

Aplicación de un método electroquímico rápido para evaluar sistemas de recubrimiento con pigmento inhibidor

José Luis Ramírez Reyes,¹ José María Malo Tamayo² y Jorge Uruchurtu Chavarín³

¹ Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, SS. Juan Pablo II, s/n Zona Universitaria, Boca del Río 94294, Veracruz, México. luramirez@uv.mx

² Instituto de Investigaciones Eléctricas, Av. Palmira s/n, Col. Palmira, Cuernavaca 62000, Morelos, México

³ Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicada, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Chamilpa, Morelos, México.

Abstract. The application of coatings for control the degradation of materials has been historically used since ancient civilizations, but usually the coating systems take a long time to show the physical evidence of corrosion on coated metals, so the evaluation of coating systems in a rapid way has been the goal of the experts and users through the time. The paint systems utilized for this study were two water base paints with differences in the inhibitor pigment content. The electrochemical techniques are useful for any corrosion research due the instantaneous characteristics of the electrochemical response. The electrochemical measurements here were made before and after the potentiostatic test using the electrochemical techniques Corrosion Potential, Linear Polarization Resistance and Electrochemical Impedance Spectroscopy. For the evaluation of the coated systems was utilized a degradation test in potentiostatic conditions named REAP (Rapid Electrochemical Assessment of Paints), in this electrochemical test the registered current during the potentiostatic conditions provide an excellent parameter for the qualification of paint systems, while a degradability parameter for the paint systems can be calculated from the LPR results.

Key words: Coating, Degradability Parameter, Inhibitor Pigment, Water Base Paint, REAP (Rapid Electrochemical Assessment of Paints),

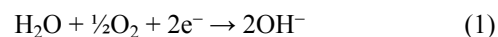
Resumen. La aplicación de recubrimientos para el control de la degradación de materiales se ha usado históricamente desde las civilizaciones antiguas, pero por lo general los sistemas de recubrimiento tardan mucho para mostrar la evidencia física de corrosión en metales recubiertos, por lo que la evaluación de sistemas de recubrimiento de una manera rápida ha sido el objetivo de los expertos y usuarios a través del tiempo. Los sistemas de pintura utilizados para este trabajo fueron dos pinturas base agua con diferencias en el contenido de pigmento de inhibidor. Las técnicas electroquímicas son muy útiles para el estudio de la corrosión debido a las características instantáneas de la respuesta electroquímica del elemento sensor. Las mediciones electroquímicas se realizaron antes y después de una prueba catódica denominada prueba electroquímica de degradación rápida para evaluar pinturas (REAP) por sus siglas en inglés, utilizando las técnicas electroquímicas potencial de corrosión (Ecorr), la resistencia de polarización lineal (Rpl) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (IE). Para la evaluación se registró la corriente registrada durante las condiciones potenciostáticas y que proporcionan un parámetro excelente para la calificación de sistemas de pintura, mientras que un parámetro de degradabilidad del recubrimiento durante la prueba REAP se puede obtener a partir de los resultados de Rpl.

Palabras clave: Parámetro de degradabilidad, pigmento inhibidor, pintura base agua, recubrimiento anticorrosivo.

Introducción

La tecnología de los recubrimientos anticorrosivos tiene un alto grado de avance en los últimos 50 años, sin embargo, todavía hay corrosión en los automóviles, dispositivos electrónicos, concreto reforzado y demás. Por lo que continúa la batalla contra la corrosión y se siguen buscando métodos y procedimientos que ayuden a descifrar la información de los sistemas metal-recubrimiento antes de que se apliquen en el campo. De acuerdo con Leidheiser [1] “la mayor dificultad para el diseño de un sistema de recubrimiento que proporcione protección a largo plazo a un sustrato metálico contra ambientes conocidos radica en la capacidad que se tenga para probar rápidamente una formulación de tal manera que reproduzca las condiciones de servicio”, con ese fin se desarrollan las pruebas de control de calidad de corto plazo y las de larga duración pueden ser utilizadas para estudiar las diferencias entre los recubrimientos. La correlación entre el rendimiento anticorrosivo de los recubrimientos y sus propiedades eléctricas sirve para explorar diversos tipos de técnicas electroquímicas, a fin de comprender mejor la naturaleza protectora de los revestimientos y los procesos de interfase que se producen bajo la película [1-5].

