas frecuencias estaría mostrando la contribución a la impedancia total del sistema de los procesos difusionales.

La variación de los diagramas de impedancia con el tiempo se muestran en las Fig VIII 1-6(a y b), para todas las muestras ensayadas.

Tabla VIII.1. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar para la muestra T1.

Muestra	t/d	E_{corr}/V
T1	1	-0.780
	14	-0.737
	15	-0.758
	20	-0.590
	23	-0.885
	28	-0.559
	70	-0.584

Tabla VIII.2. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar para la muestra T3.

Muestra	t/d	E_{corr}/V
T3	1h	-1.027
	9	-0.869
	13	-0.918
	21	-0.869
	28	-0.865
	35	-0.839
	63	-0.712

Tabla VIII.3. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar para la muestra T4.

Muestra	t/d	E_{corr} / V
T4	7	-0.987
	9	-0.986
	14	-0.960
	23	-0.950
	36	-0.936
	39	-0.948
	43	-0.931
	57	-0.910
	60	-0.890
	81	-0.506

Tabla VIII.4 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar para la muestra T5.

Muestra	t/d	E_{corr} / V
T5	1	-0.977
	6	0.973
	12	-0.993
	28	-0.991
	50	-0.995
	52	-0.997
	77	-0.987
	102	-1.040
	113	-1.029
	133	-1.004

Tabla VI. 5 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar para la muestra T6.

Muestra	t/d	E_{corr} / V
T6	1	-1.020
	2	-0.990
	7	-0.970
	15	-0.977
	28	-0.977
	50	-0.992
	62	-1.00
	77	-0.977
	102	-1.020
	113	-1.035
	133	-1.038

- **la VIII.6** Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar para la muestra T7.

Muestra	t/d	E_{corr}/V
T7	2	-0.988
	6	-1.017
	28	-1.033
	50	-1.040
	67	-1.050
	77	-1.037
	102	-1.034
	115	-1.034

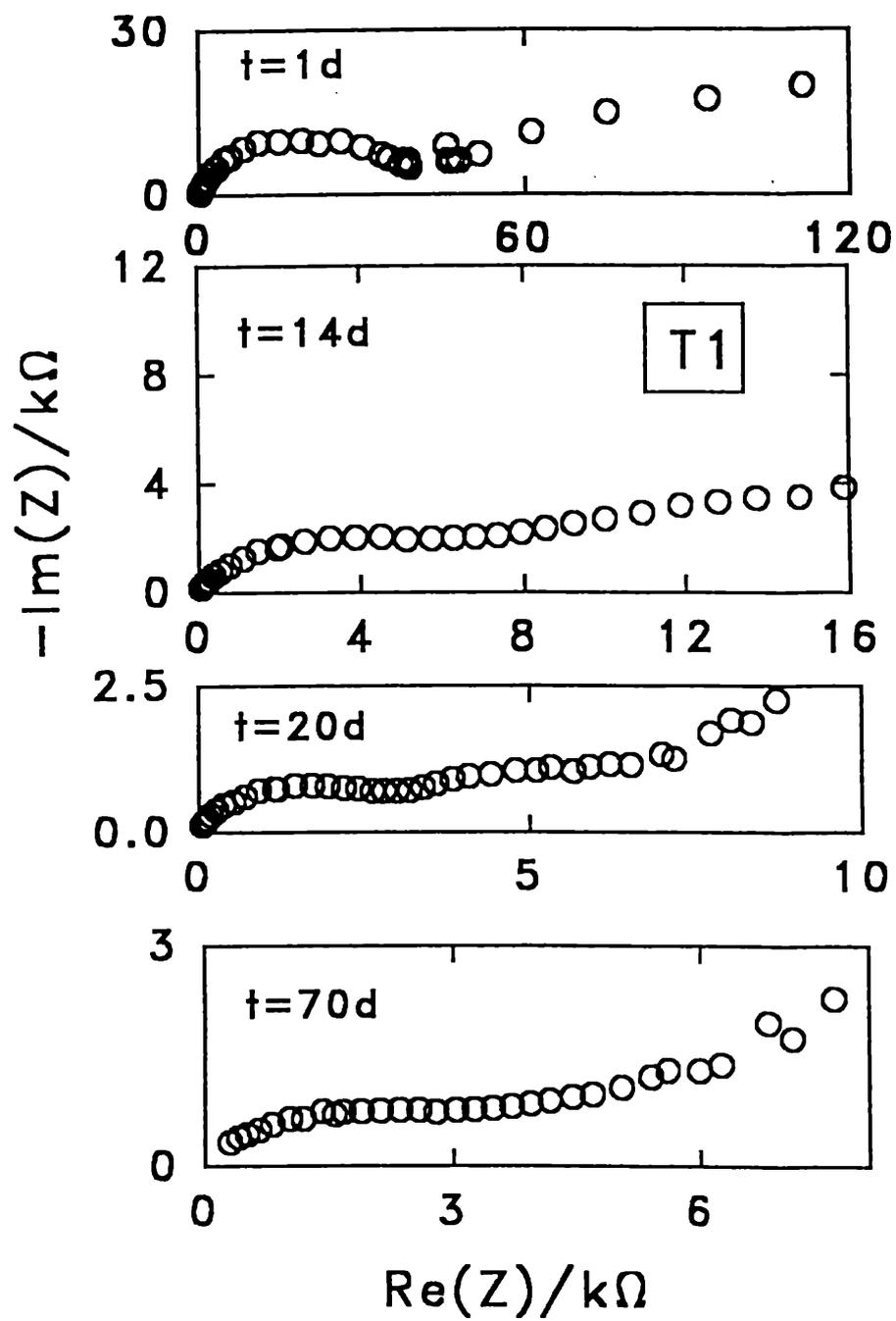


Fig IX.1 Representación en forma de diagramas de Nyquist de la muestra T1 a diferentes tiempos de inmersión.

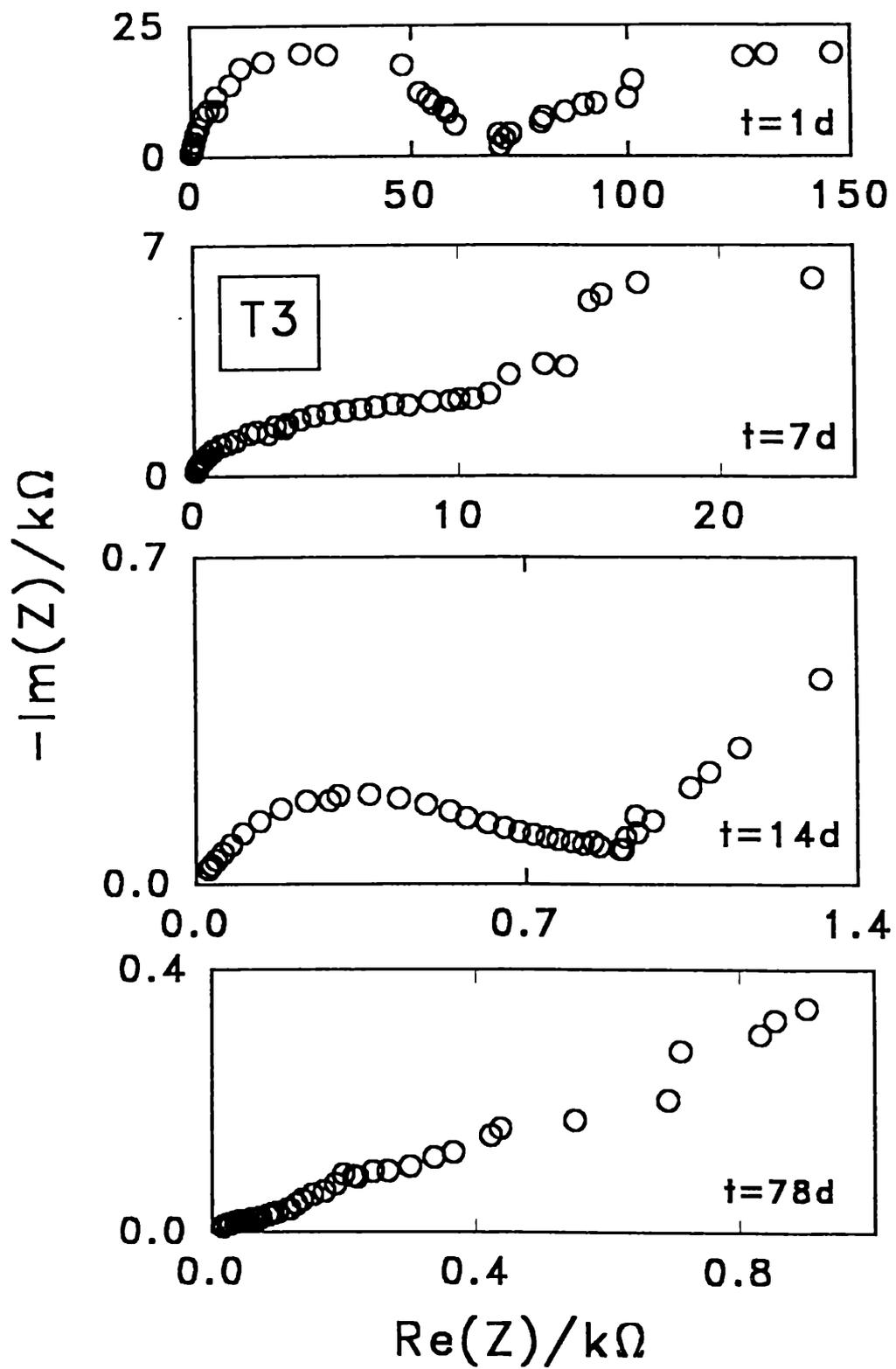


Fig IX.2 Representación de los diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para la muestra T3.

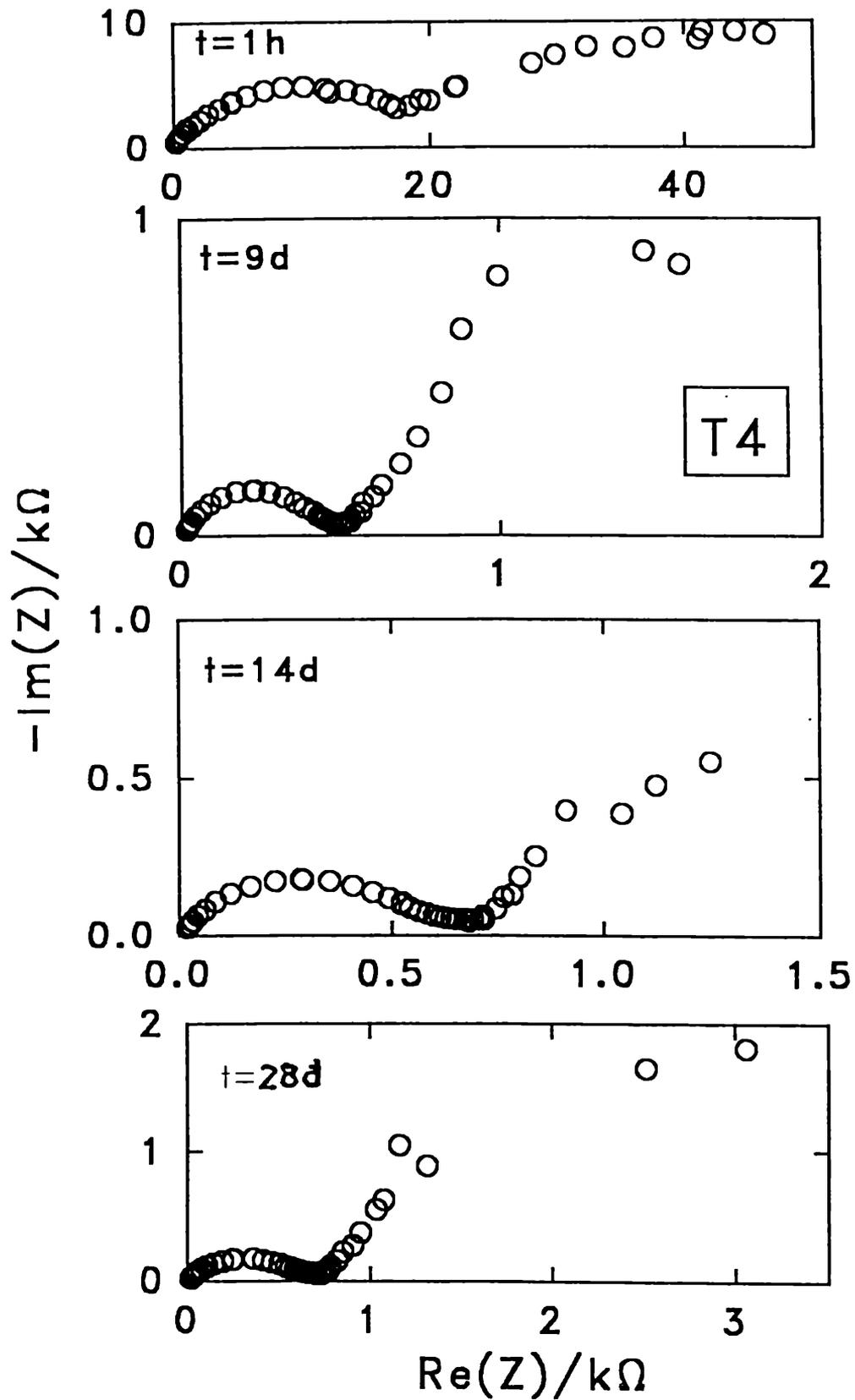


Fig IX.3 Representación de los diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para la muestra T4.

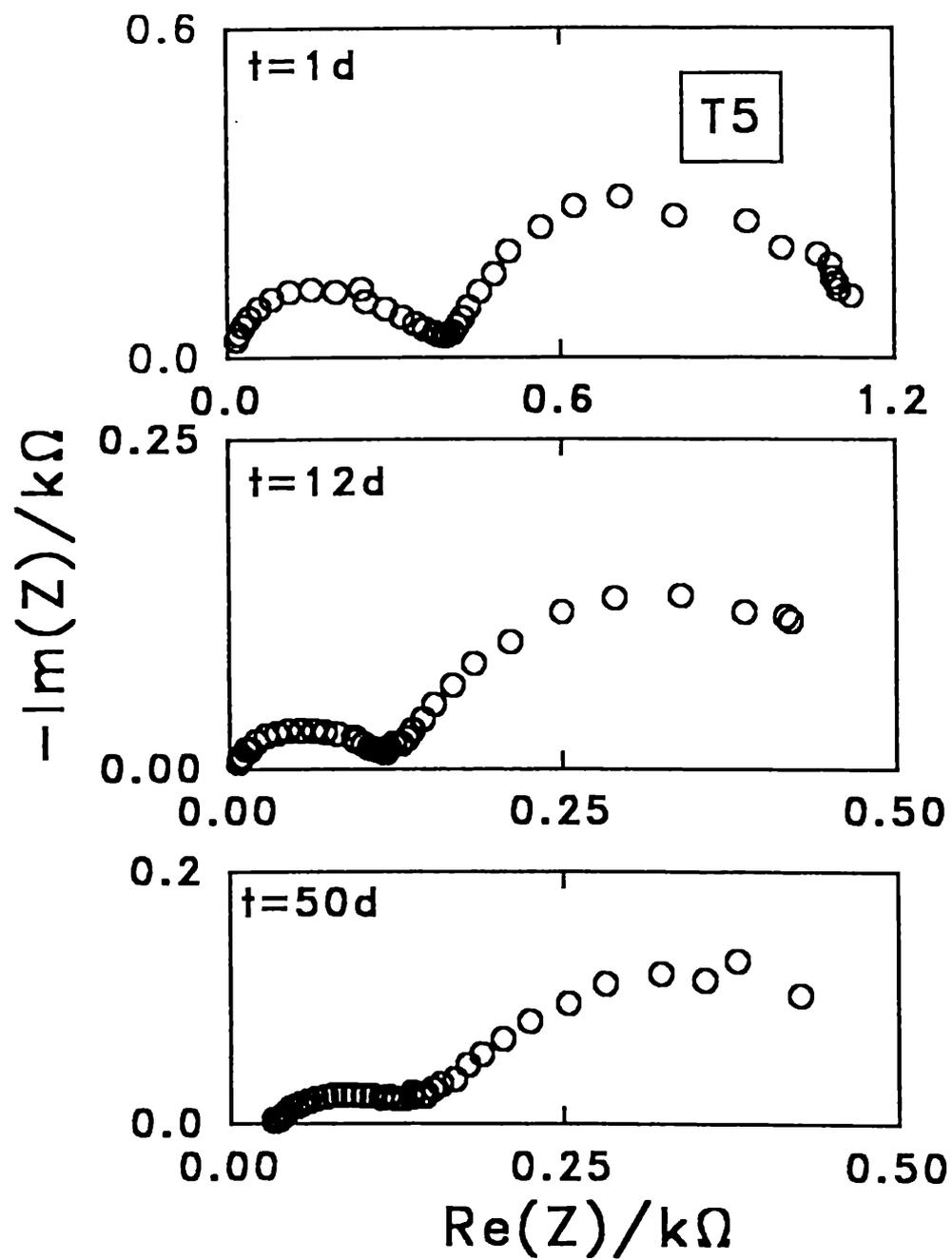


Fig IX.4 Representación de los diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para la muestra T5.

