

Curso 2009/10  
**CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS/47**  
I.S.B.N.: 978-84-15287-03-2

**JORGE ANTONIO GONZÁLEZ GUZMÁN**

**Protección frente a la corrosión metálica  
con recubrimientos poliméricos:  
estudio electroquímico y microelectroquímico**

**Directores**

**SERGIO GONZÁLEZ GONZÁLEZ  
RICARDO M. SOUTO SUÁREZ  
JUAN JOSÉ SANTANA RODRÍGUEZ**



**SOPORTES AUDIOVISUALES E INFORMÁTICOS**  
**Serie Tesis Doctorales**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Llegado el final de un trabajo, de una etapa como la que representa el tiempo dedicado a la realización de una Tesis Doctoral, echa uno la vista atrás, para recordar el camino que nos ha traído hasta aquí y por supuesto, aparecen en la memoria, personas que se han cruzado en ese camino conmigo y me han estimulado, empujado, y ayudado a recorrerlo, incluso desde mi infancia. Quiero en este momento recordarles, para darles el merecido reconocimiento y mi más profundo agradecimiento, ya que sin ellos, el camino recorrido seguramente sería otro y no estaríamos hoy aquí.*

*En primer lugar a mis padres Francisca Guzmán Alonso, y Claudio González González, que con su tesón, esfuerzo, sacrificio, cariño y amor me permitieron estudiar y me enseñaron la importancia de la responsabilidad y el esfuerzo constante.*

*A mis profesores de primaria y secundaria, quizá en especial a Josefina Ochoa, profesora de Química del Liceo Agustín Avelado en La Pastora, Caracas Venezuela, por su trabajo docente, en especial la parte de prácticas de laboratorio; ahora que soy profesor de secundaria estoy en mejores condiciones de valorar su trabajo. Pienso que en parte a ella le debo el haber elegido estudiar la carrera de Químicas.*

*A mis profesores de la Universidad de La Laguna, en especial a los del Departamento de Química Física. Extiendo este agradecimiento a todos los compañeros del departamento por sus continuas muestras de ánimo.*

*En esta última etapa no me gustaría olvidar la valiosa ayuda recibida por parte de la Dra Yaiza González García, caprichos del destino, alumna mía en su etapa de educación secundaria y mi “profesora” al iniciar esta última fase del doctorado, me ayudó a comenzar de nuevo, después de tanto tiempo sin pisar un laboratorio de investigación.*

*A los directores de esta tesis: Sergio González González, Ricardo Souto Suárez, y Juan José Santana Rodríguez por su constante apoyo, paciencia y comprensión hacia mis circunstancias personales que no me han permitido dedicarme a este trabajo con la continuidad que a mi me hubiera gustado tener, sobre todo al final del mismo. Siempre me han estimulado a seguir adelante, en momentos en donde las fuerzas flaqueaban. He aprendido mucho durante estos años y me han dado la oportunidad de dedicarme dentro de mis posibilidades a la investigación y aportar al menos mi grano de arena en este campo.*

*Finalmente, a las chicas de casa: mi esposa Fabiola González Díaz que me ha apoyado en esta andadura; su cariño y comprensión me ha ayudado mucho a soportar la presión, al intentar cumplir en todos los “frentes”. A mis hijas Xiomara y Marlene por hacer que la vida sea más agradable y no protestar demasiado, cuando su padre estaba ocupado haciendo otras cosas en lugar de estar con ellas.*

*A todos mil gracias.*

## **DEDICATORIA**

*Me gustaría dedicar este trabajo:*

*A mis padres: Francisca Guzmán Alonso y  
Claudio González González.*

*A mi esposa: Fabiola González Díaz.*

*A mis hijas: Xiomara González González y  
Marlene González González.*

*Por haber estado conmigo todo este tiempo.*

**ÍNDICE**

<i>Agradecimientos</i> .....	i
<i>Dedicatoria</i> .....	iii
<i>Índice</i> .....	v
<b>Capítulo I: Introducción General</b> .....	<b>1</b>
1.1.- Estado actual del problema.....	3
1.2.- Fundamentos de la corrosión metálica .....	9
1.3.- Protección respecto a la corrosión de metales por uso de recubrimientos protectores.....	18
1.4.- Componentes de los recubrimientos orgánicos .....	20
1.4.1.- Tipos de resinas .....	23
1.4.2.- Pigmentos .....	31
1.4.3.- Disolventes.....	35
1.4.4.- Aditivos.....	38
1.4.5.- Mecanismos de curado de las pinturas.....	39
1.5.- Consideraciones previas relativas a la permeabilidad de los recubrimientos al agua, oxígeno e iones del medio.....	42
1.6.- Consideraciones adicionales acerca de la degradación de materiales metálicos recubiertos.....	58
1.7.- Objetivos concretos del trabajo de tesis .....	65
1.8.- Referencias .....	68
<b>Capítulo II: Técnicas experimentales</b> .....	<b>77</b>
2.1.- Espectroscopía electroquímica de impedancias.....	79

2.1.1.- <i>Fundamentos de la técnica</i> .....	80
<u>2.1.1.1.- Teoría para la medida de la impedancia de dieléctricos</u> .....	80
<u>2.1.1.2.- Impedancia de una celda electroquímica</u> .....	88
<u>2.1.1.3.- Impedancia de un recubrimiento protector durante el proceso de degradación</u> .....	93
<u>2.1.1.4.- Celda electroquímica e instrumentación</u> .....	99
2.2.- Microscopía electroquímica de barrido .....	102
2.2.1.- <i>Fundamento de la técnica SECM</i> .....	102
2.2.2.- <i>Aplicaciones de la técnica SECM</i> .....	105
2.2.3.- <i>Instrumentación de la técnica SECM</i> . .....	108
2.3.- Técnica de barrido del electrodo vibrante (SVET). .....	109
2.3.1.- <i>Fundamentos de la técnica</i> . .....	111
2.3.2.- <i>Instrumentación</i> .....	116
2.4.- Aplicación de los recubrimientos.....	118
2.5.- Determinación del espesor de los recubrimientos .....	118
2.6.- Caracterización de la adherencia de los recubrimientos .....	118
2.7.- Referencias .....	119
<b>Capítulo III: Estudio de la corrosión de sustratos de acero recubiertos con imprimación de epoxi-poliamina conteniendo escamas de vidrio, utilizando Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....</b>	<b>127</b>
3.1.- Introducción.....	129
3.2.- Detalles experimentales.....	130
3.3.- Resultados y discusión .....	132
3.4.- Conclusiones.....	143

3.5.- Referencias .....	144
<b>Capítulo IV: Detección de la actividad electroquímica y de heterogeneidades en metales recubiertos con polímeros anticorrosivos, durante las etapas tempranas de la degradación del recubrimiento .....</b>	<b>147</b>
4.1.- Introducción.....	149
4.2.- Experimental .....	153
4.2.1.- <i>Modos de operación del SECM</i> .....	153
4.2.2.- <i>Procedimiento experimental</i> .....	155
4.3.- Resultados y discusión .....	157
4.3.1.- <i>SECM operando en el modo de retroalimentación: Observación de las primeras etapas de los procesos de degradación y formación de ampollas en recubrimientos de metales</i> .....	157
4.3.2.- <i>SECM operando en el modo generador-colector y en el modo de competición redox: Investigación de los procesos de degradación de un metal con recubrimiento con defectos</i> .....	166
4.4.- Conclusiones.....	179
4.5.- Referencias .....	181
<b>Capítulo V: Visualización de procesos localizados en la degradación de metales con recubrimientos poliméricos utilizando la microscopía electroquímica de barrido (SECM) y oxígeno como mediador electroquímico .....</b>	<b>185</b>
5.1.- Introducción.....	187

5.2.- Experimental .....	190
5.2.1.- <i>Materiales</i> .....	190
5.2.2.- <i>Procedimiento experimental</i> .....	191
5.3.- Resultados y discusión .....	193
5.3.1.- <i>Caracterización de muestras expuestas a una disolución</i> 0.1 M de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .....	194
5.3.2.- <i>Caracterización de muestras expuestas a una disolución</i> 0.1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	203
5.3.3.- <i>Caracterización de muestras expuestas a una disolución</i> 0.1 M de $\text{KCl}$ .....	210
5.4.- Conclusiones.....	216
5.5.- Referencias.....	218
<b>Capítulo VI: Visualización de procesos localizados de degradación en metales recubiertos por medio de la técnica de barrido del electrodo vibrante (SVET).....</b>	<b>221</b>
6.1.- Introducción.....	223
6.2.- Condiciones experimentales .....	224
6.3.- Resultados y discusión .....	226
6.3.1.- <i>Medidas en sulfato de sodio 10 mM</i> .....	226
6.3.2.- <i>Medidas en cloruro de sodio 10 mM</i> .....	230
6.4.- Conclusiones.....	236
6.5.- Referencias.....	237
<b>Capítulo VII: Conclusiones generales .....</b>	<b>239</b>

# **Capítulo I**

## **Introducción general**



## 1.1.- ESTADO ACTUAL DEL PROBLEMA.

Uno de los problemas de evidente trascendencia que viene ocupando a la Electroquímica es el de la Corrosión, o deterioro espontáneo e indeseable de materiales, especialmente metálicos, a causa de la agresividad química del medio ambiente. Los metales son materiales inestables tanto en ambientes naturales como industriales. Por ello, a largo plazo todos ellos dan lugar de forma inevitable a especies químicas estables de estructura química semejante a la de aquellos minerales a partir de los que se extraen. Sin embargo, en base al conocimiento de las interacciones que experimentan en contacto con los ambientes a los que se ven expuestos, y tomando las precauciones adecuadas, la degradación de los metales puede ser evitada o al menos retrasada el tiempo suficiente para que puedan ser útiles en las funciones para las que se diseñan y preparan. Las medidas protectoras que se pueden adoptar para prolongar la vida de servicio de las estructuras metálicas han de ser además compatibles con otros requerimientos para su función, como son su estabilidad mecánica, densidad, transferencia térmica, y resistencia al desgaste mecánico. Más aún, deben también ajustarse a los procedimientos de fabricación de las estructuras y dispositivos, así como responder a criterios de productividad económica. Por todo ello, aunque los problemas relacionados con la corrosión y su control se presentan en todas las áreas tecnológicas, sus soluciones a menudo varían y dependen de la aplicación de conceptos de la química, la electroquímica, la física y la metalurgia, los cuáles a menudo no son conocidos por parte de quienes enfrentan inicialmente estos problemas.

Varios son los factores que han contribuido a comprender la necesidad de prevenir la corrosión, como por ejemplo, la demanda de una vida más larga para las estructuras y dispositivos metálicos bajo condiciones de operación cada vez más severas, o el reconocimiento de la importancia de conservar las fuentes y reservas naturales de metales [1]. Otro factor fundamental a tener en cuenta son los enormes costes que supone la corrosión metálica. Los perjuicios causados por la corrosión, según estadísticas de numerosos países, pueden cifrarse entre el 3 y el 4% del PIB de los países industrializados [2], siendo el daño fundamental causado por la corrosión no la pérdida del propio metal, sino en mucho mayor grado, el deterioro de los equipos y estructuras metálicas [3]. Otro indicativo del impacto de este problema es que una estimación de la cantidad de hierro que se destruye por corrosión cada año equivale a una cifra comprendida entre el 25 y el 30% de la producción industrial. Además, es conveniente tener en cuenta que las cifras que pueden mencionarse para valorar tales pérdidas, a pesar de su cuantía, no pueden expresar el de otros efectos indirectos de alcance imprevisible (paralización de instalaciones, pérdidas de productos) e incluso trágicos (contaminación, explosiones). También ha influido en la toma de conciencia del problema que supone la corrosión el efecto que la interacción metal-medio produce sobre el ambiente, lo cual frecuentemente es más importante que el propio deterioro del metal. Finalmente, también es necesario señalar que en un gran número de aplicaciones se han elegido metales en lugar de otros materiales debido a su apariencia física, razón por lo que es esencial que su brillo y reflectividad se mantengan durante su tiempo de vida en servicio [4].

A pesar de su aparente diversidad, los procesos de corrosión tienen mucho en común con independencia de la naturaleza de los metales y de sus aplicaciones, que surge de la naturaleza electroquímica de los procesos responsables de este efecto [2,5-8]. Así no es de sorprender que, por ejemplo, el proceso de corrosión localizada por picado del acero en agua de mar responda a un mecanismo semejante al del aluminio en un circuito de refrigeración, o al que pueda experimentar un implante protésico en el cuerpo humano. Hay pues un enfoque común, válido, al afrontar investigaciones sobre el problema de la corrosión de metales que trasciende al análisis de una situación concreta.

Los estudios clásicos sobre corrosión, exponiendo durante largos periodos (a veces años) muestras del metal a la acción directa del medio ambiente en el que se han de utilizar, son en la actualidad, de valor limitado. Hoy se construyen reactores de una vida útil estimada en treinta años usando aleaciones desarrolladas hace menos de cinco años. Lo mismo ocurre con los aviones supersónicos, con los buques y en general en todos los campos de la construcción y tecnologías avanzadas.

Es pues necesario predecir el comportamiento a largo plazo de los metales y sus aleaciones basándose en ensayos de corta duración. Para ello se requiere un buen conocimiento de los mecanismos implicados en estos procesos, problema electroquímico muy complejo en el que los fenómenos de superficie intervienen de modo decisivo.

Todo ello, entre otros factores, ha dado lugar al desarrollo de una gran variedad de técnicas para el control y la prevención de la corrosión, entre las que sin duda la más ampliamente usada es la protección por empleo de recubrimientos poliméricos como las pinturas. Diversas son las áreas de actuación en este campo, destacando particularmente la siguiente: Dilucidar el mecanismo de deslaminación de recubrimientos poliméricos protectores del acero. En el control y la prevención de la corrosión metálica, otro procedimiento protector tradicional ha consistido en el aislamiento de la superficie metálica respecto al medio circundante, por el uso de materiales aislantes que permitieran cuando menos retardar la aparición de procesos localizados de corrosión. En términos generales se procede a la separación física del metal del medio agresivo por interposición de una película protectora, que puede formarse por medios naturales o sintéticos, o una combinación de ambos [9,10]. Los recubrimientos protectores naturales corresponden a las películas superficiales formadas con los productos de la reacción química entre el metal y el medio circundante que se adhieren a la superficie metálica constituyendo una barrera física cuyas características más apreciadas son impermeabilidad, invisibilidad, continuidad, tenacidad y poca solubilidad. Esta facilidad para la protección contra la corrosión puede incrementarse incluyendo el metal pasivante capaz de formar estas películas en el propio metal de partida o añadiendo el agente inhibidor de la corrosión al medio agresivo [11,12]. El mecanismo de protección de las pinturas consiste en la interposición de una película continua, inerte y adherente entre la superficie del metal y el medio ambiente, siendo muy importante para la determinación de su eficacia la técnica electroquímica de impedancias, ya que el factor fundamental de

ésta es el grado en el que el metal susceptible de corrosión puede aislarse mecánicamente del medio ambiente.

El mecanismo de deslaminación de una pintura sobre aceros no se conoce de forma completa, por lo que el estudio de las reacciones corrosivas que tienen lugar en la interfase metal-polímero constituye un área de investigación de gran interés para los científicos dedicados al estudio de la corrosión y su prevención. De esta manera se ha podido establecer que en la interfase metal-polímero las reacciones que se producen son de naturaleza electroquímica. Y aunque se ha establecido de forma generalizada que la deslaminación se debe a la reducción catódica de oxígeno [13,14], y se ha demostrado que la migración o la difusión de cationes puede constituirse en la etapa determinante de la velocidad en esta reacción de deslaminación, ninguno de los modelos de deslaminación electroquímicos existentes ha podido ser confirmado de forma experimental al no disponerse de un conocimiento detallado acerca de la distribución de corriente y de potencial sobre la superficie del metal recubierto. Esto es así debido a la limitación que surge de la propia naturaleza del sistema, pues la distribución lateral del potencial de corrosión en la interfase metal-polímero no se puede medir con las técnicas electroquímicas convencionales.

Diversos estudios electroquímicos con técnicas *a.c.* y *d.c.* han permitido demostrar que un recubrimiento polimérico libre de defectos puede suministrar una protección anticorrosiva suficiente del metal recubierto [15,16], aún cuando moléculas pequeñas como el agua y el oxígeno puedan penetrar fácilmente a

través de las películas poliméricas [11]. La elevada permeabilidad del agua ha sido demostrada por Nguyen y colaboradores, quienes han presentado modelos detallados para este proceso difusivo [17,18] que han podido ser confirmados experimentalmente para diversos tipos de polímeros [19,20], mientras que también se ha demostrado que la velocidad controlada por transporte de la reducción del oxígeno es considerablemente mayor que la velocidad de corrosión en la interfase metal-polímero.

Sin embargo, si una parte del recubrimiento se desprendiera o presentara poros, los iones tendrían acceso directo al metal desnudo y, en la presencia de agua, tendrían lugar reacciones electroquímicas en la interfase metal-electrolito. Debido a estas reacciones, se produciría la deslaminación, y las reacciones electroquímicas se extenderían desde el defecto existente debajo del material polimérico con el establecimiento de nuevas interfaces reactivas en el sistema.

Una vía experimental alternativa de muy reciente incorporación a la caracterización de este tipo de sistemas la configuran los métodos microelectroquímicos de barrido que combinan una elevada resolución espacial con la determinación de parámetros fisicoquímicos relevantes del sistema, generalmente por operación *in situ* [21,22]. Aunque las técnicas de la sonda Kelvin (SKP) [23] y del electrodo vibrante (SVET) [24] ya se están aplicando desde hace unos 15 años a la caracterización de metales pintados especialmente para el estudio de frentes de deslaminación, el microscopio electroquímico de barrido (SECM), a pesar de su gran versatilidad y sensibilidad, solo se ha

introducido a partir de 2004 con el trabajo pionero realizado en esta Universidad de La Laguna utilizando el modo de operación de la realimentación negativa [25]. Estudios posteriores [26-28] han mostrado que también se puede emplear el modo de operación de generación-recolección en el caso de la corrosión del metal expuesto directamente a la disolución. Sin embargo, estos estudios solo configuran una mínima fracción de las potencialidades que ofrece esta técnica al investigador, y se requieren nuevos trabajos que permitan optimizar la operación de la técnica así como diseñar métodos experimentales que permitan obtener información sobre un conjunto más amplio de los fenómenos y procesos responsables de la protección anticorrosiva así como de la degradación indeseada de los metales pintados.

## **1.2.- FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN METÁLICA.**

La corrosión es la transformación de las estructuras metálicas en otras estructuras químicas [2], en la mayoría de los casos debido a la interacción de una tercera estructura como puede ser el agua, por lo que la primera tarea consiste siempre en la caracterización de estas estructuras y en el examen de cómo ellas determinan la secuencia de eventos que resultan en el deterioro y pérdida del material.

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con criterios muy variados: por la morfología del ataque, por el medio agresivo, por las

acciones físicas que junto con las químicas originan el deterioro del metal, y también por los mecanismos de reacción. Considerando esta última clasificación se distinguen dos tipos fundamentales de corrosión:

1. oxidación directa,
2. corrosión electroquímica.

En el primer caso el metal interactúa con el medio a través de una reacción química directa, desarrollándose el proceso en toda la superficie del material y de una manera similar. También se le conoce como corrosión seca y es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes. En el segundo caso, la corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica se produce en las regiones anódicas; en este caso el proceso no afecta por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas no hay ataque habitualmente. Esta corrosión también se conoce como corrosión acuosa o corrosión húmeda, pues para que tenga lugar es necesario que los metales se hallen en contacto con medios de conductividad electrolítica, como es el caso del agua, de las disoluciones salinas, o de la simple humedad de la atmósfera y de los suelos. Globalmente la corrosión electroquímica participa en mucho mayor grado en el fallo de los metales que la oxidación directa [29]. El trabajo realizado se encuadra fundamentalmente en la corrosión electroquímica.



En la corrosión electroquímica tiene lugar la disolución de un metal en un medio líquido, proceso que ocurre en sitios discretos, llamados ánodos, y que se puede representar por la siguiente reacción de oxidación:



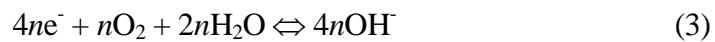
Esta reacción electroquímica representa la formación del ion  $M^{n+}$  a partir del átomo  $M$ , dejando  $n$  electrones en el metal. Para mantener la electroneutralidad en el metal, debe existir una reacción catódica simultánea, en la cual estos  $n$  electrones sean consumidos. El mantenimiento de la electroneutralidad es uno de los principios básicos de la corrosión metálica e implica que la velocidad de oxidación ha de ser igual a la de reducción. En algunas reacciones de corrosión la reacción de oxidación se distribuye uniformemente en la superficie metálica, mientras que en otros casos tiene lugar de manera localizada, en áreas específicas; sin embargo, tanto en un caso como en otro, el principio de electroneutralidad ha de cumplirse [2].

En disoluciones ácidas la reacción catódica puede ser:

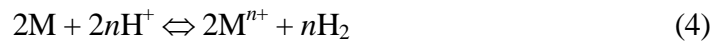


la cual muestra la combinación de los iones hidrógeno con los electrones tomados del metal para formar hidrógeno molecular.

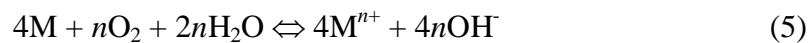
En disoluciones cercanas a la neutralidad, comúnmente encontradas en ambientes naturales expuestos a la atmósfera y que contienen oxígeno disuelto, la reacción catódica no origina hidrógeno molecular sino iones hidróxido a partir de la combinación del oxígeno disuelto en el electrolito, el agua y los electrones del metal [1]:



Por lo tanto, la reacción global para el primer ejemplo (medio ácido) será:



y para el segundo ejemplo (medio neutro):



En esta presentación se ha escrito el proceso de corrosión como si estuviera constituido por dos reacciones separadas que tuvieran lugar en dos lugares distintos sobre la misma superficie (figura 1), los cuales se conocen respectivamente como el ánodo, el lugar en el que se produce la disolución del metal, y el cátodo, el lugar en el que se produce la reacción de reducción acompañante. Tal como se presenta en la figura 1, el metal en corrosión equivale a una pila productora de energía que se encontrara en cortocircuito, pues la energía se disipa en el sistema durante el consumo del reactivo oxidante y la formación de productos de corrosión. Para

mantener el balance de masas, la cantidad de reactivo catódico consumido debe ser igual, tanto en términos químicos como electroquímicos, a la cantidad de productos de corrosión producidos. Más aún, como los electrones que se liberan en la reacción anódica se consumen en la reacción catódica, la corrosión del metal se puede expresar en términos de una corriente electroquímica.

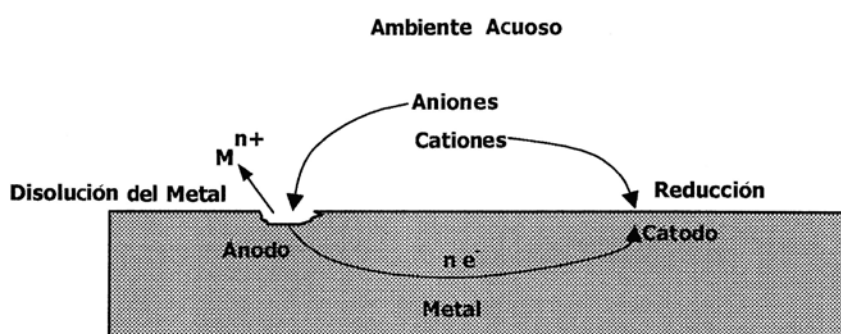
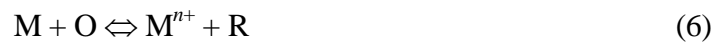


Figura 1: Elementos necesarios para que tenga lugar una reacción de corrosión.

En la superficie metálica el que unas zonas actúen como micro-ánodos y otras como micro-cátodos es debido a las diferencias de potencial electroquímico entre las mismas, y estas diferencias, a su vez, son originadas por heterogeneidades, que pueden encontrarse en la fase metálica (partículas contaminantes, uniones bimetalicas, bordes de grano, etc.), en el medio (diferencias de concentración de oxígeno, concentración salina, etc.), o en las condiciones físicas (diferencias de temperatura, presencia de un campo eléctrico actuando sobre el metal, etc.).

El conocimiento del potencial electroquímico del electrodo es de vital importancia puesto que además de indicar si un proceso electroquímico es posible o no termodinámicamente, permite determinar los mecanismos de la corrosión

electroquímica, conocer si un metal está en estado “activo” o “pasivo”, y seguir la formación y rotura de películas superficiales entre otras muchas cuestiones [29]. A través de la ecuación de Nernst es posible determinar el potencial electroquímico de equilibrio de un metal inmerso en una disolución que contenga iones del propio metal a una actividad  $a_{M^{n+}}$ , y en presencia de una especie electroactiva O y actividad  $a_o$ , de tal manera que:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{M^{n+}} a_R}{a_o} \right) \quad (7)$$

donde:  $E^0$  es el potencial normal del metal,  $F$  es igual a  $96443 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , y  $n^+$  es la valencia de los iones del metal.

La ecuación de Nernst permite conocer la fuerza electromotriz de la pila de corrosión cuando no existe paso de corriente. En el momento en que comienza a pasar la corriente aparecen una serie de fenómenos de polarización que han de ser considerados uno a uno para poder calcular así la f.e.m. de la correspondiente pila electroquímica.

Sin embargo, aparte de las cuestiones termodinámicas, también interesa obtener información cuantitativa sobre la velocidad de funcionamiento de la pila, es decir sobre la intensidad del proceso corrosivo, y esto exige un profundo

conocimiento de los diferentes procesos que ocurren en la corrosión (difusión de cationes metálicos y de las especies oxidantes, procesos de transferencia de carga, formación de capas de óxido, etc.), pues cualquiera de ellos puede ser el determinante en la velocidad del proceso global.

De esta manera, la velocidad del proceso global que constituye la corrosión de un metal puede estar controlada por cualquiera de las reacciones que se muestran en la figura 2. Es decir, puede estar controlada por cualquiera de los procesos de transferencia de carga, tanto por la reacción anódica (región 1 de la figura 2) como por la reacción catódica (región 2).

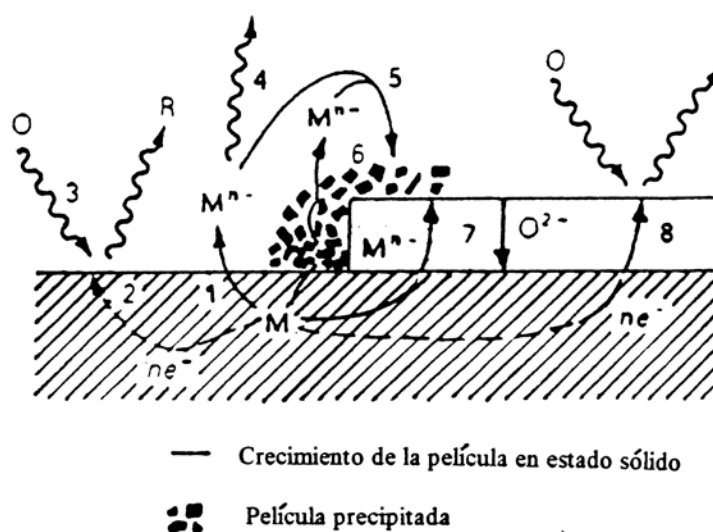


Figura 2: Representación esquemática de un proceso de corrosión en el que se muestran diversos procesos de transferencia de carga, de formación de películas y de transporte. La identificación de las regiones de la reacción numeradas se recogen en el texto.

Por otra parte, si estas reacciones son rápidas pero la concentración del reactivo catódico es pequeña, la etapa determinante de la velocidad será el transporte del reactivo O hasta el lugar catódico (región 3), como sucede en aquellos procesos de reacción controlados por la reducción del oxígeno, pues éste presenta una solubilidad muy limitada en agua. A su vez, si la reacción de disolución del metal es reversible también puede tener lugar la reacción inversa de deposición del metal:



con lo que el proceso controlante puede ser el transporte de la especie  $M^{n+}$  para retirarla del lugar de reacción (región 4).

Este proceso puede ser más complejo todavía cuando se consideran procesos de corrosión en los que participan películas de corrosión. Así, en aquellos casos en que la concentración de los cationes metálicos disueltos en una zona próxima al electrodo alcance un valor al cual puedan precipitar óxidos, hidróxidos o sales de este metal (región 5), entonces la velocidad del proceso de corrosión puede quedar controlada por el transporte de  $M^{n+}$  o de  $O^{2-}$  a través de estos precipitados porosos (región 6). Alternativamente, si se produjeran de forma espontánea sobre la superficie del metal películas muy coherentes, entonces se tendrían velocidades de corrosión muy bajas controladas por el transporte iónico de  $M^{n+}$  o de  $O^{2-}$  a los lugares de crecimiento de la película en las dos interfases óxido-metal u óxido-disolución (región 7). A su vez, la velocidad de estos procesos también se verá

afectada por la posible existencia de defectos en la película tales como poros o límites de grano.

Finalmente, es posible que, bajo ciertas circunstancias, el proceso de corrosión esté controlado por la conductividad electrónica de las películas superficiales (región 8) lo cual se produce cuando el proceso catódico tiene lugar sobre la superficie de la película.

Por todo ello, en la Ciencia e Ingeniería de la Corrosión se requiere un buen conocimiento químico-físico del fenómeno de la corrosión, siendo necesario conocer la estructura y la composición química del material metálico, su estado superficial, el medio agresivo, la génesis y naturaleza de las fases electroquímicas a que dan lugar los átomos, etc.

En resumen, la corrosión metálica en medios acuosos es un proceso muy complejo que puede tener lugar de diversas formas y que se ve afectado por numerosas variables químicas, electroquímicas y metalúrgicas, entre las que se incluyen:

- la composición y propiedades metalúrgicas del metal o aleación;
- las propiedades químicas (composición) y físicas (temperatura y conductividad) del medio en el que se encuentra el material;
- la presencia o la ausencia de películas superficiales;

- las propiedades de las películas superficiales, tales como su resistividad, espesor, naturaleza de los defectos que presenta, y su coherencia.

### **1.3.- PROTECCIÓN RESPECTO A LA CORROSIÓN DE METALES POR USO DE RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.**

Con frecuencia, la mejor estrategia de la que se dispone para el control de la corrosión en un metal activo es la aplicación de un recubrimiento protector sobre su superficie, lo cual en muchas ocasiones no solo tiene una finalidad de protección sino también decorativa. Así, tenemos que la mayoría de las estructuras y productos de acero están recubiertos por una o mas capas de otros metales o de pintura. La mayor parte de los recubrimientos metálicos se llevan a cabo por electrodeposición, aunque la técnica conocida como *hot-dipping* es todavía muy utilizada para la producción de acero galvanizado. Esta técnica consiste simplemente en sumergir el metal a proteger en el metal protector que se encuentra en estado líquido, para retirarlo más tarde con una capa de este último, que solidifica al enfriarse. También son de interés los conocidos como recubrimientos de conversión, en los que el propio sustrato metálico participa formando su propio recubrimiento. Dentro de este último tipo de procedimiento protector existen tres procesos especialmente valiosos:

- los que dan lugar a recubrimientos de fosfatos sobre acero y cinc,
- los que dan lugar a recubrimientos anódicos sobre aleaciones de aluminio,



- y los que dan lugar a recubrimientos anódicos sobre aleaciones de aluminio y cinc [30].

Pero, sin duda, el método más ampliamente usado en la protección contra la corrosión metálica es la aplicación de recubrimientos orgánicos poliméricos, frecuentemente descritos como pinturas. Por esto, y por ser éste el método de protección considerado para el trabajo experimental que se presenta en esta memoria, la siguiente descripción se centrará en los recubrimientos poliméricos como sistemas de protección anticorrosiva.

El modo en que los recubrimientos poliméricos protegen al metal frente a la corrosión se compone de tres efectos fundamentales [9,31,32]:

- Efecto barrera [33-38], pues dificulta el acceso del oxígeno y del agua a la superficie metálica, con lo cual inhiben el proceso catódico, y con ello el anódico, es decir la disolución del metal. Este efecto, sin embargo, está limitado por el hecho de que todas las películas orgánicas son permeables en cierto grado a los agentes químicos causantes de la corrosión, que no sólo se difunden a través de los poros o defectos de la película polimérica, sino también a través de su propia masa.

- Efecto inhibidor [39-41], pues es posible dispersar en su estructura pigmentos, por lo general de naturaleza inorgánica, que inhiben de algún modo la reacción de corrosión. Estas especies pueden actuar promoviendo el

mantenimiento de películas superficiales de óxidos sobre el metal, o bien mediante la formación de compuestos insolubles como resultado de su reacción con productos o subproductos del aglutinante [42,43].

- Efecto de protección catódica [44-47], pues ciertas pinturas contienen pigmentos metálicos que actúan como ánodo de sacrificio, en beneficio del metal al que protege, que actúa como cátodo.