Los métodos para producir desprendimiento catódico se han estudiado para diferentes ambientes [6, 11] y sustratos y existen varios métodos estandarizados desarrollados para aplicar específicamente a los sistemas con recubrimiento [2-4]. La prueba REAP produce un esfuerzo sobre el sistema de recubrimiento que busca las secciones de falla para desarrollar ampollamiento y simular las condiciones sin considerar los cambios en el mecanismo de falla. La prueba REAP ha sido desarrollada para aplicarse en combinación con los métodos electroquímicos y así evaluar la degradación de las propiedades del recubrimiento [7-10]. Las condiciones catódicas de la prueba producen un ambiente alcalino que tiende a desprender la película polimérica con el posible mecanismo de cualquiera de las reacciones (1) y (2) y propuesto en la literatura [1, 11], produciendo iones hidroxilos bajo la película y deteriorando su adhesividad por las condiciones alcalinas de la reacción catódica del oxígeno como se describe en las siguientes reacciones electroquímicas:



La técnica de impedancia electroquímica ha sido ampliamente utilizada para la evaluación de las propiedades de

recubrimientos en aplicaciones marinas, aviación, equipos industriales y exposición de la atmósfera debido a su versatilidad para dar resultados de los sistemas de recubrimientos que trabajan en condiciones agresivas.

Procedimiento experimental

Los sistemas de pinturas utilizados en este trabajo son base agua, conteniendo diferente pigmento y son conocidos como emulsión de látex. Las pinturas se fabrican con un copolímero de acrilato/estireno. Los pigmentos de inhibidor fueron SrCrO_4 para la muestra de pintura A y $\text{Zn}_3 \cdot 2.n\text{H}_2\text{O} (\text{PO}_4)$ para la muestra B. Las muestras con recubrimiento fueron aplicadas con pincel en dos capas de $40 \mu\text{m}$ de película seca cada uno. Se usaron muestras de acero al carbón 1010 en laminillas de 2.5×7.5 centímetros y 0.85 mm de espesor, las cuales fueron pulidas hasta lija 800, secadas con acetona y guardadas en desecador hasta la aplicación de las pinturas. El área con recubrimiento de exposición fue equivalente a 5 cm^2 con una sección dañada en un área de 1 cm^2 producida por un bisturí. El electrolito utilizado fue una solución de NaCl 0.5 M en condiciones estáticas. Se utilizó un arreglo de tres electrodos para las mediciones electroquímicas y un equipo de cuatro canales de marca ACM Gill/AC Instruments, con un electrodo de referencia estándar de calomelanos (SCE) y un escudo de platino como electrodo auxiliar (ver figura 1). La prueba REAP se aplicó con un potencial catódico de -1050 mV añadidos al potencial de corrosión, durante la prueba se registró la corriente directa en mA/cm^2 durante 10^4 s . Para evaluar la degradación del recubrimiento que produce la aplicación del método, se aplicaron las técnicas electroquímicas antes y después de la prueba REAP, midiendo el potencial de corrosión (E_{corr}), la resistencia de polarización lineal (R_{pl}) y la impedancia electroquímica (IE), con la siguiente secuencia:

1. E_{corr} por 5 min.
2. R_{pl} (+/- 15 mV a partir de E_{corr} .)
3. EIS (+/- 10 mV a frecuencias de $10000 - 0.1 \text{ Hz}$)
4. Prueba REAP ($-1050 \text{ mV} + E_{\text{corr}}$ por aproximadamente $2\text{h } 30 \text{ min}$)
5. Repetir los pasos del 1 al 3.
6. Fin de la prueba



Fig. 1. Instrumentación y celda electroquímica utilizada.

La degradabilidad que produce la prueba REAP, se calculó tomando los valores de la resistencia de polarización lineal (R_{pl}), en $\Omega\text{-cm}^2$ antes y después de la prueba, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\text{Degradabilidad (\%)} = \left[\frac{(R_{\text{pl}_1} - R_{\text{pl}_2})}{R_{\text{pl}_1}} \right] * 100 \quad [1]$$

Donde R_{pl_1} es la resistencia de polarización al inicio de la inmersión y R_{pl_2} es el valor de la resistencia de polarización al finalizar la prueba REAP.