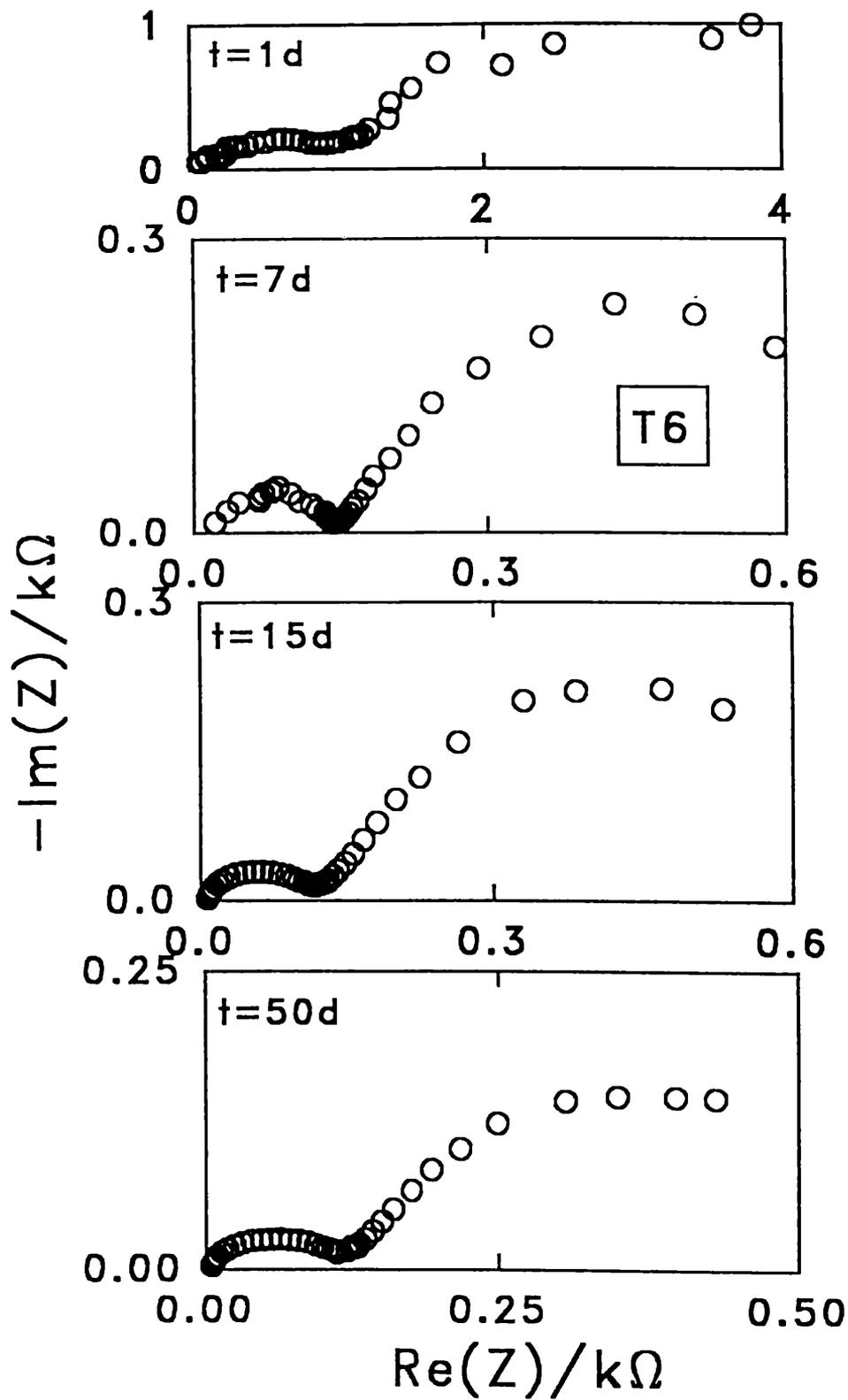


Fig IX.5 Representación de los diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para la muestra T6.

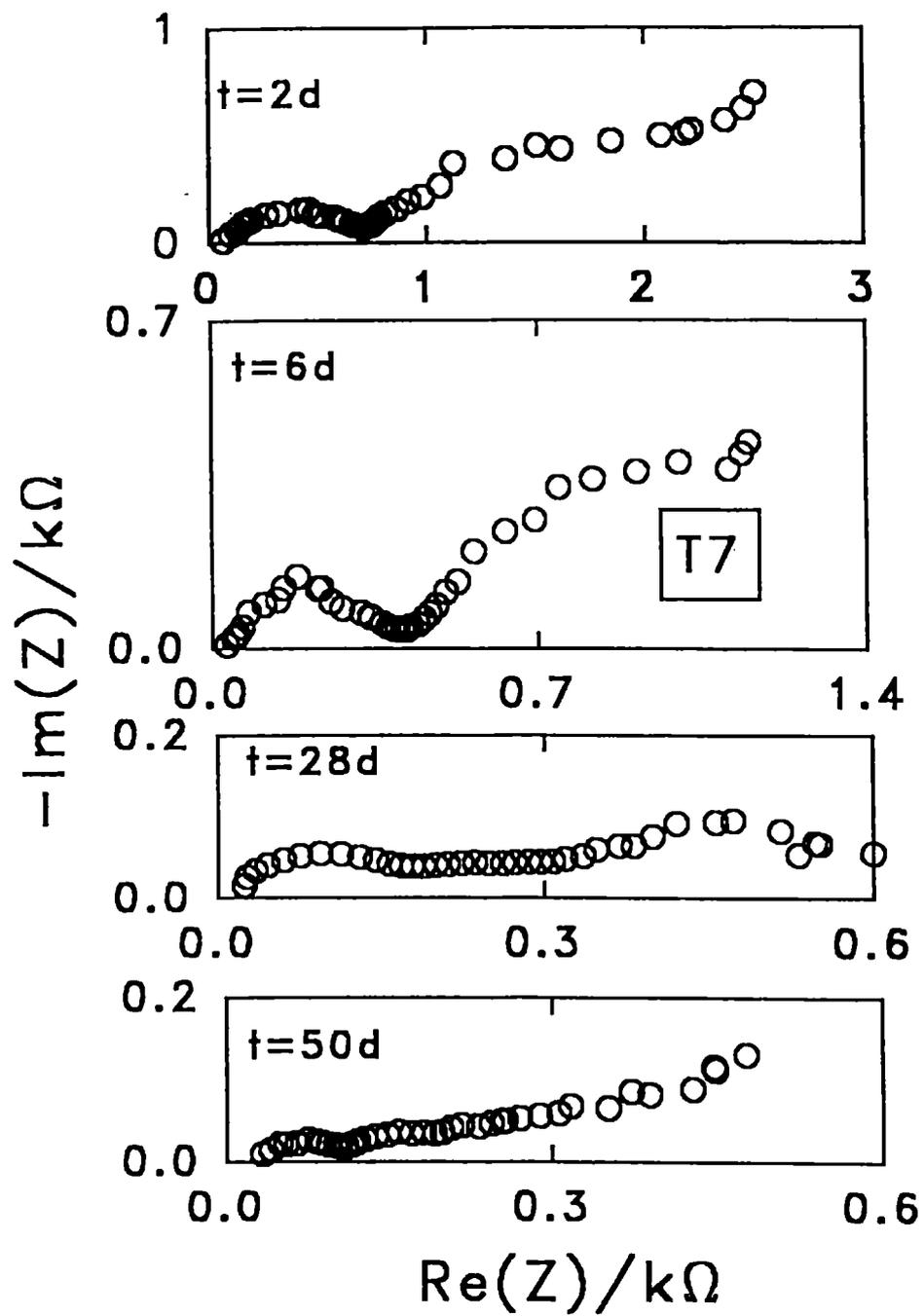
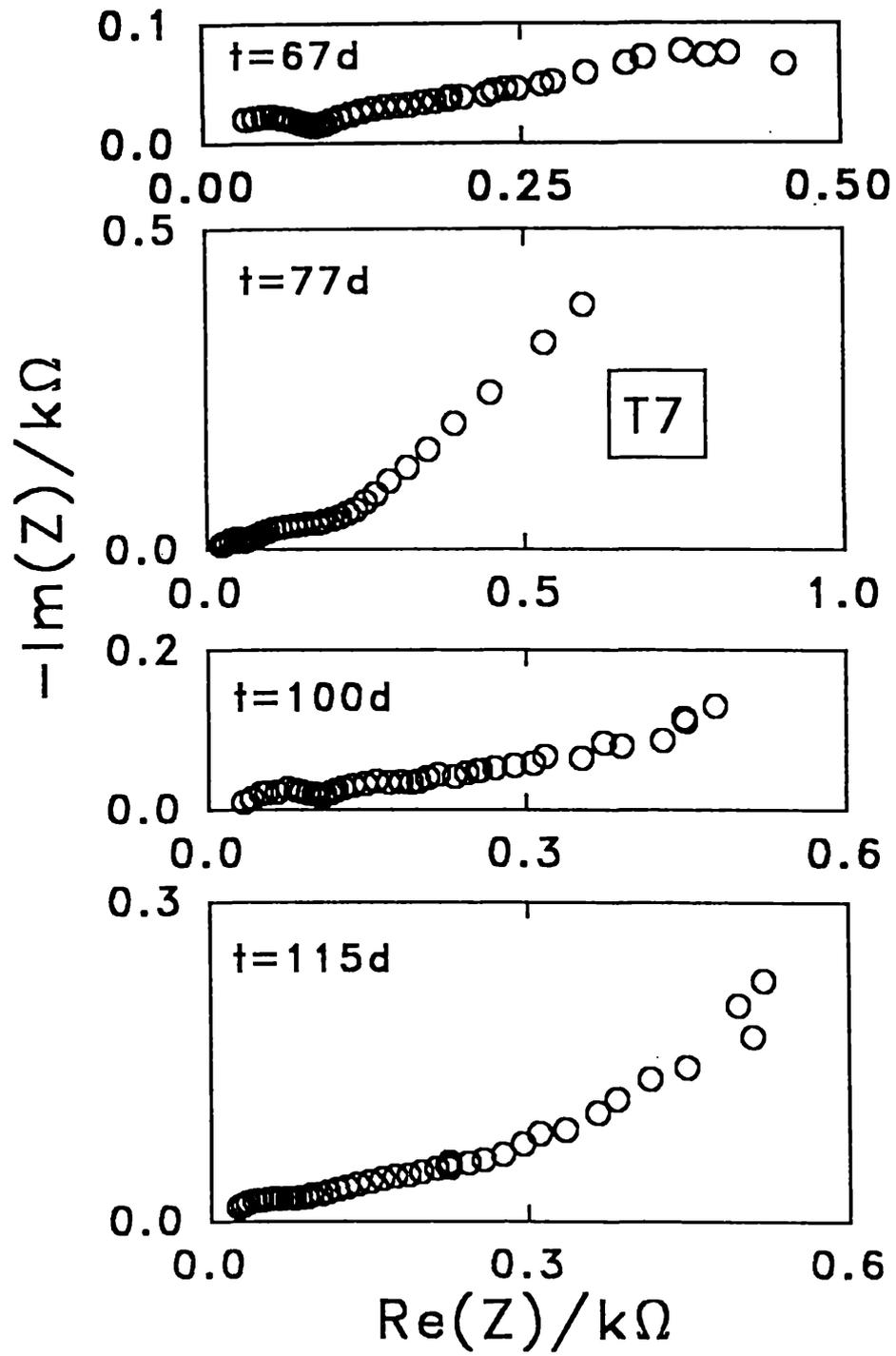


Fig IX.6 Representación de los diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de inmersión para la muestra T7, a) para tiempos de exposición menores que 50 días, b) para tiempos de inmersión prolongados.

b)



Capítulo IX

IX. Discusión de los resultados

Las técnicas electroquímicas han sido ampliamente utilizadas en la última década, con el fin de caracterizar sistemas en corrosión. Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los sistemas en corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta actualmente en el sentido de formular productos destinados a disminuir la velocidad de las reacciones anódicas o catódicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad.

El poder protector de los distintos tipos de cubrimientos ensayados en este trabajo para proteger al sustrato metálico se basa en dos aspectos: por un lado evitar el acceso de moléculas de O_2 y/o H_2O mediante una película superficial de características impermeabilizantes y en forma complementaria la protección galvánica mediante el agregado de metales activos que operen como ánodos de sacrificio aumentando la vida útil del sustrato.

Consecuentemente, el análisis de los espectros de impedancia para los distintos recubrimientos a diferentes tiempos de exposición en el medio agresivo debería permitir separar las contribuciones debidas a: i) el estado de protección por efecto barrera, el cual depende de la naturaleza y la cantidad de los productos de corrosión que ayudan a generar películas de características dieléctricas; y ii) el estado de protección galvánica, que requiere un buen contacto tanto entre las partículas de pigmento como entre ellas y el sustrato metálico a proteger.

En consecuencia el conjunto de resultados obtenidos de sistemas de protección evidencia que la interpretación del efecto barrera no es directa ni simple, pues involucra considerar las propiedades dieléctricas de la película superficial que es afectada a su vez por la velocidad de transporte de agua e iones a través de la matriz polimérica y por la gradual pérdida de adherencia de la película al progresar el deterioro.

Por otra parte, la interpretación de los espectros en el estado de protección por efecto galvánico debe considerar las contribuciones que describen los procesos de difusión a través de la película superficial y las reacciones de transferencia de carga. En ambos casos el poder protector puede ser evaluado en términos de la variación de las resistencias a la transferencia de carga para la reacción catódica de reducción de oxígeno, R_c , y para la reacción anódica de disolución metálica, R_a , con el tiempo de exposición en el medio agresivo. El incremento de estos dos parámetros con el tiempo de inmersión puede asociarse con la disminución del número de partículas metálicas disponibles debido a la formación de productos de corrosión insolubles y, consecuentemente, el sustrato acero comienza a estar protegido por la formación de películas con características dieléctricas.

En el presente trabajo de tesis, se intentó proponer un modelo fisicoquímico que ajustara correctamente la variación temporal de los espectros de impedancia de los distintos sistemas ensayados, con el fin de poder determinar y comparar los parámetros característicos de los mismos y predecir su comportamiento.

Para poder lograr una adecuada caracterización de las distintas muestras, se utilizó un programa de ajuste no lineal con el fin de encontrar la función de transferencia que mejor describa los cambios en los espectros de impedancia.

La impedancia $Z(\omega)$, es una función de diferentes parámetros p_i de la forma:

$$Z(\omega) = f(\omega, p_1, \dots, p_n) \quad \text{IX.1}$$

donde ω es la frecuencia angular en (radianes. seg^{-1}). Se define a $Z(\omega)$ como el número complejo

$$Z_i = a_i + jb_i \quad \text{IX.2}$$

donde ω es una frecuencia particular y $j = (-1)^{1/2}$. El procedimiento de ajuste de los datos de impedancia experimentales utilizan el algoritmo propuesto por Nelder y Mead (98), quienes minimizan la función como:

$$\chi^2 = \sum [(a_{ei} - a_{ci} / |Z_{ei}|)^2 + (b_{ei} - b_{ci} / |Z_{ei}|)^2] \quad \text{IX.3}$$

siendo N es el número total de frecuencias, a_{ei} y b_{ei} corresponden a la parte real e imaginaria respectivamente de los datos experimentales, mientras que Z_{ci} , b_{ci} , y a_{ci} son los valores calculados mediante la función teórica

Los datos experimentales fueron ajustados mediante el uso de la siguiente función de transferencia:

$$Z_T = R_s + Z \quad \text{IX.4}$$

calculándose un χ^2 comprendido entre $1e-4$ y $4e-3$, para todas las muestras ensayadas.

$$Z(j\omega) = \text{CPE} + \frac{[R_c + R_{D0}(jS)^{-0.5} \tanh(jS)^{0.5}]R_A}{R_c + R_{D0}(jS)^{-0.5} \tanh(jS)^{0.5} + R_A} \quad \text{IX.5}$$

En la ecuación IX.5 el término CPE, elemento constante de fase, está definido como:

$$Z_{\text{CPE}} = (j\omega)^n Y_0^{-1} \quad \text{IX.6}$$

donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular, $j = (-1)^{0.5}$, Y_0 corresponde a una admitancia constante que depende del sistema, $n = 2\alpha/\pi$ establece una medida del apartamiento respecto al comportamiento ideal del sistema. El valor de n es 0, 1 y -1, para un capacitor, un resistor y una inductancia, respectivamente. Valores entre 0 y 1 describen el grado de heterogeneidad de la superficie.

Para todas las muestras analizadas α varía entre 0.42 y 0.60 el incremento está asociado con la modificación de la estructura porosa de los electrodos. Es de resaltar el hecho que un valor de 0.5 corresponde al caso especial de electrodos porosos activos [57].

La incorporación de un elemento de fase constante, (CPE) en la descripción del sistema permite minimizar el error sistemático y provee información sobre el grado de inhomogeneidad dieléctrica de la matriz polimérica, cuyo comportamiento está afectado por el espesor de la película y el contenido de agua y/o iones que difunden a través de ella.

En este modelo, R_c representaría a la resistencia de transferencia de carga de la reacción de reducción de oxígeno combinada en serie con R_{D0} y estas en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga de la reacción de disolución de cinc, R_A .

La contribución a la impedancia total en la zona de bajas frecuencias descrita en la ecuación VII.1 es la denominada impedancia de Warburg, que está asociada al proceso difusional por medio del cual tiene acceso la difusión del oxígeno dando lugar a la hemireacción catódica.

En cuanto a la resistencia asociada al proceso difusional, representada por R_{D0} cuyo valor se obtiene del lim para $\omega \rightarrow 0$ de Z_W , la expresión para la impedancia de Warburg para este caso particular viene dada por $Z_W = R_{D0} (jS)^{-1/2} \tanh (jS)^{1/2}$, donde $S = \omega l^2/D$, l y D son el espesor de la película difusional y el coeficiente de difusión respectivamente. De acuerdo con esta expresión el menor valor de la relación l^2/D , se obtiene cuando el diagrama de impedancia intercepta al eje real.

La R_p puede definirse como el lim $\omega \rightarrow 0$ de la impedancia total del sistema, Z . Para el caso particular de este modelo, considera la suma de las contribuciones de R_c y R_{D0} en paralelo con R_A .

Con el objeto de simplificar la discusión de los resultados obtenidos al aplicar este modelo a los datos obtenidos de los diferentes sistemas, se analizarán por separado según el orden establecido en los capítulos IV, V, VI, VII y VIII respectivamente.

IX.1 Influencia de los diferentes ligantes utilizados en la formulación de ZRP.

La función de transferencia propuesta permitió evaluar los parámetros característicos del sistema y a partir de ellos se caracterizó la protección ejercida por los diferentes recubrimientos ricos en cinc. Los espectros de impedancia representados en forma de diagramas de Bode muestran el buen acuerdo de los resultados experimentales y calculados a partir de la función de transferencia propuesta (Fig. IX.1-2). La dependencia temporal de los parámetros de ajuste, se muestra en la Tabla IX.1.

Los valores encontrados para la capacidad disminuyen al incrementarse el tiempo de exposición. Este hecho puede atribuirse a la progresiva disminución del área activa de los electrodos porosos de cinc, debido a la formación de productos de corrosión de características no conductoras tanto en la base de los poros activos como sobre la superficie de las partículas de cinc.

Los valores calculados para R_p en forma gráfica y matemáticamente, la cual contempla a los parámetros R_A , R_C y R_{DO} , indicaron que las muestras M1 y M3 correspondientes a un ligante alquídico y etilsilicato respectivamente, presentaron los valores más bajos, y consecuentemente una mejor protección al sustrato que el resto de las muestras. Este hecho está de buen acuerdo con los datos obtenidos de la variación del potencial de corrosión los que se mantienen por un mayor periodo de tiempo en valores cercanos al correspondiente potencial de cinc en ese medio, sugiriendo una efectiva protección galvánica (Fig IX.3.). En el caso de la muestra M4 que contiene caucho clorado como ligante se encontró el peor comportamiento, con altos valores de resistencias de polarización y potenciales de

corrosión más positivos, este conjunto de resultados estarían indicando una menor protección durante el período operativo del efecto galvánico.

En cuanto a los ensayos estandarizados los resultados obtenidos coinciden cualitativamente con los derivados de las técnicas electroquímicas.