#### **1.4.- COMPONENTES DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.**

Con los recubrimientos se pretende aislar al sustrato a proteger del medio exterior, de forma que no exista contacto físico entre ambos. Las pinturas, empleadas como recubrimiento, en general, permiten en mayor o menor medida el paso de la humedad y del oxígeno a través de sus capas porosas. Este inconveniente ha sido el mayor obstáculo que ha encontrado la industria de la pintura para conseguir una protección total y permanente de los sustratos, fundamentalmente de los aceros. Por tanto, la investigación en el campo de la protección por medio de pinturas, se ha orientado fundamentalmente a conseguir mejores y más aislantes resinas y pigmentos con mayor poder de cubrimiento y por lo tanto de protección anticorrosiva. La *quasi* impermeabilización se consigue de forma tradicional, aplicando varias capas sucesivas de forma que la última cubra los poros de la anterior, y de forma más actual con resinas de última generación apoyados con los pigmentos. Estos son partículas sólidas finísimas con

tamaños que oscilan entre 0.1 y 0.5 micrones, que se distribuyen homogénea y paralelamente a lo largo de toda la superficie de manera que dificulta el paso del oxígeno y de la humedad en su camino hacia el sustrato.

Los recubrimientos orgánicos conforman tres grandes grupos: las pinturas, los barnices y las lacas, dependiendo de la composición del vehículo, del disolvente y de los pigmentos utilizados.

Como definición general de pintura puede aceptarse, la de que es un líquido, pasta o polvo, compuesto por una sustancia orgánica llamada vehículo que contiene en suspensión partículas extraordinariamente finas de óxidos metálicos o sales inorgánicas llamadas pigmentos. Esta mezcla, con la ayuda de un disolvente, es susceptible de aplicarse a un sustrato en capas de poco espesor, donde por un proceso físico-químico se transforma en una capa sólida que protege y decora al sustrato. Una vez la película seca y completamente curada puede dársele el nombre de recubrimiento y puede considerarse formando parte del sustrato.

Se define el barniz como una disolución coloidal de aceites, resinas y una sustancia filmógena. Son películas siempre transparentes, por el hecho contrario a las pinturas de no contener pigmentos.

Como tercer grupo se encuentran las lacas que se diferencian por ser resinas disueltas en una sustancia filmógena y volátil, pudiendo contener o no, los

pigmentos. Se caracterizan por la formación de la película sólida por medio de un mecanismo de evaporación del disolvente. Por último puede considerarse como una particularidad de un determinado tipo de pintura que tienen la propiedad de formar una película perfectamente lisa en un tiempo de curado significativamente inferior al de las pinturas ordinarias.

Teniendo en cuenta que la función principal de un recubrimiento es la de separar dos materiales altamente reactivos, el sustrato y el medio ambiente, utilizando una barrera física con el fin de evitar o retrasar el inevitable hecho de que se produzca la reacción química de oxidación, es necesario estudiar desde el punto de vista físico y químico las sustancias que van a realizar ese trabajo y su mecanismo de acción.

Estas sustancias llamadas pinturas, son las encargadas de formar los recubrimientos, una vez que han curado sobre el sustrato. Fundamentalmente están compuestas de una resina denominada también ligante o aglutinante y que consiste en el vehículo no volátil, y un disolvente, que es el vehículo volátil, y ambos forman la parte líquida de la pintura y finalmente un pigmento o mezcla de pigmentos que forman la parte sólida. En la fase final del proceso de fabricación se les agregan otro tipo de sustancias en fase sólida o líquida denominadas aditivos cuya misión es la de conseguir determinadas propiedades para mejorar las características de la pintura.

Una extensa gama de productos químicos que se utilizan en las pinturas, quedan englobados en los componentes básicos definidos a continuación.

#### *1.4.1.- Tipos de resinas.*

Las resinas, son sustancias orgánicas componentes de la pintura que forman la película; se las conoce también por ligante, vehículo, medio, etc. Su misión es mantener unidas las partículas del pigmento, además de sujetar el recubrimiento a la superficie y proporciona las características de durabilidad y resistencia química de la película final. Al igual que el pigmento constituye la parte sólida de la película seca. Al ser el componente principal de las pinturas es de suma importancia controlar sus características tanto físicas como químicas.

Mientras que la mayoría de las pinturas tienen sólo una resina primaria como ligante, algunas otras, incorporan más de una resina con vista a desarrollar propiedades específicas. Ésta forma parte también del ligante, y su misión consiste en ampliar las funciones de la primera con la que forma cuerpo y aumenta la cantidad de resina disponible para humedecer la superficie del sustrato y los pigmentos, colabora en la adhesión del recubrimiento al sustrato y a formar la estructura y el espesor de la capa aumentando su resistencia. La condición indispensable es que ambas resinas sean compatibles y mantengan la estructura y cohesión de la resina resultante.

Las resinas naturales proceden fundamentalmente de coníferas y tienen la propiedad de solidificarse al oxidarse. Las propiedades y su composición varían según su procedencia, no obstante, la utilización de cualquiera de ellas proporciona al recubrimiento gran estabilidad en el brillo así como buena impermeabilidad y dureza.

Los mayores requerimientos que se exigen en la actualidad para este tipo de recubrimiento, ha obligado a la industria química a ofrecer al mercado diversos tipos de resinas sintéticas, entre las cuales destacan por su utilización las siguientes:

Resinas alquídicas; en general pueden ser consideradas poliésteres. Sin embargo el término alquídico generalmente se emplea para los poliésteres que han sido modificados con un aceite triglicérido o con un ácido graso. Por tanto, estas resinas son ésteres polimerizados como producto de la reacción de un ácido polibásico, un alcohol poliácido y un ácido graso monobásico. La resina que se obtiene presenta buena rapidez de secado y es muy apropiada para trabajos de gran rendimiento.

Estas resinas pueden modificar su comportamiento, y por tanto conseguir mayor campo de utilización, combinándolas con otras sustancias resinosas de tipo vinílicas, uretanos, epoxídicas, siliconas, poliamidas, etc., y cada una de ellas aportará sus propiedades.

Resinas fenólicas; con la reacción de fenoles y formaldehídos, se forma una serie de hidroxibenzoalcoholes, que al continuar la reacción produce un polímero de mucho mayor peso molecular, dando lugar al fenol-formaldehído que es la base de este tipo de resina.

Las resinas fenólicas se utilizan en recubrimientos de muy altas prestaciones en atmósferas fuertemente agresivas y húmedas. Son asimismo muy viscosas pudiendo llegar al estado sólido a temperatura ambiente. Presentan su máxima solubilidad en disolventes polares tales como los alcoholes, sin embargo son totalmente insolubles en hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Son compatibles con amino-resinas, epoxídicas y poliamidas. Son muy reactivas y en ocasiones se aconseja almacenarlas en lugares refrigerados.

Resinas vinílicas; se obtienen de la co-polimerización del cloruro de vinilo y del acetato de vinilo. Los recubrimientos vinílicos son considerados como los más utilizados durante muchos años en lugares donde otros materiales habían fallado, al proporcionar un rango de propiedades de más amplio espectro que el de los desarrollados hasta el momento. A este copolímero de vinilo se le añade una pequeña cantidad de ácido maléico con el fin de obtener una buena resistencia a la corrosión.

Como propiedad muy importante cabe destacar, la facilidad para formar una película de recubrimiento estanca sobre la superficie del sustrato, y su proceso de formación es distinto al de las demás resinas empleadas en la práctica, ya que

está pre-reaccionada o polimerizada y no cura a través de oxidación, reacción química, envejecimiento, o cualquier otro cambio en la estructura de la película. Esto es muy importante desde el punto de vista de que no depende de la temperatura, ni de la radiación solar, ni de la humedad, etc., para realizar su proceso de curado, por tanto, una vez evaporado el disolvente queda formada una película continua de densidad homogénea y con larga vida, y básicamente resistente a casi todas las sustancias inorgánicas, v.g. ácidos, álcalis y sales, así como al agua, aceites, grasas y alcoholes.

Resinas epoxídicas; la mayor parte de este tipo de resinas que se utilizan para la fabricación de recubrimientos resistentes a la corrosión, se obtienen por la condensación del bisfenol y de la epícloridina. El procedimiento consiste en hacer reaccionar el poli-hidroxi-bisfenol con epícloridina en presencia de un álcali para formar el polímero final, que es la resina epoxídica básica.

La formación de los recubrimientos epoxídicos, son el resultado de una reacción química de agentes endurecedores a través de grupos hidroxilos secundarios sobre el cuerpo de la resina epoxídica y los grupos epoxídicos finales. Estos grupos reactivos reaccionan por separado con la resina base, por lo que los grupos hidroxilo pueden reaccionar con un endurecedor mientras que los grupos epoxídicos finales, reaccionarían con otro, de manera que podrían incluso utilizarse dos tipos diferentes de endurecedores. Los co-reactivos más comunes son las aminas alifáticas, los aductos epoxídicos, las poliamidas de bajo peso molecular y las resinas fenol-formaldehídas. Dependiendo del tamaño de la



molécula formada, la resina se presenta como un líquido de relativa baja densidad o por el contrario como un sólido, en cualquier caso tanto uno como otro pueden utilizarse para la fabricación de pinturas de alta resistencia a la corrosión, o para mezclarlas entre sí al objeto de desarrollar otra sustancia con unas características determinadas.

Dependiendo del co-reactivo empleado, las propiedades y la utilización varía en gran medida, pero en general, ofrecen buena aplicabilidad, tiempo corto de secado para repintado, buena resistencia al agua, muy baja permeabilidad, buena adherencia, buena humectabilidad, y películas extremadamente duras con buena resistencia a la abrasión, y como limitaciones más importantes cabe señalar la corta vida de la mezcla, requiere superficies perfectamente secas y bien preparadas así como temperaturas de curado superiores a los 10 °C, siendo el inconveniente principal el que puede resultar un alergógeno para determinados aplicadores.

Resinas acrílicas; son polímeros derivados de ácidos acrílicos y metacrílicos. Se obtienen a partir de la polimerización de los ésteres etil y metil de estos ácidos o de los copolímeros de la mezcla de estos monómeros. También se obtienen de los ésteres propil, butil, e isobutil, así como de las acrilamidas y los acrilonitrilos. Estos monómeros unidos en diferentes proporciones polimerizan hasta llegar a la resina final.

Las propiedades de estas resinas dependen de su peso molecular, de la naturaleza de la disolución polimérica y fundamentalmente de la composición de la estructura química de los polímeros y copolímeros.

Las resinas acrílicas, desde el punto de vista de su utilización en la fabricación de pinturas industriales, se caracterizan por su extraordinaria resistencia al cambio de color en el tiempo y a su perfecta transparencia, así como una gran estabilidad fisico-química debido a la naturaleza del propio polímero.

Con el fin de incrementar su durabilidad ante las inclemencias del tiempo, pueden combinarse con resinas epoxídicas y con vinílicas así como con isocianatos. Por todas estas propiedades, además de su baja permeabilidad a la humedad y su alta resistencia dieléctrica, con la que contribuye a su buena resistencia a la corrosión, este tipo de resinas se emplean como producto de acabado en la industria del automóvil y en la de los electrodomésticos.

Los poliuretanos; son ligantes co-reactivos en los que sus resinas tienen un relativo bajo peso molecular y está formado por grupos de alcoholes o aminas que son capaces de reaccionar con el diisocianato de lo que se obtiene una resina prepolimérica intermedia. Este uretano puede reaccionar con otras resinas que contienen alcohol o aminas para formar el poliuretano final, de forma que se consigue crear una diversidad de propiedades de igual manera que con las epoxídicas.

Los recubrimientos de poliuretano, en definitiva, contienen resinas obtenidas al hacer reaccionar los isocianatos con compuestos que contienen el grupo hidroxilo, y son la base primaria para toda la variedad de recubrimientos de este tipo. Para la formación y curado de los recubrimientos de poliuretanos, han de darse varias reacciones químicas hasta conseguir el acabado final.

Los poliuretanos de aceites modificados, se obtienen haciendo reaccionar el isocianato con los productos de la alcoholisis de las grasas, formándose un polímero con grasas insaturadas. En las resinas, el isocianato se presenta inactivo en el tiempo de la aplicación y por el contrario se presenta reactivo durante la fabricación. Estas aplicaciones resultan apropiadas para zonas donde se requiera buena resistencia a la abrasión y conservación del brillo en la exposición al medio ambiente.

Los poliuretanos de curado húmedo; se forman con resinas que tienen un grupo isocianato terminal en la molécula. Después de la aplicación, el prepolímero reacciona con la humedad ambiente para formar enlaces cruzados en el recubrimiento exterior.

Los dialcoholes de mayor peso molecular, aumentan la flexibilidad y la resistencia a la abrasión por la propia resistencia química y por los endurecedores.

Muchos de estos poliuretanos de un sólo componente se mezclan con dioles y trioles con el fin de conseguir mayor dureza, tenacidad y flexibilidad, al

mismo tiempo que se consigue una buena resistencia a los disolventes y otras sustancias químicas, dándole de esta manera mayor utilidad a este tipo de recubrimiento. En ambiente con humedad baja el tiempo de curado es muy superior al que necesitaría con alta humedad, por lo que este inconveniente debe ser tomado en consideración a la hora de decidir el preparado más apropiado para utilizar en un determinado ambiente.

El uso más extendido de los poliuretanos de curado en húmedo, está en la aplicación en acabados de madera en cercanías al mar en los que se incluye la industria naval.

Uretanos inactivos; en estos recubrimientos el pre-polímero se forma como un aducto por la reacción del grupo isocianato con un fenol de forma que se hace no reactivo a temperatura ambiente. Puede almacenarse sólo o con polioles y pigmentos presentando buena estabilidad en el almacenaje.

El curado de estas resinas inactivas con fenol, requiere una temperatura de aproximadamente 140 °C, por lo que no son apropiadas como recubrimiento anticorrosivo, se aplica como capa única y por tanto también de acabado.

Poliuretano de dos componentes; en este tipo de pinturas el pre-polímero se diferencia de los obtenidos para curado en humedad por su relativamente bajo peso molecular. Reaccionan con polioles con bajo peso molecular tales como los alcoholes para formar aductos, que conforman el primer componente. El segundo

componente, puede ser alguno de los polioles considerados en los otros tipos de poliuretanos. Han de mezclarse ambos componentes en las proporciones apropiadas, para considerarlo dispuesto para la aplicación dentro de un tiempo muy limitado, puesto que desde ese momento empieza el proceso de curado. Se consiguen películas menos flexibles pero con mayor resistencia a los productos químicos y a los abrasivos en general.

Lacas de uretano; son recubrimientos termoplásticos completamente polimerizados con un relativamente alto peso molecular, capaces de ser disueltos con disolventes apropiados, desarrollados recientemente con la particularidad de que no amarillean. De la reacción de poli-isocianatos con polioles, se obtiene un polímero que se disuelve en dimetil-formaldehído, tetrahidrofurano o bien una mezcla de disolventes. Estas lacas tienen una proporción muy baja de sólidos, sin embargo se presentan con una amplia gama de durezas incluyendo la terminación tipo gomas. Se utilizan en artículos de automoción flexibles o semi-rígidos,

#### *1.4.2.- Pigmentos.*

Los pigmentos, como se ha dicho, son la parte sólida de las pinturas que proporcionan la protección anticorrosiva, el color resultante de su capacidad de pigmentación, el poder de recubrimiento, así como el brillo y la protección de los rayos ultravioletas y del medio ambiente, además le dan mayor tenacidad y dureza. Todas estas propiedades se consiguen, en una misma pintura, con uno o más pigmentos diferentes usados simultáneamente.

Las funciones primarias de los pigmentos son las siguientes:

Color; los pigmentos producen un efecto estético decorando y cubriendo el sustrato. En las pinturas normales la variedad de colores es suficientemente amplia como para conseguir en la mayoría de los casos el color que más agrade, sin embargo cuando se trata de pinturas destinadas a formar recubrimientos protectores de la corrosión, la gama se reduce considerablemente por lo limitado de los pigmentos que son capaces de conseguir estos efectos.

Protección de la resina; los pigmentos absorben y reflejan los rayos ultravioletas de la radiación solar, que pueden destruir la resina.

Inhibidor de la corrosión; aunque las sales de cromo y el rojo de plomo se han utilizado en las imprimaciones, pues actúan como inhibidores de la corrosión, en la actualidad están prácticamente prohibidas por los riesgos que presentan para la salud pública y el medio ambiente, por lo que se utilizan otros inhibidores actualmente. El cinc metálico en suficientemente alta concentración actúa como ánodo de sacrificio y proporciona una protección catódica, hasta que se consume el Zn. Todos estos pigmentos se incorporan a las pinturas que han de estar en contacto con las superficies del sustrato metálico. Estas sustancias deben presentar una aceptable solubilidad en el agua de forma que puedan proporcionar suficiente cantidad de iones pasivantes.

Resistencia a la corrosión; determinados pigmentos proporcionan un aumento de resistencia a la corrosión y de resistencia química. Contrariamente, el empleo de un pigmento inadecuado puede reducir considerablemente este poder protector.

Reforzadora de película; los pigmentos metálicos divididos finamente en laminillas y dispuestos paralelamente a la superficie incrementan su dureza y su resistencia a los esfuerzos de tensión propios de la película y de los provocados por el sustrato. Aumenta también las fuerzas de cohesión.

Propiedades antideslizantes; las partículas de sílice o piedra pómez proporcionan una película superficial rugosa y aumenta la resistencia a la abrasión.

Controladores de descuelgue; llamados pigmentos tixotrópicos, previenen los descuelgues de las películas húmedas y reducen la tendencia a sedimentar durante el almacenaje.

Aumentadores de poder de cubrimiento; determinados pigmentos inertes, seleccionados apropiadamente, consiguen aumentar el poder de cubrimiento sin mermar las propiedades de resistencia a elementos químicos o a la corrosión. El límite en las proporciones empleadas lo pone el tipo de resina por sus propios componentes.

Capacidad de ocultación y control de brillo; aumentando la concentración de pigmentos colorantes, se mejora el poder de ocultación. Hay que tener en cuenta que un aumento de la concentración de este tipo de pigmento puede sobrepasar el punto crítico, ocasionando una pérdida de brillo de la capa de acabado.

Adherencia; determinados pigmentos tales como los formadores de laminillas o los de plaquetas, aumentan la adherencia del recubrimiento por encima del correspondiente al de la resina que lo contiene. Estos deben dispersarse perfectamente en la matriz de la resina y no debe superarse el valor crítico de concentración de pigmentos en esa resina para mantener las proporciones que cada relación entre pigmento y resina admite.

Pigmentos metálicos; estos pigmentos, por sus propiedades específicas y únicas se catalogan separadamente. Excepto el cinc que se presenta en forma de polvo, el resto generalmente se presenta en forma de laminillas o de finas plaquetas. Esta estructura refuerza la resina ligante y al mismo tiempo repele y protege al recubrimiento de los rayos ultravioletas, pero tienen el inconveniente que disminuyen su adherencia.

El proceso de fabricación más común y simple de los pigmentos metálicos consiste en el molido en finas partículas del metal utilizado. En el caso de aluminio metálico y en algunos otros tales como plomo, cobre y acero inoxidable, una vez molido se le añade ácido esteárico y *mineral spirits*. El ácido esteárico



favorece la formación de laminillas y tiene la particularidad de permitir que éstas floten en la superficie del vehículo del recubrimiento.

Los pigmentos de aluminio permiten resistir hasta 600 °C de temperatura, además y al igual que los de cinc dan excelentes resultados como protectores de la corrosión, por lo que resulta interesante usarlos como imprimación fundamentalmente de forma que actúen como ánodos de sacrificio.

Tanto los pigmentos de acero inoxidable como los de plomo permiten el contacto con ácidos y álcalis, debido a que ofrecen una buena resistencia química.

Amplia utilización tienen los pigmentos de óxidos metálicos tales como los de titanio, plomo y estaño ( $\text{TiO}_2$ ;  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$ ) del mismo modo que los procedentes de los compuestos químicos como el cromato de cinc, carbonato de bario, sulfato de plomo y carbonato de plomo ( $\text{ZnCrO}_4$ ;  $\text{BaCO}_3$ ;  $\text{PbSO}_4$  y  $\text{PbCO}_3$ ).

#### *1.4.3.- Disolventes.*

Los disolventes, son líquidos, generalmente derivados del petróleo, bien por destilación o bien por otros procesos físicos y químicos. Disuelven la resina y permiten la aplicación y la formación de película, evaporándose posteriormente por lo que no contabiliza para el cálculo del espesor de película seca. Son de vital importancia en la formación de la película seca, por lo que se debe ser muy preciso en la adición de esta sustancia, puesto que un exceso o la utilización de un

disolvente inapropiado, puede traer consigo defectos en la formación del recubrimiento, entre los que se pueden citar: formación de poros, pérdida de brillo, decoloración, excesiva flotación de pigmentos, pérdida de resistencia y de adherencia entre otros.

Cuando se añaden los pigmentos, la viscosidad de las resinas aumenta considerablemente hasta el punto de imposibilitar su aplicación, tanto por el procedimiento de pulverización como por el de aplicación con brocha o rodillo. Se hace necesario por tanto, la adición de este agente que es capaz de dispersar en el caso de los cauchos, o de disolver los pigmentos en la resina consiguiendo una viscosidad lo suficientemente baja como para permitir su utilización con el método elegido.

La mayoría de las pinturas utilizan varios disolventes simultáneamente, de esta manera se consigue obtener una mejor película al disponer de mayor número de propiedades en la mezcla con lo que se consigue el efecto contrario a los inconvenientes reseñados anteriormente. Por todo esto se llega a la conclusión de que no existe un disolvente universal, sino que cada tipo de resina requiere un tipo específico de disolvente.

Los grupos de disolventes más comunes son los siguientes:

Hidrocarburos alifáticos. Son también llamados parafínicos, químicamente son hidrocarburos de cadena abierta. El más común es el *mineral spirit* o nafta. Es capaz de disolver asfaltos aceites y alquídicos.

Hidrocarburos aromáticos. Químicamente son hidrocarburos de cadena cerrada del grupo de seis carbonos como parte principal de la molécula. El más simple de la familia es el benceno, incluye el tolueno, el xileno y algunos homólogos de mayor punto de ebullición. Es el mejor disolvente de los clorocauchos, del alquitrán de hulla y de los alquídicos. Puede combinarse con disolventes específicos para resinas vinílicas, epoxídicas y poliuretanos.

Acetonas. Son hidrocarburos oxigenados de la familia de las cetonas. Incluye la metil-etil-cetona y la metil-isobutil-cetona. Son los disolventes más efectivos para las resinas vinílicas y para los epoxídicas.

Ésteres. Son también hidrocarburos oxigenados. El principal es el butil-acetato y su utilidad está en los vinílicos, epoxídicos y poliuretanos.

Alcoholes. Son hidrocarburos oxigenados. Son buenos disolventes para las resinas altamente polares como las fenólicas. Tanto el metanol como el etanol son los más usados.

Éteres. A pesar de ser unos excelentes disolventes no se usan industrialmente por su altísima inflamabilidad.

Disolventes misceláneos. El tetrahidrofurano, es un éter cíclico con unas características disolventes muy fuertes, apropiadas para una amplia variedad de sustancias resinosas tales como los acrilatos, estirenos, PVC, cauchos y epoxídicos.

Disolvente agua. Las recientes investigaciones van orientadas al desarrollo de pinturas cuyo disolvente sea el agua, con el fin de eliminar los disolventes orgánicos y así colaborar a la preservación del medio ambiente, al mismo tiempo que proteger a los aplicadores. En la actualidad se han ensayado y comercializado algunas pinturas industriales al agua y sus resultados hasta el momento, pueden considerarse buenos, aunque el coste aún es elevado. El desarrollo de estas nuevas pinturas va a tal ritmo que en breve podrán ser competitivas y sustituir a las tradicionales en la mayoría de los medios.

#### *1.4.4.- Aditivos.*

Los aditivos. Son sustancias agregadas a las pinturas en pequeñas cantidades, y durante el proceso de fabricación, con lo que se consigue unas propiedades especiales además de mejorar sus propias características, dentro de las cuales se han de tener en cuenta la densidad, el rendimiento, la viscosidad, la tixotropía, el flujo, la humectación, etc., y como propiedad final el secado en todas sus formas.

El espesor de la película seca de un recubrimiento influye en proporción directa en la protección y en la capacidad de relleno y nivelación, queda por tanto determinado y limitado por la propia tixotropía de la pintura y por el método de aplicación.

Tan importante como la calidad de la pintura es el estado del sustrato a recubrir. Lo que obliga a una correcta preparación de la superficie, respetando una serie de normas a tal efecto especificadas.

#### *1.4.5.- Mecanismos de curado de las pinturas.*

El secado y el curado de las resinas de las pinturas pueden realizarse por diversos métodos. Se entiende por secado el tiempo transcurrido hasta conseguir una película seca al tacto y que además admite repintabilidad; suele ser un tiempo relativamente corto que oscila entre 6 y 24 horas dependiendo del tipo de resina empleada. Y por curado al tiempo necesario para que haya tenido lugar toda reacción química o cambio físico, para que tenga lugar la formación del recubrimiento, hecho éste que asegura que han desaparecido todos los componentes volátiles y que la película formada ha adquirido todas sus características cumpliendo con sus especificaciones; este tiempo oscila entre 48 horas y 7 o más días según el tipo de resina empleada y el tipo de curado realizado.

El conocimiento de los métodos de secado y curado es fundamental para entender las comparaciones hechas entre la gama de resinas existentes.

1. Oxidación; es un método de curado de la película de pintura por medio del cual tiene lugar una oxidación o absorción del oxígeno del aire seguido de una polimerización, se le denomina también secado al aire. Muchas resinas alquídicas secan por oxidación.

2. Evaporación del disolvente; las resinas se disuelven con una mezcla de disolvente y una vez aplicada, el disolvente se evapora dejando una película seca que no sufre ningún otro cambio. Sin embargo este recubrimiento puede disolverse o ablandarse si se le aplica sobre él otro disolvente más fuerte que el utilizado originalmente, sea cual sea el tiempo transcurrido desde su aplicación. Los recubrimientos que secan por evaporación se llaman lacas y son ejemplo de ellas las resinas vinílicas y los clorocauchos. Como el secado depende exclusivamente de la evaporación del disolvente, la aplicación puede hacerse a relativamente baja temperatura ambiente, siempre que se respeten los grados de humedad que recomienda el fabricante.

3. Reacción interna; este método se da cuando las pinturas se presentan con dos componentes, es decir, con una sustancia base y un endurecedor. Cuando se mezclan los dos componentes tiene lugar una reacción química que permite formar la película final. La reacción comienza en el momento en el que se mezclan los dos componentes, tanto si se ha aplicado como si permanece en el

recipiente, por lo que la mezcla tiene una vida de unas horas dentro de las cuales debe aplicarse la pintura. Las resinas epoxi-poliámidas son la muestra típica de estos recubrimientos que obedecen a este método de curado. Con esta forma de curar pueden darse capas de relativamente gruesos espesores ya que no hay que esperar oxidación ni evaporación.

4. Coalescencia; las resinas de caucho, están hechas de partículas de polímeros de caucho coloidal sintético dispersados en agua. Corrientemente llamados emulsiones, pues realmente son dispersiones coloidales o suspensiones. Cuando se aplica la pintura, las partículas de caucho empiezan a presionarse entre ellas y se fusionan, mientras el agua se evapora. Un disolvente coalescente en la pintura disgrega las partículas y les permite formar una película. Los recubrimientos de caucho tienen tendencia a permitir sólo el movimiento del vapor de agua a través de las capas formadas, de manera que una vez que la película se haya formado por coalescencia, son muy resistentes al agua. Consecuentemente estas pinturas pueden usarse en superficies húmedas. Por otro lado estas pinturas no curan bien cuando la temperatura ambiente es inferior a 10 °C, ni a muy baja o muy alta humedad relativa porque se corre el riesgo de producir una película poco resistente, de baja adherencia y muy discontinua, defectos estos nada deseables desde el punto de vista de la calidad.

5. Hidrólisis; es el caso de los silicatos alcalinos, los silicatos de alquilo y los polisiloxanos. Tras una reacción inicial de evaporación del disolvente deja

ácido silícico sobre la superficie del metal a revestir, el cual se somete a reacciones de hidrólisis para su precipitación y polimerización.

### **1.5.- CONSIDERACIONES PREVIAS RELATIVAS A LA PERMEABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS AL AGUA, OXÍGENO E IONES DEL MEDIO.**

La degradación de metales pintados está caracterizada por muchos procesos parciales que ocurren conjuntamente, como pueden ser: la permeabilidad de agua, oxígeno e iones a través de la película de pintura., pérdida de color y brillo, cambios en la adhesión de la película, reacciones de corrosión en la interfase sustrato-electrolito.

Es difícil considerar la película de pintura como una membrana impermeable cuando es posible medir un potencial de corrosión después de tan solo transcurrir un minuto de su inmersión en una disolución que contiene iones cloruro.

Brasher y Nurse [48] mostraron que para un acero pintado expuesto a un medio marino, la absorción de agua por parte del recubrimiento en los primeros momentos de la inmersión depende únicamente de la presión osmótica de la disolución. En una disolución de cloruro sódico, la ruptura de la pintura ocurre más rápidamente cuánto más diluida sea la disolución. Ante esto concluyeron que



el factor que controla la vida de la pintura (el tiempo que tarda en romperse la película de pintura) es la cantidad de agua que se absorbe por el recubrimiento. La concentración iónica se consideró un factor secundario.

Walter [49,50], en el estudio de una aleación recubierta Zn-55Al de un primario epoxídico que contenía cromato y un poliéster modificado (espesor 25  $\mu\text{m}$ ), concluyó que el tiempo de ruptura de la película está inversamente relacionado con la concentración de la disolución de NaCl en que está inmersa. Por tanto, el tiempo de vida de la película está controlado por la permeabilidad de la disolución a través de la misma.

En otro sistema estudiado por Brasher y Nurse [48] se indicó que la absorción de agua no es el factor que controla la vida del metal pintado, sino que es más probable que sea el transporte de los iones el que controle la ruptura de la película. El sistema estudiado en este caso fue un acero con un recubrimiento doble compuesto de óxido y tetra-hidroxi-cromato de cinc y diversos pigmentos dispersos en un medio resinoso. El espesor aproximado de la película protectora era de 85  $\mu\text{m}$ .

Hay importantes diferencias en los sistemas estudiados en ambos trabajos (tipo de sustrato, tipo de pintura y espesor), lo que explicaría las diferencias en los resultados obtenidos. Walter [49], por tanto establece que puede ser erróneo extrapolar los resultados de un sistema metálico pintado a otro diferente.

Maitland y Mayne [51] estudiaron la conducción iónica a través del seno de la matriz polimérica en un barniz alcídico desprendido no pigmentado, encontrando que la resistencia de la película quedaba afectada por la naturaleza de la disolución y por el tiempo de exposición. Mayne [28] concluye que la vida de la película de pintura está controlada por la absorción de agua cuando la resistencia de la película desprendida del sustrato es elevada. Por el contrario cuando esta resistencia es baja, la ruptura de la pintura está controlada por la resistencia de la disolución en que está inmersa.

Maitland y Mayne [51,52] mostraron que la resistencia de la película depende de dos procesos diferenciados que tienen lugar de forma consecutiva, y que denominaron el *cambio rápido* y el *cambio lento*. El *cambio rápido* tiene lugar dentro de los primeros minutos de exposición durante los cuales la película alcanza un valor constante de la resistencia. Este proceso es reversible y está controlado por la absorción de agua (actividad del agua en la disolución).

El *cambio rápido* viene seguido por el *cambio lento*, el cual tiene lugar durante un plazo de varias semanas o meses. Este proceso está controlado por el intercambio iónico. El intercambio iónico entre el recubrimiento y el seno de la disolución conduce a una caída en la resistencia, lo cual implica cambios en la estructura de la película, que progresivamente va resultando en un deterioro de sus propiedades protectoras.

Cherry y Mayne [53,54] consideraron que esta conducción iónica tenía lugar a través de unos poros virtuales. Este modelo fue apoyado por los resultados de Miskovic y colaboradores [55].

Kinsella y Mayne [56] distinguieron dos formas de conducción iónica a través de películas poliméricas. Una conducción “I”, o conducción de tipo inverso, en la que la resistencia de la película varía de forma directa con la de la disolución. Y una conducción “D”, o conducción de tipo directo, en la que la resistencia de la película varía de forma opuesta a la de la disolución. Scantlebury y Mayne [57] encontraron que todas las películas investigadas presentaban una estructura heterogénea, conteniendo zonas tipo “D” y de tipo “I” distribuidas por la película. Un gran número de películas poliméricas presentan este tipo de estructura (alquídicas, epoxídicas, poliuretanos) [58].

Mayne [59] encontró que la diferencia entre las zonas “D” e “I” se puede relacionar con la densidad de entrecruzamiento de la película polimérica. Las zonas tipo “D” presentan una densidad de entrecruzamiento del polímero más baja, por tanto la resistencia de la película en estas regiones es menor que en el resto de la superficie, por lo que la corrosión del sustrato resulta más fácil [57,58].

Cherry y Wright [60] constataron que la densidad de entrecruzamiento no es el principal factor que controla la resistencia eléctrica del polímero en las zonas tipo “D” e “I”.