Si los valores de la Prueba REAP resultan aceptables (sin ampollamiento o desprendimiento de la película de pintura, la prueba se podrá repetir las veces que sea necesaria, considerando el mismo valor inicial de R_{pl_1} y sólo cambiando el valor final como R_{pl_2} , en tanto que el % de degradabilidad indicará el grado de deterioro del recubrimiento.

Finalmente, para los estudios de análisis de superficies se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca AMRAY modelo 1810 operado a 20 KV y acoplado a un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos x (EDS).

Resultados y discusión

Los principales resultados obtenidos con la aplicación de la prueba REAP sobre el recubrimiento dañado artificialmente y muestras intactas se muestran en la tabla 1. Las curvas de la densidad de corriente se presentan en las figuras 2, 4 y 6, los diagramas de impedancia en las figuras 3 y 5 para la pintura A y en las figuras 7 y 8 para la pintura B respectivamente. Las muestras evaluadas se observan en las fotografías 1, 2 y 5 para la pintura A y 3, 4 y 6 para la pintura B.

El número total de pruebas que se aplicó a la muestra de pintura A fueron 3, en condiciones potencioestáticas entre -1540 y -1835 mV . La apariencia física de las muestras al final de la prueba en condiciones intactas y de falla artificial puede observarse en las fotografías de 1 y 2.

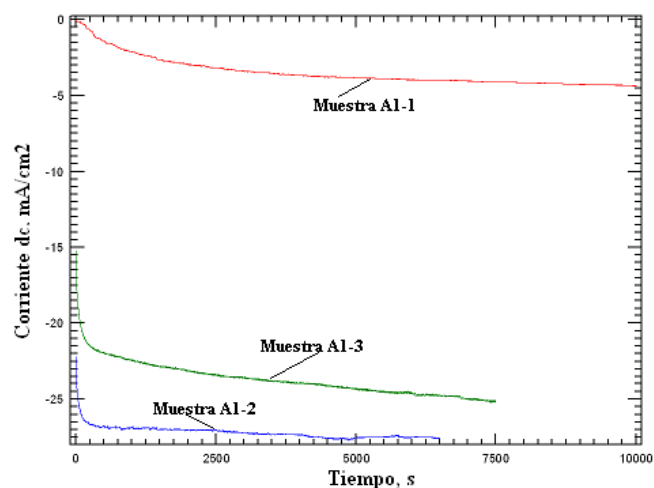


Fig. 2. Densidad de corriente generada durante la prueba REAP sobre la muestra de pintura con el pigmento A dañada artificialmente.

Tabla 1. Información electroquímica antes y después de la prueba REAP.

Muestra	E _{corr} , mV		R _{pl} , Ω-cm ²		DC Av, mA/cm ²	Índice de degradación %
	Antes	Después	Antes	Después		
A1-1 (Dañada)	-445		185474	800	-4	99,56
A1-2 (Dañada)	-910		5338	2000	-23	98,92
A1-3 (Dañada)	-970		1390	650	-27	99,65
A2-1 (Intacta)	117.3	-239	2.82 × 10 ⁸	3.76 × 10 ⁶	-1.5 × 10 ⁻⁴	98,7
A2-2 (Intacta)	-55.8	-308	4.6 × 10 ⁷	1.76 × 10 ⁶	-3 × 10 ⁻⁴	99,38
B-1 (Dañada)	-635		3151	43	-9.7	98,63
B2-1(Intacta)	100	-977	5.13 × 10 ⁸	2789	-9.1 × 10 ⁻³	99,9
B2-2(Intacta)	-472	-1160	8.9 × 10 ³	6.4 × 10 ³	-0.242	99,9