Tabla IX.1. Variación de los parámetros característicos del sistema en función del tiempo de exposición al electrolito (agua de mar)

	t/d	0	1	8	14	21	28	32	37	42
M1	$R_A/k\Omega$	0.05	0.06	0.11	0.21	0.25	0.25	0.32	0.33	-
	$R_C/k\Omega$	0.05	0.44	0.14	0.27	0.37	0.37	0.43	0.24	-
	$R_p/k\Omega$	0.05	0.42	0.13	0.27	0.34	0.34	0.41	0.23	-
	$C/\mu F$	780	230	179	76	87	87	78	64	-
M2	$R_A/k\Omega$	0.03	0.48	0.64	44	-	-	6.1	6.7	7.1
	$R_C/k\Omega$	0.13	0.17	4.7	19	-	-	12	10	220
	$R_p/k\Omega$	0.13	0.17	4.61	19.3	-	-	11.42	10.81	76.5
	$C/\mu F$	40	35	19.3	14	-	-	13	13	18
M3	$R_A/k\Omega$	0.06	0.24	0.1	0.4	0.12	0.3	0.46	0.27	5.6
	$R_C/k\Omega$	0.07	0.45	0.09	0.16	0.44	0.41	1.05	1.28	2.48
	$R_p/k\Omega$	0.07	0.40	0.08	0.16	0.44	0.41	0.94	1.27	2.38
	$C/\mu F$	440	304	48	55	38	17	10	0.9	0.87
M4	$R_A/k\Omega$	0.12	0.3	0.12	0.23	0.34	-	4.5	18	20
	$R_C/k\Omega$	0.28	0.43	0.28	1.05	0.8	-	19	18.5	20.7
	$R_p/k\Omega$	0.27	0.41	0.67	1.02	0.8	-	17.5	17.4	19.1
	$C/\mu F$	82	85	27	150	52	-	43	19	15

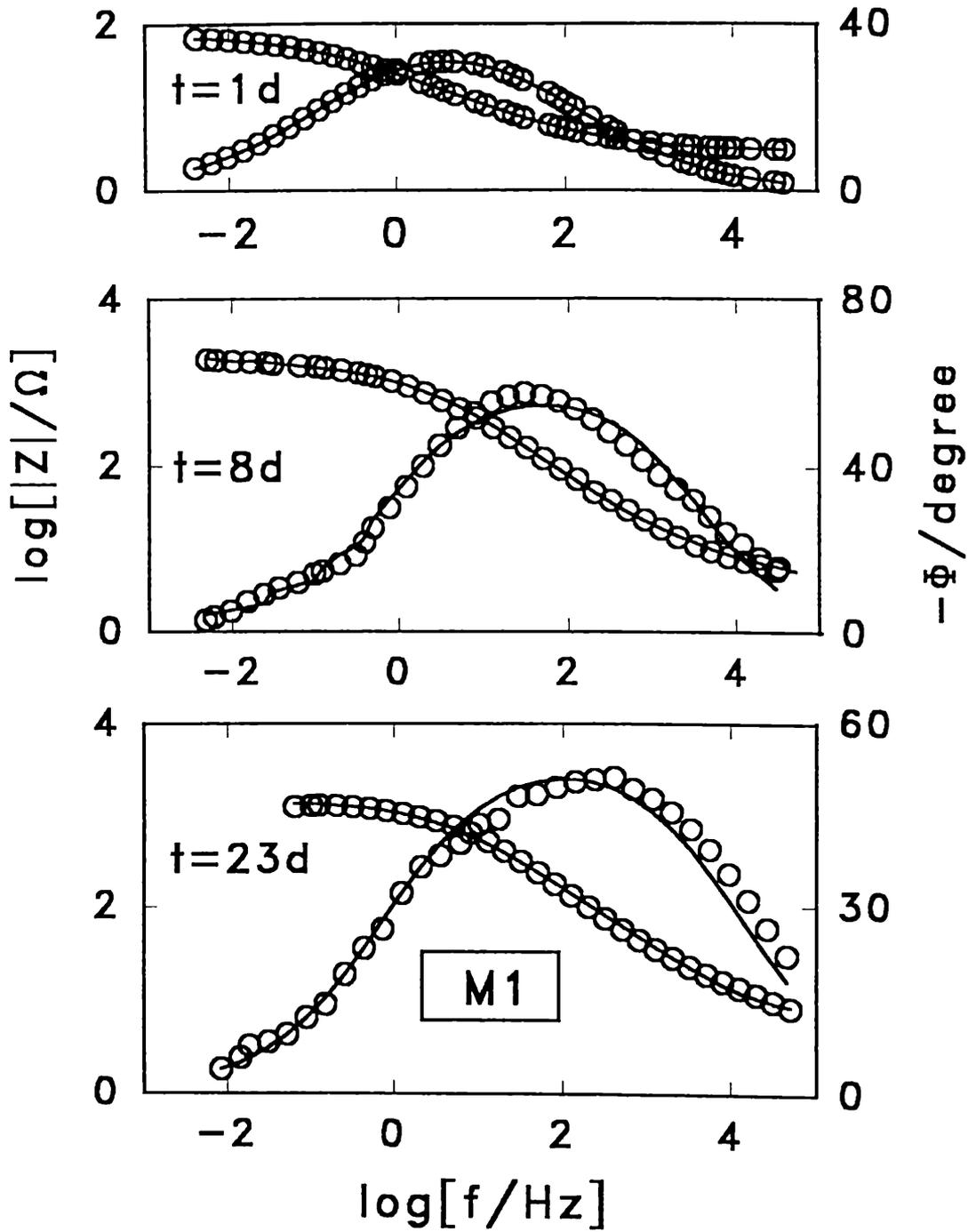


Fig. XI.1 Dependencia de los diagramas de impedancia calculados (-) y experimentales (o) para las muestra M 1, conteniendo en su formulación resinas alquídicas y un PVC mayor que el crítico, a pequeños y largos tiempos de inmersión.

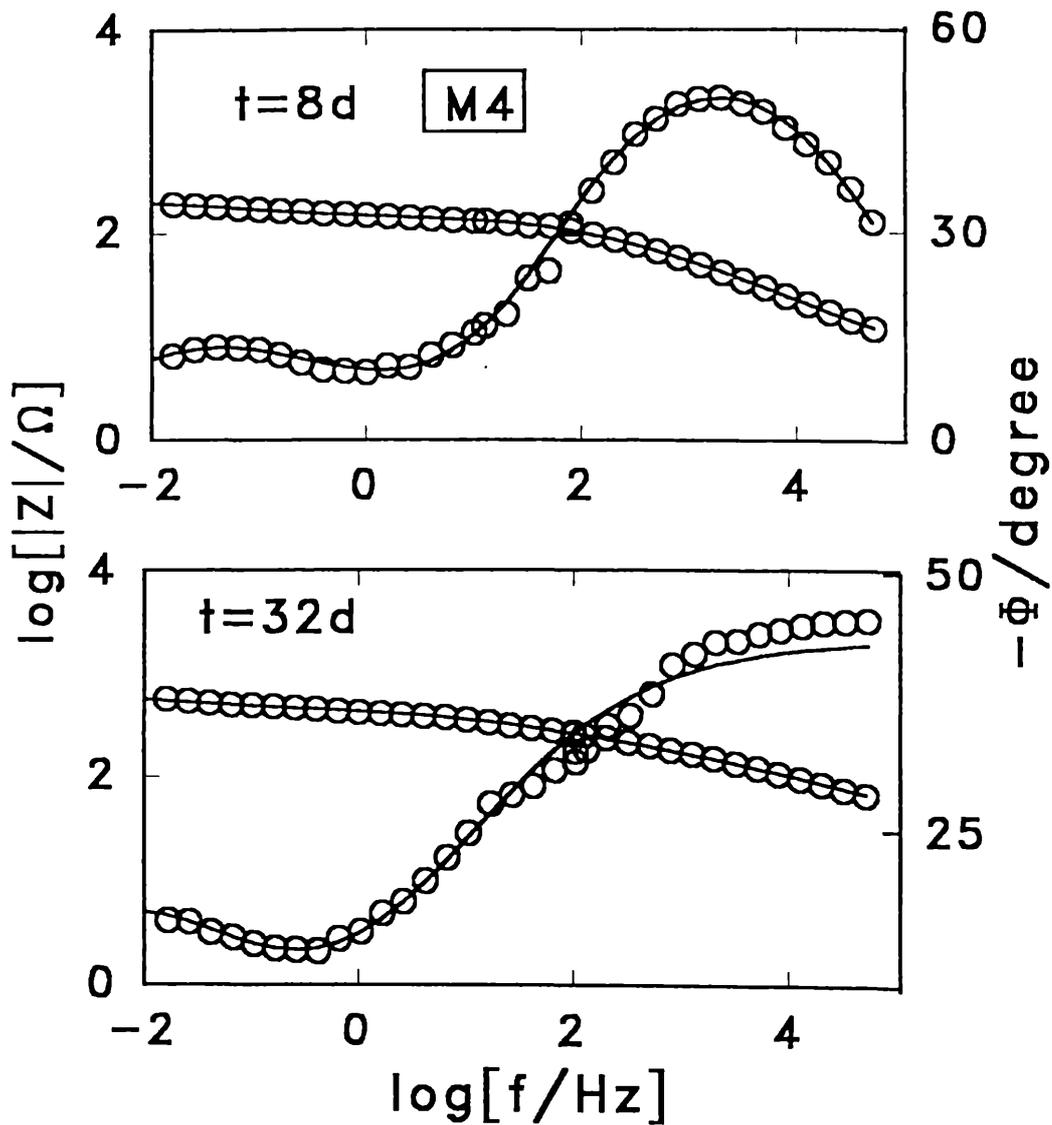


Fig. XI.2 Dependencia de los diagramas de impedancia calculados (-) y experimentales (o) para las muestra M 4, conteniendo en su formulación caucho clorado como ligante y un PVC mayor que el crítico, pequeños y largos tiempos de inmersión.

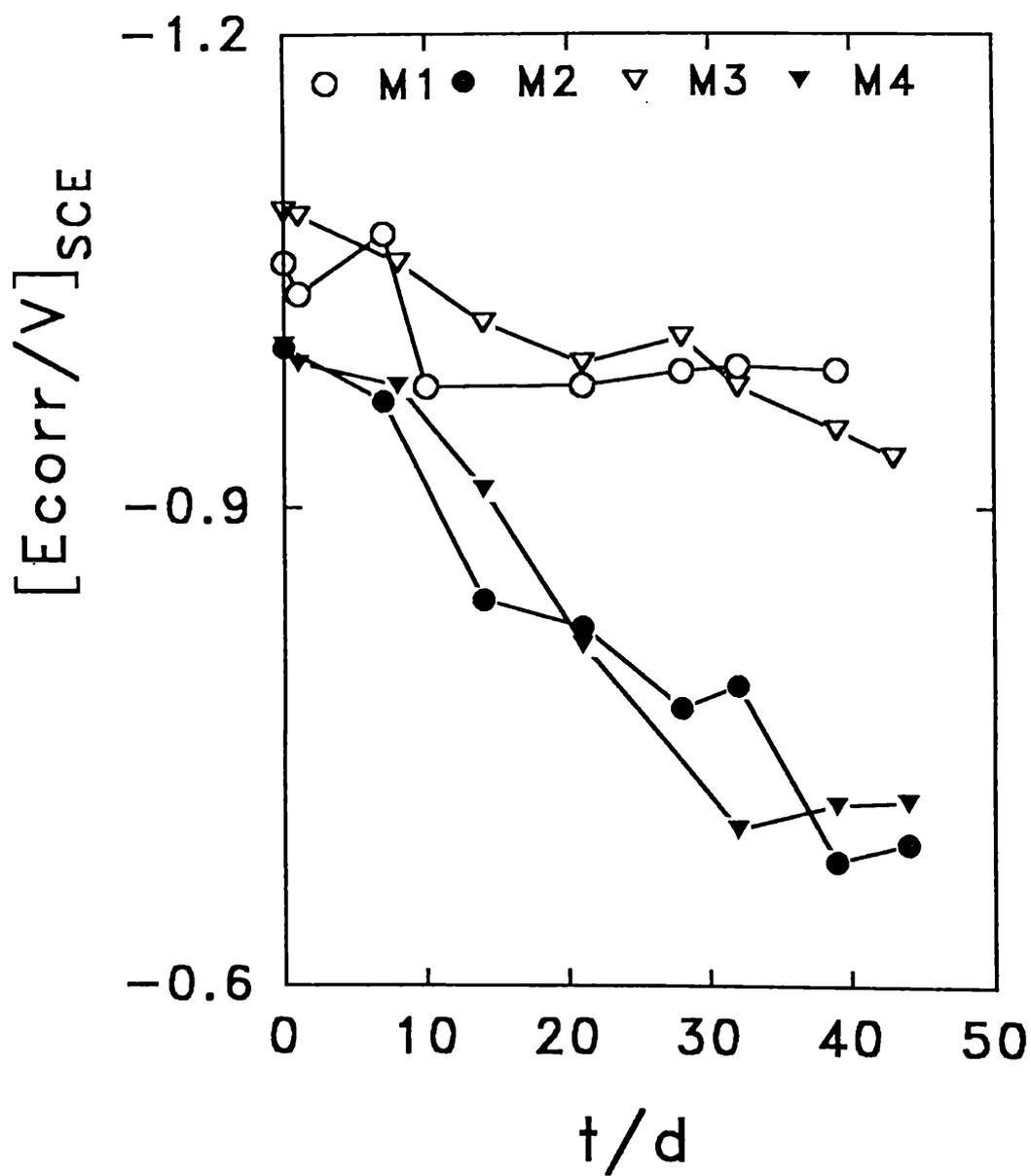


Fig IX.3 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial para las muestras conteniendo diferentes ligantes en su formulación.

IX.2 Influencia del contenido de CVP utilizando resinas alquídicas como ligantes

Las medidas del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión muestran que la protección galvánica ejercida por recubrimientos que contienen como ligante resinas alquídicas, se prolongan por un período al menos de 50 días.

Debido a la relativamente alta permeabilidad de estos recubrimientos, el potencial de corrosión a pequeños tiempos de inmersión (1h), ya presenta un valor cercano a -1.10 V, que correspondiente al valor del potencial del cinc en ese medio (Fig. IX.4). Este resultado indica claramente que es necesario una alta concentración de pigmentos activos que permita un buen contacto eléctrico entre las partículas y con el sustrato metálico, para proteger al acero de la acción del electrolito. El corrimiento hacia valores más positivos al transcurrir el tiempo de inmersión, sugiere una gradual desconexión de las partículas de cinc debido a la formación de productos de corrosión, observándose este hecho al alcanzar un valor de -0.650 V, que corresponde al potencial de corrosión del hierro en agua de mar, a prolongados períodos de inmersión. Es de notar que la variación de E_{corr} para la muestra A-1 se mantiene en valores mas negativos durante el mismo tiempo de ensayo, que las otras muestras empleadas, probablemente este comportamiento se debe a que en su formulación incluye caucho clorado.

Las medidas de potencial a circuito abierto para la muestra A-4, se interrumpieron a los 24 días de inmersión debido al deterioro sufrido en la superficie del panel. Este hecho puede explicarse por la menor proporción de ligante utilizado, que conduciría a un deterioro en las propiedades de adherencia al aumentar el CVP, favoreciendo la formación de ampollado.

El conjunto de diagramas de impedancia en función del tiempo se muestran en las Fig. (V-1-4). En ellos se observa la influencia en la respuesta de frecuencia de las diferentes composiciones de las ZRP estudiadas.

La función de transferencia descrita en la ecuación **IX-5**, se aplicó a los datos obtenidos de las muestras conteniendo diferentes valores de PVC y el mismo ligante con el fin de evaluar los parámetros característicos y su dependencia temporal, el buen ajuste de los datos experimentales y los calculados se muestran en las Fig. **IX.5** y **.IX-6**.

Los espectros de impedancia se componen al menos de una constante de tiempo, y de acuerdo al modelo propuesto se intentó describir la contribución de los diferentes procesos de electrodo.

La dependencia de R_A , R_C y C con el tiempo de exposición se obtuvo a partir de la función de transferencia propuesta en la ec.**IX-5** y pueden observarse en la Tabla **IX.2**. La tendencia a disminuir a medida que se incrementa el tiempo de exposición en los valores de la capacidad estarían de acuerdo con las características dieléctricas de los productos de corrosión formados. La precipitación de productos de corrosión, disminuye el área activa en la interfase Zn/solución y provoca una disminución del contacto entre las partículas de cinc y entre ellas y el sustrato. El incremento de R_C , al aumentar el tiempo de exposición de los paneles pintados puede asociarse a la aparición de un continuo depósito de productos de corrosión que disminuyen el radio efectivo del poro activo; por otro lado el aumento en los valores de R_A puede ser atribuido a la disminución del área electroquímica activa de las partículas de Zn.

El análisis de los resultados indicaría que el efecto de protección catódica ejercido por las ZRP fue más efectiva en el caso de la formulación de la muestra A-1 respecto a las muestras A-2 y A-3.

La variación de los parámetros característicos del sistema en función del tiempo de exposición se muestran en la Tabla **.IX-2**.