Walter [61,62] realizó un extenso estudio de la permeabilidad de una disolución de NaCl a través de una película de pintura “anclada” a un acero recubierto de una aleación de Zn-55Al. La película estaba constituida por un primario epóxido y un polímero modificado. El estudio se realizó mediante medidas de impedancias en un rango amplio de frecuencias. Sus resultados se interpretaron de acuerdo al circuito equivalente mostrado en la figura 3, circuito originalmente propuesto por Mikhaillovskii y colaboradores [63].

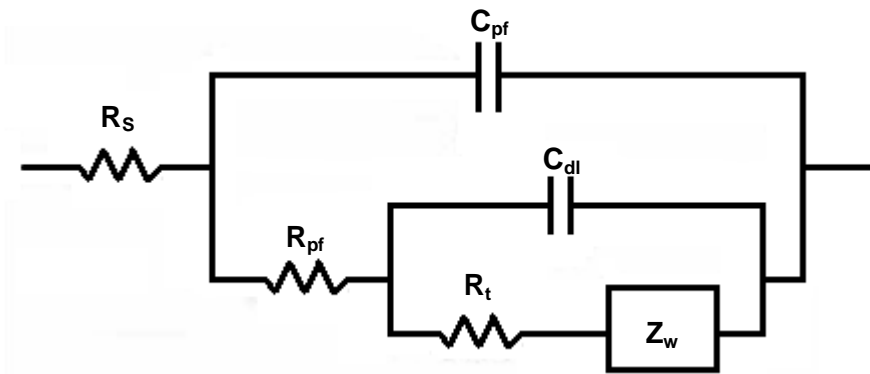


Figura 3: Circuito equivalente para un metal recubierto que sufre procesos de corrosión, donde  $R_s$  es la resistencia de la disolución,  $R_{pf}$  y  $C_{pf}$  son la resistencia y la capacidad de capa de pintura, respectivamente,  $R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $C_{dl}$  la capacidad de la doble capa y  $Z_w$  un elemento relacionado con la transferencia de masa.

Walter explicó el comportamiento de los elementos del circuito equivalente frente al tiempo de exposición y a la concentración de la disolución, apoyándose en el modelo propuesto por varios autores [64-66]. La ruptura de la película de pintura ocurre en zonas localizadas de la misma donde se han formado unas sendas o “poros” a través de los cuales se produce la conducción de iones. Y esas regiones localizadas se corresponden con las zonas de tipo “D”, donde la

resistencia de la película es más baja y presumiblemente la densidad de entrecruzamiento del polímero es menor que en el resto de la superficie. Estos poros aumentan en número y área a medida que aumenta el tiempo de exposición. Se supone que el resto de la película apenas participa en la permeabilidad de la disolución pues su resistencia es mucho más elevada.

La tendencia general de los elementos del circuito frente al tiempo de exposición y concentración de la disolución se muestra en la figura 4 [62].

Se observa que el valor de la resistencia de la película de pintura,  $R_{pf}$ , decrece con la concentración de la disolución de NaCl, lo que indica que dicha resistencia está directamente relacionada con la resistencia de la disolución y está controlada por la penetración de iones a través de la película. Por tanto el valor de la resistencia  $R_{pf}$  a un tiempo dado de inmersión es un indicativo de la degradación de la película por la permeabilidad de la disolución a través de los poros.

Con el avance del tiempo de exposición, el número de poros se incrementa y por tanto el valor de la resistencia  $R_{pf}$  dependerá del área total de los poros. En la figura 5 se muestra un circuito sencillo que explica el comportamiento de la resistencia.

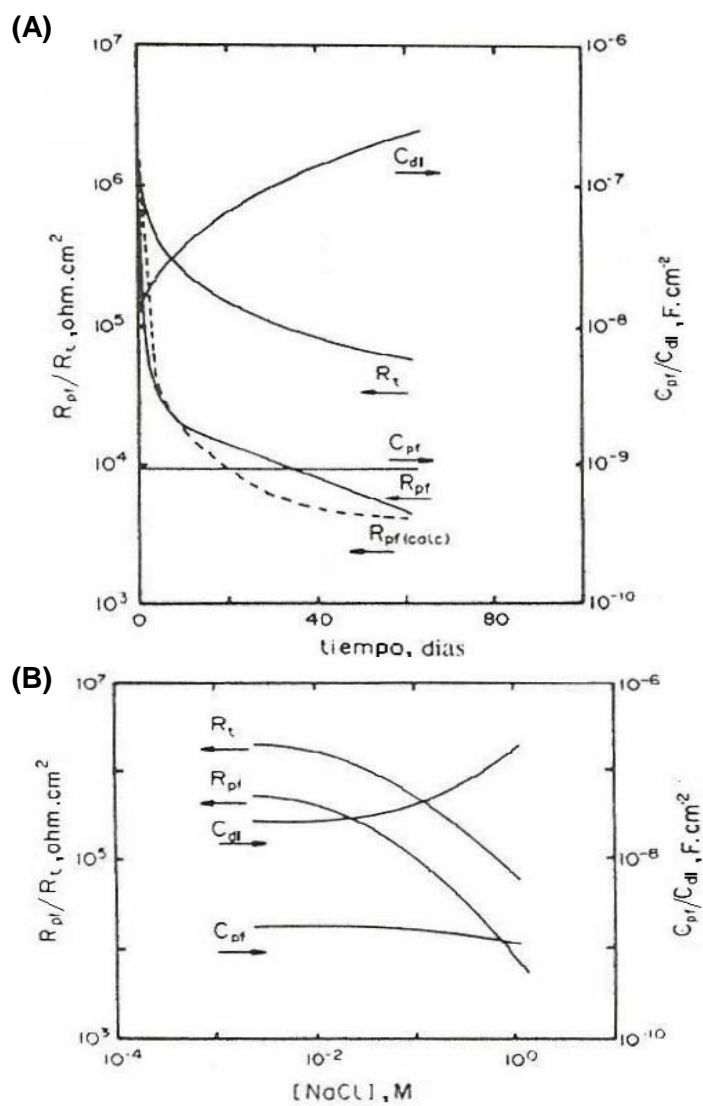


Figura 4: Diagramas que muestran el comportamiento general de los elementos del circuito equivalente para un acero pintado: (A) frente al tiempo de exposición a una disolución de NaCl al 5%; (B) frente a la concentración de la disolución de NaCl [62].

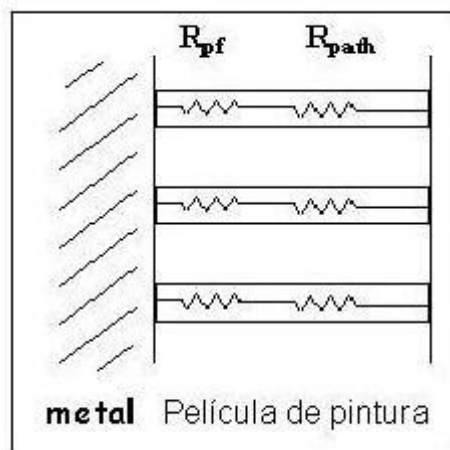


Figura 5: Dibujo esquemático de una película de pintura sobre un metal, en términos de un circuito eléctrico sencillo que muestra a la resistencia de transferencia de carga,  $R_{pf}$ , del recubrimiento en serie con la resistencia de los conductos formados en la película,  $R_{path}$ .

Según este modelo, la resistencia del recubrimiento engloba las resistencias de cada poro,  $R_{path}$  y decrecerá de acuerdo a las siguientes ecuaciones [61]:

$$1/R_{pf} = 1/R_{path1} + 1/R_{path2} + \dots = \Sigma 1/R_{path} \quad (9)$$

$$R_{pf} = R_{path} / n = l / nA\kappa \quad (10)$$

donde  $n$  es el número de poros,  $l$  es la longitud de los poros,  $\kappa$  es la conductividad del poro ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) y  $A$  es el área transversal del poro ( $\text{m}^2$ ).

La velocidad con que decrece la resistencia es menor a medida que aumenta el tiempo de exposición, lo que se puede explicar suponiendo que el número de poros que se van formando con el tiempo tiende a ser constante. Así,

un poro más que se forme en los primeros momentos de la exposición afectará en menor grado al valor de la resistencia que un poro nuevo que se forme a un tiempo de inmersión largo.

Basándose en este modelo se puede calcular  $R_{pf}$  a partir de la ecuación 10. En la figura 4-A se muestra la tendencia de  $R_{pf}$  calculado, que coincide bastante bien con los valores experimentales.

Walter [61,62] observó un comportamiento similar en la resistencia de transferencia de carga,  $R_t$ . Los valores de dicha resistencia decrecen con el tiempo de inmersión en la disolución, lo que se puede explicar siguiendo el mismo modelo de antes. El valor de dicha resistencia para un determinado grado de corrosión depende también del área total correspondiente a los conductos que se forman en el recubrimiento,  $nA$ .

La resistencia de transferencia de carga,  $R_t$  decrece rápidamente los primeros días de exposición y luego disminuye de forma gradual figura 4-A. Esto sugiere que la resistencia de corrosión del sustrato está controlada en parte por la degradación de la película de pintura. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos por Callow y Scantlebury [67], quienes demostraron que el proceso de corrosión de un acero recubierto por una laca acrílica expuesto a condiciones marinas está controlado por la difusión a través de la película. Mansfeld y colaboradores [64,66] llegaron a la conclusión de que la reacción de corrosión que



se produce en la interfase sustrato-recubrimiento favorece la conducción iónica a través de los defectos del recubrimiento, y este proceso es reversible.

La caída inicial de la resistencia  $R_t$  con el tiempo se cree que representa un aumento del área corroída, más que un indicativo del incremento de la velocidad de corrosión [61,68]. El valor de la resistencia a un tiempo dado depende del área total de sustrato que está expuesto a la disolución que penetra por las sendas a través de la película [61].

Los valores relativamente constantes de la capacidad de la película de pintura,  $C_{pf}$  sugieren que dicha magnitud depende únicamente de las características de la pintura (constante dieléctrica, espesor, área trasversal) y no de la naturaleza de la disolución ni del tiempo de inmersión.

En la figura 6 se muestra el modelo propuesto por Walter [36] para explicar este comportamiento de la capacidad. El condensador más pequeño representa a la capacidad de los conductos en la película, donde se produce la penetración de disolución. El condensador más grande representa al resto de la película o zona de tipo "T", donde la entrada de disolución hacia el sustrato no es apreciable.

La capacidad del recubrimiento se puede escribir como:

$$C_{pf} = C_I + C_D \quad (11)$$

También puede ser expresada de acuerdo a la ecuación:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \quad (12)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica relativa del recubrimiento,  $\varepsilon_0$  la constante dieléctrica en el vacío ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $A$  es el área de muestra expuesta ( $\text{m}^2$ ) y  $d$  el espesor del recubrimiento (m).

Por otro lado, la capacidad de la doble capa,  $C_{dl}$  aumenta con el tiempo de exposición de la muestra en la disolución. La tendencia de  $C_{dl}$  es aumentar con el tiempo de exposición, y este crecimiento es mayor cuanto más concentrada sea la disolución. Esto era de esperar pues  $C_{dl}$  está directamente relacionada con el área total de sustrato expuesto a la disolución a través de la película, y el valor de la capacidad tenderá hacia los valores de la capacidad de la doble capa del metal desnudo. La capacidad de la doble capa,  $C_{dl}$ , presenta unos valores al menos un orden de magnitud mayor que  $C_{pf}$ .

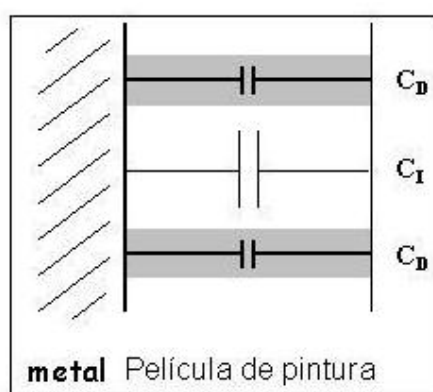
Walter [36,37], en este estudio, llegó a las siguientes conclusiones:

- La corrosión del sustrato ocurre casi desde el momento en que se pone en contacto con la disolución y está controlado por la resistencia del recubrimiento,  $R_{pf}$ . La caída de la resistencia de transferencia de carga,  $R_t$  en el sustrato se atribuye al aumento del

área corroída con el tiempo más que a la velocidad del proceso de corrosión.

- El equilibrio entre la película y la disolución se alcanza mayoritariamente en los primeros minutos de inmersión.
- Para un determinado grado de degradación, el proceso de penetración de disolución en este tipo de sistemas recubiertos es relativamente reversible.
- La resistencia del recubrimiento,  $R_{pf}$  está directamente relacionada con la resistencia de la disolución, lo que indica que dicha resistencia está controlada por la penetración de iones en el recubrimiento.

El descenso de la resistencia del recubrimiento con el tiempo de inmersión indica que la penetración continua y localizada de disolución deteriora progresivamente las propiedades protectoras de la película, y este daño se incrementa con el tiempo.



**Figura 6:** Esquema de una película de pintura sobre un metal en términos de un circuito eléctrico simple donde se muestra la capacidad correspondiente a los poros de la película,  $C_D$ , en paralelo a la capacidad del resto de la película,  $C_I$ .

Walter [61] estudió también la permeabilidad de la disolución a través de la misma película polimérica pero despegada, es decir, sin estar aplicada a un sustrato. Observó que la actividad protectora de la película decrece a medida que aumenta la concentración de la disolución, pero el descenso no es tan pronunciado como cuando la película estaba anclada a un sustrato. El hecho de que el tiempo de vida de la película tanto “libre” como “anclada” descienda con el incremento de la concentración sugiere que la degradación está causada principalmente por la penetración de disolución a través de la película y no por otros factores secundarios relacionados por ejemplo con la alcalinización de la interfase metal-película debido a la reducción del oxígeno.

Walter [61,62] estudió la cantidad de agua absorbida en este tipo de películas aplicando el método de impedancia y el método gravimétrico. Este autor obtuvo valores de impedancia a una sola frecuencia (1 kHz) y calculó el porcentaje de agua que se absorbe en la película empleando la ecuación propuesta por Brasher y Kingsbury [63]:

$$X_v = [ 100 \log ( C_{m,t} / C_{m,0} ) ] / \log 80 \quad (13)$$

donde  $X_v$  es la cantidad de agua absorbida en la película expresada en tanto por ciento de volumen,  $C_{m,t}$  y  $C_{m,0}$  son los valores de la capacidad de la película medidos a una frecuencia de 1 kHz correspondientes a un tiempo  $t$  y a un tiempo extrapolado a cero, respectivamente, y 80 es el valor de la constante dieléctrica del agua absorbida.

Originalmente Mansfeld y Kendig [64] calcularon el porcentaje de agua absorbida usando el valor real de la capacidad de la película de pintura,  $C_{pf}$ , en lugar de las componentes capacitativas de la impedancia. El uso de las componentes es preferible pues la relación  $C_{m,t}/C_{m,0}$  representa el cambio producido en la película debido únicamente a la absorción de agua. Experimentalmente es más fácil y rápido medir las componentes  $C_{m,t}$  de la impedancia, y se obtienen con mayor exactitud que la resistencia total de la película.

En la ecuación (13) se ha supuesto que la absorción de agua es uniforme en toda la superficie de la película, lo que no siempre es válido, sobre todo cuando la fracción de volumen de agua absorbida es elevada.

En la medida de impedancia a una sola frecuencia, Walter [62] obtuvo que la capacidad de la película pegada aumentaba gradualmente los dos primeros días de exposición y seguidamente crecía incrementaba de forma pronunciada (figura 7). Brasher y Nurse [48] consideraron que este aumento brusco de la capacidad está causado por la reorientación de la distribución del agua dentro de la película, probablemente por la unión de las pequeñas gotas de agua.

También concluyó que el tiempo de vida de la película está relacionado con la concentración de la disolución NaCl en la que está inmerso el sistema. El tiempo de vida aumenta con el descenso del valor del  $\log [Cl]$  (figura 8). Este hecho está de acuerdo con otros resultados previos [49] y con el comportamiento

que se obtuvo para muestras expuestas al medio marino, en las que el tiempo de degradación estaba relacionado con la distancia respecto a la superficie del océano.

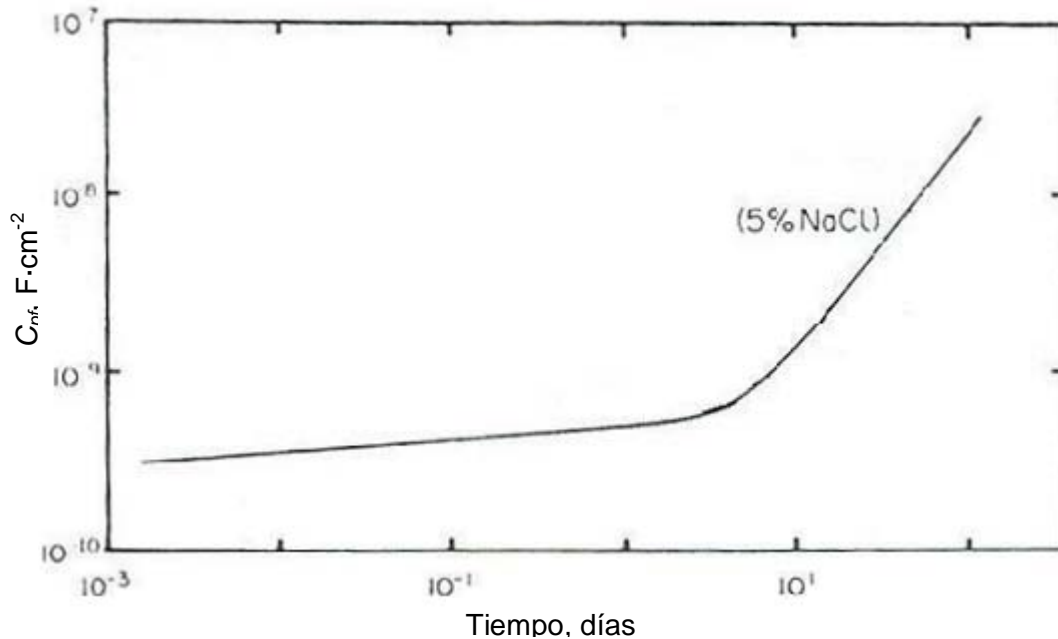
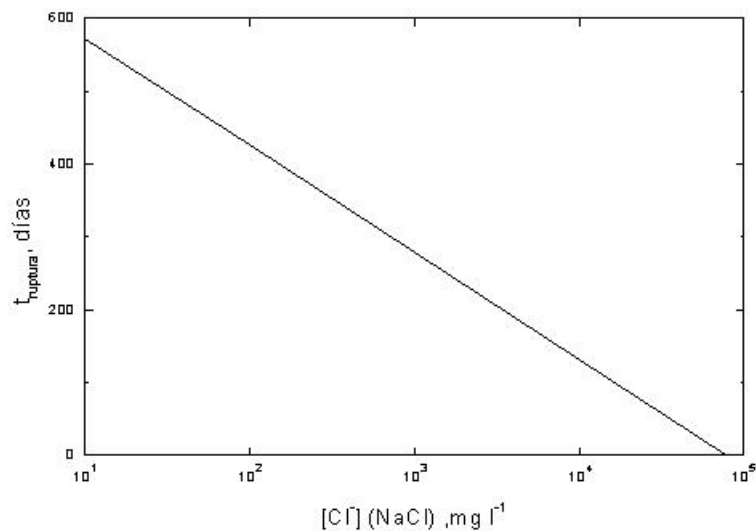


Figura 7: Efecto del tiempo de inmersión en una disolución de NaCl al 5% sobre la componente capacitativa de la impedancia medida en un acero recubierto a 1 kHz [62].

En el caso de la película despegada la cantidad de agua absorbida aumenta con el tiempo de exposición y con el descenso de la concentración de la disolución. Lo que está de acuerdo con el comportamiento de las películas pegadas [62], pero la velocidad con que aumenta la absorción es menor. Otra diferencia observada es que la cantidad de agua que se absorbe en las películas pegadas es mayor que en las despegadas lo que pone de manifiesto la influencia del sustrato. Este comportamiento también se observó aplicando el método gravimétrico. Con la gravimetría se observó que la cantidad de agua absorbida en

la película aumenta con la cantidad de agente fijador añadido a la película. Esta relación no se puede observar en las medidas de impedancia.



**Figura 8:** Efecto que tiene la concentración de iones cloruro en el tiempo de ruptura de la película de pintura [48].

Walter [61] realizó una comparación de los dos métodos (gravimetría e impedancia a 1 kHz) usados para calcular la absorción de agua tanto en películas despegadas como pegadas a un sustrato. Desde un punto de vista experimental el método de impedancia es más poderoso que el de gravimetría. La cantidad de especie absorbida se puede calcular de forma cómoda y rápida, incluso a tiempos cortos de inmersión. El problema de este método aparece en el estudio de películas despegadas, pues al no estar soportadas en un sustrato son muy débiles y se estropean con facilidad cuando se colocan en la celda electroquímica. El método gravimétrico es más adecuado para estos sistemas.

Cuando se trata de una película pegada, el método gravimétrico presenta dificultades, pues las diferencias de peso de la muestra antes y después de la inmersión son muy pequeñas.

Con el método gravimétrico no se obtiene directamente la cantidad de agua absorbida, sino la pérdida de peso de la muestra tras estar en desecador.

#### **1.6.- CONSIDERACIONES ADICIONALES ACERCA DE LA DEGRADACIÓN DE MATERIALES METÁLICOS RECUBIERTOS.**

La degradación de aceros recubiertos se produce como resultado de la penetración de agua y de oxígeno a través del recubrimiento, proceso seguido por el establecimiento de una doble capa eléctrica en la interfase metal-recubrimiento, y la ulterior decapación del recubrimiento que se termina separando del sustrato metálico. Por lo común, durante la corrosión de los aceros recubiertos, las reacciones parciales catódica y anódica se producen en lugares diferenciados de la superficie del metal, dando lugar a la producción de embolsamientos o ampollas anódicas y catódicas, en las que se deben de seguir cumpliendo las condiciones de electroneutralidad. En el caso de un acero recubierto que presenta defectos tales como poros o grietas, estos fallos actúan como lugares para la reacción anódica y aceleran la formación de embolsamientos catódicos debido a la acción galvánica.



La corrosión de los aceros recubiertos se puede producir por la combinación de diversos procesos elementales, que se enumeran seguidamente:

Ampollamiento y deslaminación. Entre las formas más comunes de fallo de los recubrimientos poliméricos se encuentran el ampollamiento y la deslaminación, dos procesos que presentan las mismas características, aún cuando todavía no se ha podido establecer que se traten del mismo fenómeno.

El mecanismo de ampollamiento para recubrimientos poliméricos expuestos a medios acuosos presenta cuatro características comunes [72]:

- la cantidad de ampollamiento que se produce es menor cuanto más alta sea la presión osmótica del líquido al que está expuesto;
- el fluido contenido en los ampollamientos formados en la exposición a agua de mar es invariablemente alcalino y contiene una menor salinidad que la del agua marina;
- el acero bajo los ampollamientos presenta habitualmente una apariencia brillante sin signos de corrosión; y
- frecuentemente se observa que las zonas de ampollamiento se encuentran asociadas con otras áreas diferentes en que se ha producido corrosión.

En la mayoría de los casos, con anterioridad a que se observe ningún fenómeno de ampollamiento, se encuentra algún grado de corrosión en puntos

débiles del recubrimiento, no observándose nunca un ampollamiento significativo en muestras en las que no había corrosión. La secuencia de eventos conducente a la formación de ampollamientos es así la siguiente:

- la película polimérica se empapa de agua proveniente de la disolución, la cual posiblemente contenga algunas sales disueltas;
- en algún instante se alcanza una situación en la que la cantidad de líquido conteniendo iones cloruro que ha atravesado la película y alcanzado el metal sea suficiente para activar zonas de corrosión primarias en la interfase;
- según avanza la corrosión en las zonas anódicas debajo de la película, se acumulan iones hidróxido en las zonas catódicas;
- el ambiente alcalino que se establece en las zonas catódicas debilita o destruye la adhesión de la película a la superficie, a la vez que se producen sustancias activas osmóticamente en la interfase metal-recubrimiento;
- la presencia de estas sustancias en la interfase favorece el paso osmótico o endosmótico de agua de la disolución a través de la película polimérica. El principio de la transferencia endosmótica de agua a través de la película fue introducido por Mayne [73] al observar que la contribución de agua debida a ósmosis era del 6% en el caso de los polímeros estudiados por él.

Estos pasos se recogen de forma esquemática en la figura 9. En la figura 9-A se muestra la existencia de una capa interfacial de agua en contacto con el metal, la cual contiene sales disueltas. En 9-B las sales en la interfase han formado una disolución concentrada, y finalmente 9-C representa el estadio en que la presión osmótica producida por el gradiente de concentración existente a través del recubrimiento, introduce agua desde el medio exterior produciendo el ampollamiento.

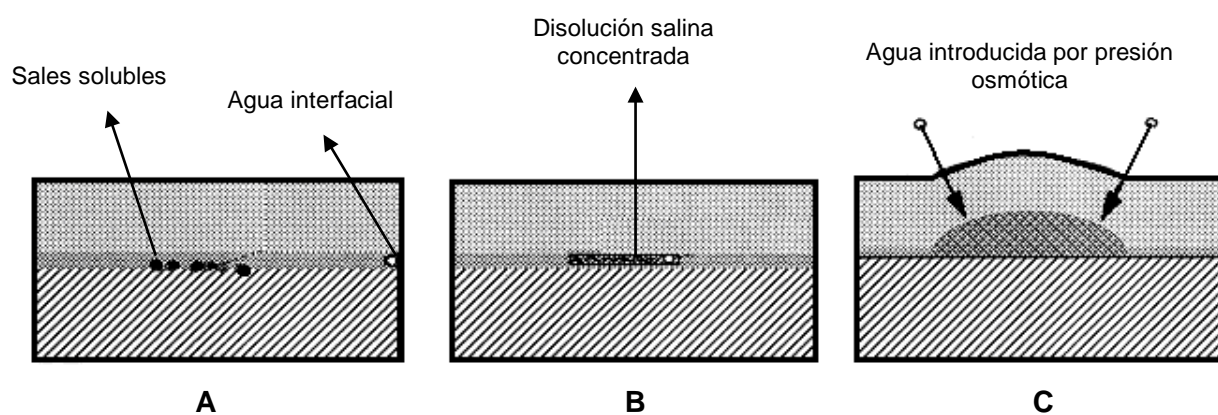


Figura 9: Etapas en la formación de un ampollamiento.

Efecto de la superficie. En un nivel de idealidad, los recubrimientos poliméricos que se aplican para la protección anticorrosiva son mezclas perfectamente homogéneas y libres de defectos de cualquier tipo. Además, la superficie sobre la que se aplican los recubrimientos se encuentra en una condición ideal, libre de cualquier forma de contaminación y con un acabado apropiado. Sin embargo, en el mundo real los sustratos metálicos a proteger presentan situaciones muy alejadas de esta descripción.

La contaminación de la superficie suele deberse a factores tales como la existencia de depósitos salinos o formas de corrosión [74-78]. Además, se ha demostrado que, incluso en el caso de sustratos limpiados de acuerdo a normas de laboratorio, la presencia de inclusiones menores tales como sulfuros pueden tener un efecto dañino sobre el comportamiento de un recubrimiento polimérico [79]. Incluso, la existencia de atmósferas industriales puede dar lugar a que se encuentren presentes niveles de contaminantes en las películas naturales de óxido presentes sobre el metal [80-82].

La compatibilidad superficial de los recubrimientos, que responde a la capacidad de impregnación de la superficie metálica [83,84]. Especial consideración reciben los denominados convertidores de óxido con base de taninos [84,85], que son especialmente activos en la desactivación de algunos contaminantes superficiales, o las pinturas de base agua [86] que permiten la disolución o la fijación de los iones solubles durante el secado de la pintura.

Las técnicas de preparación de las superficies también tienen un importante efecto sobre la capacidad del recubrimiento polimérico para enfrentar al medio agresivo, pudiéndose destacar el considerable efecto derivado del uso de procedimientos abrasivos por chorreo seco, los cuales no sólo exponen sales enterradas, sino que además las dispersan por la superficie [87-89].

En conclusión, la superficie a recubrir es una parte importante del sistema, por lo que el estado y condición del sustrato previamente al proceso de

recubrimiento afecta de forma significativa a las demandas que pueden exigirse al propio recubrimiento.

Adhesión. La adhesión del recubrimiento polimérico al sustrato metálico a proteger es uno de los requerimientos básicos al recubrir una superficie [90,91]. Para que dos superficies se adhieran entre sí, sean del mismo material o de materiales distintos, es necesario que se establezca entre ellas un contacto próximo a nivel atómico. En el caso de un recubrimiento líquido, el grado de proximidad del contacto viene determinado por la habilidad del recubrimiento para mojar el sustrato. Esta habilidad de mojado no sólo ha de establecerse en un sentido estático, para el que es posible determinar la eficiencia de mojado en términos del ángulo de contacto entre el sustrato y el líquido, sino también en un sentido dinámico, puesto que la velocidad de mojado del sustrato no debe verse compensada por la velocidad de desplazamiento que existe durante la aplicación del recubrimiento [92].

Según Bikerman [93], es improbable que se pueda producir una verdadera falla adhesiva, lo cual han suscrito otros investigadores [94,95]. De suscribirse esta opinión, entonces debe asumirse que todos los fallos que se deban a un desprendimiento del recubrimiento de la superficie deben presentar algún componente de fallo cohesivo, bien del recubrimiento o de la capa de óxido presente sobre la superficie del metal. Este punto de vista ha sido refrendado con diversos experimentos realizados con XPS, al haberse observado restos del material polimérico sobre la superficie del metal en el caso de fracturas a nivel de

la interfase metal-polímero que parecían haberse debido a un fallo adhesivo exclusivamente durante el examen visual previo [96-98]. Aunque la explicación de un fallo cohesivo del recubrimiento o del óxido pueda justificar estas observaciones, ha de considerarse que pueda tratarse todavía de una sobresimplificación del problema.

La función de una unión adhesiva es eliminar de forma efectiva la interfase entre dos materiales diferentes, para lo que es necesario que se produzca un cambio gradual en la composición del recubrimiento y del sustrato en la zona interfacial. La consecuencia de esto es que en una verdadera unión adhesiva no se pueda encontrar una interfase claramente definida, sino más bien una región interfacial en la que se observe una fase transitoria gradual donde el recubrimiento y el sustrato se afecten mutuamente. Así, de la misma forma que se tiene que la estructura atómica del metal cambia gradualmente desde la estructura que tiene en su interior a la del óxido formado sobre su superficie, se ha propuesto que en el caso de un recubrimiento también se pueden observar cambios en la estructura del polímero según se pasa del seno de éste hacia la región interfacial con el metal [99].

Aunque pueden producirse pérdidas de adhesión en una variedad de situaciones, una forma de fallo habitual es la pérdida de adhesión como resultado de la exposición a medios acuosos o húmedos [18,100,101]. A partir de estudios realizados sobre la pérdida de adhesión por el ingreso de agua en la película polimérica, se ha concluido que los ensayos de adhesión convencionales en estado

seco tienen poca utilidad en el caso de aplicaciones en medios inmersos o húmedos [11,102], y son insuficientes por sí mismos para determinar la habilidad de un cierto recubrimiento para la prevención de la corrosión [103].

Es cierto que la adhesión tiene un efecto fundamental en el mecanismo protector de los recubrimientos, pero no debe sobreestimarse. Cuando se considera el proceso de deslaminación catódica, una vez que la pintura se ha desprendido del sustrato, el metal debajo queda expuesto al medio agresivo y el recubrimiento polimérico no le puede suministrar protección. Aunque la pérdida de adhesión resultante del proceso de deslaminación no posibilita seguir brindando protección anticorrosiva al sustrato metálico, la cuestión clave es descubrir si el factor determinante en el proceso de deslaminación era la adhesión original. Gowers y Scantlebury han propuesto que el efecto beneficioso que aporta la adhesión en un recubrimiento polimérico se debe a que se dificulta el establecimiento de una película de electrolito en la interfase recubrimiento-sustrato, lo que evita el flujo de corriente y la extensión de la corrosión sobre la superficie [104].

### **1.7.- OBJETIVOS CONCRETOS DEL TRABAJO DE TESIS.**

La vida útil de cualquier sistema metálico recubierto queda determinada por el grado de protección frente a la corrosión remanente, el cual se suele basar en consideraciones subjetivas respecto al establecimiento del nivel más bajo de

protección que se considera aceptable para una determinada formulación. Este proyecto de Tesis Doctoral se dirigió por una parte a la realización de un estudio de carácter básico que ayude a establecer la perdurabilidad y mecanismo de degradación de los recubrimientos poliméricos aplicados sobre metales y al establecimiento de un procedimiento simple de análisis que lo describa. Por otra parte y puesto que ninguno de los modelos de deslaminación electroquímicos existentes ha podido ser confirmado de forma experimental al no disponerse de un conocimiento detallado acerca de la distribución de corriente y de potencial sobre la superficie del metal recubierto, también se afrontó un estudio más fundamental dirigido al establecimiento de condiciones bien establecidas y definidas que permitan la aplicación de técnicas electroquímicas de barrido para la determinación del mecanismo de degradación de recubrimientos protectores a escalas micro y submicrométricas, con especial atención a las etapas iniciales de la interacción entre el medio y los diversos componentes del sistema metal-pintura, que afectarán directamente a sus características protectoras frente a la corrosión.