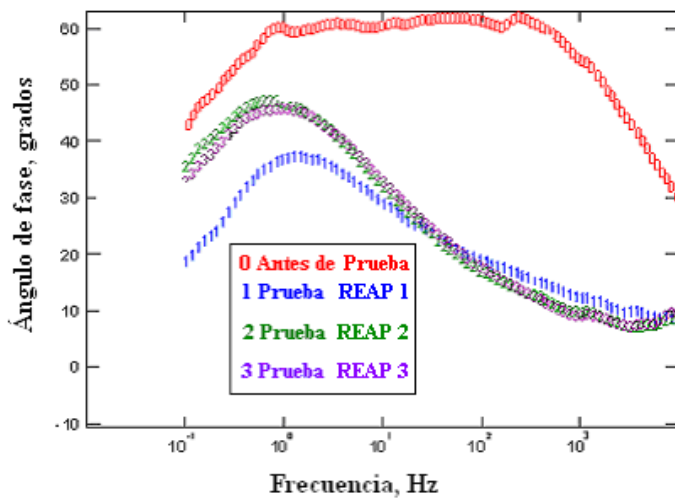


Fig. 3. Diagramas de Bode antes de la prueba REAP y pruebas subsiguientes sobre la muestra de pintura con pigmento A y daño artificial.



Fotografía 1. Zonas de ampollamiento sobre la película despegada al final de la prueba PEDR de la pintura con el pigmento A en condiciones de daño artificial.

A la muestra de pintura B se le aplicó una sola prueba REAP, en condiciones potencioestáticas a -1685 mV. El aspecto físico final de las muestras en condiciones de falla e intactas puede observarse en las fotografías de 3 y 4.

La pintura B dañada, muestra en la figura 6 un nivel de corriente dc que es casi el doble de la pintura A dañada. Sin embargo, hay en la pintura B una respuesta inicial que se



Fotografía 2. No se produjo ampollamiento después de la prueba REAP sobre el recubrimiento de la pintura con el pigmento A en condiciones intactas.

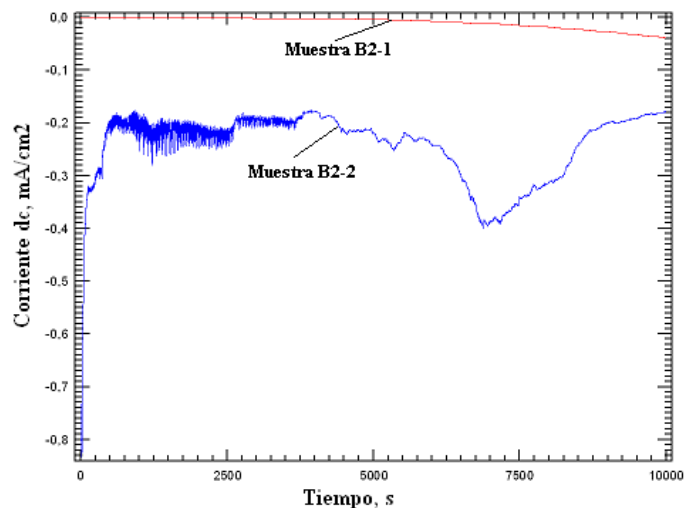


Fig. 4. Densidad de corriente sobre la muestra recubierta de pintura con el pigmento B en condiciones intactas.

puede atribuir al pigmento de zinc, el cual intentó proteger la sección dañada durante los primeros 500 s de la prueba, lo cual no se observó en la pintura A en la figura 2. En los diagramas de impedancia de la figura 7 se observa la degradación de la capa protectora inicialmente formada en la zona de la falla de la pintura B, por la disminución de la constante de tiempo (RC) correspondiente a la zona de alta frecuencia (100

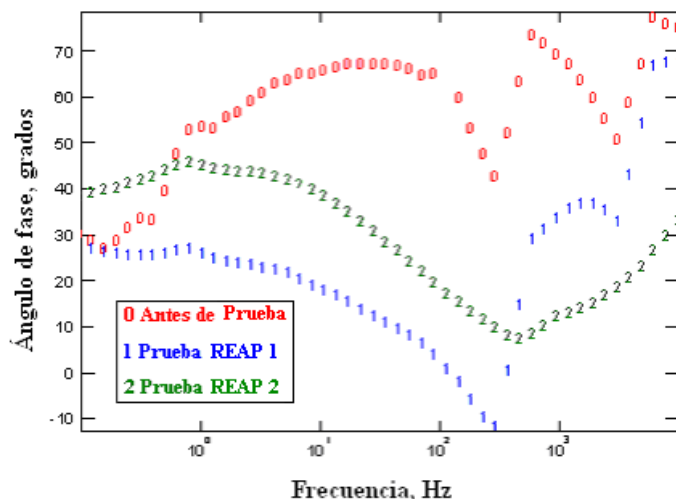


Fig. 5. Diagramas de Bode en ángulo de fase sobre muestra recubierta de pintura con pigmento A en condiciones intactas.