Tabla IX.2 Variación de los parámetros característicos del sistema compuesto por recubrimientos alquídicos con diferente contenido de polvo de cinc en su formulación.

	t/d	0	1	8	14	21	28	32	37	42
A-1	$R_A/k\Omega$	-	-	0.17	0.58	1.17	-	1.68	-	-
	$R_C/k\Omega$	-	-	2.0	10	1.55	-	1.75	-	-
	$R_p/k\Omega$	-	-	0.9	3.7	4.38	-	1.75	-	-
	$C/\mu F$	-	-	17	300	128	-	78	-	-
A-2	$R_A/k\Omega$	-	-	0.49	0.44	0.41	-	1.3	1.7	-
	$R_C/k\Omega$	-	-	0.74	1.6	1.58	-	3.0	3.7	-
	$R_p/k\Omega$	-	-	0.73	1.59	1.51	-	2.30	3.7	-
	$C/\mu F$	-	-	42	47	110	-	81	68	-
A-3	$R_A/k\Omega$	0.05	0.06	0.11	0.21	0.19	0.25	0.32	0.33	
	$R_C/k\Omega$	0.05	0.44	0.14	0.27	0.25	0.37	0.43	0.24	
	$R_p/k\Omega$	0.05	0.42	0.13	0.27	0.24	0.34	0.41	0.23	
	$C/\mu F$	780	235	179	76	90	87	78	64	
A-4	$R_A/k\Omega$	0.06	0.89	2.2	3.3					
	$R_C/k\Omega$	0.75	1.53	4.6	4.6					
	$R_p/k\Omega$	0.64	1.47	4.5	4.5					
	$C/\mu F$	400	46.5	31.1	15					

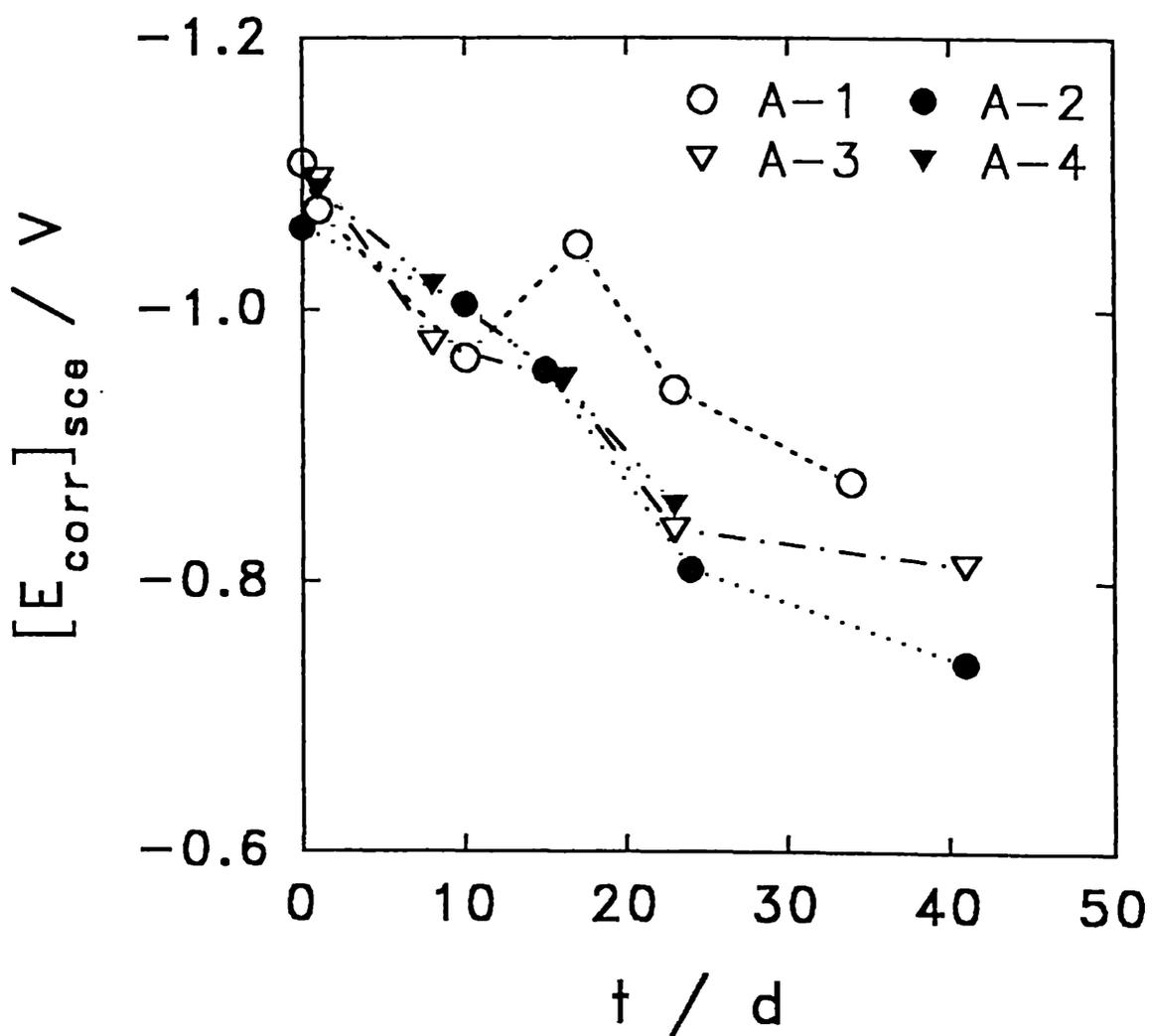


Fig. IX.4 Variación del potencial de corrosión con el tiempo de exposición en agua de mar artificial observado para las muestras conteniendo diferentes CVP y como ligante resina alquídica.

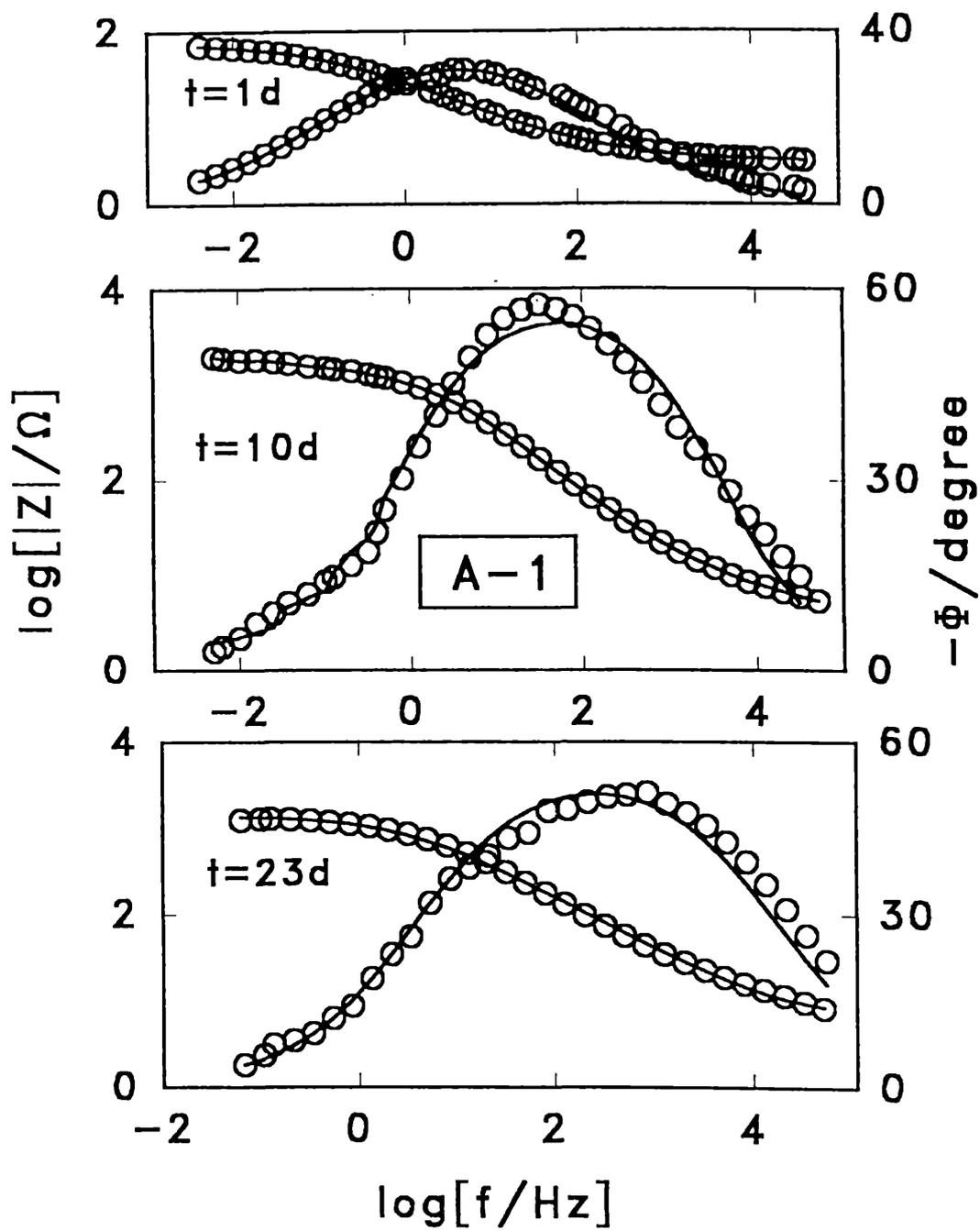


Fig. IX-5 Espectros de impedancia calculados (-) y experimentales para la muestra A-1, a diferentes tiempos de exposición en agua de mar.

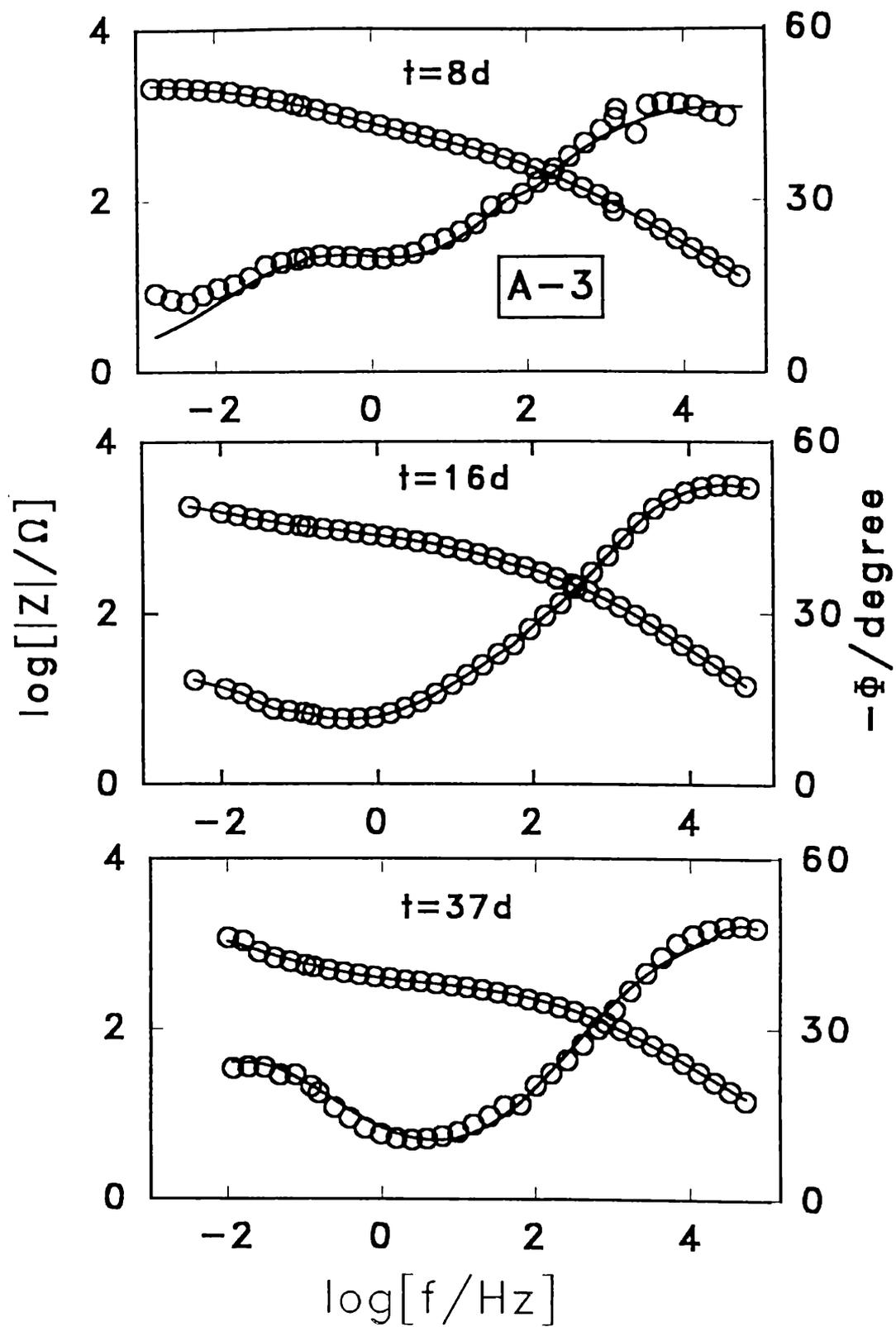


Fig. IX-6 Espectros de impedancia en función del tiempo calculados (-) y experimentales (o) obtenidos de la muestra A-3.

IX-3 Influencia de la morfología de las partículas de cinc utilizadas en la formulación de ZRP en la protección de aceros de baja aleación.

La ecuación IX-5 ha sido utilizada para evaluar el comportamiento de los diferentes parámetros en función del tiempo de exposición de las muestras conteniendo diferente particulado de polvo de cinc en su formulación, obteniéndose valores de χ^2 muy satisfactorios, los que se encuentran en un intervalo comprendido entre 1e-4 y 3e-3 en la evaluación de todas las muestras ensayadas.

La dependencia de los parámetros característicos del sistema C , R_A , y R_C con el tiempo de inmersión se muestran en la Tabla IX-3 y IX-4.

El conjunto de espectros de impedancia sigue un comportamiento similar al descrito para los paneles pintados estudiados en IX-2 y IX-3, estando las contribuciones a la impedancia total del sistema asociadas a los mismos procesos.

El parámetro C disminuye al transcurrir el tiempo de exposición, este hecho es común para las muestras con similares PVC y espesores de película seca. En ambos tipos de morfología, esférica y laminar, los valores de R_A y R_C aumentan conforme aumenta el tiempo de inmersión y al incrementarse el espesor. Siendo mayores en el caso de las composiciones con geometría esférica, hecho que estaría asociado a una menor efectividad del modo de operación galvánico.

Es interesante el resultado obtenido de la comparación de diferentes muestras con el mismo espesor de película seca y diferentes PVC, al aumentar la composición de cinc los valores de R_p disminuyen, hasta alcanzar el CPVC luego este comportamiento se invierte. Esta variación en la tendencia se puede explicar teniendo en cuenta que para una efectiva acción galvánica es necesario un buen contacto eléctrico entre las partículas de cinc y entre ellas y el sustrato, al aumentar la PVC la cantidad de ligante disminuye deteriorando las propiedades de adherencia al sustrato y un menor contacto eléctrico. De los resultados obtenidos a través del ajuste de los espectros de impedancia se encontró que las concentraciones críticas estaban en el orden de 50% para el caso de las ZRP con particulado laminar y de

60% en el caso de los esféricos. Resultados que están en buen acuerdo con los derivados de ensayos acelerados.

Para un mismo espesor y la misma PVC, el valor de R_p es menor para el caso de las ZRP con polvo de cinc laminar, este hecho puede atribuirse a la mayor disponibilidad de cinc activo que presenta el empaquetamiento de las partículas con esta geometría generando un efectivo contacto eléctrico y consecuentemente una mejor protección catódica. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos del potencial de corrosión, que se mantienen mas negativos respecto de las ZRP esféricas comparadas a los mismos tiempos de inmersión (Fig. IX-7).

Los diagramas de Bode obtenidos a partir de datos experimentales y simulados muestran una buena concordancia, encontrándose un valor de χ^2 del orden de $1e^{-4}$, tanto para las muestras conteniendo polvo de cinc de geometría esférica como laminar con diferentes espesores y PVC en función del tiempo de exposición al electrolito (Fig. IX-8/11).

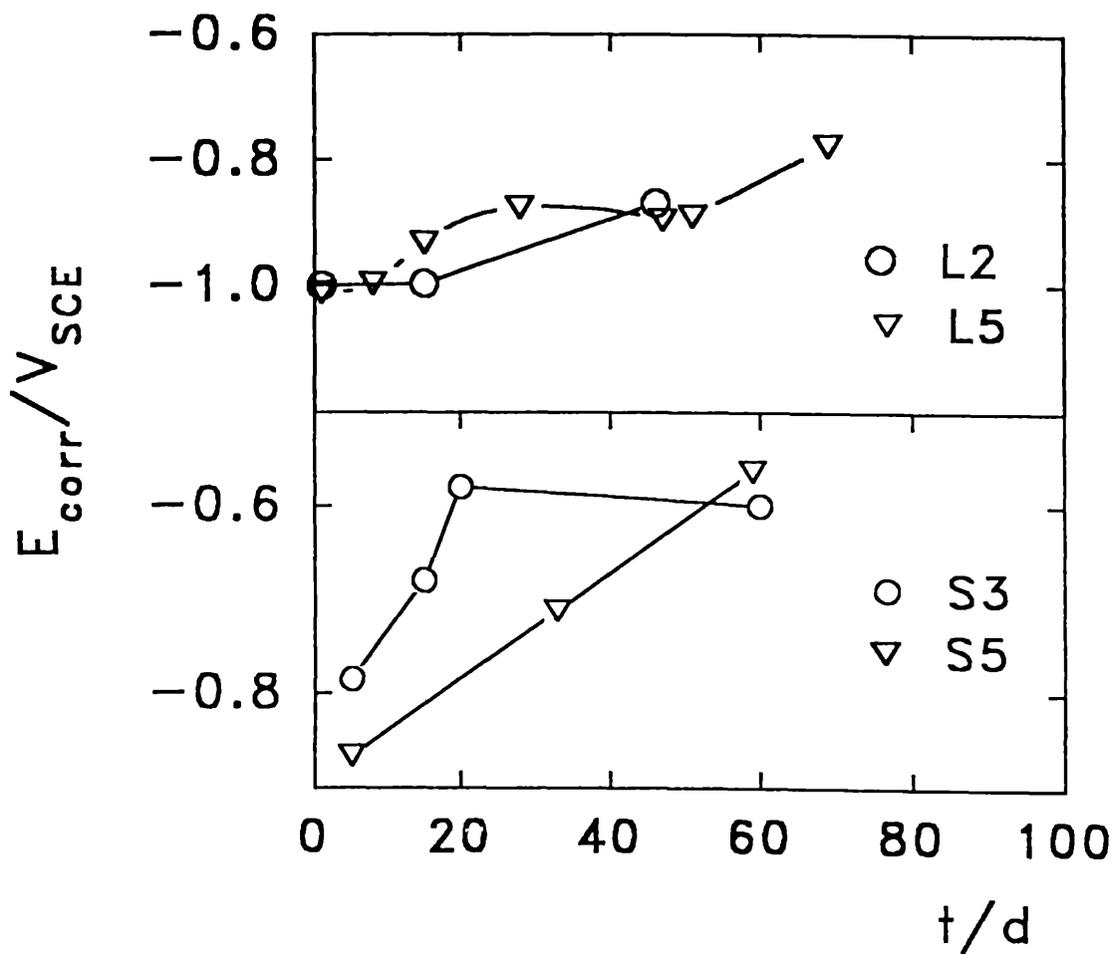


Fig. IX-7 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión para las muestras conteniendo diferentes morfologías de polvo de cinc en la formulación del recubrimiento

Tabla IX.3 Variación de los parámetros característicos del sistema conteniendo cinc laminar en función del tiempo de inmersión.

Muestra L1	t/d	10	20	39
	$R_A/k\Omega$	2.3	3.6	99
	$R_C/k\Omega$	0.566	0.66	0.95
	$R_p/k\Omega$	2.21	4.26	16.34
	$C/\mu F$	23	15	13

Muestra L2	t/d	1	8	16	28	47	51	69
	$R_A/k\Omega$	1.4	1.5	5.3	4.1	6.2	7.7	8.9
	$R_C/k\Omega$	0.03	0.23	0.25	0.26	1.1	1.9	2.03
	$R_p/k\Omega$	1	1.49	8	3.74	4.8	30.6	30.6
	$C/\mu F$	29	15	4.65	25	3.26	2.7	1.06

Muestra L3	t/d	1	8	16	47	51	69
	$R_A/k\Omega$	1.98	7.4	12	8	8.9	70
	$R_C/k\Omega$	0.25	0.21	3.2	8.7	3.6	7.80
	$R_p/k\Omega$	1.89	7.46	12.78	8.73	9.1	31.19
	$C/\mu F$	42					

Muestra L4	t/d	12	40
	$R_A/k\Omega$	41.8	53
	$R_C/k\Omega$	53	0.68
	$R_p/k\Omega$	41.9	17
	$C/\mu F$	12	4.2

Muestra L5	t/d	1	12	46	110
	$R_A/k\Omega$	0.47	1.06	1.25	1.45
	$R_C/k\Omega$	0.755	1.16	7.2	13.4
	$R_p/k\Omega$	0.47	1.59	1.3	14
	$C/\mu F$	160	85	41	25

Tabla IX.4 Variación de los parámetros característicos del sistema conteniendo cinc esférico en función del tiempo de inmersión.