Los recubrimientos poliméricos sin defectos suministran una protección anticorrosiva del metal [12,13], incluso cuando moléculas pequeñas de agua y oxígeno penetren fácilmente a través de la película, [11], como han demostrado estudios electroquímicos realizados con técnicas de *d.c.* y *a.c.*. La permeabilidad del agua ha sido investigada por Nguyen y colaboradores, presentando modelos que detallan este proceso difusivo [14,15] y lo han confirmado experimentalmente para diversos tipos de polímeros [16,17]. Además, si una parte del recubrimiento



se desprendiera o presentara poros, los iones tendrían acceso directo al metal desnudo y, en la presencia de agua, tendrían lugar reacciones electroquímicas en la interfase metal-electrolito. Debido a estas reacciones, se produciría la deslaminación, y las reacciones electroquímicas se extenderían desde el defecto existente debajo del material polimérico con el establecimiento de nuevas interfases reactivas en el sistema.

El objetivo central de esta tesis se dirige al desarrollo de ensayos acelerados para la evaluación de la capacidad de protección de un sistema de pintado formado por un recubrimiento polimérico de epoxi-poliamina aplicado tanto sobre el acero al carbono como al acero galvanizado, para lo que fue preciso analizar el proceso en términos de la actividad del electrolito, así como del tipo y actividad de los aniones. Se han realizado estudios con técnicas electroquímicas como la espectroscopia electroquímica de impedancias (EIS), que es la técnica de referencia para el estudio acelerado de sistemas metal-pintura, que se han complementado con determinaciones realizadas por medio de unas técnicas microscópicas de barrido con resolución electroquímica que pueden operar *in situ*, que son la microscopía electroquímica de barrido (SECM), para proveer información valiosa de carácter complementario respecto al mecanismo de incorporación de agua e iones a la estructura polimérica protectora, y la monitorización *in situ* de los reactivos y productos que participan e los propios procesos corrosivos, así como evaluar su posible aplicación como método acelerado de caracterización de sistemas de pintado; y la técnica de barrido del electrodo vibrante (SVET) que nos permite medir el flujo de iones que emergen

del recubrimiento polimérico y de los defectos en él generados que nos sugieren las posiciones de los sitios anódicos y catódicos en las reacciones de corrosión.

### **1.8.- REFERENCIAS.**

- [1] R.M. Burns y W.W. Bradley, *Protective Coatings for Metals*, 3ª edición. Reinhold Publishing, 1967.
- [2] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª edición. McGraw Hill, Nueva York, 1986.
- [3] N.D. Tomashov, *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, The Macmillan Company, Nueva York, 1966.
- [4] L.L. Shreir (editor), *Corrosion*, 2ª edición, Vol. 1. Newnes-Butterworths, Oxford, 1976, p. 1:4.
- [5] J.A. González Fernández, *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CENIM, Madrid, 1989.
- [6] D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Maxwell Macmillan, Nueva York, 1992.
- [7] L.L. Shreir, R.A. Jarman y G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.
- [8] E. Otero Huerta, *Corrosión y Degradación de Materiales*, Editorial Síntesis, Madrid, 1997.
- [9] H. Leidheiser Jr., *Corrosion* 38 (1982) 374.

- [10] C.G. Munger, *Corrosion Prevention by Organic Coatings*, NACE, Houston TX, 1984.
- [11] W. Funke, en *Polymeric Materials for Corrosion Control*, R.A. Dickie y F.L. Floyd (Eds.). American Chemical Society, Washington, 1986.
- [12] P. Marcus y J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Dekker, Nueva York, 1995.
- [13] H. Leidheiser Jr. (Ed.), *Corrosion Control by Organic Coatings*, NACE, Houston TX, 1981.
- [14] J.E.O. Mayne, *The Mechanism of the Protective Action of Paints*, en L.L.Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, vol. 2, Butterworths-Heinemann, Oxford, 1994, p. 14:22.
- [15] H. Leidheiser Jr., *Progress in Organic Coatings* 7 (1979) 79.
- [16] J.R. Scully, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) 979.
- [17] T. Nguyen, E. Byrd y C. Lin, *Journal of Adhesion Science and Technology* 5 (1991) 697.
- [18] T. Nguyen, D. Bentz y E. Byrd, *Journal of Coating Technology* 66 (1994) 39.
- [19] M. Stratmann, R. Feser y A. Leng, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1207.
- [20] R. Feser y M. Stratmann, *Werkstoffe und Korrosion* 42 (1991) 187.
- [21] P. Marcus y F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton FL, 2006.
- [22] R. Oltra, V. Maurice, R. Akid y P. Marcus (Eds.), *Local Probe Techniques for Corrosion Research*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2007.

- [23] M. Rohwerder, M. Stratmann, P. Leblanc y G.S. Frankel, *Application of Scanning Kelvin Probe in Corrosion Science*, en P. Marcus y F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton FL, 2006, p. 605.
- [24] R.S. Lillard, *Scanning Electrode Techniques for Investigating Near-Surface Solution Current Densities*, en P. Marcus y F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton FL, 2006, p. 571.
- [25] R.M. Souto, Y. González-García, S. González y G.T. Burstein, *Corrosion Science* 46 (2004) 2621.
- [26] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García y R.M. Souto, *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 177.
- [27] R.M. Souto, Y. González-García y S. González, *Corrosion Science* 47 (2005) 3312.
- [28] A.M. Simões, D. Battocchi, D.E. Tallman y G.P. Bierwagen, *Corrosion Science* 49 (2007) 3838.
- [29] J.A. González (coordinador), *Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CENIM, Madrid, 1984.
- [30] D. Talbot y J. Talbot, *Corrosion Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton FL, 1998.
- [31] J.E.O. Mayne, *British Corrosion Journal* 5 (1970) 160.
- [32] L.L.Shreir, R.A. Jarman y G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, 3ª edición, Vol. 2. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, capítulo 14.

- 
- [33] J.H.W. de Wit, en *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, R.A. Marcus y J. Oudar (Eds.). Marcel Dekker, Nueva York, 1995, capítulo 16.
- [34] C.R. Bacon, J.J. Smith y F.M. Rugg, *Industrial Engineering Chemistry* 38 (1946) 695.
- [35] J.E.O. Mayne, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 32 (1949) 481.
- [36] R.A. Dickie y A.G. Smith, *Chemtech*, January (1980) 31.
- [37] C.H. Hare, *Journal of Protective Coatings and Linings*, February (1989) 59.
- [38] N.L. Thomas, *Progress in Organic Coatings* 19 (1991) 101.
- [39] W.K. Asbeck y M. van Loo, *Industrial Engineering Chemistry* 41 (1949) 1470.
- [40] S.H. Bell, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 38 (1955) 595.
- [41] G.P. Bierwagen, *Journal of Coatings Technology* 64-806 (1992) 71.
- [42] U. Rammelt y G. Reinhard, *Progress in Organic Coatings* 24 (1994) 309.
- [43] R.M. Souto, V. Fox, M.M. Laz y S. González, *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000) 1321.
- [44] D. Pereira, J.D. Scantlebury, M.G.S. Ferreira y M.E. Almeida, *Corrosion Science* 30 (1990) 1135.
- [45] R.A. Armas, C.A. Gervasi, A. Di Sarli, S.G. Real y J.R. Vilche, *Corrosion* 48 (1992) 379.
- [46] M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry y M.C. Arévalo, *Corrosion Science* 33 (1992) 1243.
- [47] S.E. Faidi, J.D. Scantlebury, P. Bullivant, N.T. Whittle y R. Sevin, *Corrosion Science* 35 (1993) 1319.

- [48] D.M. Brasher y J. T. Nurse, *Journal of Applied Chemistry* 9 (1959) 96.
- [49] G.W. Walter, *Corrosion Science* 26 (1986) 27.
- [50] G.W. Walter, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion, Section 10*, Río de Janeiro, 1978, p. 1744.
- [51] C.C. Maitland y J. E. O. Mayne, *Official Digest* 34 (1962) 972.
- [52] J.E.O. Mayne, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 40 (1957) 183.
- [53] B.W. Cherry y J.E.O. Mayne, *Official Digest* 33-435 (1961) 469.
- [54] B.W. Cherry y J.E.O. Mayne, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Congress on Metallic Corrosion*, Londres, 1961, p. 539.
- [55] V.B. Miskovic-Stankovic, D.M. Drazic y M.J. Teodorovic, *Corrosion Science* 37 (1995) 241.
- [56] E.M. Kinsella y J.E.O. Mayne, *Proceedings of 3<sup>rd</sup> International Congress on Metallic Corrosion*, Moscú, 1966, p.117.
- [57] J.E.O. Mayne y J.D. Scantlebury, *British Polymers Journal* 2 (1970) 240.
- [58] D.J. Mills y J.E.O. Mayne, en *Corrosion Control by Organic Coatings*, H. Leidheiser, Jr (Ed.). NACE, Houston, 1981, p. 12.
- [59] J.E.O. Mayne, *Anti Corrosion*, October (1973) 3.
- [60] B.W. Cherry y P.H. Wright, *Australian Telecommunications Research* 7 (1973) 1.
- [61] G.W. Walter, *Corrosion Science* 32 (1991) 1041.
- [62] G.W. Walter, *Corrosion Science*, 32 (1991) 1059.
- [63] Yu.N. Mikhailovskhii, V.V. Leonov y N.D. Tomashov, *Korr. Met. Spanov*; British Lending Library Translation (1965) 202.

- [64] F. Mansfeld y M.W. Kendig, *Werkstoffe und Korrosion* 36 (1985) 473.
- [65] M.W. Kendig y H. Leidheiser, Jr., *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976) 982.
- [66] F. Mansfeld, M.W. Kendig y S. Tsai, *Corrosion* 38 (1982) 478.
- [67] L.M. Callow y J.D. Scantlebury, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 64 (1981) 140.
- [68] M. Kendig, F. Mansfeld y S. Tsai, *Corrosion Science* 23 (1983) 317.
- [69] G.W. Walter, Tesis Doctoral, The University of Wollongong (1989).
- [70] D.M. Brasher y H. Kingsbury, *Journal of Applied Chemistry* 4 (1954) 62.
- [71] G.W. Walter, *Corrosion Science* 32 (1991) 1085.
- [72] P.J. Gay, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 32 (1949) 488.
- [73] J.E.O. Mayne, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 31 (1950) 538.
- [74] H. Gross, *Materials Performance*, 22/ October (1983) 28.
- [75] S. Feliú, J.C. Galván, S. Feliú Jr., J.M. Bastidas, J. Simancas y M. Morcillo, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 157.
- [76] S. Feliú, J.C. Galván, S. Feliú Jr., J.M. Bastidas, J. Simancas, M. Morcillo y E.M. Almeida, *Corrosion Science* 35 (1993) 1351.
- [77] M. Morcillo, *Proceedings of 12th International Corrosion Congress: Corrosion Control for Low Cost Reliability*, NACE, Houston TX, 1993, p. 87.
- [78] D. Neal y T. Whitehurst, *Materials Performance* 34/February (1995) 47.

- [79] I. Costa, S.E. Faidi y J.D. Scantlebury, *Proceedings of 12th International Corrosion Congress: Corrosion Control for Low Cost Reliability*, NACE, Houston TX, 1993, p. 437.
- [80] J.E.O. Mayne, *Journal of Applied Chemistry* 9 (1959) 673.
- [81] J.D. Scantlebury, *Organic Coatings Systems and Their Future in Corrosion Protection*, Proceedings of EUROCORR 82, Budapest, 1982.
- [82] N.L. Thomas, *Surface Coatings International (Journal of Oil and Colour Chemistry Association)* 74 (1991) 83.
- [83] S. Frondistou-Yiannas, *Journal of Protective Coatings and Linings*, August (1986) 26.
- [84] D. Landolt y M. Favre, en *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, J.M. Costa y A.D. Mercer (Eds). The Institute of Materials, Londres, 1993, p. 374.
- [85] M. Morcillo, S. Feliú, J. Simancas., J.M. Bastidas, J.C. Galván, S. Feliú Jr. y E.M. Almeida, *Corrosion* 48 (1992) 1032.
- [86] J.M. Sykes, H.E.M. Smith, P.J. Moreland y J.C. Padgett, en *Advances in Corrosion Control by Organic Coatings II*, J.D. Scantlebury y M. Kendig (Eds.), Manchester, 1994, p. 7.
- [87] A.N. McKelvie, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 60 (1977) 277.
- [88] S.J. Allan, R. May, M.F. Taylor y J. Walters, *GEC Journal of Research* 12 (1995) 86.
- [89] M. Morcillo, J.M. Bastidas, J. Simancas y J.C. Galván, *Anti Corrosion Methods and Materials* 36-5 (1989) 4.



- 
- [90] T.R. Bullett y J.L. Prosser, *Progress in Organic Coatings* 1 (1972) 45.
- [91] W. Funke, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 68 (1985) 229.
- [92] T.R. Bullett y A.T.S. Rudram, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 44 (1961) 787.
- [93] J.J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joint*, 2ª edición. Academic Press, Nueva York, 1968, p. 137-150.
- [94] P. Walker, *Journal of Coatings Technology* 52-670 (1980) 49.
- [95] U. Zorll, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 67 (1983) 1983.
- [96] J.S. Hammond, J.W. Holubka, J.E. de Vries y R.A. Dickie, *Corrosion Science* 21 (1981) 239.
- [97] J.E. de Vries, J.W. Holubka y R.A. Dickie, *Industrial Engineering Chemistry* 22 (1983) 256.
- [98] J.F. Watts y J.E. Castle, *Journal of Materials Science* 19 (1984) 2259.
- [99] H. Leidheiser, Jr. y P.D. Deck, *Science* 241 (1988) 1176.
- [100] H. Leidheiser y W. Funke, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 70 (1987) 121.
- [101] S.J. Downey y O.F. Deveraux, *Corrosion* 45 (1989) 675.
- [102] C.A. Gosselin, en *Polymeric Materials for Corrosion Control*, ACS Symposium 322 (1986) 180.
- [103] P.R. Troyk, M.J. Watson y J.J. Poyezdala, en *Polymeric Materials for Corrosion Control*, ACS Symposium 322 (1986) 299.
- [104] K.R. Gowers y J.D. Scantlebury, *Corrosion Science* 23 (1983) 935.

## **Capítulo II**

**Técnicas Experimentales**

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de la resistencia anticorrosiva de sistemas de pintado aplicados sobre acero al carbono y acero galvanizado, así como otras técnicas microelectroquímicas de caracterización morfológica y de actividad electroquímica superficial, caracterización de adherencia, medida de espesores y caracterización estructural.

### **2.1.- ESPECTROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE IMPEDANCIAS.**

Los métodos de impedancia electroquímica ofrecen una forma conveniente de determinar el comportamiento de los sistemas metal-recubrimiento orgánico. Cada día son más aceptados para tales aplicaciones pues proporcionan información tanto cinética como mecanística, siendo una herramienta muy útil para el desarrollo de nuevos sistemas de recubrimiento cada vez más efectivos.

Para poder evaluar de forma efectiva el comportamiento de un recubrimiento debemos ser capaces de identificar sus posibles fallos de la forma más exacta que podamos. Existen diversas formas por las que un recubrimiento puede fallar: formación de ampollas, de herrumbre, pérdida de adhesión, corrosión filiforme y deslaminación catódica entre otros.

Puesto que los recubrimientos se utilizan para que proporcionen eficiente protección a los metales frente a la corrosión en períodos de tiempo muy largos, es muy conveniente el conocimiento de su vida útil, por ello los ensayos a los que

se someten las pinturas pueden llevarnos cientos o miles de horas, y el resultado de dichos ensayos se relacionan con la vida en servicio real.

### *2.1.1.- Fundamentos de la técnica.*

Este método está basado en la teoría del análisis de circuitos eléctricos, que describe la respuesta de un circuito a una corriente o voltaje *a.c.* en función de la frecuencia. Los sistemas electroquímicos y ciertos fenómenos físicos relacionados con ellos, pueden ser representados por redes de componentes eléctricos, tales como resistencias, condensadores, inductores, que reciben el nombre de circuito equivalente.

#### 2.1.1.1.- Teoría para la medida de la impedancia de dieléctricos.

En la teoría de corriente continua (*d.c.*), que es un caso especial de la teoría de corriente alterna (*a.c.*), cuando la frecuencia es igual a 0 Hz, se define la resistencia que impide el flujo de electrones en el circuito por la ley de Ohm:

$$E = I \cdot R \quad (1)$$

En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia no es cero, la ecuación análoga es:

$$E = I \cdot Z \quad (2)$$

donde  $Z$  representa la impedancia, cuyas unidades son también ohmios, como la resistencia, y puede ser, además de resistiva, capacitiva e inductiva, pues los condensadores e inductores también impiden el flujo de electrones en un circuito *a.c.*

En una celda electroquímica un proceso de electrodo lento, o una reacción electroquímica precedente lenta, o la difusión de la sustancia al electrodo, también impiden el flujo de electrones, y pueden considerarse análogos a resistencias y condensadores.

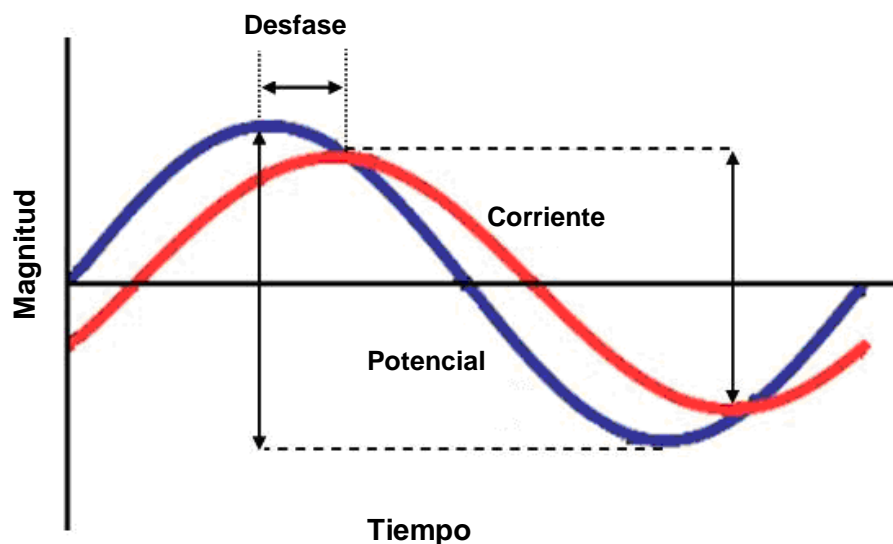


Figura 1: Formas de onda de un potencial *a.c.* aplicado y la corriente *a.c.* resultante.

La figura 1, muestra una representación típica de un voltaje sinusoidal  $E$  aplicado a un circuito dado con la correspondiente corriente resultante. Las dos curvas son diferentes, no solo en amplitud, sino además se encuentran desfasadas en el tiempo, se dice entonces que están fuera de fase. En el caso de una resistencia pura, las dos curvas no presentan desfase, difiriendo únicamente en la amplitud.

La corriente *a.c.* se define por la ecuación:

$$I(t) = A \operatorname{sen}(\omega t + \theta) \quad (3)$$

donde:  $I(t)$  es la corriente instantánea;  $A$ , la amplitud máxima,  $\omega$ , la frecuencia en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ , que es igual a  $2\pi f$ ;  $f$ , la frecuencia en Hz;  $t$ , el tiempo en segundos; y,  $\theta$ , el cambio, o ángulo de fase, en radianes.

Un método apropiado para caracterizar las ondas *a.c.*, es el análisis vectorial, que permite describir las ondas en términos de su amplitud y fase características.

Las figuras 2, 3 y 4 muestran el análisis vectorial para la corriente resultante de la figura 1. La figura 4, muestra la forma más utilizada para el análisis numérico. Los ejes son definidos como real e imaginario.

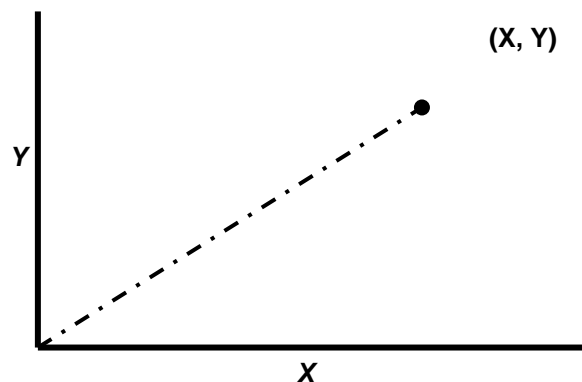


Figura 2: Vector en términos de las coordenadas X,Y.

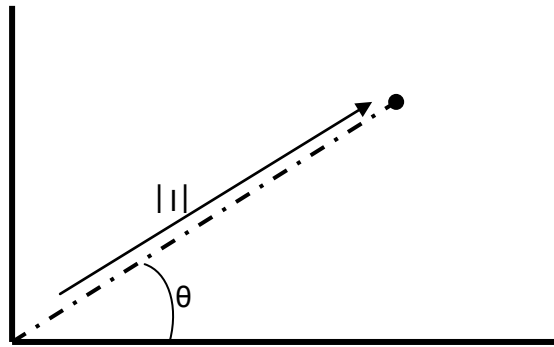


Figura 3: Vector en términos de ángulo de fase y módulo.

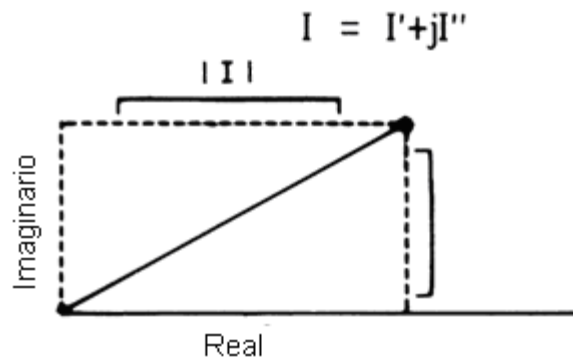


Figura 4: Vector en términos de las componentes real e imaginaria.

Utilizando la notación de los números complejos, el vector corriente *a.c.*, se puede definir como la suma de sus componentes real e imaginaria:

$$I = I' + jI'', \text{ donde: } j = \sqrt{-1}.$$

Obsérvese que la localización del punto en las figuras 2, 3 y 4 no ha cambiado, solamente son distintas las indicaciones sobre los ejes. Las tres formas de expresar la posición del punto: coordenadas  $(X, Y)$ , ángulo de fase-módulo y coordenadas real e imaginaria, son realmente lo mismo.

Las componentes real e imaginaria de la onda de corriente o voltaje *a.c.*, se definen con respecto a una misma onda de referencia. La componente real está en fase con la onda de referencia y la componente imaginaria está, exactamente, 90° fuera de fase.

La onda de referencia nos permite expresar las ondas de corriente y voltaje como vectores con respecto a los mismos ejes de coordenadas. Esto facilita la manipulación de estas cantidades vectoriales. Así el vector impedancia se define como el cociente entre los vectores voltaje y corriente:

$$Z_{total} = \frac{(E' + jE'')}{(I' + jI'')} \quad (4)$$

donde el vector voltaje *a.c.*, se ha expresado también como un número complejo:

$$E = E' + jE'' \quad (5)$$

El vector resultante para la impedancia es:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (6)$$

definido en términos de los mismos ejes de coordenadas que los vectores corriente y voltaje.



La magnitud de la impedancia, o módulo, (longitud del vector) se expresa como:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (7)$$

y el ángulo de fase se puede expresar:

$$\tan(\theta) = Z''/Z' \quad (8)$$

Esta teoría básica se puede aplicar, ahora, a algunos circuitos eléctricos simples que figuran en la tabla 1. La tabla muestra que la impedancia de una resistencia  $R$  no tiene componente imaginaria, el cambio de fase es  $0^\circ$ , esto es, la corriente se encuentra en fase con el voltaje. Tanto la corriente como la impedancia son, en este caso, independientes de la frecuencia.

Por otra parte, la impedancia de un condensador no tiene componente real. Su componente imaginaria es una función de la capacidad y la frecuencia. La corriente *a.c.* a través de un condensador está desfasada  $90^\circ$  respecto a un voltaje *a.c.*


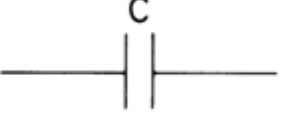
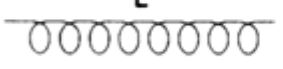
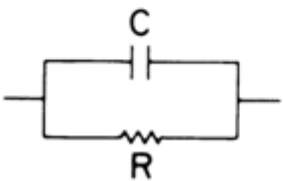
Elemento del Circuito	Impedancia
	$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = 0 + j\omega L$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Tabla 1: Expresión de la impedancia para algunos elementos de circuito sencillos.

Debido a que la impedancia de un condensador varía inversamente con la frecuencia, a altas frecuencias, un condensador actúa como un cortocircuito, esto es su impedancia tiende a cero. A bajas frecuencias (aproximadamente *d.c.*) un condensador actúa como un circuito abierto y la impedancia tiende a infinito.

El tercer componente eléctrico simple es un inductor. Al igual que un condensador, la corriente a través de un inductor esta desfasada 90° con la caída de voltaje a través de él. Sin embargo el cambio de fase está en sentido opuesto. También, cuando aumenta la frecuencia, la impedancia de este elemento aumenta y a bajas frecuencias actúa como un cortocircuito.

Para determinar la impedancia total de una combinación de elementos simples, se combinan los valores de la impedancia de las componentes

individuales, de acuerdo a reglas sencillas. Para un circuito con dos elementos en serie, la impedancia total es simplemente el vector suma de los valores individuales:

$$Z_{total} = Z_1 + Z_2 \quad (9)$$

En la notación compleja, las partes reales deben ser sumadas juntas para tener la componente real de la combinación en serie, y las partes imaginarias se deben sumar para obtener la componente imaginaria de dicha combinación:

$$Z_s' + jZ_s'' = (Z_1' + Z_2') + j(Z_1'' + Z_2'') \quad (10)$$

Por ejemplo, si se tiene un circuito con una resistencia y un condensador en serie, la resistencia total del circuito será la suma de las impedancias de la resistencia y del condensador. En la tabla 1 también se resume el resultado para la impedancia de la combinación en paralelo de una resistencia y un condensador.

Para circuitos más complejos, la expresión de la impedancia se puede hacer muy complicada. Si los elementos del circuito están en paralelo, los valores de la admitancia (inversa de impedancia) se deben sumar.

### 2.1.1.2.- Impedancia de una celda electroquímica.

La forma más sencilla para el tratamiento de los datos de impedancia consiste en realizar una medida sobre el circuito y analizar la representación resultante de la componente real frente a la imaginaria, y de las características del ángulo de fase y el módulo de la impedancia en función de la frecuencia.

Cuando un electrodo experimenta reacciones electroquímicas, se tienen que considerar dos procesos interfaciales acoplados: uno es debido a la doble capa que se genera en la interfase y que recuerda el comportamiento de un condensador, y el otro corresponde a la transferencia electrónica a través de la interfase que se produce como un proceso faradaico.

Para una reacción electródica sencilla en una etapa de transferencia electrónica de la forma siguiente:



Una reacción electroquímica sencilla se puede representar por medio del circuito equivalente propuesto por Randles [1], el cual está representado en la figura 5. El circuito de Randles consiste en una resistencia no compensada u óhmica de la disolución que se establece entre los electrodos de trabajo y de referencia,  $R_s$ , una capacidad interfacial,  $C_{dl}$ , la capacidad de la doble capa eléctrica en la interfase; y una resistencia de transferencia de carga,  $R_t$ , la

resistencia de polarización, en la interfase electrodo-disolución. Si se conoce la resistencia de polarización, se puede calcular la velocidad de la reacción electroquímica, en tanto que las medidas de  $C_{dl}$  dan información sobre fenómenos de adsorción y desorción así como de la absorción de agua en el caso de una pintura aplicada sobre un metal.

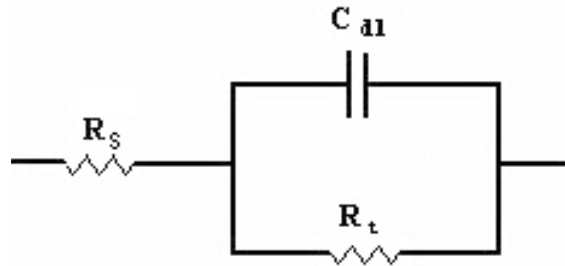


Figura 5: Circuito equivalente para una celda electroquímica sencilla.

Las reacciones electroquímicas responsables de los procesos de corrosión suelen ser más complicadas que las descritas hasta ahora, pues pueden contener más de una constante de tiempo  $RC$ , o presentar comportamientos de tipo inductivo. Esta situación puede verse complicada adicionalmente por otros factores tales como la existencia de procesos de difusión y de adsorción, y la presencia de una película superficial interpuesta en la interfase, como la que se encuentra cuando existe sobre la superficie del metal un recubrimiento orgánico o una película porosa de óxido.

La figura 6, muestra un circuito equivalente propuesto para un metal que se corroe y que está recubierto con una película polimérica no conductora que presenta discontinuidades [2,3]. Los elementos adicionales de este circuito son: la capacidad del recubrimiento,  $C_{pf}$ , y la resistencia del poro,  $R_{pf}$ .

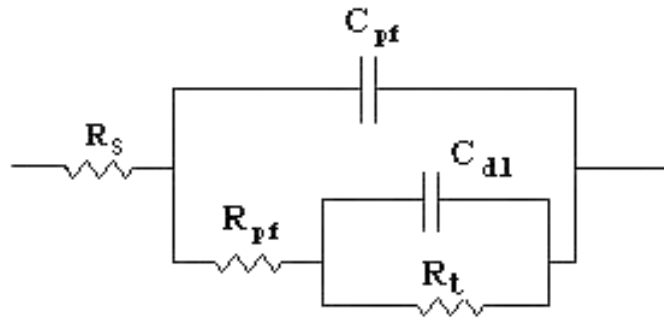


Figura 6: Circuito equivalente para un metal recubierto en el que se produce proceso de corrosión.

Para determinar cual es el circuito equivalente que mejor describe el comportamiento de un sistema electroquímico, hay que medir la impedancia en un rango amplio de frecuencias. La técnica estándar consiste en aplicar un voltaje, o corriente *a.c.*, a las diferentes frecuencias elegidas y medir la respuesta de corriente, o voltaje *a.c.* del sistema electroquímico. Analizando la respuesta a cada frecuencia, se determina la impedancia del sistema a esa frecuencia.

La descripción del sistema electroquímico se completa calculando los valores de las componentes de la impedancia en fase y fuera de fase a todas las frecuencias en el rango de interés. Éstas se determinan a partir de la ecuación (4).

Las representaciones más comunes de los datos de la impedancia electroquímica son las de gráficas de Bode y de Nyquist. Los diagramas de Bode muestran el módulo de la impedancia,  $|Z|$ , y el ángulo de fase,  $\theta$ , como funciones exponenciales de la frecuencia. Por su parte, el diagrama de Nyquist, muestra la componente imaginaria de la impedancia frente a la componente real.

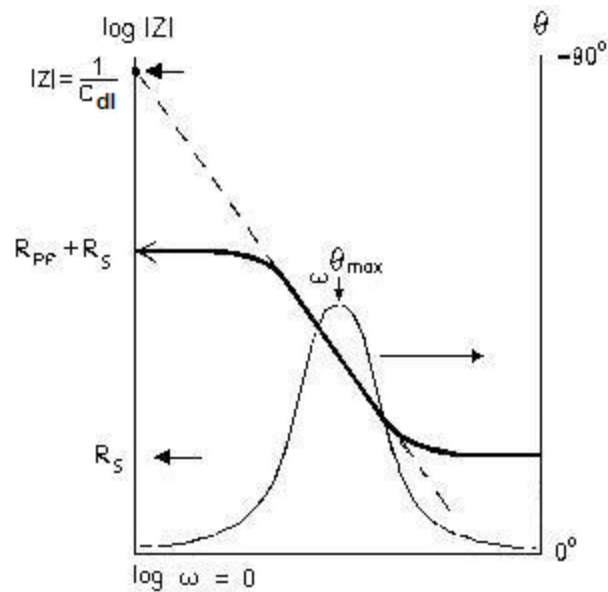


Figura 7: Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo.

Las cantidades  $R_{pf}$ ,  $R_S$ ,  $C_{dl}$ , y  $\omega^{\theta_{max}}$ , se definen en las figuras 7 y 8. Nótese que la capacidad de la doble capa se calcula a partir del valor extrapolado del módulo de la impedancia  $|Z|$  a  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  ( $\log \omega = 0$ ). Puesto que  $\omega = 2\pi f$ , la frecuencia correspondiente es 0.16 Hz. La  $\omega^{\theta_{max}}$  se puede determinar también en el punto de inflexión de los datos de  $|Z|$ .