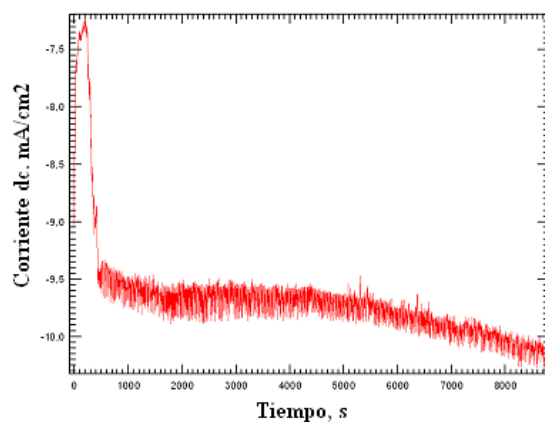


Fig. 6. Densidad de corriente generada durante la prueba REAP sobre la muestra de pintura con el pigmento B en condiciones de daño artificial.

a 10000 Hz) y un ligero incremento en la zona de activación por la transferencia electrónica correspondiente a la reacción catódica de corrosión por la respuesta en la media frecuencia (1 a 100 Hz). Al comparar la respuesta de impedancia con la de la pintura A dañada de la figura 3, se observa que la pintura B de la figura 7 presenta mas baja respuesta en el ángulo de fase correspondiente a la zona de alta frecuencia desde antes de la prueba REAP lo cual posiblemente la hace más vulnerable y menos resistente a las condiciones agresivas de la prueba REAP (ver fotografía 3).

La pintura B sin dañar muestra en la figura 4 un nivel de corriente dc que 60 veces mayor que la pintura A intacta. Sin embargo, la integridad de la pintura B se deterioró mucho más en la segunda prueba, por lo que también se puede atribuir al pigmento de zinc, el cual intentó mantener las propiedades adhesivas durante la primera prueba REAP, pero no soportó una segunda prueba sobre la misma zona de exposición desarrollando ampollamiento como se puede observar en la

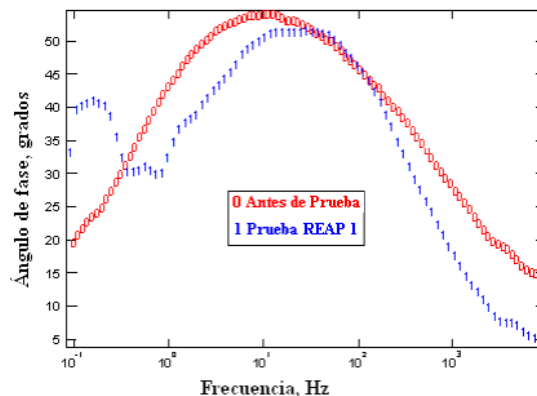


Fig. 7. Diagramas de Bode en ángulo de fase antes y después de la prueba REAP sobre la muestra de pintura con pigmento B en condiciones de daño artificial.

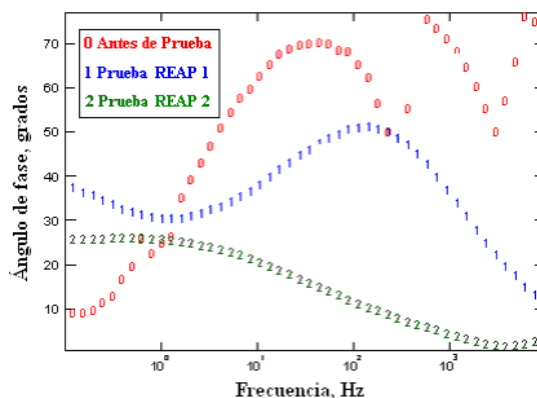


Fig. 8. Diagramas de Bode en ángulo de fase antes y después de la prueba REAP sobre la muestra de pintura con pigmento B en condiciones intactas.