Muestra S1	t/d	4	14	45
	$R_A/k\Omega$	62.3	96.4	100.0
	$R_C/k\Omega$	12.7	35.5	39.5
	$R_p/k\Omega$	60.7	94.5	101.1
	$C/\mu F$	97	23	18

Muestra S2	t/d	5	22	62
	$R_A/k\Omega$	10.2	51.1	59.6
	$R_C/k\Omega$	11.7	43.6	60.2
	$R_p/k\Omega$	9.4	51.2	70.1
	$C/\mu F$	100	25	10

Muestra S3	t/d	15	20	62
	$R_A/k\Omega$	56.2	79	53
	$R_C/k\Omega$	48.7	69.7	71.2
	$R_p/k\Omega$	55.8	76.8	72.6
	$C/\mu F$	97	10	15

Muestra S4	t/d	6	13	25	56
	$R_A/k\Omega$	130	50	230	153
	$R_C/k\Omega$	2.2	2.6	4.5	3.8
	$R_p/k\Omega$	124.6	52.3	224.5	152.9
	$C/\mu F$	30	18	12	2.4

Muestra S5	t/d	5	15	62
	$R_A/k\Omega$	22.1	36.2	45.2
	$R_C/k\Omega$	4.3	37.2	51.0
	$R_p/k\Omega$	21.9	39.0	48.5
	$C/\mu F$	45	12	3.2

Tabla IX.4 (continuación) Variación de los parámetros característicos del sistema conteniendo cinc esférico en función del tiempo de inmersión.

Muestra S7	t/d	7	15	30	45
	$R_A/k\Omega$	5.9	6.1	28.6	31
	$R_C/k\Omega$	3.30	8.9	24.2	97
	$R_p/k\Omega$	5.19	10.2	35.2	104
	$C/\mu F$	37	11.9	17.2	2.3

Muestra S8	t/d	10	50
	$R_A/k\Omega$	300	473
	$R_C/k\Omega$	271	685
	$R_p/k\Omega$	345	580
	$C/\mu F$	29	1.8

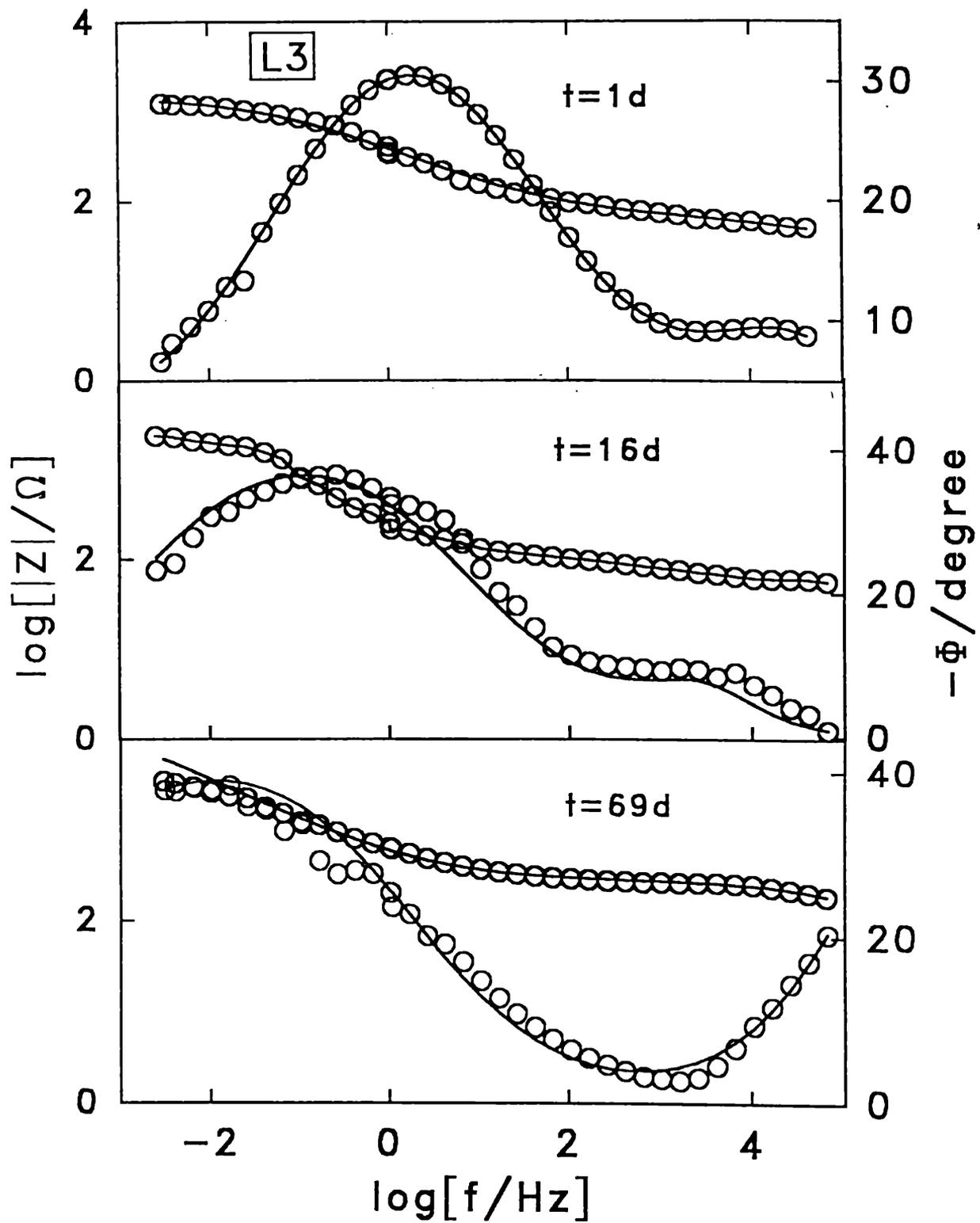


Fig. IX-8 Diagrama de Bode experimental (o) y calculado (-) obtenido de la muestra L3 a distintos tiempos de exposición.

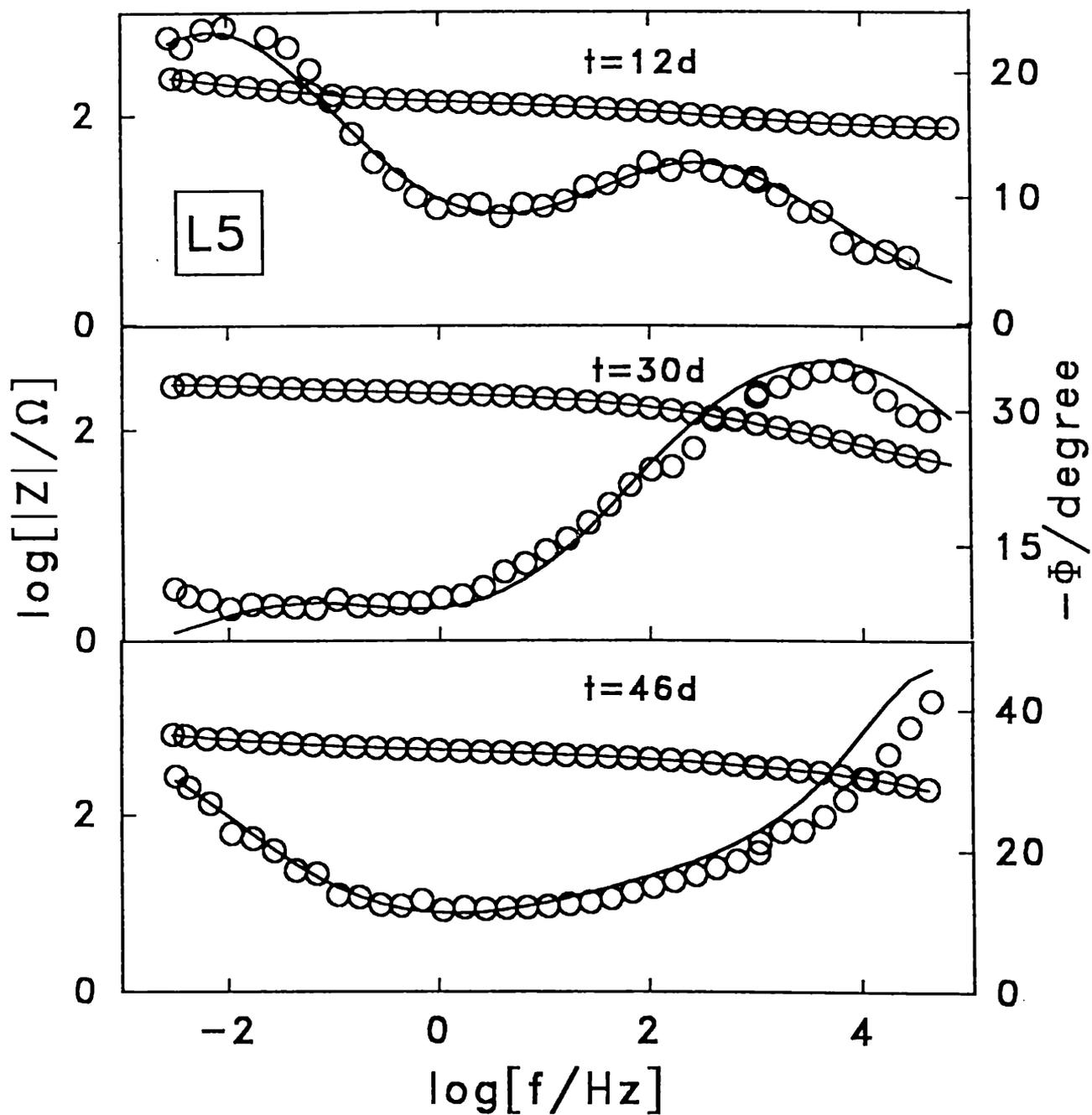


Fig. IX-9 Diagrama de Bode experimental (o) y calculado (-) obtenido para la muestra L5, a distintos tiempos de exposición.

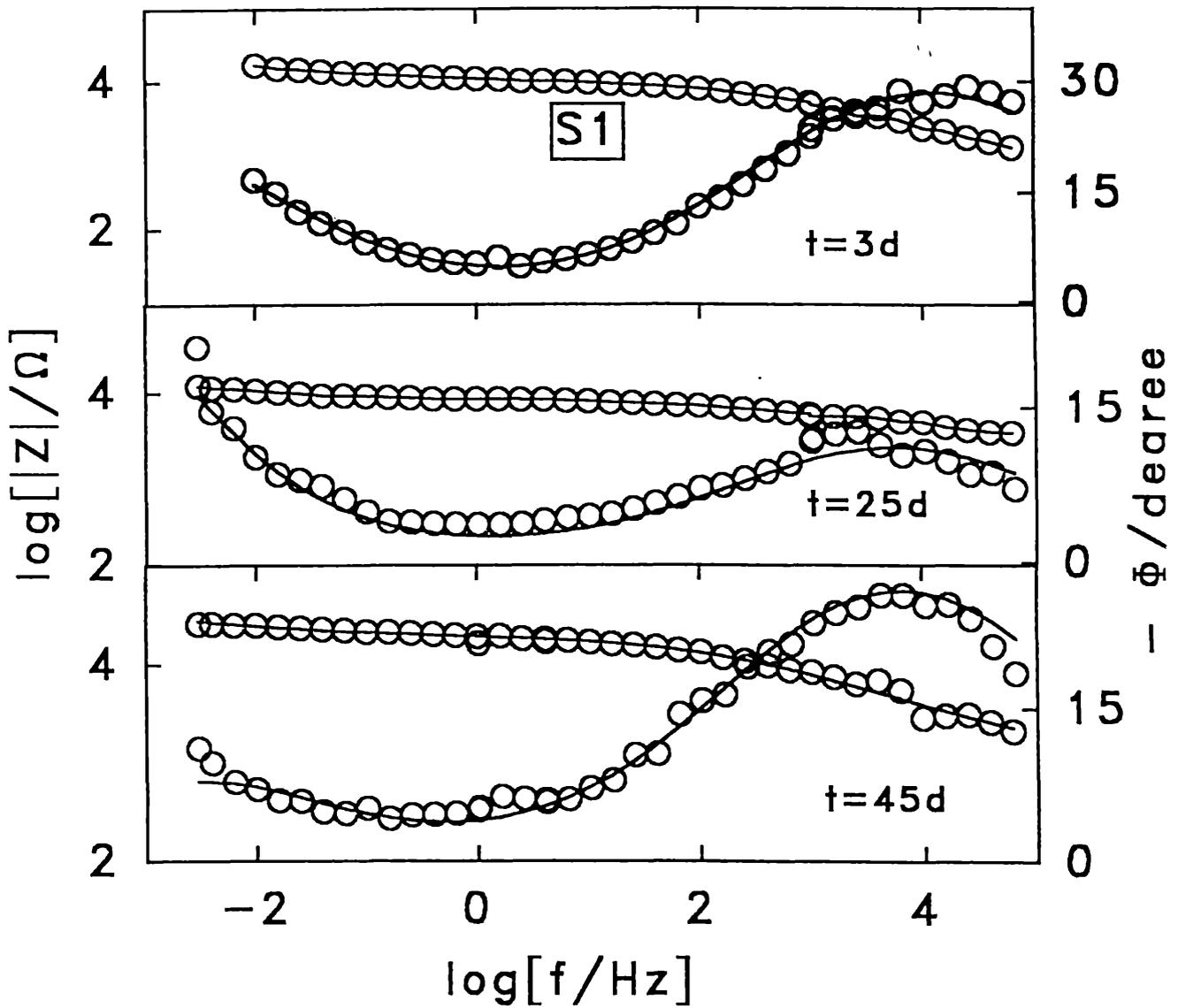


Fig. IX-10 Diagrama de Bode experimental (o) y calculado (-) obtenido para la muestra S1, a distintos tiempos de exposición.

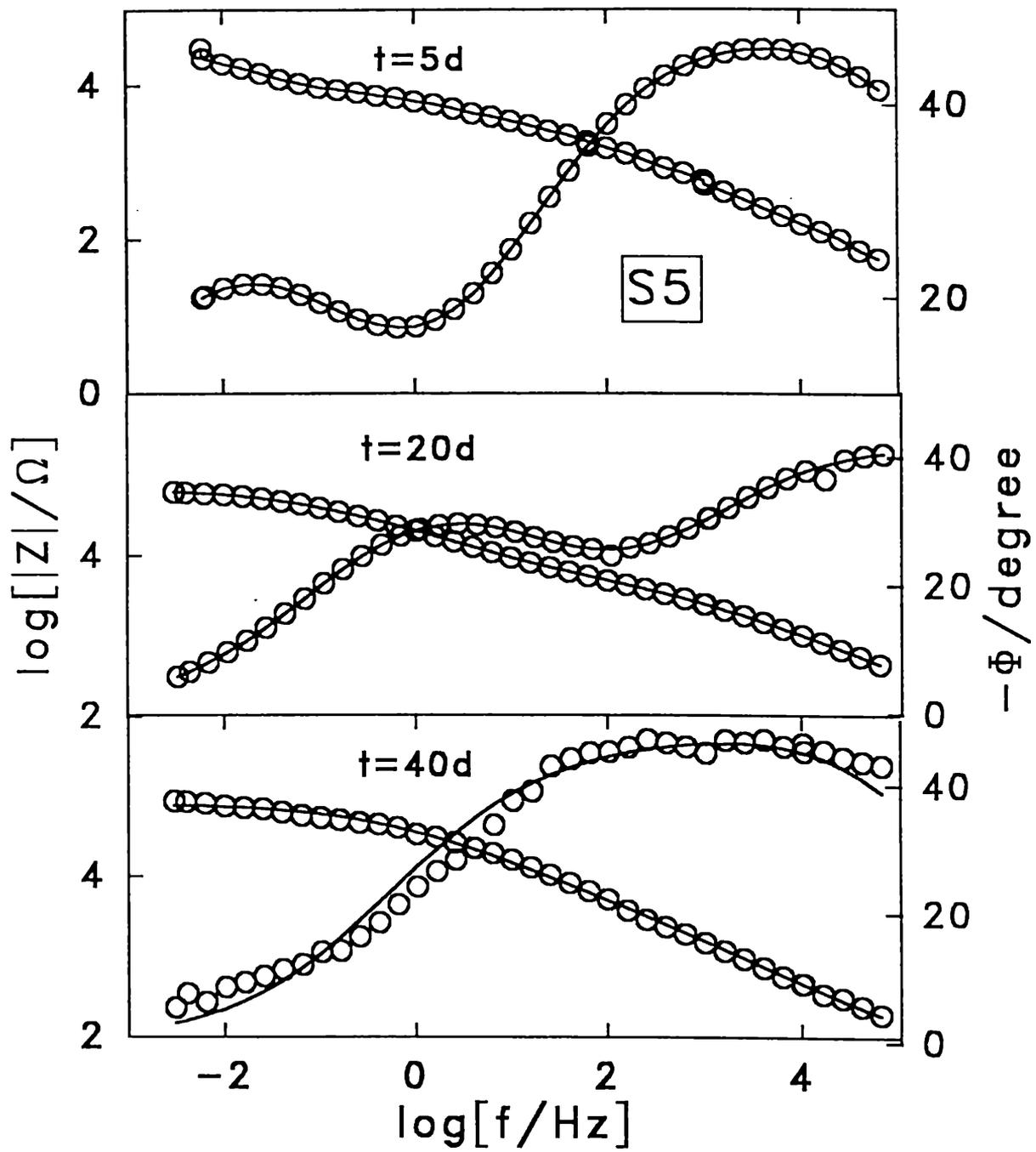


Fig. IX-11 Diagrama de Bode experimental (o) y calculado (-) obtenido para la muestra S5, a distintos tiempos de exposición.

IX-4 Estudio de la influencia del espesor de cinc depositado sobre paneles de acero inmersos en agua de mar.

El análisis del conjunto de espectros de impedancia obtenidos experimentalmente fue realizado empleando la función de transferencia descrita en la ecuación IX-5, en sistemas de películas de cinc con diferentes espesores sobre superficies pretratadas de aceros de baja aleación con el objeto de evaluar los parámetros característicos y su dependencia temporal (Tabla IX.5).

Los términos de esta función responden a la discusión planteada en la sección IX.1.

En un primer estadio tiene lugar el llamado *período de activación* de las partículas de cinc, caracterizado por valores de resistencias de polarización mayores, debido a la existencia de una capa de óxido de cinc, que no permite un buen contacto eléctrico entre las partículas del recubrimiento hasta producirse la disolución de la misma, a partir de este hecho es posible la protección catódica que tiene lugar incluso a prolongados períodos de inmersión, donde la resistencia de polarización expresada como una combinación lineal de los parámetros R_A , R_C y R_{D0} toma valores más pequeños. Ente 4 y 15 días de exposición al electrolito agresivo, el comportamiento de estos parámetros experimenta una inversión, aumentando con el tiempo de inmersión, debido a la probable formación de diversos compuestos de cinc de características no conductoras y estables según el pH.