El circuito equivalente para una celda electroquímica, donde el electrodo de trabajo es un metal recubierto con un material no conductor y sin problemas de corrosión se presenta en la figura 9, que es una simplificación de la figura 6.

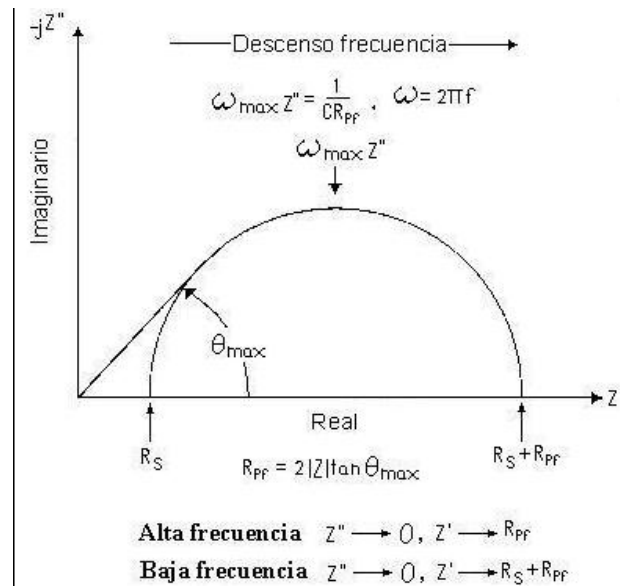


Figura 8: Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico sencillo.

En algunos casos los diagramas de Bode, conducen a regiones no lineales a bajas frecuencias, lo que se debe normalmente a procesos regidos por la difusión. En tales casos el circuito equivalente se complica, pues hay que añadir una impedancia de difusión en serie con la resistencia del poro.

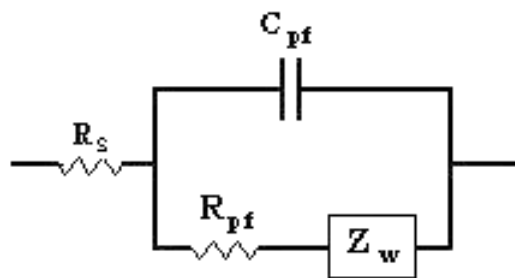


Figura 9: Circuito equivalente para un metal recubierto en el que no ocurre corrosión.



2.1.1.3.- Impedancia de un recubrimiento protector durante el proceso de degradación.

La espectroscopía electroquímica de impedancias (EIS) se emplea para el control y caracterización de las interfases electroquímicas consistentes en un material metálico que presenta un recubrimiento protector sobre su superficie, y que se encuentra expuesto a un medio electrolítico. Su especial aplicabilidad se debe a que esta técnica permite obtener información relevante en sistemas que presentan unas impedancias interfaciales muy elevadas como es el caso de estos sistemas.

Aunque en el pasado no ha sido posible obtener con las técnicas electroquímicas tradicionales información mecanística acerca del comportamiento de los metales recubiertos en distintos medios de aplicación, se ha producido un cambio significativo en esta situación con la aplicación de la espectroscopía de impedancias electroquímicas a estos sistemas, en los que se ha mostrado muy eficaz [2,4-8]. Ya en 1973, Menges y Schneider [9-11] fueron capaces de reconocer las ventajas de esta técnica cuando analizaron los diagramas de Bode obtenidos para aceros recubiertos con poliuretano y fenol-formaldehído que habían sido introducidos en HNO<sub>3</sub> al 15%. Otras aportaciones debidas a Potente y Braches [12], Scantlebury y colaboradores [13] así como a los grupos de Epelboin [14] y Reinhard [15-21] permitieron que a comienzos de los años ochenta ya se reconociera en la literatura especializada la aplicabilidad de esta técnica para el estudio de metales recubiertos.

En este punto merece una mención especial el trabajo publicado en 1982 por Mansfeld, Kendig y Tsai [2] por su amplitud y detallado análisis de los datos obtenidos para el caso de recubrimientos de polibutadieno sobre acero al carbono y aleaciones de aluminio que habían sido sometidos a distintos procedimientos previos de preparación. Posteriores trabajos de este mismo grupo han permitido desarrollar los métodos de análisis de los espectros de impedancias y extender la aplicabilidad y tipos de información accesibles con la técnica EIS [3,6], línea que se ha completado con el desarrollo de paquetes informáticos que están especialmente diseñados para el análisis de los espectros de impedancias de metales recubiertos [22].

En la mayoría de los casos [2,23-25] los espectros de impedancias obtenidos para metales recubiertos con sustancias orgánicas o polímeros que se encuentran expuestos a un medio agresivo, presentan un diagrama de Bode del tipo mostrado en la figura 10-A, y se pueden representar por el circuito equivalente sencillo presentado en la figura 10-B. En este circuito  $R_S$  corresponde a la resistencia sin compensar existente entre los electrodos de trabajo y de referencia,  $R_t$  es la resistencia de polarización asociada al proceso de corrosión,  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa,  $R_{pf}$  es la “resistencia de poros” que es el resultado de la formación de canales para la conducción de iones a través del recubrimiento [23-25], y  $C_{pf}$  es la capacidad del recubrimiento polimérico, que viene dada por:

$$C_{pf} = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \quad (12)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del polímero,  $\varepsilon_0 = 5.85 \times 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$  es la constante dieléctrica en el vacío,  $A$  es el área del electrodo de trabajo que está expuesta al medio, y  $d$  es el espesor del recubrimiento.

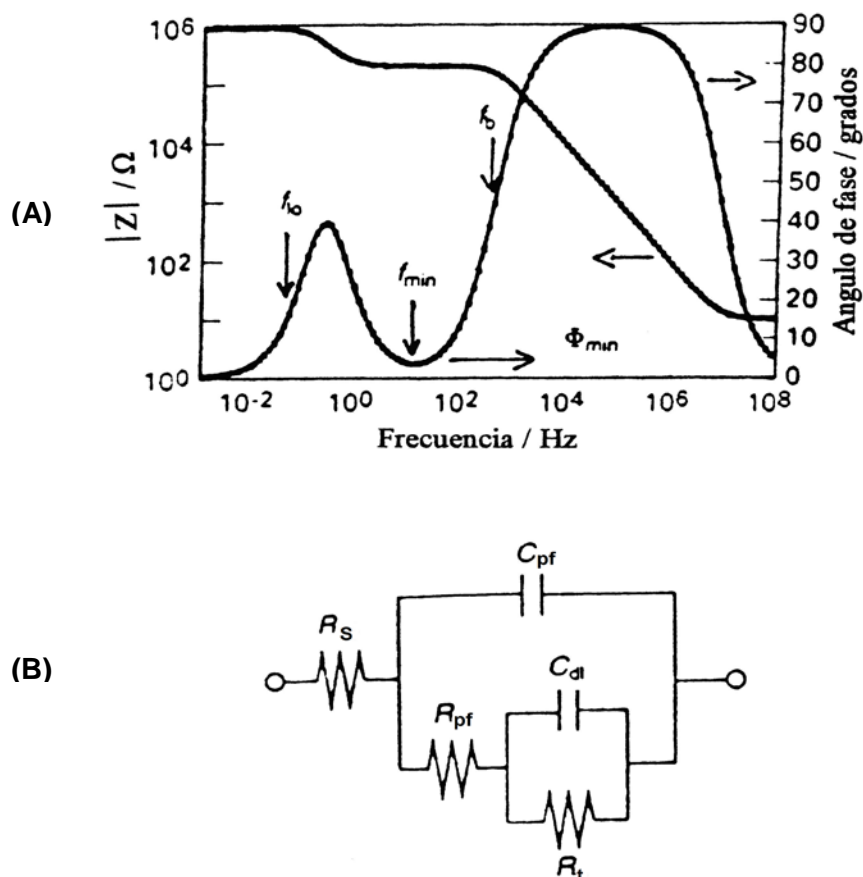


Figura 10: (A) Espectro de impedancias teórico para la degradación de un metal con un recubrimiento protector, y (B) circuito equivalente que lo genera.

En la literatura científica se han propuesto algunas modificaciones del circuito equivalente básico mostrado en la figura 10-B, consistentes en la introducción de elementos de carga adicionales que den cuenta de algunas desviaciones del comportamiento teórico observadas ocasionalmente en los

espectros de impedancias. En este sentido se pueden citar las publicaciones de Haruyama y colaboradores, proponiendo la consideración de una impedancia de Warburg en serie con  $R_t$  [26] o la utilización de un circuito equivalente más complicado conteniendo tres constantes de tiempo distintas para dar cuenta de los efectos de la existencia de poros en el recubrimiento [27].

Más interesante es la propuesta realizada por el grupo investigador de de Wit [28], en el sentido de la necesidad de considerar en el circuito equivalente un nuevo elemento de carga, el elemento de fase constante (CPE), postulado por Le Mehauté [29] y por Sluyters [30,31], para dar cuenta de las no idealidades que se producen en los procesos interfaciales. Para ello se han relacionado los valores de los parámetros  $Y_0$  y  $n$  del CPE con las diversas propiedades de los recubrimientos poliméricos.

El transporte de agua y de las especies corrosivas en los recubrimientos es un factor muy importante que también puede determinarse a partir de los espectros de impedancia [32]. De hecho una permeabilidad baja para las moléculas de agua no garantiza un comportamiento anticorrosivo eficiente, pues se precisa una cierta permeabilidad con vistas a impedir la formación de embolsamientos. Así, es posible establecer una relación entre los valores de los parámetros  $Y_0$  y  $n$  con la cantidad de agua introducida en el recubrimiento y las características protectoras del recubrimiento polimérico.

Asimismo, también se pueden extraer consecuencias relativas a posibles pérdidas de adherencia de los recubrimientos a partir de la observación de que la

resistencia *d.c.* resultante llega a alcanzar valores muy altos en algunos casos [33]. La pérdida de adherencia de los recubrimientos viene precedida de la formación de embolsamientos en ciertas partes del recubrimiento, lo que se refleja en una modificación de las propiedades del recubrimiento epoxídico [34]. Todos estos efectos solo pueden describirse cuando se hace uso de elementos de fase constante en el circuito equivalente.

En trabajos posteriores, estos mismos autores [35] investigaron el mecanismo anticorrosivo de los recubrimientos usando medidas de impedancia en combinación con observaciones SEM. En este trabajo se hizo necesario el empleo de un circuito equivalente más complejo en el que se recogieran las contribuciones del propio recubrimiento, de la reacción de corrosión y de la difusión de las especies reactivas, que pueden ser analizadas separadamente. De forma semejante se puede estudiar también la solubilidad en agua de los propios recubrimientos y la velocidad de penetración del agua en dichos recubrimientos [36], además de ser posible la detección de la corrosión en la interfase metal-recubrimiento en una fase muy temprana del proceso.

Otro procedimiento para la determinación de la pérdida de adherencia de los recubrimientos se basa, también, en la determinación del circuito equivalente de impedancias más probable (*MPI*) [37]. La presencia de elementos de fase constante en el circuito es debida a que la respuesta de impedancia del recubrimiento y de los otros procesos participantes no dan lugar a una respuesta capacitiva pura. Las modificaciones de los parámetros del *MPI* permiten predecir de forma clara si se va

a producir el desprendimiento del recubrimiento desde el sustrato de base. La determinación del circuito equivalente más probable (*MPI*) y ulterior comparación de los parámetros característicos de éste con los datos de envejecimiento natural y los de los resultados de los ensayos cíclicos rápidos de corrosión, permite la estimación del tiempo de vida del material [36].

Investigaciones realizadas en otros laboratorios han permitido establecer [38] que las medidas de impedancia completan los resultados de los ensayos acelerados y dan datos cuantitativos e informaciones muy valiosas con respecto al mecanismo de degradación del recubrimiento. En otros casos se ha considerado la variación de las características de impedancia de los sistemas metálicos recubiertos en función del tiempo de inmersión en disoluciones acuosas conteniendo habitualmente NaCl. Se pueden citar las investigaciones realizadas sobre aceros recubiertos con pinturas alquídicas [39], epoxídicas [40,41] y otras disponibles comercialmente [42], mostrándose que las propiedades de estas capas varían desde condiciones en las que se tiene un comportamiento protector pleno hasta aquéllas en las que se produce una degradación progresiva del recubrimiento, la cual también depende del espesor de la capa utilizada.

También se ha estudiado, durante la exposición del material a un agente corrosivo, la influencia de la composición y concentración de electrolito ocluido en los poros de recubrimientos epoxídicos y su distribución a través del espesor del recubrimiento [43]. A partir de la comparación de los valores de la resistencia del poro calculados con los valores experimentales obtenidos a partir de medidas de la impedancia electroquímica, se concluye que la conducción a través del

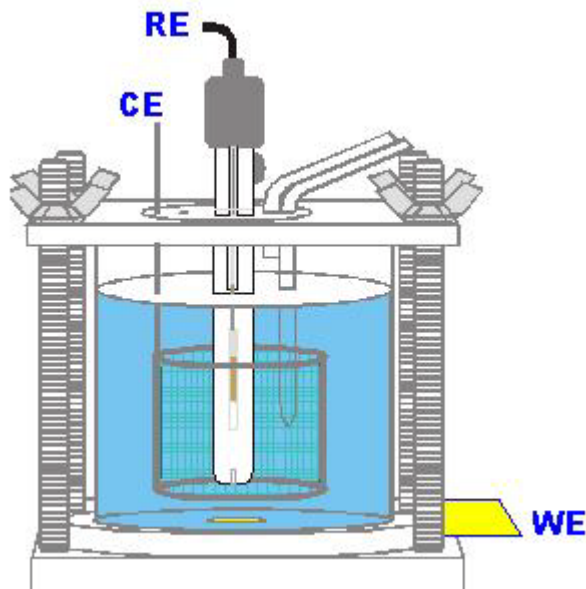
recubrimiento es función exclusiva de las condiciones de conducción iónica que se establecen en el interior de los macroporos que contiene el material.

Finalmente, se han de reseñar algunos estudios [6,44,45] en los que de forma crítica se trata de establecer la diferente aplicabilidad de los diversos métodos existentes para la interpretación de los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica aplicados a los sistemas metal-recubrimiento protector. En particular, se consideran los dos métodos de mayor aceptación que son el “método de la frecuencia del punto de rotura” (*BF*), propuesto por Haruyama [27] y Mansfeld [44], y el “método del circuito equivalente más probable” (*MPI*) propuesto por de Wit [46,47].

#### 2.1.1.4.- Celda electroquímica e instrumentación.

Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda electroquímica de formato plano, en la que el cuerpo lateral cilíndrico está realizado en vidrio Pyrex, en tanto que la base y la tapa se realizan con polietileno (figura 11). La base dispone de un orificio circular de 12.6 cm<sup>2</sup> de sección, que permite la exposición del material recubierto al medio de ensayo, disponiéndose de unos tornillos laterales y unas juntas tóricas para la fijación de la muestra. La configuración utilizada es la de tres electrodos, cuyas funciones son respectivamente: trabajo, referencia y contraelectrodo. La muestra se conecta como electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se ha utilizado un electrodo de calomelanos saturado con cloruro sódico (SSCE) que presenta un potencial de -0.236 V respecto al electrodo normal

de hidrógeno. Como contraelectrodo se ha empleado un cilindro de acero inoxidable de gran superficie que se fija a la tapa de la celda electroquímica.



**Figura 11:** Sección de la celda electroquímica utilizada en los experimentos con la técnica EIS: WE, electrodo de trabajo; RE, electrodo de referencia; y CE, contraelectrodo.

El esquema del dispositivo instrumental empleado se muestra en la figura 12. Los componentes principales son el potenciostato, que actúa como interfase electroquímica, y el amplificador detector de fase, ambos operando bajo control de un ordenador. En la tabla 2 se detallan los modelos empleados tanto de los instrumentos como de los paquetes informáticos para su control.



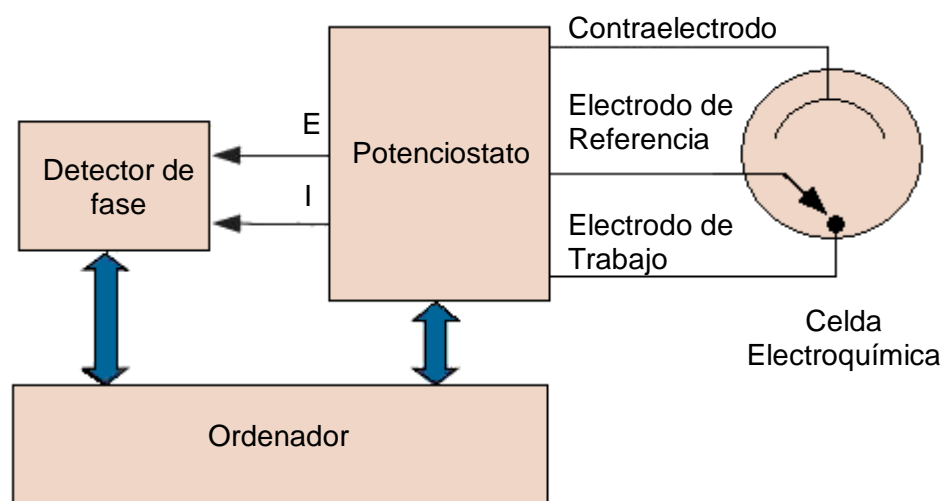


Figura 12: Diagrama de bloques del sistema instrumental empleado para las medidas EIS.

Instrumento / Software	Modelo
Potenciostatos	EG&G Modelos 263, 273 y 283
Amplificador detector de fase	EG&G Modelo 5210
Software de control	EG&G PowerSuite 2.0.1
Software para simulación	ZsimpWin 2.00

Tabla 2. Instrumentos y componentes empleados para las medidas de EIS.

## 2.2.- MICROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE BARRIDO.

El microscopio electroquímico de barrido (SECM) fue presentado en 1989 por Bard y colaboradores [48] como un instrumento de alta resolución para el

estudio de interfases. El microscopio se basa en la reacción que ocurre en un ultramicroelectrodo (UME) al moverse muy cerca de la superficie de un sustrato.

Actualmente este instrumento tiene un amplio campo de aplicaciones por ejemplo en estudios sobre corrosión [49-51], estudio de sistemas biológicos [52-54], membranas [55,56], interfases líquido-líquido [57-59], microfabricación [60,61].

### *2.2.1. Fundamento de la técnica SECM.*

El SECM es una técnica en la que una corriente fluye a través de un microelectrodo (de radio,  $a$ , inferior a 25  $\mu\text{m}$ ) situado muy cerca de la superficie de un sustrato conductor, semiconductor o aislante, que está inmerso en una disolución. El microelectrodo y el sustrato forman parte de una celda electroquímica que consta también de otros electrodos (contraelectrodo, electrodo de referencia, y en ocasiones un segundo electrodo de trabajo).

Para entender el funcionamiento y respuesta del SECM se debe comprender el comportamiento del microelectrodo en la celda. Se considera un microelectrodo sumergido en una disolución electrolítica que contiene una especie  $O$  capaz de reducirse. Al aplicar sobre el electrodo un potencial suficientemente negativo se produce la reducción de  $O$  en el microelectrodo:



La reducción está controlada por la difusión de la especie  $O$  desde el seno de la disolución hacia el electrodo. La corriente catódica que fluye por el microelectrodo debido a la transferencia electrónica decae a medida que se agota la especie  $O$  en las proximidades del electrodo, hasta alcanzar un valor límite,  $i_{T,\infty}$ , que depende de la concentración y al coeficiente de difusión de  $O$ :

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (14)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday,  $n$  el número de electrones que entran en juego en la reducción, y  $a$  el radio del microelectrodo.

En este proceso que ocurre en el UME el flujo convectivo se puede considerar despreciable frente a la difusión, que es muchísimo mayor. La respuesta del microscopio consiste en la perturbación en la corriente que fluye por el microelectrodo debido a la presencia del sustrato [48].

Cuando el UME está muy alejado del sustrato (una distancia mayor a varios diámetros del electrodo) la corriente que fluye se mantiene constante,  $i_{T,\infty}$  [62]. Esto se debe a que la especie  $O$  llega al electrodo desde todas las direcciones sin agotarse (figura 13-A). Si el electrodo se aproxima a un sustrato aislante la corriente que fluye,  $i_T$  será menor a la corriente límite,  $i_{T,\infty}$ , debido a que el propio sustrato bloquea el acceso de especie  $O$  desde el seno de la disolución al electrodo, y cuanto más próximo esté el electrodo al sustrato más decae la

corriente. Cuando la distancia  $d$  entre electrodo y sustrato tiende a cero, la corriente,  $i_T$ , también tenderá a cero (figura 13-B). Este efecto se conoce como retroalimentación negativa.

En cambio, si el electrodo se acerca a un sustrato conductor, en el que la reacción de oxidación  $R \leftrightarrow O + n e^-$  puede ocurrir, el flujo de especie  $O$  desde el sustrato al electrodo se unirá a la especie  $O$  que viene desde el seno de la disolución. Por tanto la corriente en el UME,  $i_T$  será mayor que la corriente límite,  $i_{T,\infty}$ . La especie  $O$  que se genera en el sustrato provoca un aumento de la corriente que será mayor a medida que disminuye la distancia,  $d$  entre electrodo y sustrato (figura 13-C), alcanzando la situación límite de que si  $d \rightarrow 0$ , la corriente  $i_T$  tiende a infinito, siempre y cuando la oxidación de  $R$  en el sustrato esté controlada por difusión. Este efecto se denomina retroalimentación positiva. El sustrato se puede mantener a un potencial adecuado con ayuda de un potencióstato para que ocurra la oxidación, pero lo más frecuente es que el sustrato posea por sí mismo en el medio un potencial lo suficientemente positivo sin necesidad de una aplicación externa.

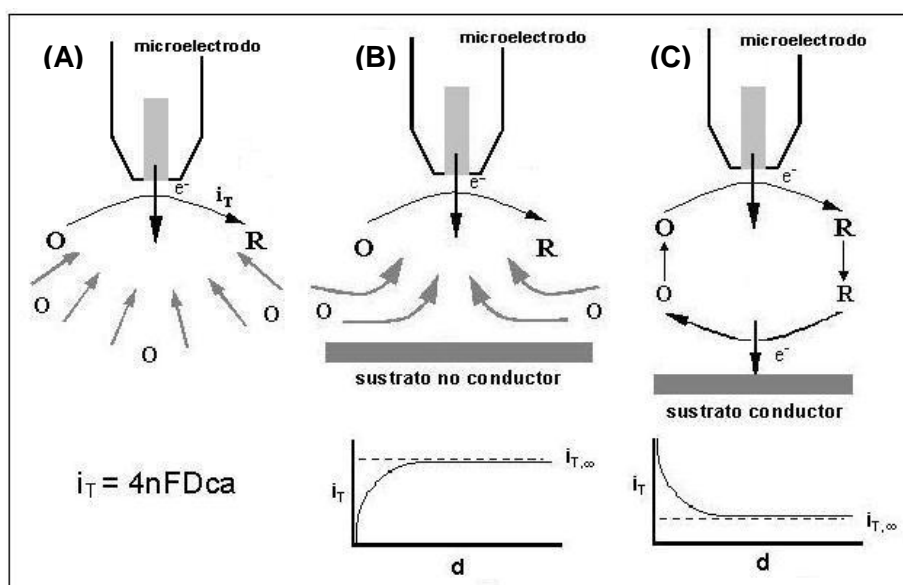


Figura 13: Principios básicos del SECM: (A) con el microelectrodo lejos del sustrato; (B) el microelectrodo cerca de un sustrato aislante; (C) el microelectrodo próximo a un sustrato conductor.

### 2.2.2. Aplicaciones de la técnica SECM.

El microscopio presenta una gran variedad de aplicaciones. A continuación se citan las más importantes.

1) *Obtención de imágenes.* El microscopio permite la obtención de imágenes de superficies de distintos tipos de sustratos (tanto conductores como aislantes) inmersos en una disolución [63]. La ventaja que ofrece el SECM con respecto a otras técnicas microscópicas es que es una técnica basada en una teoría, que permite estimar la distancia entre el microelectrodo y el sustrato a partir de la corriente medida.

Para la obtención de una imagen se puede operar de dos formas. La primera consiste en la realización de barridos con el microelectrodo a una *distancia constante* del sustrato. La variación en la corriente que fluye por el microelectrodo es la respuesta a la diferente topografía del sustrato. También se puede obtener una imagen operando a *corriente constante*. El microelectrodo barre sobre la superficie y varía la distancia que lo separa del sustrato para mantener el valor de corriente prefijado de antemano. En este caso la resolución depende del tamaño del microelectrodo, lo que permite obtener imágenes con mucha más resolución que en el modo de altura constante.

2) *Estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea*. El microscopio permite el estudio cinético de reacciones heterogéneas en diversos sustratos metálicos, semiconductores y sustratos de base de carbono [64-66]. En esta aplicación no se emplea el modo de barrido sino principalmente la voltamperometría. El SECM es muy sensible a la señal que se produce entre el microelectrodo y un sustrato conductor que se corresponde con el flujo de especie electroactiva. Este hecho se debe a que la corriente en el microelectrodo a una distancia  $d$  del sustrato conductor es del orden de  $Dc/d$ , e independiente del radio del microelectrodo,  $a$ , cuando  $d < a$ , por tanto la corriente aumenta a medida que decrece la distancia  $d$ .

3) *Estudio de reacciones homogéneas*. El microscopio operando en el modo de retroalimentación positiva funciona de forma similar a un electrodo de disco rotatorio en el estudio de la cinética de reacciones químicas homogéneas [67-69].

El SECM presenta la ventaja de poder estudiar distintos sustratos fácilmente sin necesidad de fabricar distintos electrodos como ocurre con los electrodos rotatorios. Otra ventaja es que la señal entre el microelectrodo y el sustrato es tan alta que no se ve influenciada por los procesos convectivos que puedan ocurrir en el sistema.

4) *Caracterización de películas y membranas.* El SECM es muy útil para el estudio de películas delgadas en interfases, como por ejemplo poli-electrolitos, polímeros conductores, películas de pasivación de metales y procesos de disolución. Estos estudios se realizan empleando la ciclovoltametría microelectrodo-sustrato [70,71].

5) *Estudio de interfases líquido-líquido.* Esta aplicación consiste principalmente en el estudio del transporte de carga a la interfase que existe entre dos disoluciones electrolíticas inmiscibles. En ocasiones se puede estudiar también el transporte iónico en la interfase [57,72].

6) *Microfabricación.* El SECM puede ser usado para la fabricación de microestructuras sobre superficies por deposición de metales u otros sólidos, o por grabado en la superficie [60,61].

### 2.2.3. Instrumentación de la técnica SECM.

El instrumento consta de una combinación de componentes electroquímicos y algunos componentes de las microscopías de proximidad. En la figura 14 se muestra un diagrama que contiene los componentes principales del microscopio electroquímico de barrido, el cual está formado por cuatro partes principales [62]:

- Un controlador del posicionado y del movimiento del microelectrodo, el cual es un elemento típico de un microscopio de proximidad.
- La celda electroquímica, la cual está constituida por el microelectrodo, el contraelectrodo, el electrodo de referencia y el sustrato que, ocasionalmente puede actuar como segundo electrodo de trabajo.
- El bipotenciostato, es un elemento que junto al la celda electroquímica constituye el microscopio electroquímico de barrido (SECM).
- El ordenador, la interfase y el dispositivo de salida.

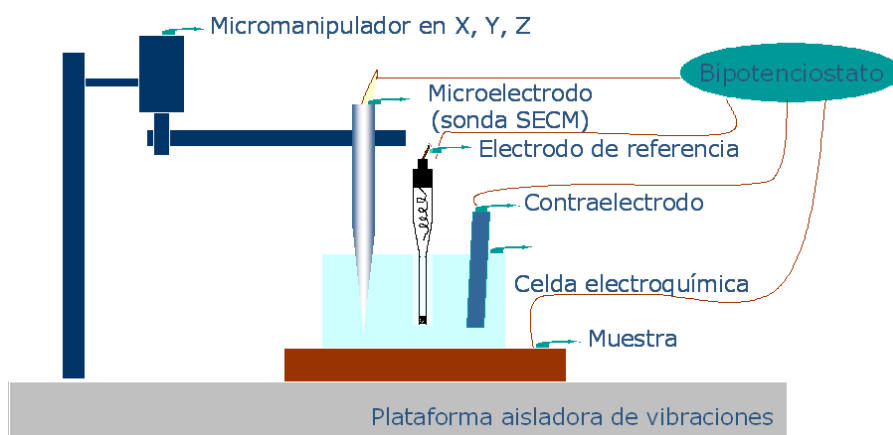


Figura 14: Esquema del sistema instrumental empleado para las medidas SECM.



Los experimentos fueron llevados a cabo usando un microscopio electroquímico de barrido modelo Sensolytics (Bochum, Alemania), controlado por un ordenador personal. Todas las medidas se realizaron en una celda de tres electrodos colocada en el interior de una jaula de Faraday. Los electrodos usados como sonda, eran microelectrodos de platino de 10  $\mu\text{m}$ . Un electrodo de Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo, todos ellos colocados en una celda de poli-tetrafluoroeteno. Todos valores del potencial dados más abajo están referidos al electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (saturado). Las muestras fueron colocadas boca arriba de forma horizontal. En todos los experimentos a la muestra recubierta le fue impuesto un potencial correspondiente al potencial de corrosión de circuito abierto (por lo tanto sin polarizar). El micromanipulador del instrumento SECM fue usado para colocar el microelectrodo en la posición de partida. El sondeo se llevó a cabo, tanto vertical (curvas de aproximación), como en la dirección paralela a la superficie de la muestra. Las medidas se realizaron con el microelectrodo a una altura fija sobre la superficie de la muestra en estudio.

### **2.3.- TÉCNICA DE BARRIDO DEL ELECTRODO VIBRANTE (SVET).**

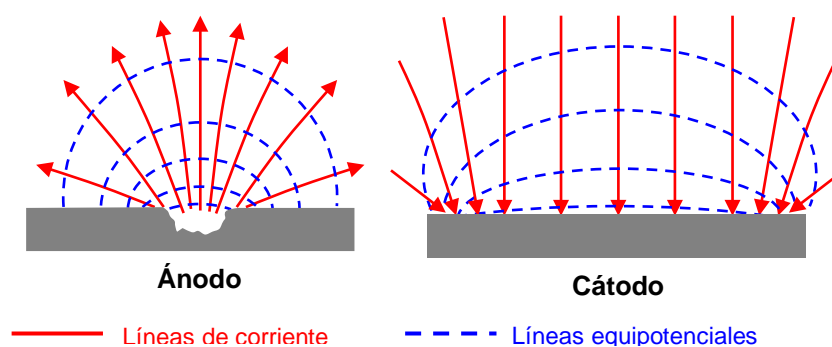
La técnica SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) es conocida desde 1950, y fue una técnica desarrollada originalmente por biólogos para la medida de corrientes extracelulares en células vivas [76-80]. Su uso en el campo de la corrosión se remonta a los años 70 con los trabajos

pioneros de Isaacs [81-84], ampliándose su aplicación en las últimas décadas a los campos de sistemas pasivos, inhibidores de la corrosión [85,86], corrosión galvánica [87], sistemas pintados degradados [88,89] y recubrimientos orgánicos [90-92].

El SVET es una técnica que permite la detección de corrientes iónicas en una disolución causadas por gradientes de concentración. Se basa en la detección de campos eléctricos (del orden de nV) generados en el seno de la disolución debida a la distribución homogénea de cargas eléctricas e iones, sin que la vibración del microelectrodo afecte a dichos campos, y a una velocidad mínima de 1 medida cada 50 ms. La magnitud de la vibración de la probeta esta comprendida, generalmente, entre los 200 Hz y 1 kHz.

El campo eléctrico es cero cuando la disolución está en reposo, pero si hay un gradiente de concentración originado por una fuente de iones tendrá lugar una variación de potencial en la disolución.

En la figura 15 se muestra un esquema de la distribución equipotencial y las líneas de corriente que podrían emerger de un sitio anódico, así como los que convergen en una zona catódica.



**Figura 15:** Distribución de líneas equipotenciales y de corriente, tanto en una zona anódica como en una catódica.

El inconveniente de las técnicas electroquímicas convencionales es que no pueden detectar estos gradientes de potencial. Dicho problema ha sido solventado mediante el empleo del SVET.

### 2.3.1.- Fundamentos de la técnica.

El SVET consiste en un microelectrodo fijo en la disolución y un segundo electrodo que vibra en el seno de la misma barriendo la superficie para medir los gradientes de potencial *in situ*. Las medidas se realizan haciendo vibrar el microelectrodo a unos cuantos cientos de micras sobre la superficie del sustrato, usualmente en un plano perpendicular a la misma. El potencial electroquímico del microelectrodo es registrado para una amplitud de vibración determinada, dando como resultado una señal *a.c.* sinusoidal (figura 16). Dicha señal es registrada mediante el empleo de un amplificador detector de fase, lo

cuál permite también eliminar el ruido generado por otras frecuencias distintas a la de la medida. La explicación que rige el principio de funcionamiento de esta técnica está basada en trabajos y consideraciones realizadas por Bayet y col. [93], donde hacía vibrar un microelectrodo a una frecuencia angular  $\Omega$  de tal forma que la distancia entre el electrodo y la probeta (electrodo de trabajo) varía con el tiempo según la expresión (figura 17)

$$h(t) = h_0 + d\text{sen}(\Omega t) \quad (15)$$

donde  $d$  es la amplitud de la vibración del microelectrodo y  $h_0$  es la distancia media entre el electrodo y la muestra.