fotografía 4. En los diagramas de impedancia de la figura 8 se observa la degradación de la capa protectora de la pintura B, por la desaparición de la constante de tiempo (RC) correspondiente a la capa de pintura y que normalmente aparece en la zona de alta frecuencia (100 a 10000 Hz), así como un incremento en la zona de activación por la transferencia electrónica de la reacción catódica según la respuesta en la media frecuencia (1 a 100 Hz). Al comparar la respuesta de impedancia con la de la pintura A sin dañar de la figura 5, se observa después de la primera prueba REAP hay una ligera modificación y que casi desaparece después de la tercera prueba REAP en la zona de alta frecuencia (100 a 10000 Hz), con la presencia de la constante de tiempo (RC) correspondiente a la capa de pintura en proceso de degradación. En cambio la pintura B de la figura 8 presentó muy alta degradación desde la primera prueba REAP lo cual indica que los compuestos de zinc en la pintura B producen una adhesividad menos resistente que aquellas mostradas por los compuestos que contienen cromo en la pintura A, a las condiciones agresivas de la prueba REAP.

De acuerdo con los resultados, la prueba REAP demostró ser un método útil para degradar en forma rápida las propieda-



Fotografía 3. Zonas de ampollamiento sobre la película despegada al final de la prueba REAP sobre la pintura con el pigmento B en condiciones de daño.



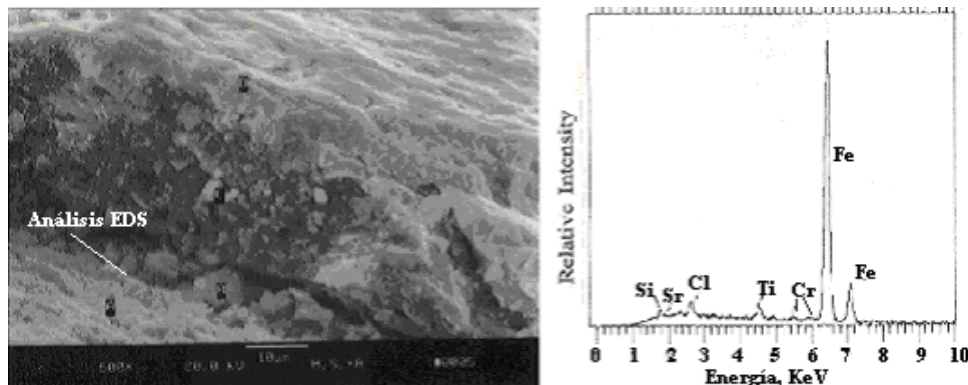
Fotografía 4. Zonas de ampollamiento producidas sobre la película al término de la prueba REAP sobre la pintura con el pigmento B en condiciones sin daño.

des adhesivas de los recubrimiento y las técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de dichas propiedades son una potente herramienta, debido a la información proporcionada sobre el comportamiento bajo la película en la interfase metal-polímero. Debido a las condiciones alcalinas que produce la prueba REAP, se considera que ambos mecanismos catódicos ocurren, pero la limitación del O_2 con el tiempo, hace que el efecto más destructivo sea el que corresponde a la reacción (2) por la acción mecánica que produce el burbujeo [11] y dado que entre más catódica es la corriente generada se atribuye a la evolución de H_2 .

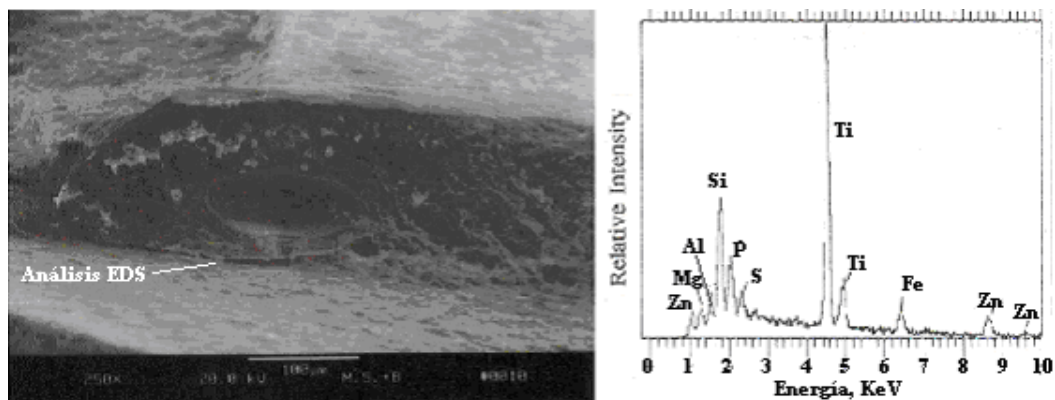
La medición de la densidad de corriente es un parámetro muy útil para monitorear el nivel de degradación del sistema