Tanto los resultados surgidos del análisis dinámico como la dependencia del potencial de corrosión con el tiempo (Fig. IX-12) mostraron un buen acuerdo con los obtenidos mediante el empleo de técnicas espectroscópicas que confirman la formación de diversos productos de corrosión de cinc.

Para tiempos de inmersión comparables se observa que al aumentar el espesor del recubrimiento de cinc, los valores de resistencia de polarización disminuyen. Este comportamiento es atribuido a la mayor disponibilidad de cinc activo que genera un aumento del área anódica y en consecuencia un aumento de la protección catódica efectiva que se prolonga aún a largos períodos de tiempo.

El buen acuerdo entre los datos experimentados y los calculados a partir de la función de transferencia previamente descrita se observa en las Fig. **IX-13 y 14**.

Tabla IX-5 Variación de los parámetros característicos del sistema descrito en la sección IX-4. en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial.

Muestra Zn1 (e=35 μ m)	t/d	R _A /k Ω	R _C /k Ω	C/ μ F	R _P /k Ω
	1	0.856	1.9	63	1.8
	7	0.784	0.220	42	0.2
	14	0.550	0.755	26	0.77
	27	0.730	0.830	21	0.82
	34	2.64	0.640	16	1.61
	47	3.13	1.07	7.8	1.18
	57	3.83	1.14	6.5	2.20

Muestra Zn2 (e=75 μ m)	t/d	R _A /k Ω	R _C /k Ω	C/ μ F	R _P /k Ω
	0	2.7	0.54	85	3.1
	4	3.0	0.54	79	3.2
	7	2.9	0.43	82	3.2
	12	0.8	0.31	45	1.50
	20	0.45	0.12	40	0.91
	34	0.78	0.26	26	0.81
	40	0.65	0.43	12	0.75
	60	0.85	0.50	5.9	0.81

Muestra Zn3 (e=90 μ m)	t/d	R _A /k Ω	R _C /k Ω	C/ μ F	R _P /k Ω
	0	0.82	0.56	68	0.80
	14	0.54	0.42	32	0.53
	21	0.47	0.39	25	0.54
	26	1.8	0.87	21	1.03

Zn4 (e=100 μ m)	t/d	R _A /k Ω	R _C /k Ω	C/ μ F	R _P /k Ω
	0	0.83	0.76	60	0.78
	4	0.30	0.10	44	0.30
	17	0.43	0.81	53	0.43
	23	0.42	0.83	42	0.42
	30	1.8	0.72	27	1.5
	38	2.0	0.68	25	1.1
	42	0.98	0.95	15	0.94
	51	1.5	0.98	7.5	1.8

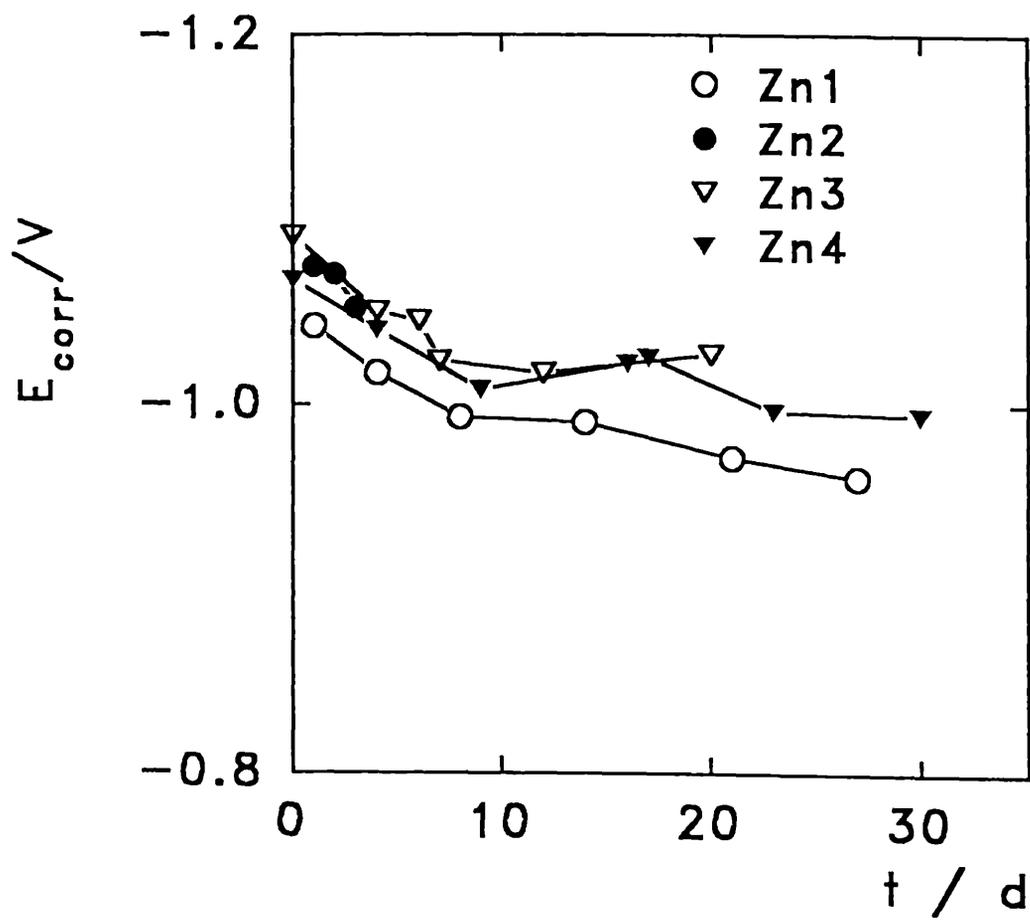


Fig.IX-12 Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión de las muestras Zn1, Zn2, Zn3 y Zn4.

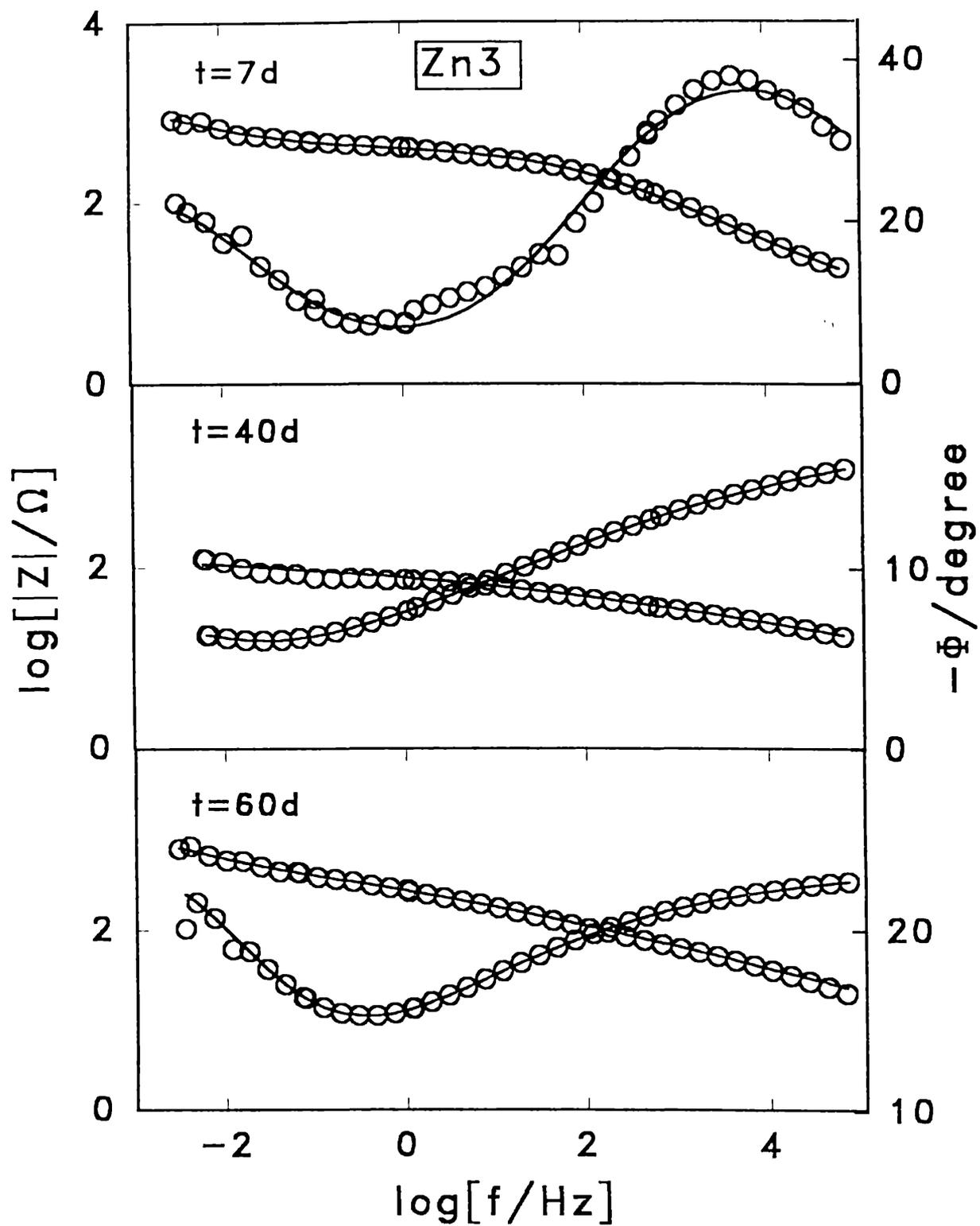


Fig.IX-13 Variación de los espectros de impedancia simulados (-) y experimentales (o) para la muestra Zn3 a diferentes tiempos de inmersión.

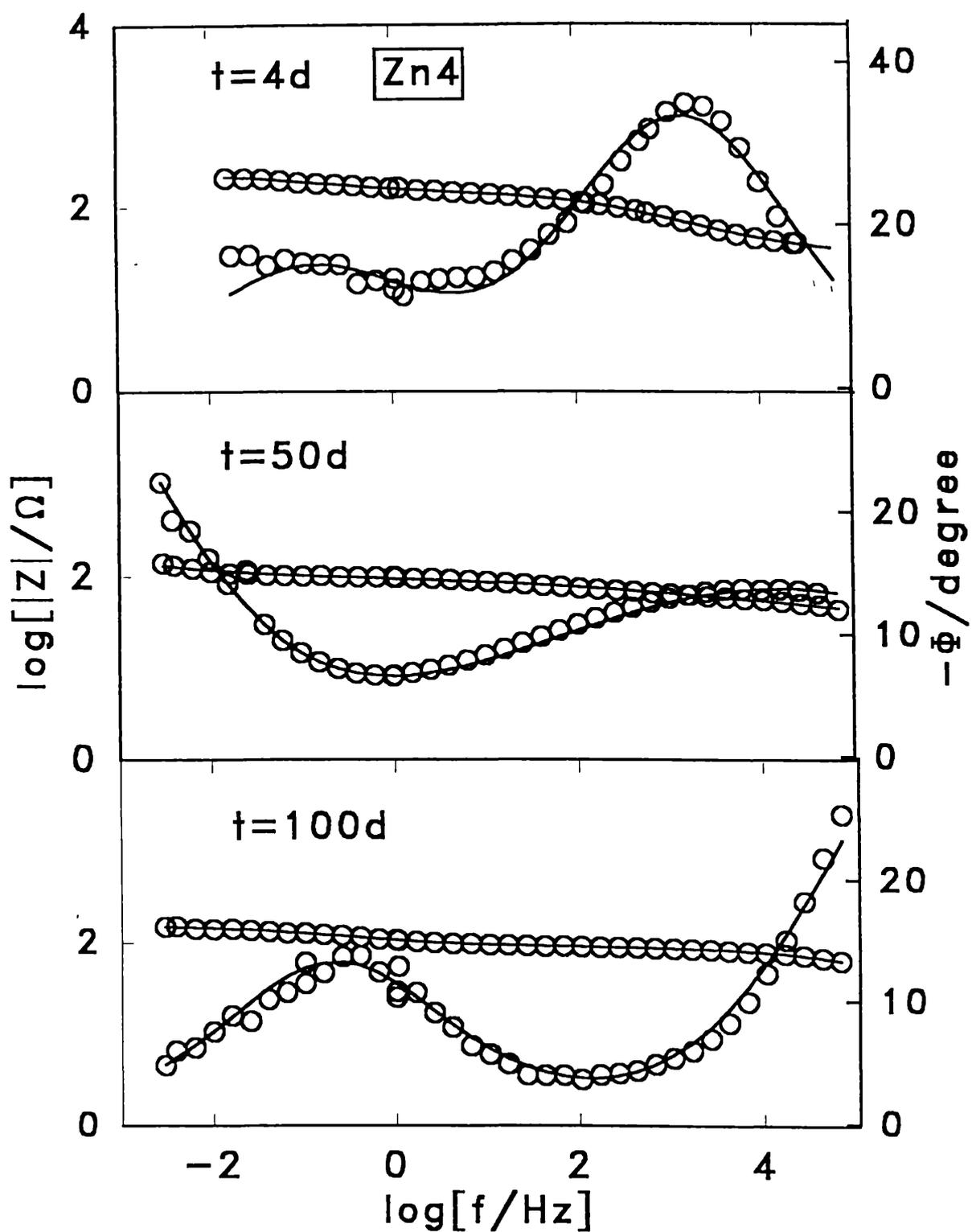


Fig.IX-14 Variación de los espectros de impedancia simulados (-) y experimentales (o) para la muestra Zn4 a diferentes tiempos de inmersión.

IX-5 Influencia de la presencia de una película de terminación sobre ZRP conteniendo diferentes ligantes y sobre cinc depositado por la técnica de “thermal spray”.

Los recubrimientos de terminación (Top coatings), son ampliamente utilizados en el esquema de pintura con el fin de impedir el acceso del oxígeno, agua e iones. En general la composición de estos polímeros es de naturaleza orgánica y de características hidrófobas.

En este trabajo se han caracterizado películas de terminación de naturaleza alquídica empleando 15 y 30 μm de espesor sobre ZRP utilizando diferentes ligantes y recubrimientos de cinc de diferente espesor.

El conjunto de diagramas de impedancia fue analizado empleando la siguiente función de transferencia:

$$Z_T = R_\Omega + Z \quad \text{IX-8}$$

Donde Z está definida por la siguiente expresión:

$$Z^{-1} = (j\omega C_c)^{-1} + \text{CPE}^{-1} + \frac{R_A + R_{D0} (jS)^{-0.5} \tanh(jS)^{0.5} + R_C}{[R_{D0} (jS)^{-0.5} \tanh(jS)^{0.5} + R_C] R_A} \quad \text{IX-9}$$

En la ecuación **IX-9** el término $C_c = \epsilon \epsilon^\circ / l$ está asociado a la capacidad del recubrimiento polimérico donde ϵ es la constante dieléctrica del polímero y ϵ° es la constante dieléctrica en el vacío. Los términos restantes fueron descriptos en la sección **IX-1**.

La variación temporal del potencial de corrosión se muestra en la Fig **IX -15**. El buen acuerdo entre los resultados obtenidos experimental y teóricamente se muestran en las Fig. **IX-16 -18**.

La variación temporal de los parámetros característicos del sistema se muestran en Fig. IX- 19 y IX- 20 . La marcada disminución observada a pequeños tiempos de inmersión en los valores de las resistencias a la transferencia de carga asociadas a las hemireacciones catódicas y anódicas R_C y R_A respectivamente, puede atribuirse al proceso de humectación de la película del recubrimiento de terminación que permite el acceso regulado del electrolito y del oxígeno a la superficie del recubrimiento rico en cinc, “primer” dando comienzo al modo operativo galvánico.

Durante este período, la capacidad asociada al recubrimiento de terminación C_c aumenta en un orden en un orden de magnitud, este hecho estaría asociado al incremento del valor de la constante dieléctrica ϵ del polímero debido a la presencia de moléculas de agua. A prolongados tiempos de inmersión los valores de C_c obtenidos no mostraron una variación significativo.

Los resultados obtenidos del empleo de técnicas aceleradas y de medidas de potencial de corrosión en función del tiempo muestran una buena concordancia con el análisis de la respuesta dinámica del sistema.

La diferencia del comportamiento de estos sistemas evaluados a través de sus parámetros característicos respecto a los analizados en el capítulo IV se debe a la presencia de la película alquídica, que debido a su naturaleza química no es la más indicada para recubrimientos de terminación, aunque aún un espesor muy delgado mejora sustancialmente las condiciones operativas del esquema de pintado.

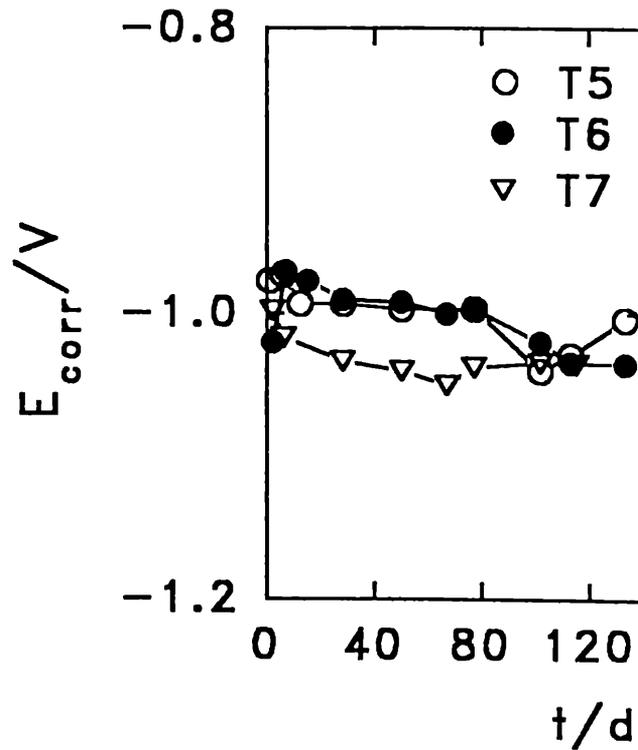
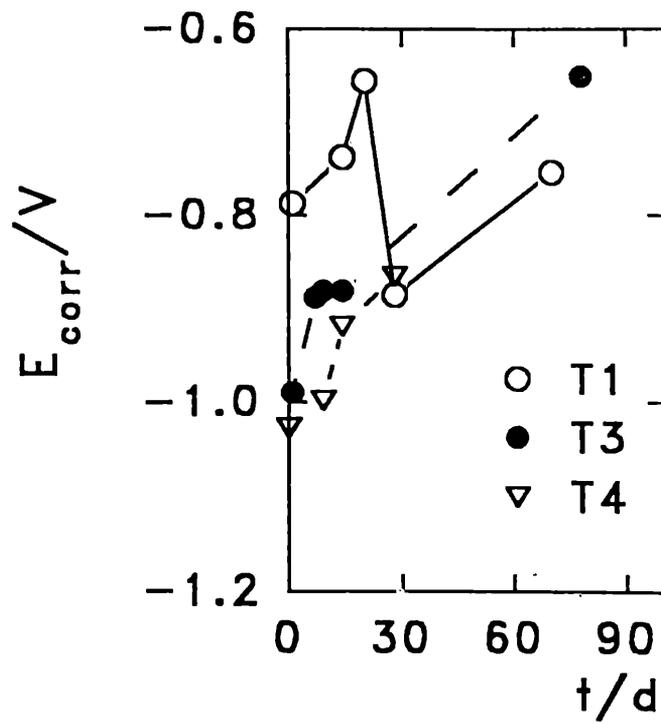


Fig. IX-15. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial encontrada para las muestras de diferente composición de primer y recubrimiento de terminación de base alquídica.