Bajo control galvanostático y en régimen *a.c.*, la densidad de corriente local  $j_{loc}(t)$  justo sobre la superficie de la muestra, se puede determinar a partir de la siguiente expresión

$$j_{loc}(t) = j_{loc,0} + \Delta j_{loc} \text{sen}(\omega t) \quad (16)$$

donde  $\Delta$  denota una pequeña perturbación en la señal *a.c.* de frecuencia  $\omega$ .

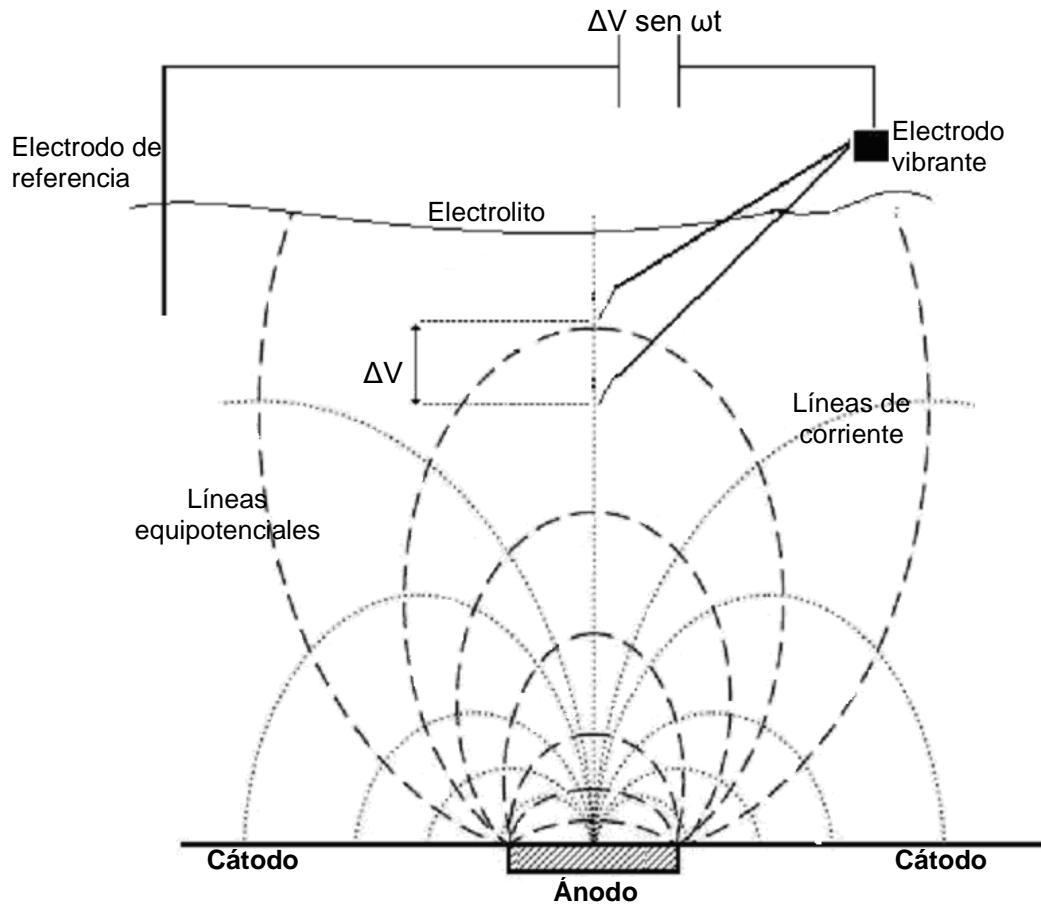


Figura 16: Representación esquemática del principio de operación del SVET. El electrodo se hace vibrar a una distancia determinada sobre la superficie del metal.

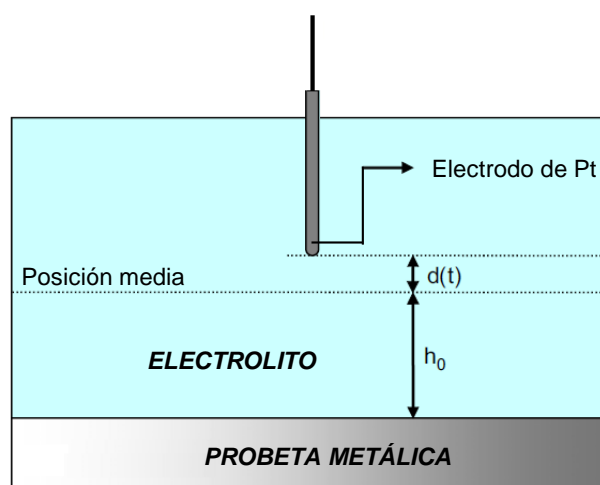


Figura 17: Representación esquemática de un sistema SVET.

El potencial local de la interfase,  $E_{loc}(t)$ , viene dado por la siguiente expresión

$$E_{loc}(t) = E_{loc,0} + |\Delta E_{loc}(\omega)| \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (17)$$

donde  $|\Delta E_{loc}(\omega)|$  es la amplitud de la respuesta del potencial local con una frecuencia angular  $\omega$  y con un desfase  $\varphi$  con respecto a  $j_{loc}$ .

Por otro lado, podemos definir la impedancia como:

$$Z_{loc}(\omega) = \frac{|\Delta E_{loc}(\omega)|}{\Delta j_{loc}} e^{j\varphi} \quad (18)$$

Si la resistividad del electrolito,  $\rho$ , permanece constante en la proximidad de la superficie de la muestra, la resistencia relativa por unidad de superficie entre la superficie de la muestra y el electrodo varía con el tiempo según la siguiente expresión:

$$R_e(t) = \rho [h_0 + d \text{sen}(\Omega t)] \quad (19)$$

Por lo tanto, el potencial que se establece entre el electrodo vibrante (VP) y la superficie de la muestra (WE) varía con el tiempo según la siguiente expresión

$$V_{electrodo} = V_{VP} - V_{WE} = E_{loc}(t) + j_{loc}(t) R_e(t) = \\ = [E_{loc}, 0 + |\Delta E_{loc}(\omega)| \text{sen}(\omega t + \varphi)] + \rho [h_0 + d \text{sen}(\Omega t)] [j_{loc}, 0 + \Delta j_{loc} \text{sen}(\omega t)] \quad (20)$$

De un análisis de la expresión anterior se desprende que  $V_{electrodo}(t)$  contiene información acerca de  $|\Delta E_{loc}(\omega)|$  y de  $\Delta j_{loc}$ . La deficiencia de esta aproximación radica en que  $V_{electrodo}$  está influenciado tanto por la frecuencia de vibración del electrodo así como la frecuencia empleada para la medida de la impedancia.

Por otro lado, la variación del potencial medido,  $\Delta V$ , se puede correlacionar con la corriente iónica a través de la ecuación:

$$I = \frac{E}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta V}{\Delta r} \quad (21)$$

donde  $E$  es el campo eléctrico medido entre dos puntos de la disolución,  $\rho$  es la resistividad de la disolución y  $\Delta r$  es la distancia entre los dos extremos o amplitud de vibración del microelectrodo.

La señal resultante, la cual es en efecto una medida de los gradientes de potencial *d.c.* en la disolución, puede ser convertida en densidad de corriente por un procedimiento de calibración simple [94].

### *2.3.2.- Instrumentación.*

En la figura 18 se muestra un esquema de un microscopio de SVET destacando sus componentes principales [95], los cuales pueden ser resumidos en:

- La celda electroquímica.
- El sistema piezo-oscilador, el cual provoca la oscilación del microelectrodo.
- Dos amplificadores detectores de fase (amplificador y pre-amplificador) para medir y filtrar la señal producida en la probeta.
- Sistema de motores piezoeléctricos tri-axiales para controlar y mover con precisión el microelectrodo.
- Ordenador, interfase y sistema de tratamiento y gestión de datos.
- Sistema de vídeo para la ubicación del electrodo vibrante y la toma de fotografías.



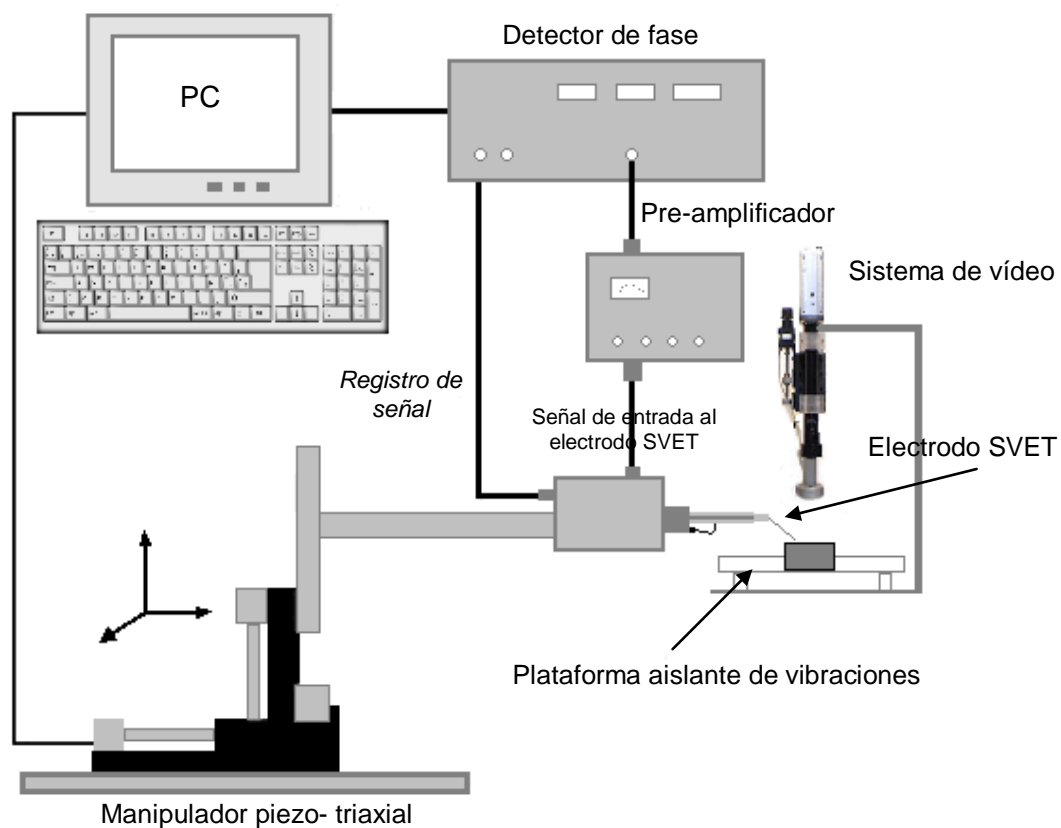


Figura 18: Esquema del sistema instrumental utilizado para las medidas SVET.

La celda electroquímica consiste en un electrodo fijo y otro vibrante, el electrodo de referencia la muestra. En la figura 19 se muestra la disposición de estos elementos.

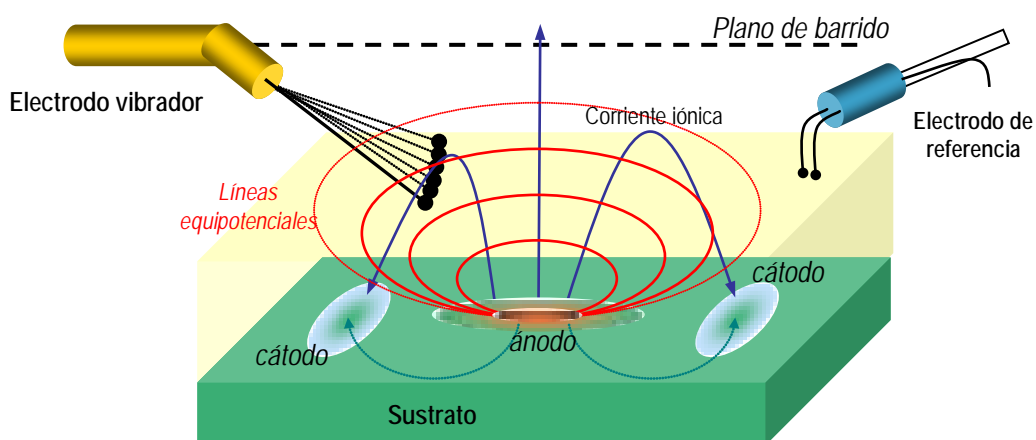


Figura 19: Componentes de una celda SVET.

#### **2.4.- APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.**

El proceso de pintado de las probetas se realizó con un aplicador automático de película de pintura suministrado por Neurtek. Este dispositivo dispone de un motor y un sistema de rodillo deslizante cuya velocidad de desplazamiento se puede controlar con gran precisión.

#### **2.5.- DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LOS RECUBRIMIENTOS.**

El espesor del revestimiento en seco fue obtenido con un medidor de espesores de revestimiento Mega-Check FN (List-Magnetik GmbH, Germany), y el rango elegido fue el de 60-100  $\mu\text{m}$ .

#### **2.6.- CARACTERIZACIÓN DE LA ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS.**

Tanto la adhesión inicial como la adhesión final, después de la exposición del revestimiento al medio acuoso salino de ensayo, se midió usando el ensayo de medida de la adherencia por tracción. En este método se pega una sufridera al revestimiento usando un adhesivo apropiado (Araldite) y se mide la fuerza en kilopondios (kp) necesaria para separar la sufridera de una pequeña área del revestimiento fuera del sustrato metálico.

Las muestras, una vez finalizado el período de inmersión, se retiraron de las celdas, se enjuagaron cuidadosamente con agua destilada y posteriormente se dejó que se secarán a la temperatura ambiente durante al menos 48 horas.

Para las medidas se utilizó un medidor de adherencias con pantalla digital AT-1 (Neurtek, Eibar, Guipúzcoa), que presenta una tracción máxima aplicable de  $160 \text{ kp}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## 2.7.- REFERENCIAS.

- [1] J.E.B. Randles, *Discussions of the Faraday Society* 1 (1947) 11.
- [2] F. Mansfeld, M.W. Kendig y S. Tsai, *Corrosion* 38 (1982) 478.
- [3] M. Kendig, F. Mansfeld y S. Tsai, *Corrosion Science* 23 (1983) 317.
- [4] F. Mansfeld, *Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys*, Referencia Monográfica 26. Solartron Instruments Group, Farnborough, 1993.
- [5] W. Funke, en *Surface Engineering. Vol. 1: Fundamentals of Coatings*, P.K. Datta y J.S. Gray (Eds.). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993, p. 179.
- [6] F. Mansfeld, *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 187.
- [7] P.L. Bonora, F. Deflorian y L. Fedrizzi, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1073.
- [8] H. Katayama, K. Yagi, A. Nishikata y T. Tsuru, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1093.

- [9] G. Menges y W. Schneider, *Kunststofftechnik* 12 (1973) 265.
- [10] G. Menges y W. Schneider, *Kunststofftechnik* 12 (1973) 316.
- [11] G. Menges y W. Schneider, *Kunststofftechnik* 12 (1973) 343.
- [12] H. Potente y E. Braches, *Adhesion* 11 (1979) 34.
- [13] J.D. Scantlebury y K.N. Ho, *Journal of Oil and Colour Chemistry Association* 62 (1979) 89.
- [14] L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade y H. Takenouti, *Surface Technology* 4 (1976) 237.
- [15] G. Reinhard, D. Scheller y K. Hahn, *Plaste Kautsch* 22 (1975) 56.
- [16] G. Reinhard y K. Hahn, *Plaste Kautsch* 22 (1975) 361.
- [17] G. Reinhard, K. Hahn y R. Kaltofen, *Plaste Kautsch* 22 (1975) 522.
- [18] G. Reinhard, K. Hahn y B. Gorzolla, *Plaste Kautsch* 25 (1978) 548.
- [19] G. Reinhard y K. Hahn, *Plaste Kautsch* 26 (1979) 580.
- [20] G. Reinhard, K. Hahn y H.M. Wittich, *Plaste Kautsch* 27 (1980) 709.
- [21] G. Reinhard, K. Hahn y U. Rammelt, *Plaste Kautsch* 28 (1981) 51.
- [22] F. Mansfeld, H. Shih, H. Greene y C.H. Tsai, *ASTM STP 1188* (1993) 37.
- [23] M. Kendig, F. Mansfeld y S. Tsai, *Corrosion Science* 23 (1983) 317.
- [24] F. Mansfeld y M. Kendig, *ASTM STP 866* (1985) 122.
- [25] M. Kendig y J. Scully, *Corrosion* 46 (1990) 22.
- [26] S. Haruyama, M. Asari y T. Tsuru, en *Corrosion Protection by Organic Coatings, Proceedings of the Electrochemical Society* 87-2 (1987) 197.
- [27] R. Hirayama y S. Haruyama, *Corrosion* 47 (1991) 952.
- [28] E.P.H van Westing, G.M. Ferrari y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 34 (1993) 1511.

- 
- [29] A. le Mehauté y G. Crepy, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 17.
- [30] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275.
- [31] W.H. Mulder y J.H. Sluyters, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 303.
- [32] E.P.H van Westing, G.M. Ferrari y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 36 (1994) 957.
- [33] E.P.H van Westing, G.M. Ferrari y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 36 (1994) 979.
- [34] D.H. van der Weijde, E.P.H van Westing y J.H.W. de Wit, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1103.
- [35] E.P.H van Westing, G.M. Ferrari y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 36 (1994) 1323.
- [36] J.H.W. de Wit, en *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, J.M. Costa y A.D. Mercer (Eds.). The Institute of Materials, Londres, 1993, p. 240.
- [37] E.P.H van Westing, G.M. Ferrari, D.H. van der Weijde y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 34 (1993) 937.
- [38] E. Fréchette, C. Compere y E. Ghali, *Corrosion Science* 33 (1992) 1067.
- [39] C. Compere, E. Fréchette y E. Ghali, *Corrosion Science* 34 (1993) 1259.
- [40] F. Deflorian, L. Fedrizzi y P.L. Bonora, en *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, J.M. Costa y A.D. Mercer (Eds.). The Institute of Materials, Londres, 1993, p. 215.
- [41] R.M. Souto, V. Fox, M.M. Laz y S. González, *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000) 1321.

- [42] J. Bordzilowski, *Corrosion Science* 34 (1993) 279.
- [43] V.B. Miskovic-Stankovic, D.M. Drazic y M.J. Teodorovi, *Corrosion Science* 37 (1995) 241.
- [44] G.W. Walter, D.N. Nguyen y M.A.D. Madurasinghe, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 245.
- [45] D.H. van der Weijde, E.P.H van Westing y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 36 (1994) 643.
- [46] M.F. Geenen, Tesis Doctoral, Universidad de Delft (1991).
- [47] E.P.M. van Westing, Tesis Doctoral, Universidad de Delft (1991).
- [48] A.J. Bard, F-R.F. Fan, J. Kwak y O. Lev, *Analytical Chemistry* 61 (1989) 132.
- [49] J.W. Still y D.O. Wipf, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 2657.
- [50] Y. Zhu y D.E. Williams, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) L43.
- [51] L.F. Garfias-Mesias, M. Alodon, P.I. James y W.H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2005.
- [52] C. Lee, J. Kwak y A.J. Bard, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 87 (1990) 1740.
- [53] M. Tsionsky, Z.G. Cardon, A.J. Bard y R.B. Jackson, *Plant Physiology* 113 (1997) 895.
- [54] H. Meyer, H. Drewer, B. Gründig, K. Cammann, R. Kakerow, Y. Manoli, W. Mokwa y M. Rospert, *Analytical Chemistry* 67 (1995) 1164.
- [55] E.R. Scott, H.S. White y J.B. Phipps, *Analytical Chemistry* 65 (1993) 1537.

- 
- [56] B.D. Bath, R.D. Lee, H.S. White y E.R. Scott, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 1047.
- [57] C. Wei, A.J. Bard y M.V. Mirkin, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 16033.
- [58] Y. Shao y M.V. Mirkin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 439 (1997) 137.
- [59] A.L. Barker, J.V. Macpherson, C.J. Slevin y P.R. Unwin, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 1586.
- [60] C.W. Lin, F.-R.F. Fan y A.J. Bard, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987) 1038.
- [61] D.H. Craston, C.W. Lin y A.J. Bard, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 785.
- [62] A.J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, y D.O. Wipf, *Accounts of Chemical Research* 23 (1990) 357.
- [63] J. Kwak y A.J. Bard, *Analytical Chemistry* 61 (1989) 1794.
- [64] D.O. Wipf y A.J. Bard, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 469.
- [65] B.R. Horrocks, M.V. Mirkin y A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 9106.
- [66] N. Casillas, P. James y W.H. Smyrl, *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) L16.
- [67] A.J. Bard, F.-R.F. Fan y M.V. Mirkin, en *Electroanalytical Chemistry*, vol.18, A.J. Bard (Ed.). Marcel Dekker, Nueva York, 1994, p. 243.

- [68] F.M. Zhou, P.R. Unwin y A. J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 4917.
- [69] P.R. Unwin y A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 7814.
- [70] C. Lee y A.J. Bard, *Analytical Chemistry* 62 (1990) 1906.
- [71] C. Lee, J. Kwak y F.C. Anson, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 1501.
- [72] Y.H. Shao, M.V. Mirkin y J.F. Rusling, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 3202.
- [73] *ASTM Metals Handbook*, vol. 8. ASTM, West Conshohocken, 2000.
- [74] Norma ISO 14577.
- [75] W. Weiler, *British Journal of Non-Destructive Testing* 31 (1989) 253.
- [76] A.M. Shipley y J.A. Feijó, en *Fertilization in Higher Plants. Molecular and Cytological Aspects*. Capítulo 17, Springer-Verlag, Berlín 1999
- [77] O. Bluh and B. Scott, *Review of Scientific Instruments* 10 (1950) 867.
- [78] W.P. Davies, *Federal Proceedings* 25 (1966) 332.
- [79] L.F. Jaffe y R. Nucitelli, *Journal of Cell Biology* 63 (1974) 269.
- [80] D. Mackenzie, *New Scientist* 28 (1982) 217.
- [81] H.S. Isaacs y G. Kissel, *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 1628.
- [82] H.S. Isaacs e Y. Ishikawa, en *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, R. Baboian (Ed.). NACE, Houston, 1986.
- [83] H.S. Isaacs, *Corrosion* 43 (1987) 594
- [84] H.S. Isaacs, *Corrosion Science* 28 (1988) 547
- [85] S.M. Powell, H.N. McMurray y D.A. Worsley, *Corrosion* 55 (1999) 1040.
- [86] S. Powell, *Surface Engineering* 16 (2000) 169.



- [87] H.S. Isaacs, *Corrosion Science* 28 (1988) 547.
- [88] K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues y X. Philippe, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3654.
- [89] F. Zou, C. Barreau, R. Hellouin, D. Quantin y D. Thierry, *Materials Science Forum* 289-292 (1998) 83.
- [90] H.S. Isaacs, A.J. Aldykewicz Jr, D. Thierry y T.C. Simpson, *Corrosion* 52 (1996) 163.
- [91] J. Hie, V.J. Gelling, D.E. Tallman y G.P. Bierwagen, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3661.
- [92] J. Hie, V.J. Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen y G.G. Wallace, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3667.
- [93] E. Bayet, F. Huet, M. Keddam, K. Ogle y H. Takenouti, *Material Science Forum* 289 (1998) 57.
- [94] C. Sheffey, en *Ionic Currents in Development*, A.R. Liss (Ed.). A.R. Liss Inc., New York, 1986.
- [95] <http://www.applicableelectronics.com/>

## **Capítulo III**

**Estudio de la corrosión de sustratos de acero recubiertos con imprimación de epoxi-poliamina conteniendo escamas de vidrio, utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

### **3.1.- INTRODUCCIÓN.**

Los recubrimientos orgánicos han sido utilizados ampliamente como método de protección frente a la corrosión atmosférica de los metales. La película polimérica actúa como una barrera entre el medio agresivo y el material metálico, a pesar de que este recubrimiento es permeable a especies agresivas tales como agua y oxígeno [1-5]. Últimamente se han desarrollado nuevos recubrimientos que pueden evitar de forma más efectiva que el medio agresivo alcance al material metálico durante su uso en operación. En particular se están utilizando sistemas de pintado pigmentados, debido a que ellos exhiben un mejor comportamiento en la protección frente a la corrosión. Estos aditivos logran tal acción bien, porque presentan propiedades de barrera más activas, o porque realizan alguna acción protectora adicional aparte de las características de barrera del recubrimiento. En este último caso, los pigmentos pueden realizar una protección electroquímica sobre el sustrato metálico a través de un mecanismo galvánico o de pasivación, o también pueden contribuir a mejorar las propiedades de barrera del recubrimiento a través de precipitación química de compuestos sólidos. En años recientes, pinturas anticorrosivas que contienen escamas de vidrio están siendo investigadas en relación a la protección en medios altamente agresivos debido a que muestran un mayor impedimento al transporte de agua a través de la matriz polimérica.

El propósito del presente estudio fue investigar el comportamiento frente a la corrosión de un sistema de pintado comercial que contiene escamas de vidrio como pigmento. El polímero fue una resina epoxi-poliamina. Los sustratos seleccionados

para este trabajo fueron acero al carbono y acero galvanizado. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó para medir la resistencia frente a la corrosión de las muestras pintadas durante su exposición a una disolución acuosa de NaCl al 3% y los datos de impedancia se analizaron en términos de la dependencia de los parámetros característicos [6-10] frente al tiempo. Posteriormente los datos de impedancia fueron combinados con datos procedentes de las pruebas de adhesión, para investigar en qué extensión las diferencias en la adhesión entre el recubrimiento orgánico y el sustrato metálico afectaban la resistencia a la corrosión de estos materiales.

### **3.2.- DETALLES EXPERIMENTALES.**

Los sustratos metálicos empleados fueron placas de acero al carbono y acero galvanizado. El espesor de la capa de cinc en el galvanizado fue de  $20 \pm 2 \mu\text{m}$ . Las superficies de los metales se lavaron cuidadosamente con acetona, etanol y agua doblemente destilada, y luego se secaron antes de proceder al proceso de recubrimiento. Las muestras se pintaron en el laboratorio con una técnica de arrastre de cilindro a una velocidad controlada que permite colocar un espesor seleccionado. Una vez realizado el pintado de las placas, se les permitió curar a temperatura y humedad ambiente durante tres días antes de iniciar los ensayos. La pintura utilizada contenía dos componentes: epoxi-poliamina, con pigmento de escamas de vidrio (*Sigmacover TCP Glassflake*) suministrado por Sigma Coatings (Amsterdam, Holanda). La pintura se preparó en el laboratorio para controlar la calidad del

recubrimiento. El espesor de la película se midió con un Mega-Check FN Coating-Thickness-Meter (List-Magnetik GMBH, Alemania) y se eligió un rango de 60-140 $\mu\text{m}$ .

La disolución acuosa que se utilizó como medio agresivo fue NaCl al 3% en peso, abierta al aire y mantenida a temperatura ambiente. El tiempo al que estuvieron expuestas al medio corrosivo las probetas metálicas recubiertas fue de 440 días. Se utilizó en todos los experimentos una celda de tres electrodos. El contraelectrodo de acero inoxidable se colocó paralelamente al electrodo de trabajo que era la probeta metálica recubierta con 13  $\text{cm}^2$  de exposición al medio. Se empleó como electrodo de referencia uno de calomelano saturado en KCl.

Los datos de espectroscopía de impedancia se obtuvieron utilizando un ordenador que controlaba un amplificador de fase EG&G modelo 5210, conectado con un potencióstato EG&G (modelos 263, 273 y 283). Las medidas de impedancia se realizaron en un rango de frecuencias entre 10 kHz y 1 mHz, utilizando una amplitud del potencial sinusoidal de 15 mV. La calidad en la adquisición de datos se estableció en cuatro ciclos a cada frecuencia, suministrando una buena relación señal-ruido en todas las frecuencias. El *software* utilizado para adquirir y analizar los datos era el *PowerSuite* que representa los datos en términos de diagramas de Bode (logaritmo del módulo de la impedancia  $|Z|$  y ángulo fase  $\theta$ , como una función del logaritmo de la frecuencia  $f$ ) y diagramas de Nyquist (componente imaginaria de la impedancia en función de la componente real). El análisis de los espectros de impedancia en términos de un circuito equivalente se realizó con un *software ZsimpWin 2.00* [11].

La adherencia del recubrimiento a los sustratos metálicos se midieron antes y después de su inmersión en la disolución acuosa de NaCl al 3% con un probador de adherencia digital AT-1 (Neurtek, España) con un máximo de carga aplicada de 160 kg·cm<sup>-2</sup>. En este método la muestra a ensayar se pegó al sufridor utilizando un adhesivo apropiado (*Araldite*). Las probetas en los estudios de adhesión se retiraron de la disolución al final del ensayo de inmersión y se enjuagaron con agua destilada dejándolas secar durante 48 horas a temperatura ambiente.

### **3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron en el potencial de circuito abierto ( $E_{corr}$ ) después de diferentes tiempos de inmersión en la disolución de NaCl al 3%, a temperatura ambiente. Ejemplos típicos de diagramas de impedancias obtenidos para las muestras recubiertas se muestran en la figuras 1 a 3.

En ellas se han representado tanto diagramas Nyquist como Bode. Ellos fueron obtenidos para dos sustratos metálicos (acero al carbono y acero galvanizado) con el recubrimiento orgánico correspondiente y en el caso del acero galvanizado como sustrato se utilizaron dos espesores de película diferentes. Los cambios en las características de la impedancia como resultado de la exposición de las muestras al medio corrosivo podrían deducirse de estos espectros.