de recubrimiento como una barrera hidrofóbica y el momento en que la reacción catódica destruye las propiedades de adhesividad. Con base en los niveles de la densidad de corriente se podría considerar que el sistema recubierto con el pigmento A ($SrCrO_4$) se comporta mucho mejor que la pintura con pigmento B ($Zn_3 \cdot nH_2O (PO_4)$), en ambas condiciones intacta y dañado artificialmente. La principal diferencia encontrada en condiciones sin daño, es que el sistema con zinc desarrolló ampollas y el sistema con cromo no, sin embargo el índice de degradación mostró valores para un sistema altamente degradado en las propiedades resistivas del recubrimiento. Esto podría ser debido a las propiedades inhibitoras de los compuestos de cromo que se forman en el interfase metal-polímero. Esto se apoya al observar en los diagramas de impedancia, cómo las propiedades resistivas del recubrimiento en la alta frecuencia ($100-10^4$ hertz) disminuyen considerablemente desde la primera prueba REAP, moviendo la respuesta capacitiva de la interfase formada hacia la zona media de frecuencias (1-100 hertz), donde se manifiesta el control por activación del proceso de corrosión por transferencia de carga. Dado que el proceso de corrosión es forzado por la reacción catódica de la prueba, se considera que la contribución por difusión no es un factor de control dominante.

Trabajos anteriores sobre pinturas base agua mostraron diferencias en el comportamiento inhibitor de los pigmentos que actúan para controlar la reacción de oxígeno catódica [5], donde el $Zn_3 \cdot nH_2O (PO_4)$ trabaja formando compuestos de fosfato de zinc con el sustrato metálico en la interface (véase foto 6 para pintura B) disminuyendo la llegada de O_2 para la reacción catódica al sustrato, en parte debido a la menor solubilidad de los compuestos del zinc que cubre el sustrato bajo la película (véase la fotografía 5 para la pintura A). En estudios con películas despegadas de fosfato de zinc se observó una tendencia inferior a la absorción de agua con el tiempo de inmersión, en comparación con las películas de $SrCrO_4$ [12]. Es posible que los efectos de la prueba REAP sobre las pinturas pigmentadas se aprovechen de la rigidez que presenta la baja solubilidad de los compuestos de zinc y que esta probablemente se incremente por la acción mixta de los procesos de osmosis por el paso de agua y daño mecánico por la presión de



Fotografía 5. Micrografía mostrando la sección transversal de la pintura A, su espesor así como el análisis vía EDS en la interface metal-recubrimiento.



Fotografía 6. Micrografía de la sección transversal de la Pintura B, su espesor así como el análisis vía EDS en la interface metal-polímero.

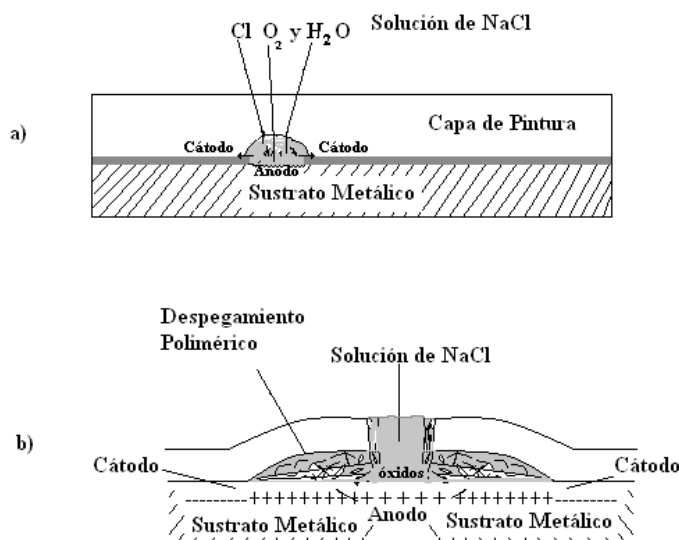


Fig. 9. a) Evaluación del sistema de recubrimiento en condiciones intactas y b) en condiciones de falla artificial.

formación de burbuja de gas bajo el recubrimiento causada por la polarización catódica de la prueba.