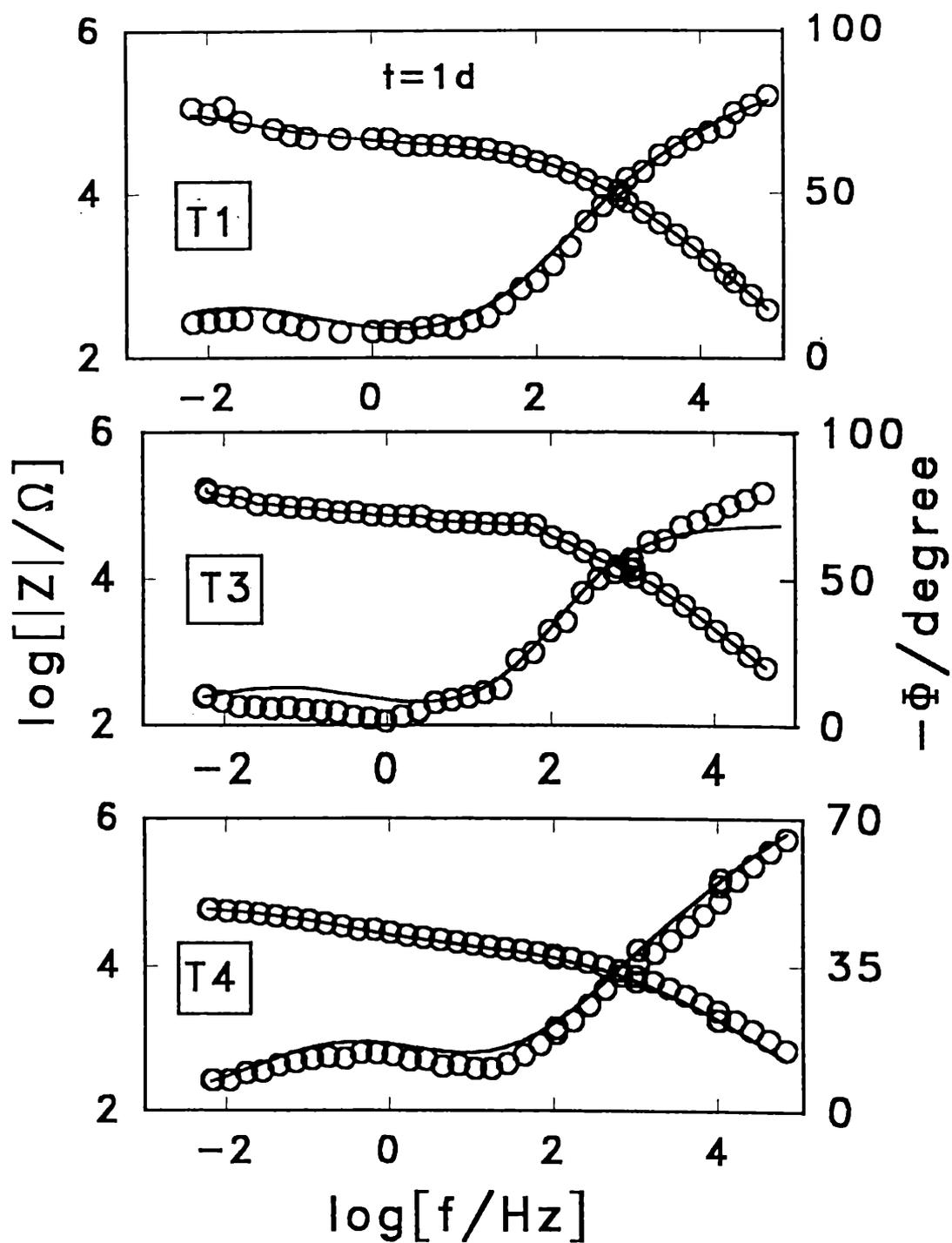


Fig. IX-16 Espectros de impedancia simulados (-) y experimentales obtenidos para muestras conteniendo diferentes ZRP y una película de terminación alquídica, a pequeños tiempos de inmersión (1d).

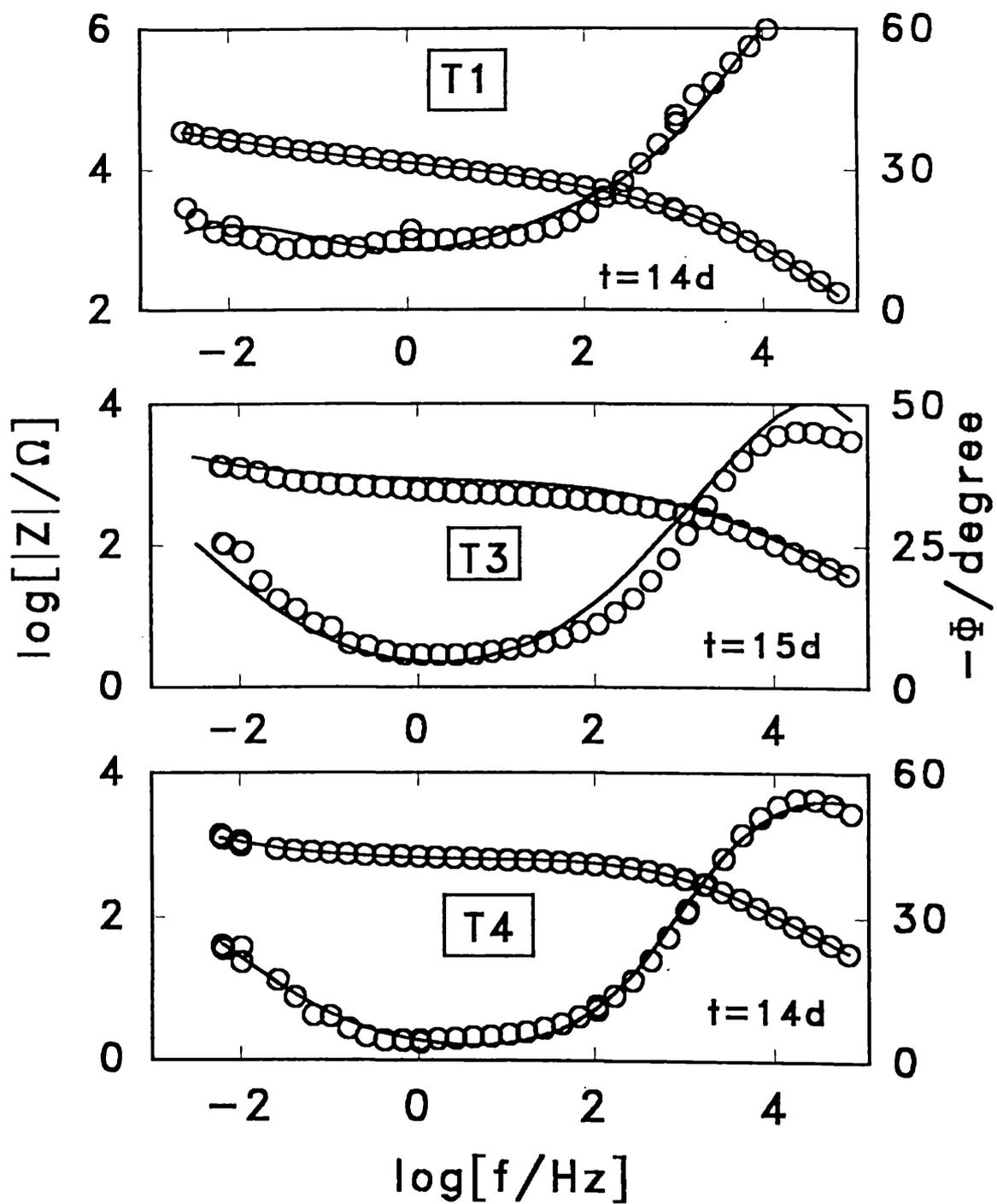


Fig. IX-17 Espectros de impedancia simulados (-) y experimentales obtenidos para muestras conteniendo diferentes ZRP y una película de terminación alquídica, a 15 días de inmersión en agua de mar artificial.

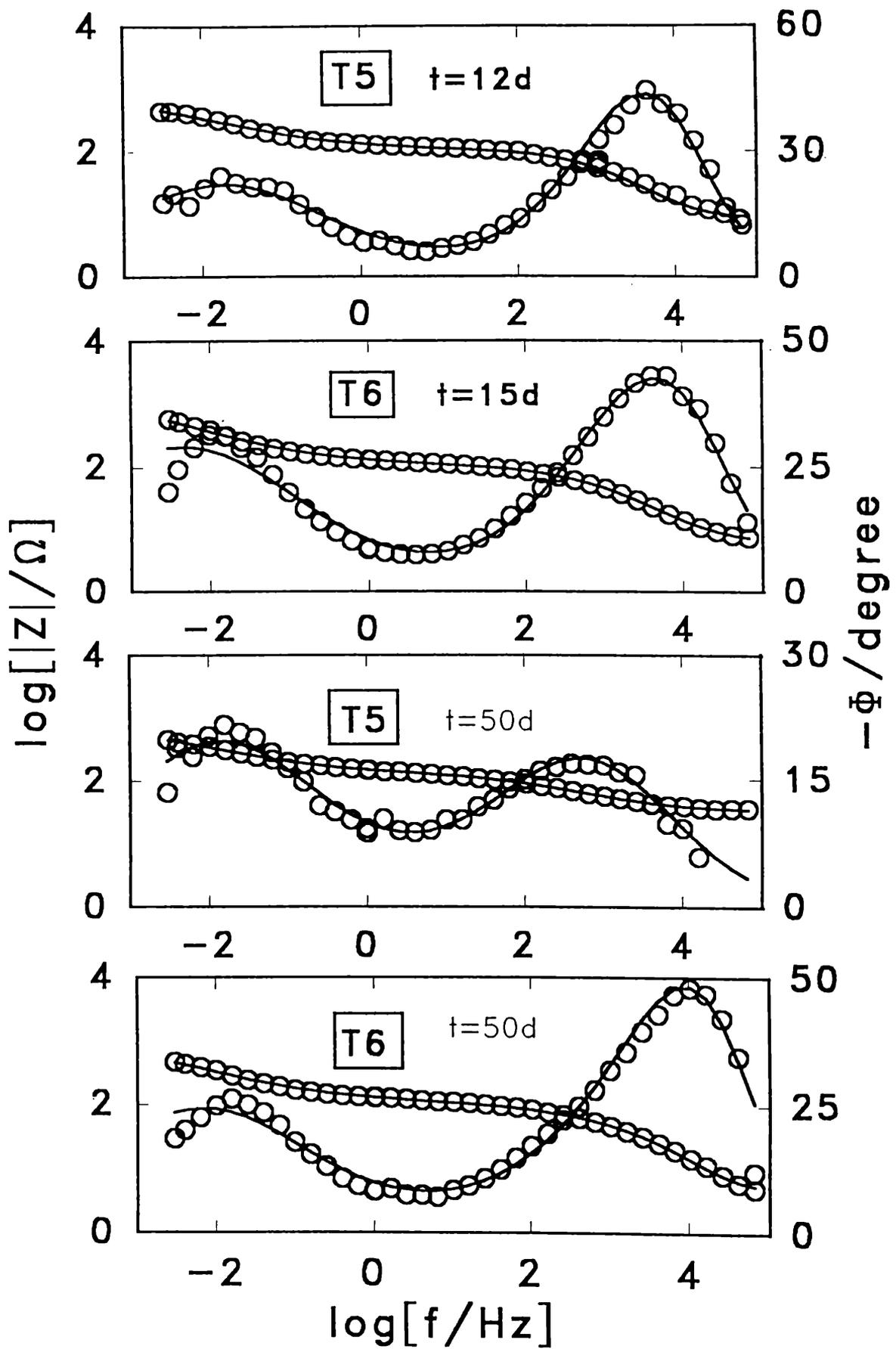


Fig. IX-18 Espectros de impedancia simulados (-) y experimentales obtenidos para muestras conteniendo diferentes espesores de películas de cinc y de película de terminación alquídica, a 12 y 50 días de inmersión.

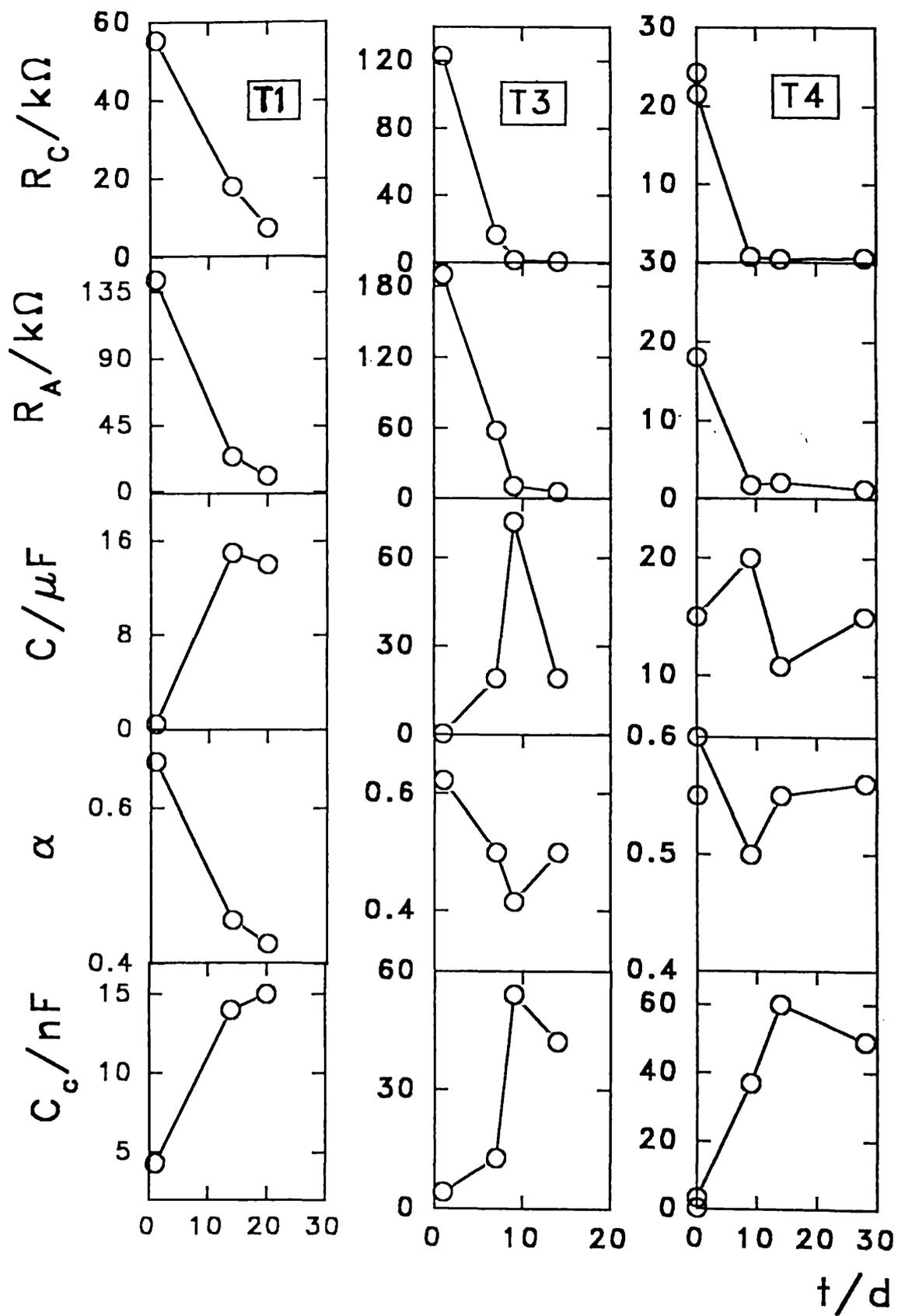


Fig. IX-19. Variación de los parámetros característicos del sistema en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial encontrada para las muestras de diferente composición de ZRP y recubrimiento de terminación de base alquídica.

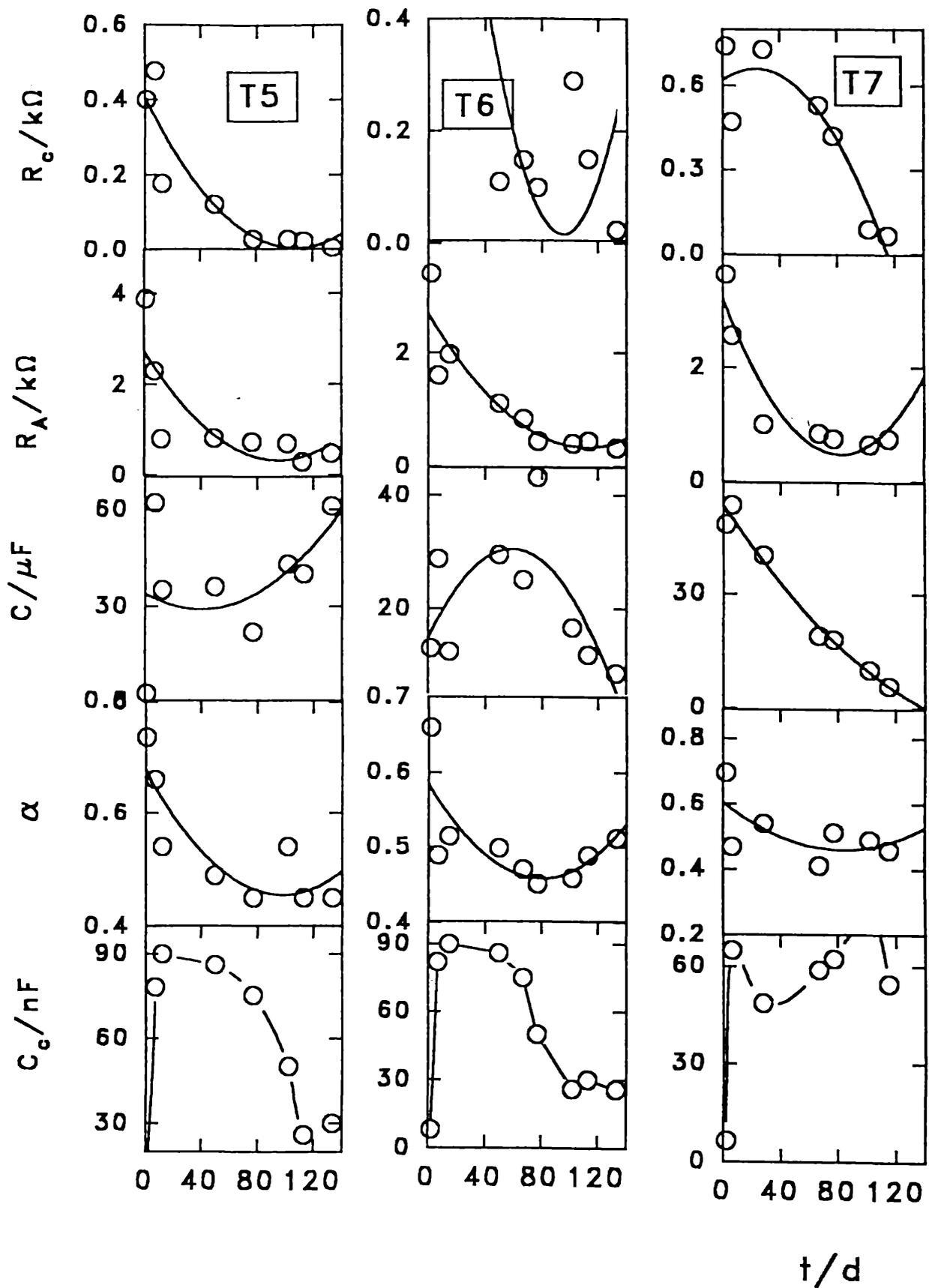


Fig. IX-20. Variación de los diferentes parámetros característicos del sistema en función del tiempo de inmersión en agua de mar artificial encontrada para las muestras de distintos espesores de cinc y recubrimiento de terminación de base alquídica.