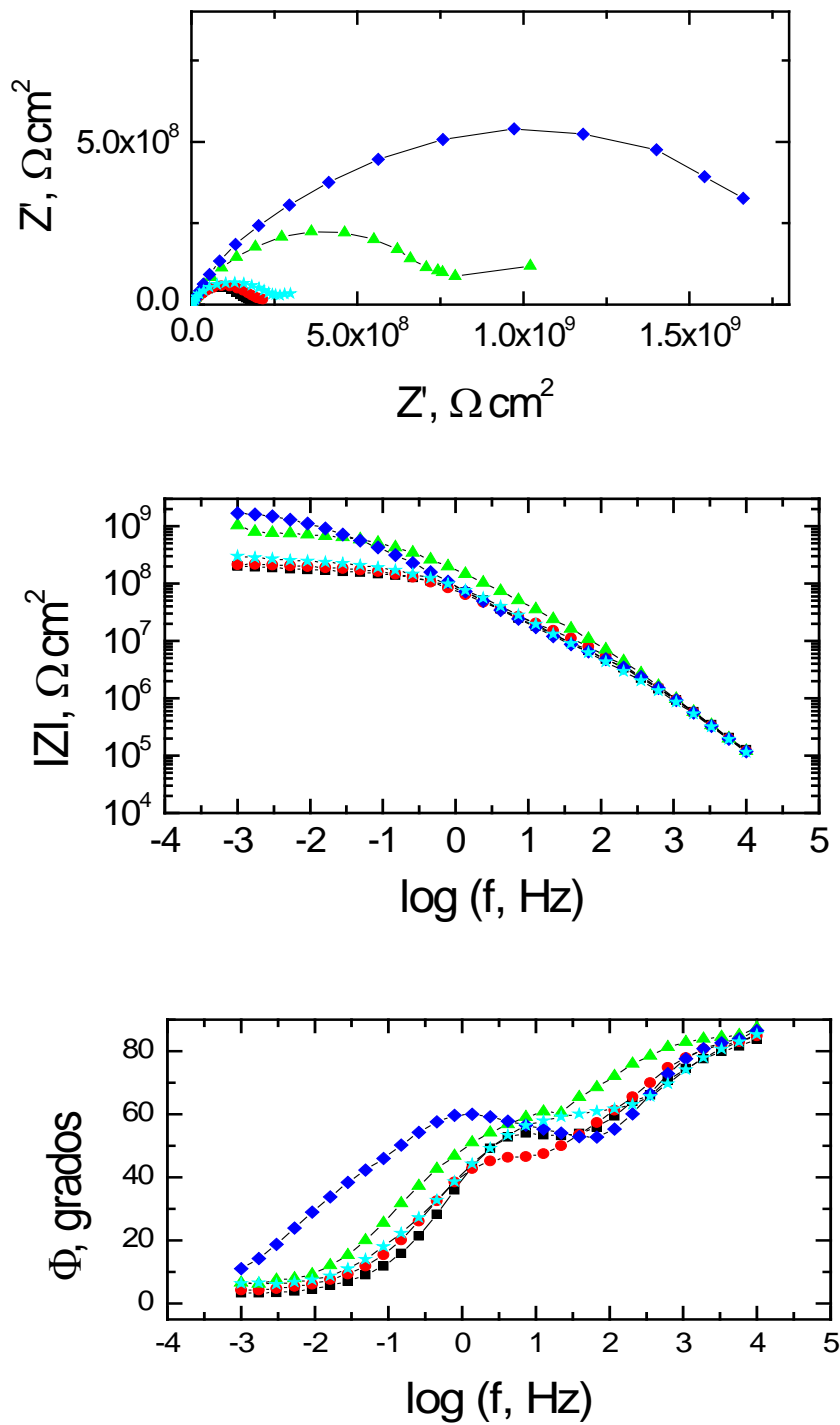
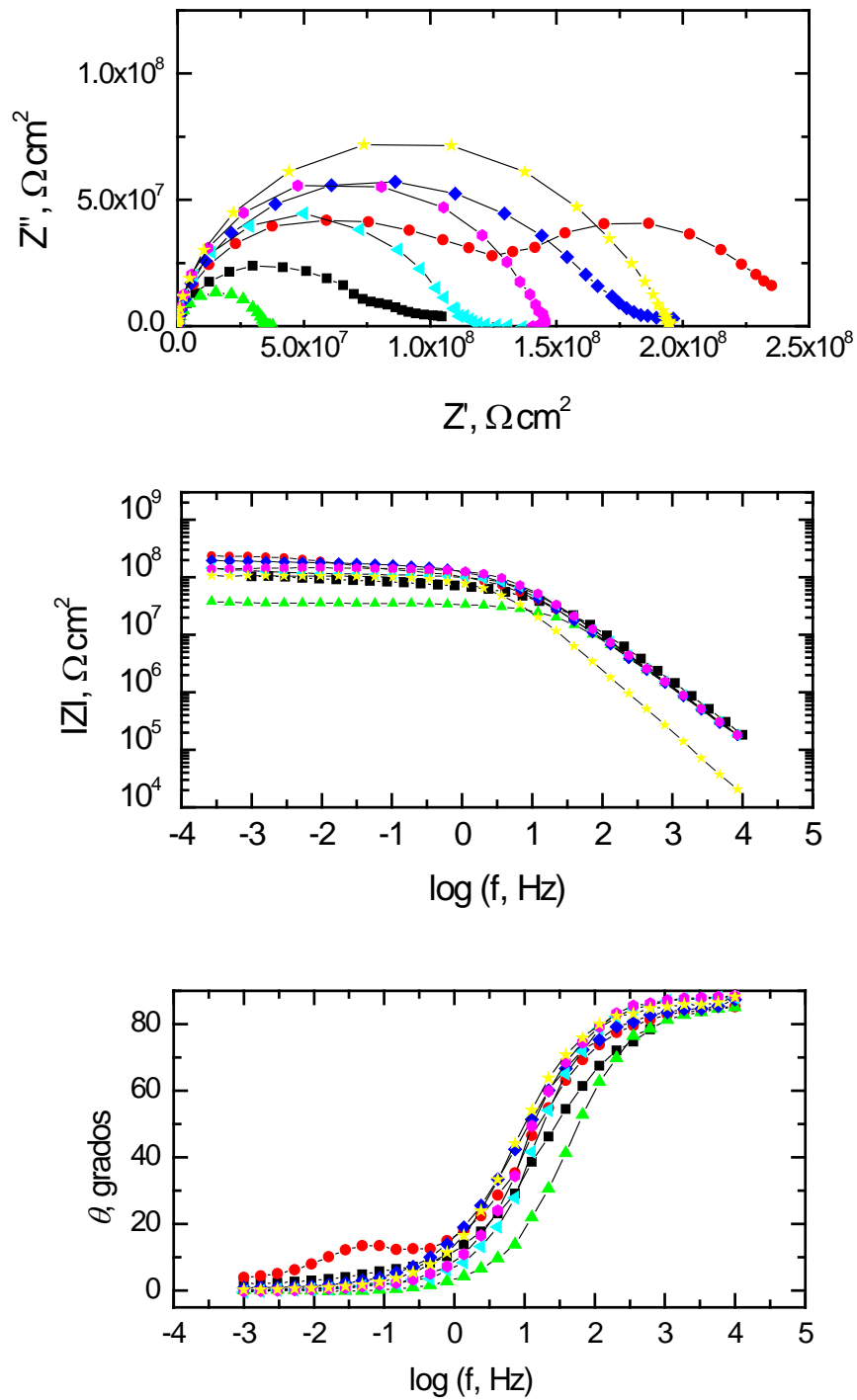


Figura 1: Espectros de impedancia obtenidos para el sistema acero al carbono recubierto con epoxi-poliamina conteniendo escamas de vidrio en una disolución de NaCl al 3% después de: (■) 7, (●) 47, (▲) 161, (◆) 310, y (★) 361 días. Espesor del recubrimiento: 60  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2:** Espectros de impedancia obtenidos para el sistema acero galvanizado recubierto con epoxi-poliurea conteniendo escamas de vidrio en una disolución de NaCl al 3% después de: (■) 7, (●) 23, (▲) 39, (◆) 121, (◄) 185, (●) 235, y (★) 345 días. Espesor del recubrimiento: 60  $\mu\text{m}$ .



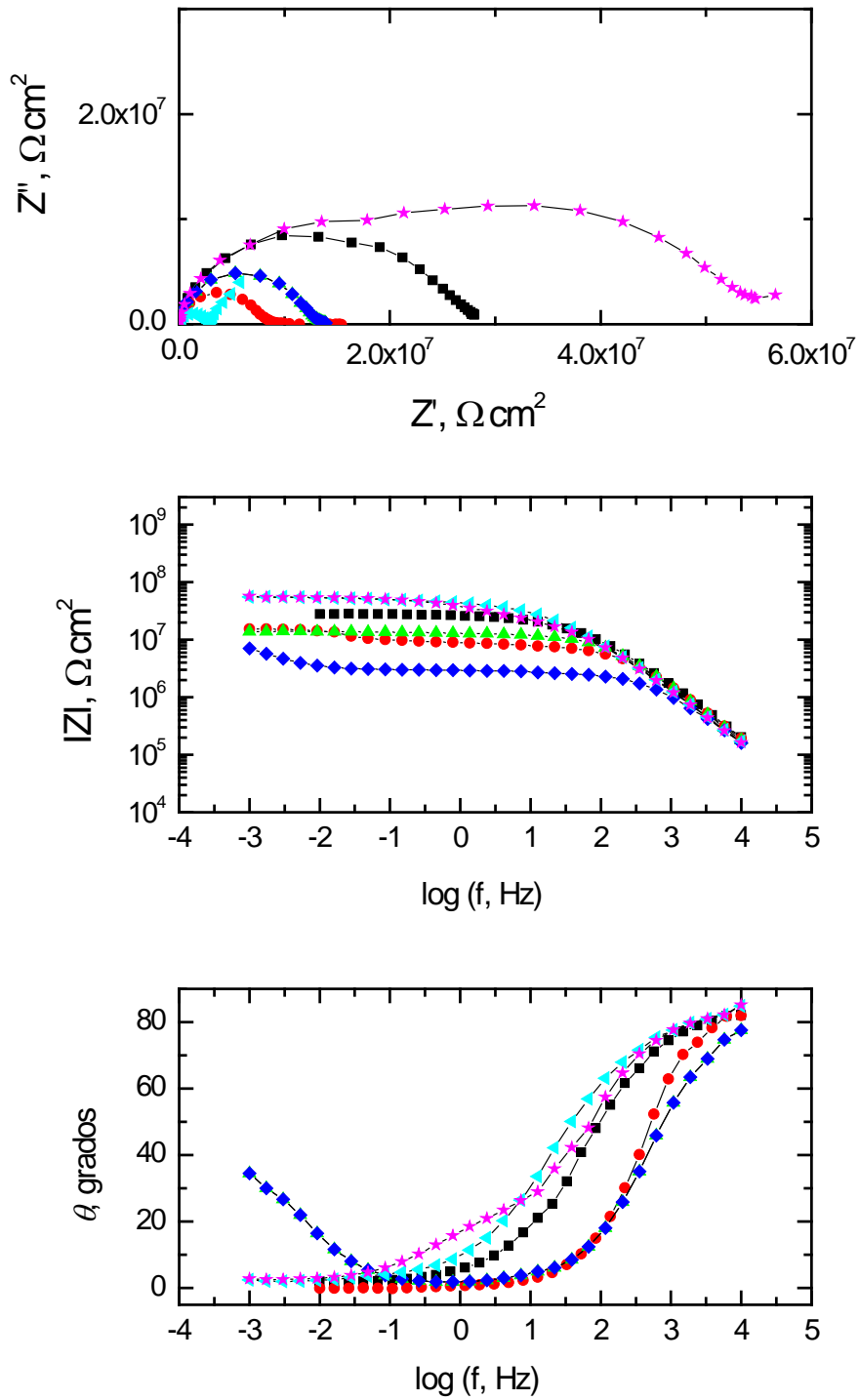


Figura 3: Espectros de impedancia obtenidos para el sistema acero galvanizado recubierto con epoxi-poliamina conteniendo escamas de vidrio en una disolución de NaCl al 3% después de (■) 8, (●) 34, (▲) 86, (◆) 155, (◄) 227, y (★) 395 días. Espesor del recubrimiento: 140  $\mu\text{m}$ .

Desde una mera observación de estos diagramas se puede deducir que existen dos constantes de tiempo operando en estos sistemas, a todos los tiempos de inmersión en el medio corrosivo. Así los espectros podrían ser analizados en términos de un circuito equivalente para un recubrimiento orgánico con defectos [18,19], como se muestra en la figura 4.

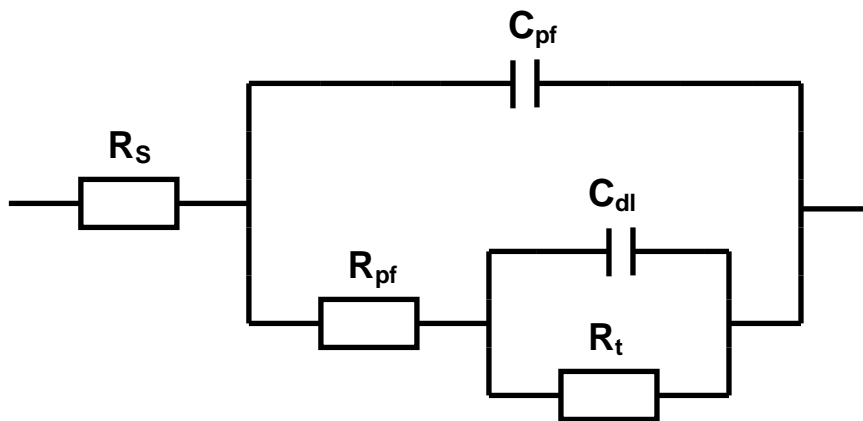


Figura 4: Circuito equivalente empleado en la modelación de un sistema compuesto por un recubrimiento no-barrera con dos constantes de tiempo [12,13].

Así, se considera que la corrosión del metal recubierto está controlada por el mismo mecanismo que ocurre en el metal desnudo pero con una superficie activa muy reducida. El circuito equivalente consiste de una resistencia  $R_s$  debida al electrolito y a los conectores eléctricos, un condensador  $C_{pf}$  de la capa intacta del recubrimiento, la resistencia del poro  $R_{pf}$  debida a la penetración del electrolito, la resistencia de polarización del sustrato  $R_t$ , y la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  en la interfase sustrato/electrolito.

El análisis de los espectros de impedancia en función de este circuito equivalente permitió determinar los parámetros  $R_{pf}$  y  $C_{pf}$ . Las figuras 5 y 6 representan los cambios en la magnitud de estos parámetros en función del tiempo de inmersión en la disolución para los diferentes recubrimientos y sustratos.

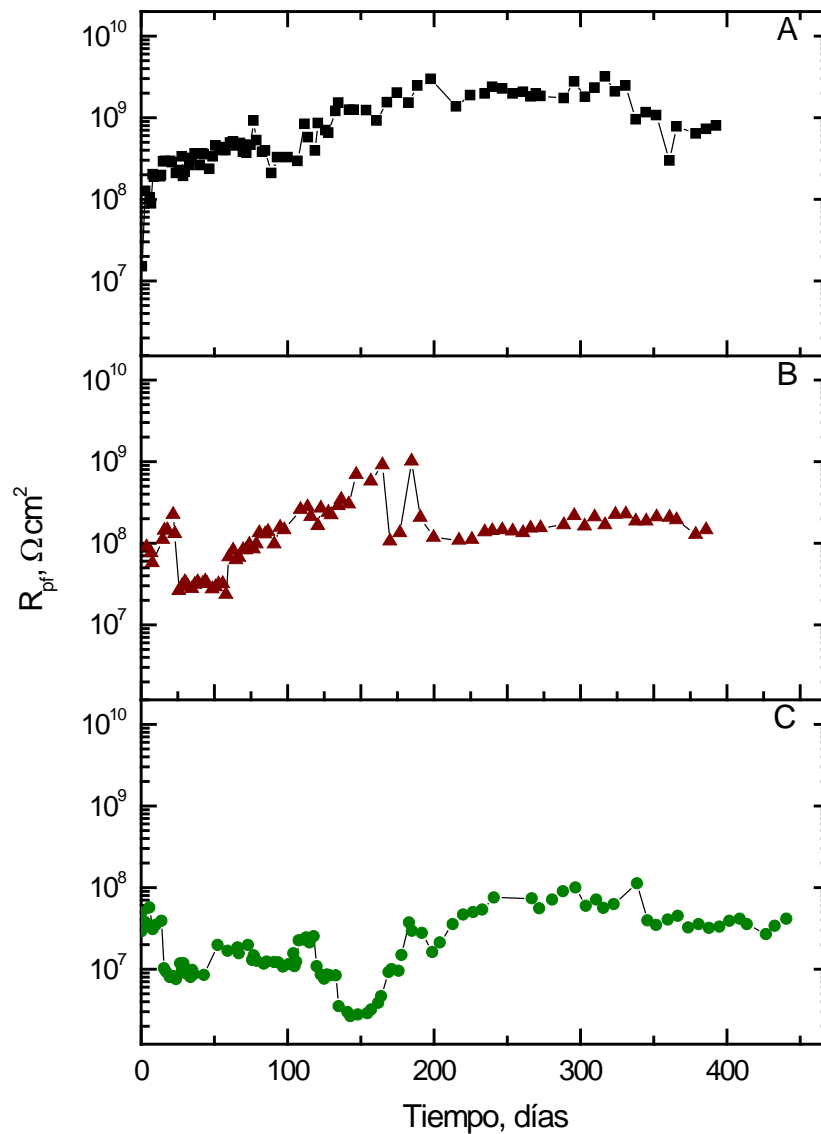
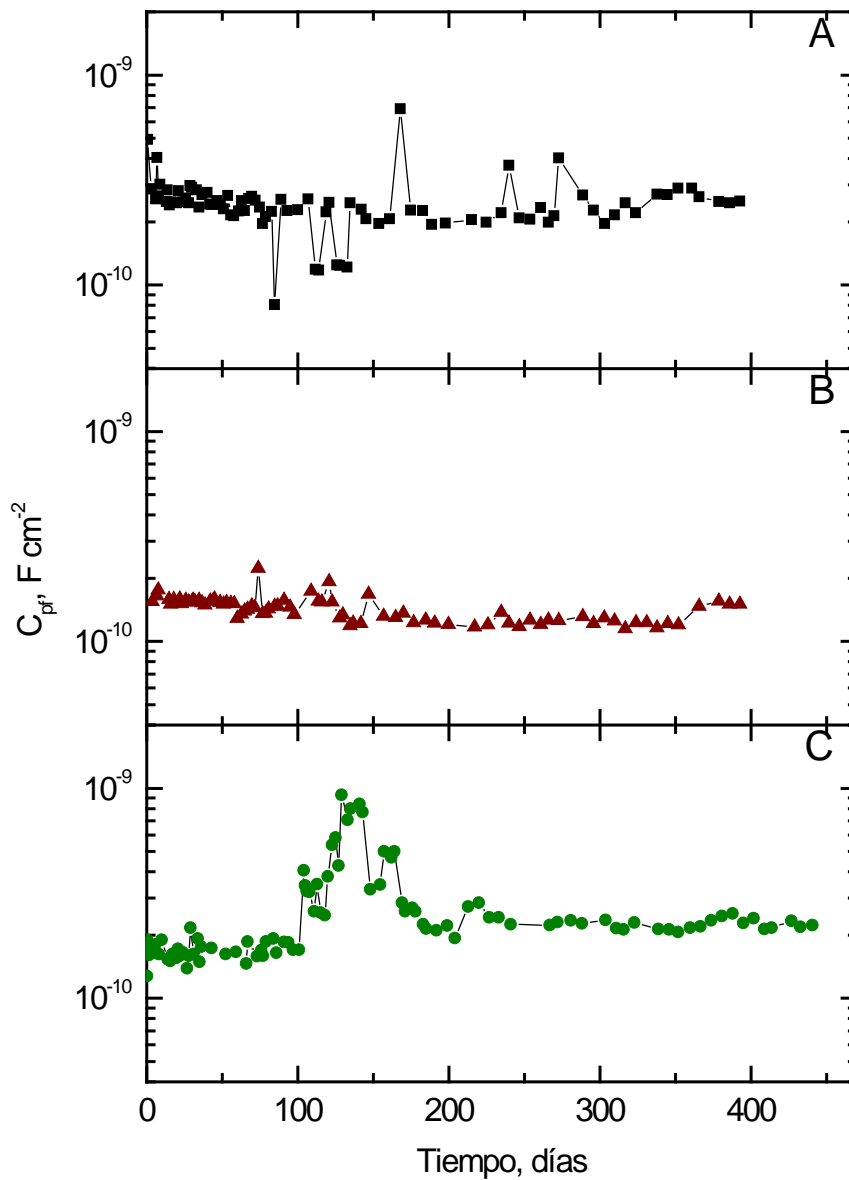


Figura 5: Valores de  $R_{pf}$  en función del tiempo de exposición de un recubrimiento epoxi-poliamina que contiene escamas de vidrio. (A) acero al carbono recubierto con una capa de  $60 \mu\text{m}$ ; (B) acero galvanizado recubierto con una capa de  $60 \mu\text{m}$ ; y (C) acero galvanizado recubierto con una capa de  $140 \mu\text{m}$ .



**Figura 6:** Valores de  $C_{pf}$  en función del tiempo de exposición de un recubrimiento epoxi-poliamina que contiene escamas de vidrio. (A) acero al carbono recubierto con una capa de 60  $\mu\text{m}$ ; (B) acero galvanizado recubierto con una capa de 60  $\mu\text{m}$ ; y (C) acero galvanizado recubierto con una capa de 140  $\mu\text{m}$ .

La comparación de los valores de estos parámetros como una función del tiempo suministra información con respecto a su habilidad protectora para impedir la corrosión del sustrato metálico en el medio corrosivo.

Se puede observar que la resistencia del recubrimiento ha permanecido moderadamente alta ( $>10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) para el tiempo de exposición total de aproximadamente 10500 horas, excepto para el caso de la película de mayor espesor en el acero galvanizado (ver figura 5-C). En ese caso los valores de impedancia son algo más bajos que  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , desde el comienzo de los experimentos, y solo muestran un débil incremento después de aproximadamente 220 días de exposición. Los valores de resistencia obtenidos entre los 100 y 200 días son los más bajos medidos, al mismo tiempo que se observó un aumento en los valores de  $C_{pf}$  como se muestra en la figura 6-C. Este proceso de degradación no fue observado para las muestras de acero galvanizado recubiertas con una película de 60  $\mu\text{m}$  de espesor.

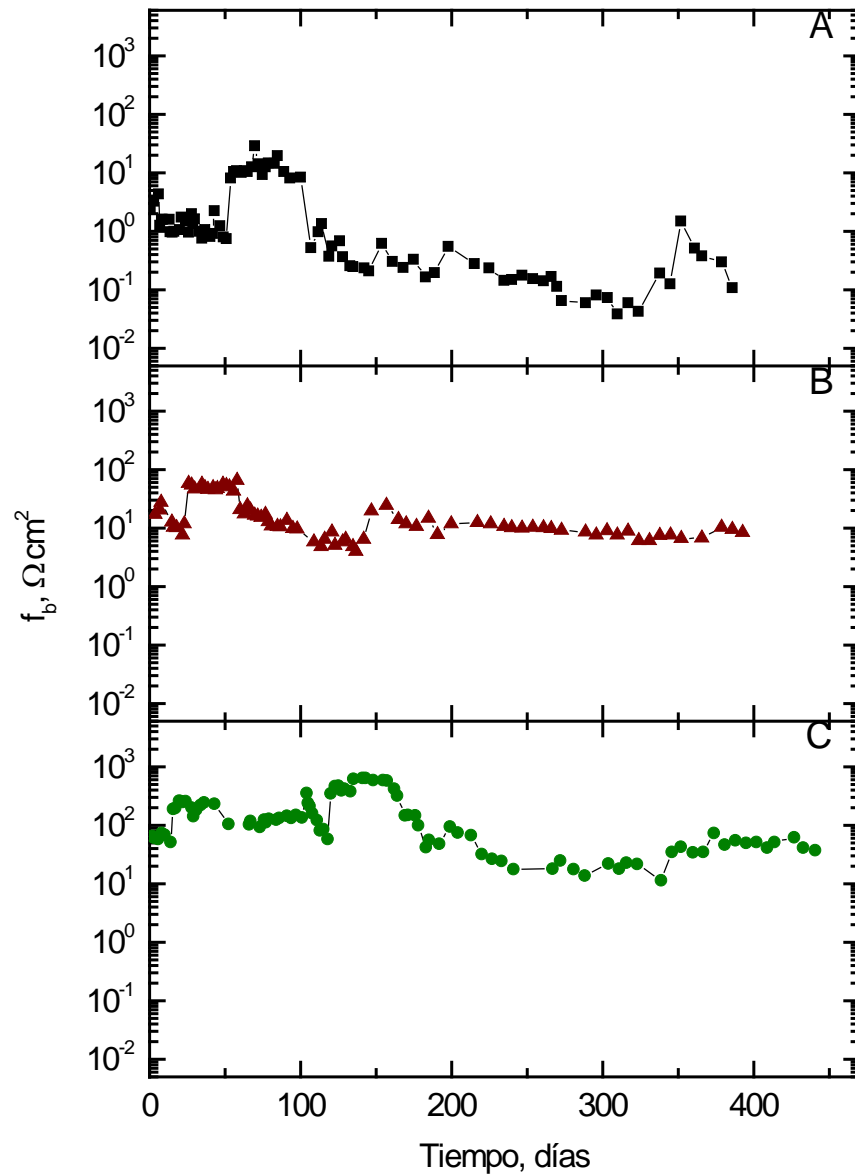
A pesar de las variaciones registradas en los valores de  $C_{pf}$  para el acero galvanizado recubierto con una película de 140  $\mu\text{m}$ , todos los valores están dentro del orden de  $10^{-9} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , lo que es típico de un recubrimiento barrera con características dieléctricas. El mismo orden de magnitud en la capacidad se encuentra para los valores del recubrimiento delgado, tanto para el acero al carbono como para el acero galvanizado, como se muestra en las figuras 6-A y 6-B, lo que indica que no existe una tendencia significativa durante el transcurso del tiempo. Por lo tanto no se pueden obtener conclusiones relevantes con los datos de  $C_{pf}$  sobre la efectividad del recubrimiento frente a la corrosión, con el transcurso del tiempo de exposición al medio agresivo.

Un camino alternativo para evaluar la resistencia a la corrosión de metales recubiertos es suministrado por medio del método de la frecuencia del punto de

ruptura [14-16], que consiste en analizar a lo largo del tiempo la frecuencia de ruptura característica para cada espectro de impedancia. Esta frecuencia de ruptura característica,  $f_b$ , es la frecuencia en la que el ángulo de fase  $\theta$  es igual a  $45^\circ$  en la región de transición capacitativo-resistivo. La frecuencia de ruptura está relacionada con el área deslaminada [15], y da una medida de la relación entre las áreas dañadas y las intactas:

$$f_b = \frac{A_d}{2\pi\epsilon\epsilon_0\rho_0A} = \frac{KA_d}{A} \quad (1)$$

donde  $A_d$  es el área deslaminada,  $A$  es el área total de la muestra,  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del recubrimiento orgánico, y  $\rho_0$  la resistividad específica del recubrimiento en el área deslaminada. Así la tendencia que se muestra en la figura 7 debería cualitativamente representar el curso de la degradación de los metales recubiertos con el tiempo transcurrido. No se observó ninguna ruptura clara de las películas poliméricas mientras duraron los experimentos, pues esto hubiera sido caracterizado por un incremento drástico en los valores de la frecuencia de ruptura para un sistema dado. Tampoco se ha observado una disminución importante en los valores de  $R_{pf}$  para ninguna de las muestras (ver figura 5). En general, una comparación directa de los valores de la frecuencia de ruptura mostrados en la figura 7 permite concluir que la resistencia más alta a la corrosión, la manifiesta el recubrimiento aplicado sobre el acero al carbono, siendo el sistema menos resistente, el del acero galvanizado.



**Figura 7:** Valores de  $f_b$  en función del tiempo de exposición de un recubrimiento epoxi-poliamina que contiene escamas de vidrio. (A) acero al carbono recubierto con una capa de 60  $\mu\text{m}$ ; (B) acero galvanizado recubierto con una capa de 60  $\mu\text{m}$ ; y (C) acero galvanizado recubierto con una capa de 140  $\mu\text{m}$ .

Para explorar el efecto de la adhesión entre el recubrimiento orgánico y la capa metálica, puede ser interesante en este caso, realizar pruebas de despegue antes y después de los experimentos de inmersión. Los resultados obtenidos figuran en la tabla 1. En general, la adhesión disminuyó para todas las muestras después de los ensayos de corrosión. La adhesión de la película polimérica sobre el acero al carbono fue significativamente más grande que para el acero galvanizado, ambos sustratos cubiertos con una película de espesor de 60µm. Espesores de películas más grandes, aproximadamente de 140 µm, sobre el acero galvanizado conducen a fuerzas de adhesión semejantes a las observadas para películas de 60µm sobre el acero al carbono. A pesar de las similitudes en las fuerzas de adhesión en ambos casos, se observaron diferencias significativas en la resistencia a la corrosión que indican claramente que el recubrimiento protege mejor al acero al carbono que al acero galvanizado.

<b>MUESTRA</b>	<b>No expuesta</b>	<b>Después de la exposición</b>
60 µm de espesor sobre acero al carbono	42.0	30.4
60 µm de espesor sobre acero galvanizado	25.1	20.5
140 µm de espesor sobre acero galvanizado	46.3	38.2

**Tabla 1:** Resultados de los ensayos de adherencia. Los datos se presentan como la fuerza necesaria para arrancar la capa polimérica del sustrato, expresados en kg·cm<sup>-2</sup>.



### **3.4.- CONCLUSIONES.**

Ha sido demostrado que la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) puede ser utilizada para la caracterización de los efectos de protección de metales recubiertos con una capa de epoxi-poliamina que contiene escamas de vidrio. Los datos EIS sugieren que esta imprimación está más indicada en la protección del acero al carbono puesto que las características de barrera de la película frente al transporte de agua suministran protección de la corrosión al sustrato metálico. Los resultados encontrados son menos satisfactorios cuando la película polimérica se aplica al acero galvanizado. En este caso se aprecia una severa corrosión de las muestras durante su exposición a la disolución corrosiva, aunque a tiempos largos de exposición, se aprecia un aumento en la resistencia a la corrosión del sistema, debido a la precipitación de los productos de corrosión en el interior de los poros de la matriz polimérica. Así, la naturaleza del sustrato metálico es un factor importante que afecta la eficiencia de un sistema de recubrimiento dado, para la protección frente a la corrosión.

Inversamente, la fuerza de la adhesión entre la película polimérica y el metal subyacente, no parece tener un gran efecto para este recubrimiento orgánico, lo que parece ser contradictorio a nuestras previas observaciones para otros sistemas metal-recubrimiento [8,10]. La razón para tal aparente discrepancia tiene el origen en la estructura de la película polimérica empleada en esta investigación. El uso de escamas de vidrio en la formulación de la imprimación resulta en un recubrimiento que es bastante rugoso en su superficie, y puede además formar microporos a través de la

matriz polimérica durante la etapa de curado. Esta argumentación es consistente con la observación de dos constantes de tiempo en los espectros de impedancia, lo que efectivamente corresponde a una película sin características de barrera, y al inicio de reacciones de corrosión en los poros. Así, la resistencia a la corrosión del sistema metal-recubrimiento surge principalmente de la capacidad de los productos de corrosión a bloquear los microporos a través de su precipitación. Se requerirían películas mucho más gruesas para proveer protección frente a la corrosión, especialmente para la protección de sustratos de acero galvanizado.

### **3.5.- REFERENCIAS.**

- [1] H. Leidheiser, Jr., *Corrosion* 38 (1982) 374.
- [2] G.W. Walter, *Corrosion Science* 26 (1986) 27.
- [3] G.W. Walter, *Corrosion Science* 32 (1991) 1041.
- [4] L.L. Shreir, R.A. Jarman y G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, 3ª. ed., Vol. 2. Butterworth-Heinemann, Oxford (1994), Ch. 14.
- [5] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari y J.H.W. de Wit, *Corrosion Science* 36 (1995) 957.
- [6] R.M. Souto, V. Fox, M.M. Laz y S. González, *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000) 1321.
- [7] S. González, M.A. Gil, J.O. Hernández, V. Fox y R.M. Souto, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 167.

- [8] Y. González-García, S. González y R.M. Souto, *Journal of Adhesion Science and Technology* 19 (2005) 1141.
- [9] R.M. Souto, L. Fernández-Mérida, S. González y D.J. Scantlebury, *Corrosion Science* 48 (2006) 1182.
- [10] Y. González-García, S. González y R.M. Souto, *Corrosion Science* 49 (2007) 3514.
- [11] B. Yeum, *Electrochemical Impedance Spectroscopy: Data Analysis Software*. Echem Software, Ann Arbor (2001).
- [12] F. Mansfeld, *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 187.
- [13] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Brown and F. Thomas, *Journal of Coatings Technology* 68-863 (1996) 39.
- [14] S. Haruyama, M. Asari y T. Tsuru, en: *Corrosion Protection by Organic Coatings*, M.W. Kendig y H. Leidheiser, Jr. (Eds.). The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1987), p. 197.
- [15] R. Hirayama and S. Haruyama, *Corrosion* 47 (1991) 952.
- [16] N.J. Koulombi y S.T. Kyvelidis, *Mikrochimica Acta* 136 (2001) 175.

## **Capítulo IV**

**Detección de la actividad electroquímica y de heterogeneidades en metales recubiertos con polímeros anticorrosivos, durante las etapas tempranas de la degradación del recubrimiento**

#### 4.1.- INTRODUCCIÓN.

La electroquímica estudia las reacciones interfaciales, uno de cuyos ejemplos más importantes lo constituyen las transformaciones en los procesos corrosivos. En efecto, la mayor parte del conocimiento que se tiene de la corrosión se ha obtenido mediante el uso de métodos electroquímicos aplicados en los laboratorios donde se investiga este fenómeno; sin embargo, las reacciones de corrosión inicialmente se producen en zonas de la muestra de un tamaño del orden de nanómetros y micrómetros, por lo que la comprensión de los aspectos relacionados con los mecanismos de los procesos de corrosión en esos primeros momentos, requiere del análisis de los datos obtenidos en esos ordenes de magnitud.

Desafortunadamente la falta de resolución espacial de las técnicas electroquímicas convencionales proporciona poca información acerca del comportamiento de los lugares donde se inician los procesos de corrosión o de las zonas de la muestra con defectos, zonas donde es más probable que se inicie el fenómeno. De ahí surge la necesidad de utilizar técnicas que permitan aumentar la resolución espacial, con las cuales podamos adquirir datos en tiempo real que proporcionen nuevas evidencias o nos permitan corroborar otras informaciones acerca de reacciones o de procesos cuya existencia se desconoce, aun hoy en día. Los avances recientes, producidos en el desarrollo de técnicas de barrido local, están contribuyendo enormemente a vencer esas limitaciones cuando se las aplica a la investigación del fenómeno de la corrosión *in situ*. Los investigadores han explorado una amplia variedad de métodos para caracterizar los procesos electroquímicos locales cuyo rango de aplicación da lugar al diseño de celdas microelectroquímicas y la puesta en marcha y

posterior uso de técnicas de barrido o escaneado con sondas. En la referencia [1] se encuentra una recopilación autorizada y comprensible de esos métodos empleados en la investigación de la corrosión.

Las técnicas microelectroquímicas consisten básicamente en hacer que un ultramicroelectrodo (UME) realice un barrido sobre la superficie de una probeta inmersa en el electrolito. Cuando el UME es un electrodo de referencia, se puede operar tanto en modo estático (técnica del electrodo de referencia de barrido, SRET) [2-4] o en modo de vibración (técnica del electrodo vibrante de barrido, SVET) [5-8]. De esta forma, se obtiene un mapa, bien de corriente, bien de potencial, de la superficie del metal recubierto.