En la figura 9 se muestra en forma esquemática los mecanismos que están ocurriendo en la interfase metal polímero con el sistema a) para el recubrimiento intacto y b) para el recubrimiento con falla artificial. El % de degradabilidad de la prueba REAP podría ser una herramienta útil para la aplicación de recubrimientos de campo, debido a que está basado en las mediciones de Rpl, la cual es la más simple de las técnicas de electroquímicas y no es complicada su implementación con instrumentos portátiles y los resultados son de fácil interpretación. Si se utilizan los valores de resistencia de alta frecuencia en mediciones de impedancia para determinar el % de degradación, se podría utilizar para evaluar las propiedades de primarios, intermedios o enlaces y acabados superiores para los sistemas de recubrimiento, como los que se utilizan en la industria petrolera, torres de transmisión, tubos submarinos y enterrados.

Conclusiones

1. La degradabilidad de la prueba REAP hace referencia a las propiedades de resistencia de los recubrimientos, pero no necesariamente implica la formación de ampollas. Significa que el sistema de recubrimiento podría ser degradado pero no necesariamente despegado del sustrato metálico y que el sistema de recubrimiento podría recuperar algunas de las propiedades adhesivas.
2. La prueba REAP busca cumplir como una técnica de degradación de sistemas de recubrimiento de respuesta rápida. No obstante, las condiciones alcalinas generadas por la reacción catódica sólo representan las condiciones de servicio real para los recubrimientos utilizados en sistemas de protección catódica. Los resultados muestran la prueba como un procedimiento útil para valorar las propiedades adhesivas en la interfase metal-recubrimientos, antes de que puedan deteriorarse en servicio, y sobre todo cuando hay diferencias mínimas entre los sistemas de recubrimiento como los pigmentos inhibidores que se utilizan para la protección de la corrosión de sustratos metálicos.

Referencias

1. Leidheiser, H. Jr. Electrochemical Methods for Appraising Corrosion Protective Coatings. *Journal of Coatings Technology* **1991**, 63, No. 802, November.
2. NACE Standard RP0394-2002, Standard recommended application performance and quality control of plant applied fusion bonded Epoxy external pipe coating.
3. ISO 15711:2003(E). Paint and Varnishes- Determination of resistance to Cathodic Disbonding of coatings exposed to sea water, Switzerland.
4. ASTM G95-87, Standard test method for Cathodic Disbonding test of pipeline coatings (Attached Cell Method). West Conshocken, P. A., ASTM **1998**.
5. Ramírez-Reyes, J. L., Electrochemical Studies on Inhibited Coatings. PhD thesis. **1994**. UMIST Victorian Manchester University, U. K.

6. Leidheiser, H. Jr.; Wang, W. Some Substrate and Environmental Influences on the Cathodic Delamination of Organic Coatings. *Journal of Coatings Technology* **1981**, *53*, No. 672, 77.
7. Kendig, M.; Jeanjacket, S.; Brown, S.; Thomas, F. Rapid Electrochemical Assessment of Paint. *Journal of Coatings Technology* **1996**, *68*, No. 863, 39.
8. Mattos, O. R.; Margarite, J.C.P. About Coatings and Cathodic Protection: Properties of Coatings Influencing Delamination and Cathodic Protection Criteria. *Electrochemical Acta* **2003**, *44*, 84.
9. Bierwagen, G.; Tallman, D.; Li, J.; He, L. EIS studies of Coated Metals in Accelerated Exposure. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *46*, 148.
10. Loveday, D.; Peterson, P.; Rodgers, B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy: Protocols for testing Coatings with EIS. *Journal of Coatings Technology* **2005**, No. 14, 22 (February).
11. Cameron, K.; Wong, D.; Holub, J. Practical Analysis of Cathodic Disbondment Test Methods. *Corrosion* **2005**, pp. No. 05029.
12. Ramírez-Reyes, J. L., Utilidad de Parámetros Electroquímicos para evaluar recubrimientos anticorrosivos. XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica **2001**, Querétaro, México.