Capítulo X

X. Conclusiones

Las técnicas electroquímicas, y en especial la espectroscopia de impedancia han sido extensamente utilizadas en las ultimas décadas con el fin de caracterizar sistemas en corrosión y en consecuencia desarrollar recubrimientos protectores adecuados para minimizar el deterioro de los sustratos metálicos.

La función de transferencia descrita en las ec. XI.5 y XI.8 , permitieron caracterizar los diferentes sistemas estudiados en este trabajo, mediante la evaluación de la dependencia temporal de los parámetros derivados de las mismas empleando procedimientos de ajuste no lineal.

Las resinas alquílicas y etilsilicatos mostraron valores de R_p menores que las muestras conteniendo caucho clorado y epoxipoliámidas y por lo tanto una mejor protección por efecto galvánico. Al aumentar el tiempo de inmersión el conjunto de parámetros experimenta un incremento debido a la formación de productos de corrosión, a partir de este hecho la protección tiene lugar por disminuir la llegada del flujo de oxígeno a la superficie metálica operando entonces la protección debida al efecto barrera.

El resultado encontrado en la evaluación de la influencia de PVC en muestras conteniendo resinas alquílicas surgido de los cambios en los valores de la capacidad, el incremento de las resistencias de transferencia de carga asociada a la reacción anódica R_A y a la catódica R_C conjuntamente con la definición en los espectros de impedancia del proceso difusional al aumentar el tiempo de inmersión, sugieren que la protección debida al efecto galvánico tiene lugar a cortos tiempos de inmersión, luego existe una transición hacia otro período gobernado por la protección por efecto barrera debida a la presencia de productos de corrosión de cinc, que hace que disminuya el área activa, generándose un escaso contacto entre las partículas y por lo tanto una menor protección al sustrato por efecto galvánico.

La duración relativa de la protección catódica fue similar en las muestras A-1, A-2 y A-3 en el período de tiempo ensayado, destacándose el mejor comportamiento de A-1, la cual contenía además caucho clorado en su formulación.

Contrariamente a lo esperado, la muestra A-4 de mayor contenido de cinc en película seca, mostró el peor comportamiento, debido a la pequeña proporción de ligante, que actuó deteriorando las propiedades mecánicas de la película. Concluyéndose que valores CPV mayores al crítico no son convenientes en formulaciones de ZRP expuestas a electrolitos agresivos.

En cuanto a la influencia de la morfología de las partículas de cinc empleadas en las formulaciones de las ZRP, se encontró una diferencia tanto en las respuesta de frecuencia en función del tiempo como en los valores del potencial de corrosión.

Es interesante resaltar la modificación en los diagramas de impedancia de muestras conteniendo diferentes espesores y PVC. El análisis a través de la resistencia de polarización obtenida como una combinación lineal de los diversos parámetros característicos del sistema, dio como resultado que las muestras conteniendo partículas de cinc laminares exhiben un mejor comportamiento ejerciendo durante un mayor período de tiempo protección catódica al sustrato. Al aumentar la PCV los valores de R_p disminuyen, indicando una mayor disponibilidad de las partículas de cinc, pero este efecto se invierte cuando en la formulación del recubrimiento se excede la concentración crítica de pigmento (50%, para la formulación con partículas laminares y 60% para esféricas).

Con el fin de comparar los resultados de las muestras ensayadas en los capítulos IV, V y VI, y analizar la influencia del espesor se utilizaron electrodos de cinc sobre acero, aplicados por el método de "thermal spray".

Los diagramas de impedancia en función del tiempo se pueden describir con las mismas contribuciones que en los casos anteriores. Así en un intervalo de 7-15 días tiene lugar el período de activación de las partículas de cinc, debido a la disolución de la capa de óxido que recubre a este metal, la que se forma de manera espontánea debido a la gran reactividad química del cinc y en especial en este caso

por la forma de aplicación. Cuando finaliza este período, caracterizado por un brusca disminución en los valores de R_p , comienza a operar el efecto galvánico que al aumentar el espesor de las películas se prolonga en el tiempo.

Luego a largos períodos de inmersión tiene lugar la protección debida al efecto barrera, donde los valores de potencial de corrosión se hacen mas positivos, debido al consumo en la reacción anódica de cinc activo.

En el caso de los sistemas protegidos por ZRP y una película de terminación, la evaluación de los resultados mostró que el período de humectación tiene lugar en las primeras horas de inmersión hasta 7 días para todas las muestras ensayadas, este hecho está representado en el mayor valor de la resistencia de polarización calculada a través de los parámetros característicos del sistema, y de las medidas de potencial de corrosión. El parámetro asociado al cubrimiento de terminación (C/F) permaneció constante en todo el período de medida, sugiriendo un buen comportamiento en servicio.

La disminución en el valor de la resistencia de polarización después del período de humectación indicaría un efectivo modo en la protección catódica, que tuvo lugar hasta períodos muy prolongados de exposición, debido a la presencia del recubrimiento de terminación que estaría regulando el acceso de las moléculas de oxígeno hacia el primer.

Referencias

- 1- L.L. Shrier en ***Corrosion, Metal/Environment Reactions***, Vol. 1, 2da ed., Cap. 1 (ed. L.L. Shreir).
- 2 - C. Munger en ***Corrosion Prevention by Protective Coating***, Cap.2.Publicado por National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.(199)
- 3- K.E. Heusler y W.J. Lorenz, ***Standard Potentials in Aqueous Solution*** (A. Bard, R. Parsons y J. Jordan eds.),M. Dekker Inc. , New York, (1983).
- 4- F.A. Cotton y G.W. Wilkinson, ***Química Inorgánica Avanzada***, (Limusa ed.), Mexico,(1974).
- 5- N. Sato, Proc. "2nd Japan-USSR Corrosion Seminar", Tokyo, (1978).
- 6- J.O.M. Bockris, D. Drazic y A.L. Despic, ***Electrochim. Acta***, **13**,183 (1968).
- 7- W.J. Lorenz, ***Corros. Sci.*** **5**,121 (1965).
- 8- W.J. Lorenz, H. Yamaoka and Hfisher, ***Ber Bunsenges, Phys. Chem.***, **67**,932(1963).
- 9 - L. Felloni, ***Corros. Sci.***,**8**,133(1968).
- 10- G.M. Florianovich, L.A. Sokolova y Y.M. Kolotykin, ***Electrochem. Acta***, **12**,879(1967).
- 11- H.C. Kuo y K. Nobe, ***J. Electrochem. Soc.***,**125**,853(1978).
- 12- J.J. Podestá y A.J. Arvía, ***Anal. Asoc. Quím. Arg.***,**55**,3,(1967).
- 13- N. Sato, ***Corrosion***,**45**,355(1989).
- 14- U.R. Evans,***Corrosion Handbook***, (H. Uhlig, ed.).
- 15- J.H.W. de Wit, ***Corrosion Mechanisms in Theory and Practice***,(P. Marcus and J. Oudar, eds.),M. Dekker,Inc., New York,**16**,581(1995).
- 16- M.C Bernard, A. Hugot-Le Goff and N. Phillips, ***J. Electrochem. Soc.*** **142**,2162,(1995)
- 17- A. Stritwieser Jr, ClytonH Heathcock , ***Química Orgánica***, (Mc Graw-Hill ed.), 3ra ed., México (1993).
- 18- C. G. Munger en ***Corrosion Prevention by Protective Coating***, Cap.5. Publicado por National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.(1984)

- 19- V.J. Rascio, en *Protección de superficies metálicas*, Serie III-Manuales Científicos-Nº1.Cap. 3. Pub. LEMIT
- 20- R. Romagnoli and V. Vetere, *Corrosion Reviews*,**10**,338,1992
- 21- D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, (1977).
- 22- D.D. Macdonlad y M.C.H. Mc Kubre, *Modern Aspects of Electrochemistry*,Vol. 14, (J.O.M. Bockris, B.E. Conway and R.H. White, eds), *Plenum Press*, New York,pp. 61-150(1982).
- 23- I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam y H. Takenouti, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 4 (J.O.M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager y R.E.White, eds), *Plenum Press*, New York, pp 151-192(1981).
- 24- H. Gerisher, *Z. Physik Chem.*, **202**,302(1953).
- 25- Princeton Applied Resarch, **Lock-in Amplifier**, Model 129A-Instruccion Manual (1975).
- 26- C. Gabrielli, M. Keddam y H. Takenouti, **Treatise on Materials Science and Tecnology**, Vol. 23 (J.C. Scully,ed.) *Academic Press*, London, pp 395-451(1983).
- 27- M.E. Vela, R.H. Milocco y J.R. Vilche, *Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*,**15**,17(1985).
- 28- Uhlig, en *Corrosion Handbook*, (Herbert H. Uhlig,ed.), *New York*,(1948)
- 29- E. Rozados, en *Protección de superficies metálicas*, Serie III-Manuales Científicos-Nº1.Cap. 8, pp. 387. Pub. LEMIT.
- 30- C. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddam, Novoa, and H. Takenouti, *Electrochim. Acta* **41**,2405(1996).
- 31- U.R. Evans and J.E.O. Mayne,*Soc. Chem Ind. J.* **22**,109(1944)
- 32- S.A. Linqvist et.al, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.* **68**,1,10(1985)
- 33- S. Feliu, R Barajas, J.M. Bastidas and M.Morcillo. *Journal of Coatings Technology*,**61**,63(1989).
- 34- S. Feliu, R Barajas, J.M. Bastidas and M.Morcillo. *Journal of Coatings Technology*,**61**,71(1989).
- 35- C.M. Abreu, M. Izquierdo,M. Keddam, X. Novoa and H. Takenouti, *Electrochem. Acta*,**41**,2405(1996)

- 36- D.M. Brasher and A.H. Kingsbury, *J. Appl.Chem.*,**4**,62(1954).
- 37- D.M. Brasher and T.J. Nurse, *J.Appl.Chem.* **9**,96(1959)
- 38- G.W. Walter, *Corrosion Sci.*,**30**,617,1990.
- 39- F. Mansfeld and C.H. Tsai,NACE,Houston'93,128(1993)
- 40- F. Mansfeld, *Corrosion Sci.*,**50**,741(1994)
- 41- S.A. Mc Cluney, S.N. Popova, B.N. Popov and White,*J.Electrochem. Soc.*,**139**,1556,(1992).
- 42- Scully, *J.Electrochem. Soc.*,**136**,979,(1989).
- 43- H.P Hack and J.R. Scully, *J.Electrohem. Soc.*,**138**,33,(1991).
- 44- F. Mansfeld, *Electrochem. Acta*,**38**,1891,(1993).
- 45- C.H. Tsai and F. Mansfeld, *Corrosion Sci.* **49**,726,(1993).
- 46- F. Mansfeld and C.H. Tsai, *Corrosion Sci.* **47**,959,(1991).
- 47- C. Gabrielli, **Identification of Electrochemical Procrsses by Frequency Response Analysis**. (Technical Report N°004/83),Cap. 3.(1984).
- 48- S.G. Real, A.C. Elías, J.R. Vilche, C.A. Gervasi and A.R. Di Sarli, *Electochem.Acta*, **38**,2029,(1993)
- 49- F. Mansfeld, *Corrosion*,**37**,301,(1981).
- 50- K.S.Cole and R.H. Cole, *J.Chem. Phys.*,**9**,341(1941).
- 51- M.W. Kending, E.M. Meyer, G.Lindberg and F. Mansfeld, *Corrosion Sci.*,**23**,1007(1983)
- 52- R. DeLevie , *Electrochemical response of porous and rough surfaces*, **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering** (ed. P. Delahay),**6**,329,(1967)
- 53- W. Scheider, *J.phys. Chem.* **79**,127(1975).
- 54- F. E. Varela, Tesis Doctoral, Fac. Ciencias Exactas.UNLP, (1993).
- 55- B Dus and Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion NACE* **25**,69(1969).
- 56- M.W. Kendig and H. Leidmeiser, *j. Electrochem Soc.* 123,982 (1976).
- 57- R. De Levie, *Electrochem. Acta*,**10**,113(1965).
- 58- G. Paasch, K.Micka and P. Gersdorf, *Electrochim. Acta*,**38**,2653 (1993).
- 59- G. Reinhard, U. Rammelt and K Rammelt, *Corrosion Sci.* **26**,109 (1986).
- 60- B.V. Tilak and C.P. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **324**,405 (1992).
- 61- H. Keiser, K.D. Beccu und M.A. Gutjahr, *Electrochim. Acta*, **21**,539 (1976).

- € W.A Wesley, en *Corrosion Handbook*, pp.841, (Herbert H. Uhlig, ed.), New York, (1948).
- € Pearson, en *Corrosion Handbook*, pp.923 (Herbert H. Uhlig, ed.), New York, (1948)
- € V. Rascio, J.J. Caprari, C.A. Giudice, B. del Amo, A.R. Di Sarli, R.L Perez Duprat, en *Propiedades y Control de calidad de pinturas y recubrimientos*, Monografia de la OEA. Programa Latinoamericano de lucha contra la corrosion, Buenos Aires (1989).
- 65- Anon., Silbon. Informacion tecnica, Stauffer Chemicals.
- 66- Anon., Informacion tecnica, Monsanto s Technical Repots.
- 67- T. Ginsberg, C.N. Merriam, L.M. Robertson, J. Oil & Color Chem. Assoc. **59**, 315 (1976)
- 68- T.C. Patton Ed., *Pigment Handbook*, Vol. 1, Wiley Interscience, USA (1973).
- 69- C.G. Munger, *Mat. Prot.*, **2**, 8 (1963).
- 70- NACE ed. *Collected NACE papers on inorganic zinc coatings*, USA (1984).
- 71- M.F.J. Meason, *Oil & Color Chem. Assoc.* **44**, 417 (1961).
- 72- R.D. Armstrong, *J. Electronal. Chem.*, **198**, 177 (1986).
- 73- R.D. Armstrong B. Lind Holm and M. Sharp, *J. Electronal. Chem.*, **202**, 69 (1986).
- 74- R.D. Armstrong, B.W. Jhonson and J.D. Wright, *Electrochim. Acta*, **36**, 1915 (1991).
- 75- R.D. Armstrong, M.F. Bell and A.A. Metcalfe, *J. Electronal. Chem.*, **77**, 287 (1977).
- 76- S. Feliu, R. Barajas, J.M. Bastidas and M. Morcillo, *J. Coating Technol.*, **61**, 71 (1989).
- 77- S. Feliu, R. Barajas, J.M. Bastidas and M. Morcillo, in *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188 (J.R. Scully, D.C. Silverman and M.W. kendig, Eds.) ASTM, Philadelphia, pp. 438 (1993).
- 78- D. Pereira, J.D. Scantlebury, M.G. S. Ferreira and M.E. Almeida, *Corros. Sci.* **30**, 1135 (1990).
- 79- R.A. Armas, C.A. Gervasi, A.R. Di Sarli, S.G. Real and J.R. Vilche, *Corrosion*, **48**, 379 (1992).

- 80- Krause, Lange en *Introducción al análisis químico de los plásticos*, Ed. Blume, Madrid (1970).
- 81- J.R. Galvele, en *Corrosion*, Serie de Química. Monografía de la OEA. N°21 Washinton (1989).
- 82- E van Westing, *Corrosion Science*, **34**, 1511 (1993).
- 83- E. van Westing, *Corrosion Science*, **36**, 957 (1994).
- 84- E van Westing, *Corrosion Science*, **36**, 979 (1994)
- 85- E van Westing, *Corrosion Science*, **3**, 1323 (1994)
- 86- F. Belluchi, L. Nicodemo and R.M. Latanision, *J. Mater. Sci* **25**,1097 (1990).
- 87- C. Haberer, C.M. Wolf, Y.P. Collin, Y.L. Leibenguth and P. Schwing, *Electrochim. Acta* **6**, 755 (1981).
- 88- R.A. Armas, C.A. Gervasi, A. Di Sarli, S.G. Real and J.R. Vilche, *Corrosion*,
- 89- B.D. Thomas, T.G. Thompson and C.L. Utterback, *J. Conseil* **9**, 28 (1934)
- 90- A. Diaz, S. Gonzales and A. Arévalo, *Rev. Iberoam. Corrosion Proteccion*, **19**,15(1988)
- 91- D.D. Macdonlad, M. Urquidi-Macdonald and B.G. Pound. *J. Electrochem. Soc.* **138**,1359,(1991).
- 92- J.E. O. Mayne, *J.Soc. Chem. Ind.*, **66**,93 (1947)
- 93- S. Feliú Jr., R. Barajas, J.M. Bastidas, M. Morcillo and S. Feliú, en *Electrochemical Impedance: Analysis and Inetrpretation*, ASTM STP 1188 (J.R. Scully, D.C. Silverman and M. Kending, Eds.) ASTM, Philadelphia, 1993,pp. 438.
- 94- R. Fernandez Prini and S. Kapusta, *J.Oil Col. Chem. Assoc.* **62**,93(1979).
- 95- R. Romagnolli, C.A. Aznar and V.F. Vetere, *Corrosion Reviews*, **14**,60(1996).
- 96- M.C. Bernard, A. Hugot-Le Golf and N. Philps. *J. Electrochem. Soc.* **142**,2167,(1995).
- 97 M.C. Bernard, A. Hugot-Le Golf and N. Philps. *J. Electrochem. Soc.* **142**,2162,(1995).
- 98- J. A. Nelder and R. Mead, *Computer Journal*, **7**,308 (1985)