Un método alternativo e interesante de estudio se ha obtenido a partir de la construcción de un instrumento equipado con una sonda local, en el cual se usa un UME como sonda de barrido, lo cual ha llevado al desarrollo del microscopio electroquímico de barrido (SECM) [9-11]. Con este instrumento, se mide una corriente faradaica de un par redox en la punta del UME, que hace de sonda local. La corriente es controlada por la difusión a través de la disolución, de la especie oxidable/reducible usada como mediador y también depende enormemente de la separación entre la punta del UME y la muestra. La ecuación (1) nos da el valor de la corriente en el caso de un régimen de difusión hemiesférico en el UME:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca \quad (1)$$

donde

$i_{T,\infty}$  = corriente faradaica en el UME en el seno de la disolución,

$D$  = coeficiente de difusión del mediador

$c$  = concentración del mediador

$a$  = radio del UME

Al realizar un barrido con el UME sobre una superficie determinada, se genera una imagen de dicha superficie. La técnica ha sido aplicada con éxito al estudio de algunos problemas de corrosión tales como: corrosión por picadura [12-17], la corrosión galvánica entre cinc-hierro [18,19], la realización de mapas de conductividad superficial de capas pasivas [20,21], la influencia de inhibidores [22,23], el examen de recubrimientos orgánicos sobre sustratos metálicos [24-28], y la actividad galvánica de metales con recubrimientos que poseen defectos [29,30].

El microscopio electroquímico de barrido es un instrumento no óptico de microscopía de barrido capaz de medir las corrientes eléctricas muy localizadas asociadas con las reacciones de transferencia de carga que tienen lugar sobre zonas concretas de superficies materiales. La punta con el UME opera como un electrodo de trabajo dentro de una celda electroquímica que se encuentra bajo control potencioestático. El UME se coloca, al hacer el barrido, en una posición muy cercana a la superficie de la muestra, a una altura  $Z$  sobre ella constante; el aparato registra tanto la corriente como la posición de la punta del UME. La variación en los valores de la corriente faradaica que se miden puede ser relacionada bien con diferencias locales de reactividad electroquímica en la muestra, o bien con los cambios en la distancia de separación entre la punta del UME y la superficie de la muestra, dependiendo del modo de operación de la SECM.

En las investigaciones de las reacciones locales de corrosión se ha encontrado que son aplicables tres modos diferentes de operación del instrumento (figura 1). En primer lugar el “modo de retroalimentación”, que puede ser positiva o negativa en función de que el sustrato sea conductor (figura 1-B) o aislante (figura 1-C). La respuesta del instrumento de SECM se produce a partir de la perturbación de la corriente del UME cuando su punta se lleva a una distancia de la superficie de la muestra del orden de unas pocas veces el diámetro del UME. Se emplea en este caso un mediador electroquímico. En segundo lugar el “modo generador-colector” (figura 1-D). Los valores de la corriente de la punta del UME se usan para seguir el flujo de especies electroactivas desde o hacia el sustrato. Aquí el UME actúa como un sensor pasivo de medida del potencial. Finalmente en el “modo de competición redox” (figura 1-E) el mediador electroquímico disuelto reacciona tanto con el UME como con el sustrato y se establece una competición entre esas dos superficies activas para las especies redox presentes dando lugar a una corriente medida en la punta del UME más pequeña cuando se encuentra sobre un sitio reactivo de la superficie que sobre aquellas zonas aislantes de los alrededores.

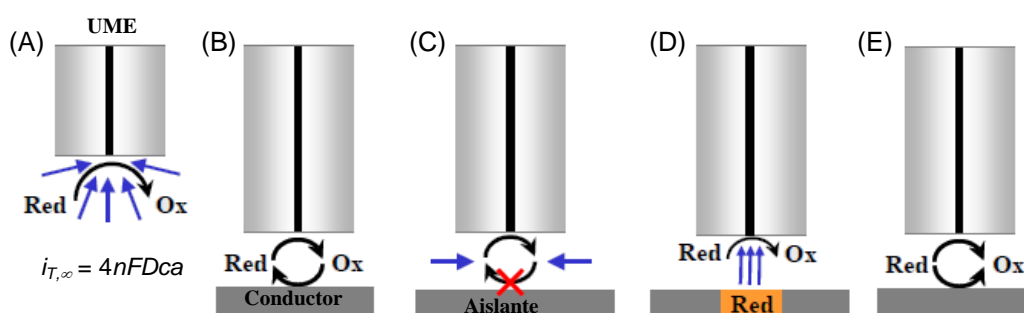


Figura 1: Distintos modos de operación del SECM. (A) Corriente registrada en el UME en el seno de la disolución; retroalimentación positiva (B) y negativa (C), producida al aproximar un UME a un sustrato aislante y conductor respectivamente, (D) modo de operación generador-colector y (E) competición redox.



## 4.2.- EXPERIMENTAL.

### 4.2.1.- Modos de operación del SECM.

El SECM se puede emplear para obtener la imagen de la superficie de distintos tipos de sustratos, tanto aislantes como conductores, inmersos en disolución (figura 2). En este caso el SECM trabaja en el modo de retroalimentación. Para ello es necesaria la presencia en la disolución de especies oxidables/reducibles, las cuales se conocen con el nombre de mediadores redox. Generalmente se escogen con este fin parejas redox entre las cuales tiene lugar una rápida reacción heterogénea de transferencia de un electrón. En este modo la punta del UME se desplaza en el plano  $X$ - $Y$  de la superficie de la muestra dentro de la celda electroquímica. La corriente faradaica que se mide en la punta, está controlada por la difusión del mediador y depende enormemente de la distancia de separación entre la punta del UME y la superficie de la muestra. La variación de los valores de la corriente que se miden está relacionada con los cambios en dicha distancia de separación y por lo tanto están relacionados con la topografía de la muestra. En el caso de una superficie aislante tal como la de un recubrimiento constituido por un polímero no conductor, la difusión del mediador redox desde el seno de la disolución hacia la punta del UME va progresivamente siendo dificultada, tanto más cuanto más cerca se encuentre la punta del UME de la superficie (es decir, efecto de retroalimentación negativa). La corriente de difusión impedida ( $I_{hind}$ ), está así relacionada con la distancia de separación  $d$  entre la punta del UME y la superficie.

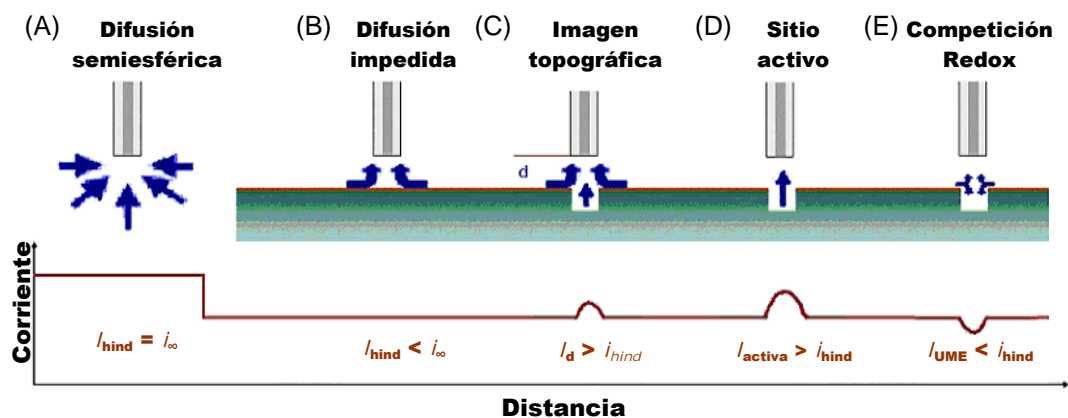


Figura 2: Modos de operación de un SECM y su correspondiente respuesta de corriente, expresada como una cantidad normalizada. Las flechas representan el flujo de especies electroactivas hacia la punta del UME.

La imagen topográfica del material se determina frecuentemente con el instrumento SECM trabajando a una altura constante de la superficie del sustrato. De esta manera, la punta del UME se acerca a una distancia fija sobre el sustrato y a continuación se hace el barrido de la superficie. En este caso, las corrientes medidas en la punta pueden convertirse rápidamente en alturas o escala de distancia. La resolución de la SECM en las medidas topográficas sobre una superficie depende enormemente del radio  $a$  del UME.

La SECM puede ser usada como una herramienta electroquímica para el estudio de procesos de electrodo, y reacciones en fase homogénea acopladas, usando el modo de funcionamiento generador-colector. En el modo sustrato generador-punta del UME colector, la corriente del UME se usa para seguir el flujo de especies electroactivas desde el sustrato. Se puede aplicar esta configuración en algunos casos para determinar los perfiles de concentración sobre el sustrato. Por otra parte, la SECM puede usarse en el modo: punta UME generador-sustrato colector, en la cual, el sustrato sirve para hacer

un seguimiento al flujo de especies desde la punta del UME. Este modo es útil en el estudio de reacciones homogéneas que ocurren en el espacio entre el sustrato y el UME. La figura 2-D muestra el principio básico de SECM usado en el modo sustrato generador-punta UME colector, tanto para un sitio activo, como para el caso de la superficie aislante que lo rodea.

Se produce una nueva situación cuando la misma especie redox puede reaccionar tanto con el sustrato como con el UME, originándose así una competición por la especie electroactiva entre ellos. En el modo competición redox, el UME registra corrientes más pequeñas que las correspondientes al modo de retroalimentación debido al consumo parcial del mediador redox por parte del sustrato. Este efecto se va incrementando hasta valores notables a medida que es menor la distancia entre la punta del UME y el sustrato (ver figura 2-E).

#### *4.2.2.- Procedimiento experimental.*

La obtención de imágenes con el SECM se realizó siempre con la punta del UME a una altura constante, tanto para las imágenes de la superficie en sí, como para los modos de utilización electroquímica del SECM. La elección del modo de operación se basó en la identidad de la fuente de la especie electroquímica que participaba en el proceso redox, responsable de la corriente faradaica registrada en el UME. Los mediadores redox utilizados y sus correspondientes valores del potencial empleados para obtener el régimen límite de difusión se muestran en la tabla 1.

Mediador	Concentración	Pareja redox	Potencial, V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>sat</sub>
Ferroceno-metanol	0.5 mM	Ferroceno/Ferricinio	+0.50
FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 - 7 mM	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	+0.60
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1 mM	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> /Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	+0.40
Oxígeno disuelto	-	O <sub>2</sub> / OH <sup>-</sup>	-0.60

Tabla 1: Mediadores electroquímicos usados en la investigación.

La aproximación de la punta del UME desde el seno de la disolución hasta la superficie de la muestra se realizó lentamente y simultáneamente se registró la curva de aproximación, donde se representa la corriente medida en el UME frente al desplazamiento en el eje Z (ver figura 3-B). Se consideró que la punta del UME llegó a la altura de máxima aproximación, cuando la reducción de la corriente límite de difusión alcanzó una fracción elegida del valor obtenido en el seno de la disolución. La punta nunca tocaba la superficie de la muestra.

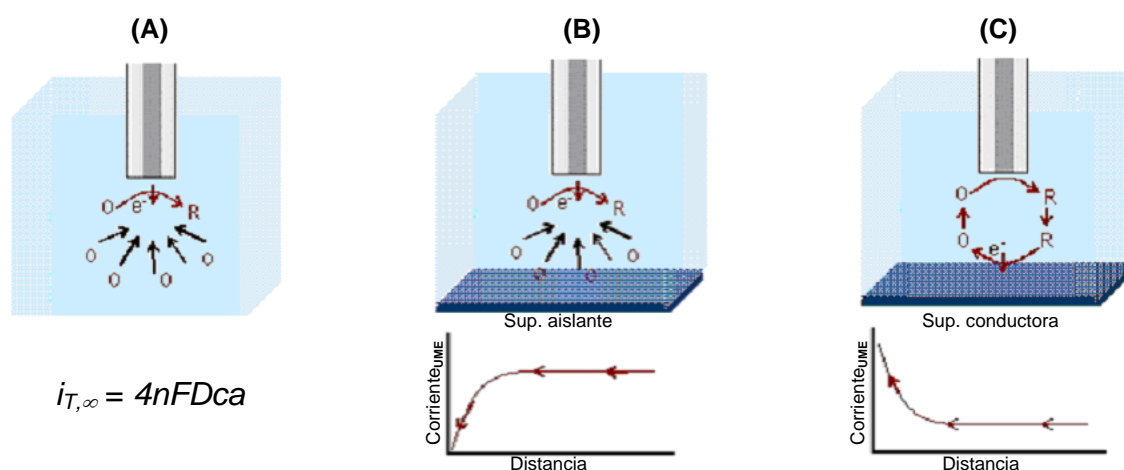


Figura 3: Principios básicos del SECM: (A) Geometría y campo de difusión del UME. (B)

Retroalimentación negativa: la punta es colocada en una zona cercana a la superficie aislante, con lo cual la difusión de la especie O se ve impedida. (C) Retroalimentación positiva: la punta se coloca en una zona cercana a la superficie conductora del sustrato, donde se produce la oxidación de la especie R.

### 4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los principios de estos métodos serán ilustrados considerando algunas aplicaciones de la SECM al estudio de los procesos de corrosión localizados:

*4.3.1.- SECM operando en el modo de retroalimentación: Observación de las primeras etapas de los procesos de degradación y formación de ampollas en metales con recubrimiento.*

Se ha observado *in situ* la evolución de un metal con recubrimiento inmerso en una disolución electrolítica mediante la técnica SECM. La corriente medida en la punta del UME era controlada por la difusión de un mediador (ferroceno-metanol, oxígeno molecular), y sus valores dependían de la distancia de separación entre la punta del UME y la muestra. De esta forma se pudo investigar la incorporación de agua e iones por parte de la película polimérica y la iniciación del abultamiento de la interfase metal-polímero.

La penetración de agua en el interior de la matriz polimérica produce un aumento de su volumen, por lo que la superficie del recubrimiento avanza introduciéndose en la dirección de la fase líquida. Esto debe originar, si se realiza una medida con el SECM, una variación de la distancia entre la superficie del sustrato y la punta del UME, cuando éste rastrea a la misma altura y de forma continua sobre la superficie del sustrato, haciendo a la vez, que el valor de la corriente que se registra sea cada vez menor (modo de retroalimentación negativa); de esta forma, se realizó un barrido lineal de la superficie en función del tiempo de inmersión en el electrolito, para

detectar esa tendencia del sistema experimental. La figura 4 muestra líneas de los barridos realizados correspondientes a diferentes períodos de exposición y para varias disoluciones de distintos electrolitos. Debido a las inevitables irregularidades e inclinación de la propia superficie de los sustratos, todas las líneas del barrido muestran pequeños cambios en los valores de la corriente medida en la punta del UME cuando se realiza el barrido de la superficie. Esta inclinación es especialmente evidente para la muestra inmersa en la disolución de 0.01 M en KCl (ver figura 4-B). Este efecto de inclinación no está originado por el proceso que ocurre en la celda electroquímica durante el experimento, sino por la propia geometría de la celda SECM; así para un experimento determinado, este valor es independiente del tiempo. Sin embargo, las medidas con el UME serán más sensibles a la variación de la distancia entre la superficie de la muestra y la punta del UME en esas zonas donde dicha distancia es más próxima. Así, las líneas del barrido no son paralelas, sino que están separadas a la izquierda, donde el sustrato está más cerca del UME. Por el contrario y como se muestra en la líneas del barrido de la figura 4-A con datos tomados para una disolución de  $K_2SO_4$  0.1 M como electrolito, este efecto está casi por completo ausente, observándose que la inclinación inicial fue pequeña.

Se observa que los valores de la corriente medidas en las distintas líneas del barrido son siempre más pequeños que aquellos valores de corriente medidos con anterioridad, durante las cinco primeras horas de exposición; sin embargo las líneas se van superponiendo para períodos de exposición mayores. Vemos así que la técnica SECM es sensible a los cambios de posición absoluta de la superficie de un metal recubierto, en relación con la posición del extremo inferior del UME y por lo tanto puede ser usada para realizar un seguimiento de la penetración de agua a través de la matriz polimérica.

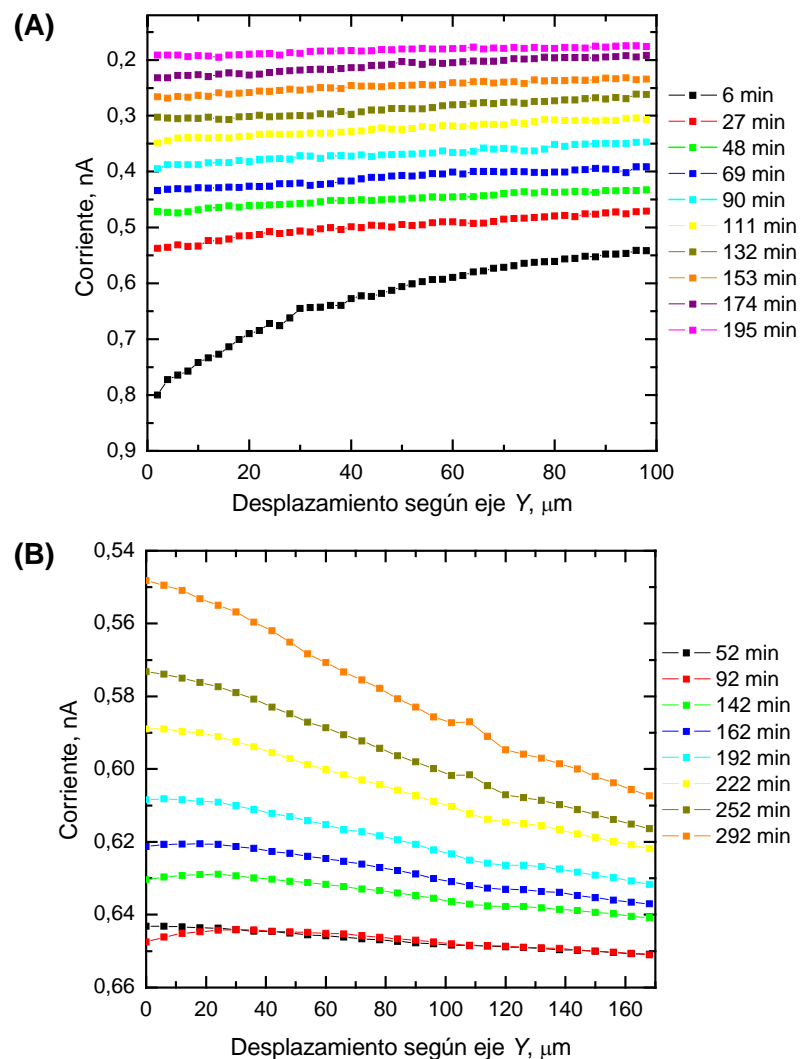


Figura 4: Líneas del barrido medidas a lo largo de la dirección del eje  $Y$  durante la exposición de *galfan* a: (A) disolución de  $K_2SO_4$  0.1 M, y (B) disolución de KCl 0.01 M. Velocidad de barrido:  $20 \mu m \cdot s^{-1}$ . Potencial del UME:  $+0.50 V$  vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu m$ .

Distancia punta UME-sustrato:  $10 \mu m$ .

Este efecto pudo ser investigado posteriormente, llevando a cabo otra clase de experimentos. En este caso no realizamos un barrido con el UME sobre la superficie del sustrato, sino que se colocó el UME en una posición fija sobre un punto de la superficie de la muestra elegido aleatoriamente. Como el UME se mantuvo a una distancia dentro del rango en el que el sistema podía percibir una respuesta, las variaciones en el flujo de

corriente en el UME durante el experimento correspondían a cambios efectivos en la distancia UME-sustrato a medida que transcurría el tiempo. Las correspondientes curvas cronoamperométricas medidas para las muestras de *galfan* inmersas tanto en una disolución de KCl 0.1 M como en una disolución 0.1 M en  $K_2SO_4$  se representan en la figura 5. En este caso particular, los dos trazos de corriente exhiben una velocidad de cambio similar. Ellas muestran una disminución inicial de la corriente inmediatamente después de la inmersión de la muestra, la cual se mantiene a ese nivel bajo después de aproximadamente 1000 segundos. La forma de la corriente transitoria está de acuerdo con los modelos más aceptados acerca de la incorporación de agua por parte de los recubrimientos orgánicos [39-41]. En efecto, la inspección de la figura 5 nos indica un descenso inicial de la corriente, el cual puede estar relacionado con la difusión homogénea de agua en el recubrimiento (fase I), mientras que la zona estable, en horizontal, corresponde a la saturación de la matriz del polímero (fase II). El incremento final del contenido en agua responsable de la rotura del recubrimiento (fase III) no se observó en nuestro experimento, ya que sería necesario realizar exposiciones más largas. La evaporación natural de la disolución acuosa en las pequeñas celdas empleadas, impone una severa restricción a los tiempos de exposición posibles en nuestro sistema. En el futuro serán necesarios nuevos diseños de las celdas electroquímicas para vencer esta limitación y garantizar además una concentración constante en el volumen de electrolito dentro de la celda durante exposiciones largas.

También se dedujo otro proceso distinto a partir de la inspección de las líneas del barrido, medidas en la muestra con KCl 0.1 M como electrolito, que se muestran en la figura 6.



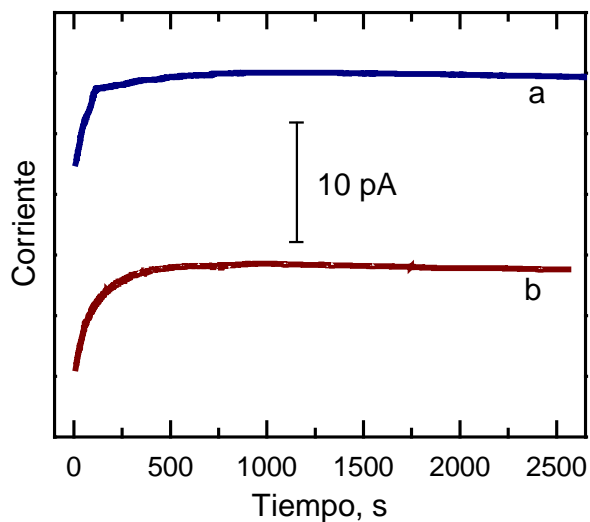


Figura 5: Curvas cronoamperométricas medidas en el UME de una SECM situado a  $10\ \mu\text{m}$  de la superficie de una muestra de *galfan*, inmerso en una disolución: (a)  $0.1\ \text{M}$  en  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , y (b)  $0.1\ \text{M}$  en  $\text{KCl}$ . El potencial impuesto al UME fue de:  $+0.50\ \text{V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. El diámetro del UME fue de  $10\ \mu\text{m}$ .

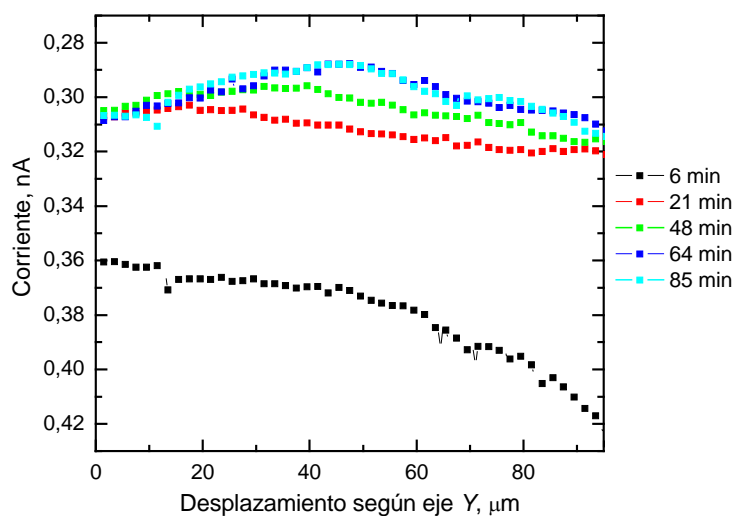


Figura 6: Líneas del barrido medidas a lo largo de la dirección del eje  $Y$  durante la exposición de *galfan* en una disolución  $0.1\ \text{M}$  en  $\text{KCl}$ . Velocidad de barrido:  $20\ \mu\text{m s}^{-1}$ . Potencial del UME:  $+0.50\ \text{V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10\ \mu\text{m}$ . Distancia punta UME-sustrato:  $10\ \mu\text{m}$ .

Esto es, además del proceso de incorporación de agua, también se produjo un hinchamiento de determinadas zonas de la superficie rugosa del polímero orgánico. Se observa claramente este efecto al visualizar los mapas de superficies obtenidos con el SECM. A todos los instantes de tiempo se observaron superficies lisas y sin características reseñables para las muestras inmersas en disoluciones libres de cloruros o en disoluciones diluidas de este ión, a una concentración 0.01 M en KCl; sin embargo en áreas localizadas en los mapas fueron detectadas disminuciones significativas de la corriente en el UME cuando la concentración del electrolito fue de 0.1 M en KCl. Como se muestra esquemáticamente en la figura 7, se mide una reducción en los valores de la corriente en el UME, aunque el barrido se hace a una altura constante sobre el sustrato, en aquellas zonas que presentan regiones con forma de colina, ya que ellas bloquean parcialmente o dificultan el régimen difusivo del mediador redox hacia el extremo del UME.

El hinchamiento del recubrimiento a nivel microscópico, inducido por los iones cloruro se puede observar en las figuras 8-A y 8-B, para dos sistemas diferentes metal-polímero. El desarrollo de abultamientos fue atribuido a la formación de ampollas microscópicas incluso a tiempos de exposición muy cortos para una variedad de sistemas metal-polímero [24,26-28]. Los abultamientos locales no se observaron durante la inmersión en la disolución de sulfato dentro de esta escala de tiempo con el SECM (figura 8-C).

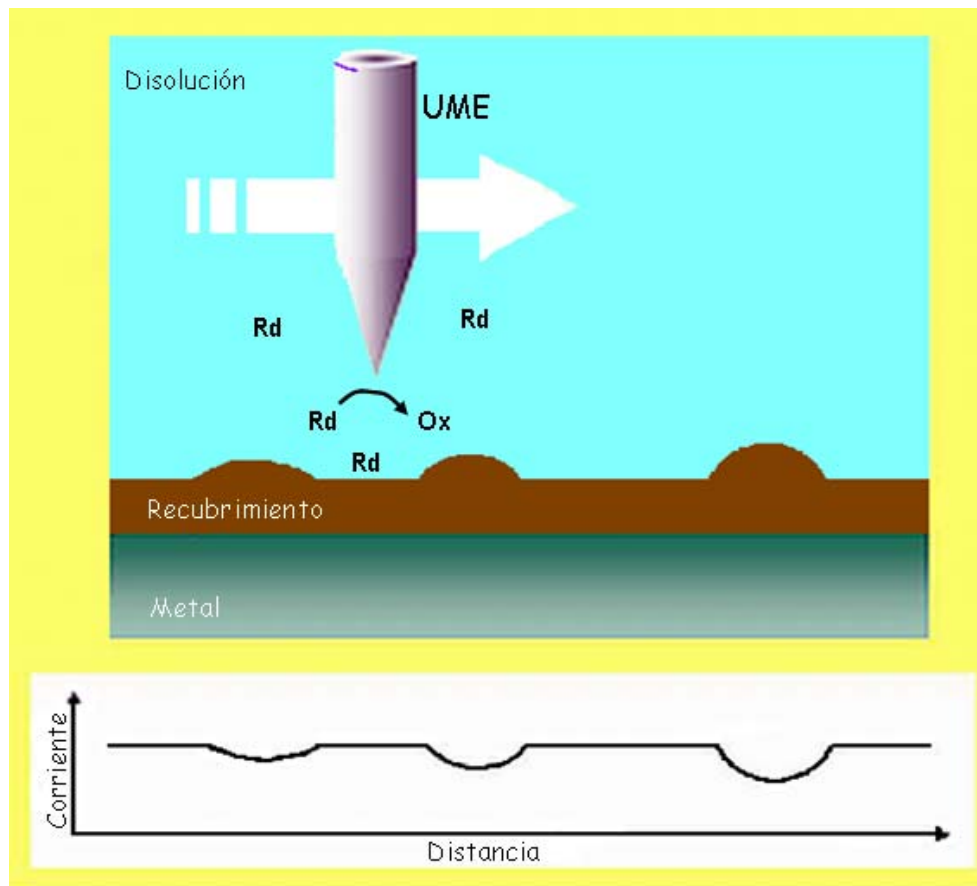


Figura 7: Representación esquemática del UME de un SECM operando en el modo de retroalimentación negativa en una zona rugosa de la superficie de un recubrimiento aislante intacto y la imagen topográfica obtenida.

También se puede investigar el crecimiento en la dirección del UME de una zona localizada del recubrimiento de poliuretano. La distancia entre la cima de una ampolla seleccionada y el UME se determinó a partir de una serie de imágenes SECM medidas secuencialmente para un área de la superficie elegida aleatoriamente. El valor de la corriente del UME pudo correlacionarse con la distancia UME-sustrato usando las curvas de aproximación medidas sobre la muestra revestida con el poliuretano, tal como se muestra en la figura 9. La progresión hacia el UME por parte de la ampolla detectada en la figura 8-B, durante la exposición de la muestra revestida hacia la disolución que contenía cloruros fue seguida durante 5 horas.

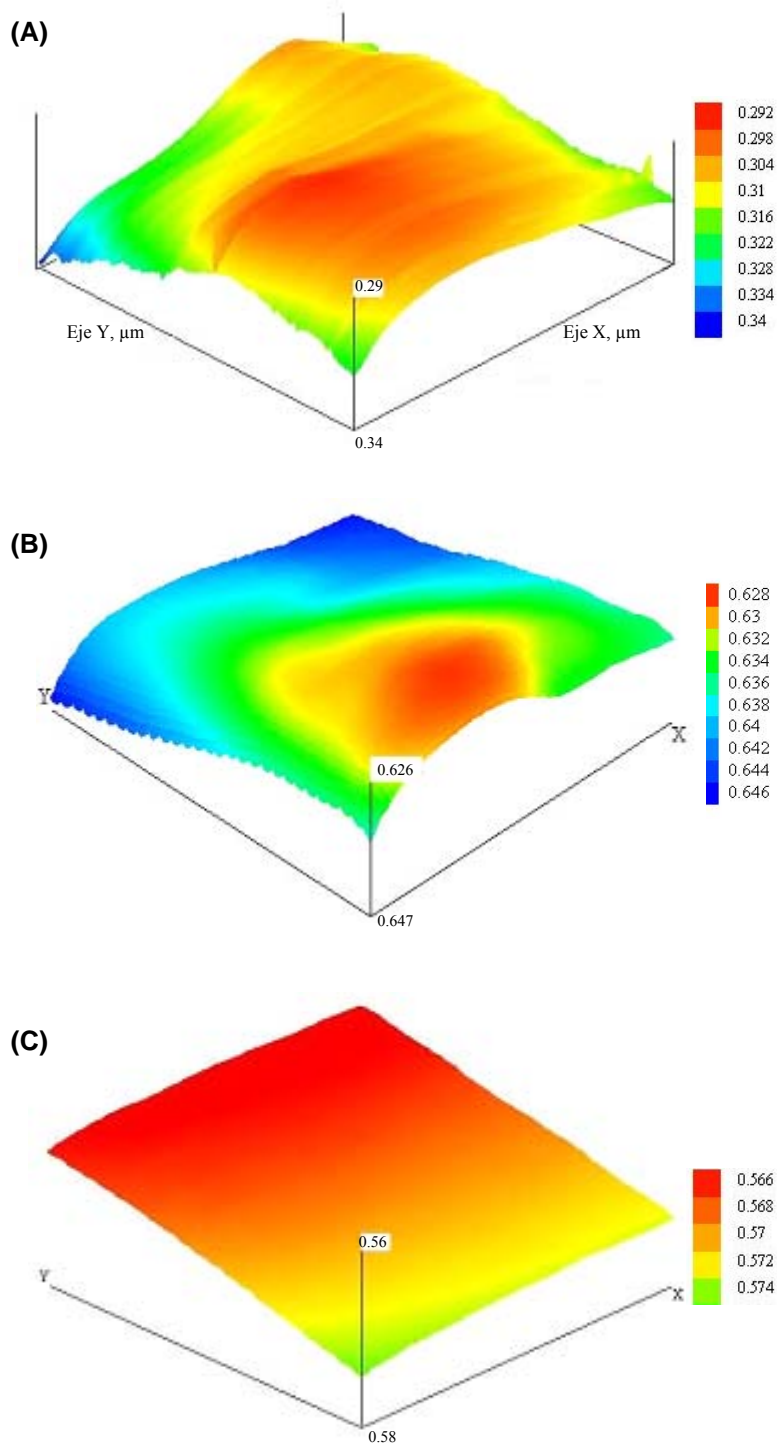


Figura 8: Imágenes de SECM para tres sistemas metal/recubrimiento: (A) *Galfan* después de 42 min de inmersión en una disolución 0.1 M en KCl; la imagen representa 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido: 20  $\mu\text{m s}^{-1}$ . (B) Acero al carbono recubierto con poliuretano después de 142 min de inmersión; la imagen representa un área de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido: 30  $\mu\text{m s}^{-1}$ . (C) *Galfan* después de 6 h de inmersión en una disolución 0.1 M en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; la imagen representa un área de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido: 25  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME: +0.50 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME: 10  $\mu\text{m}$ . Distancia UME-sustrato: 10  $\mu\text{m}$ .

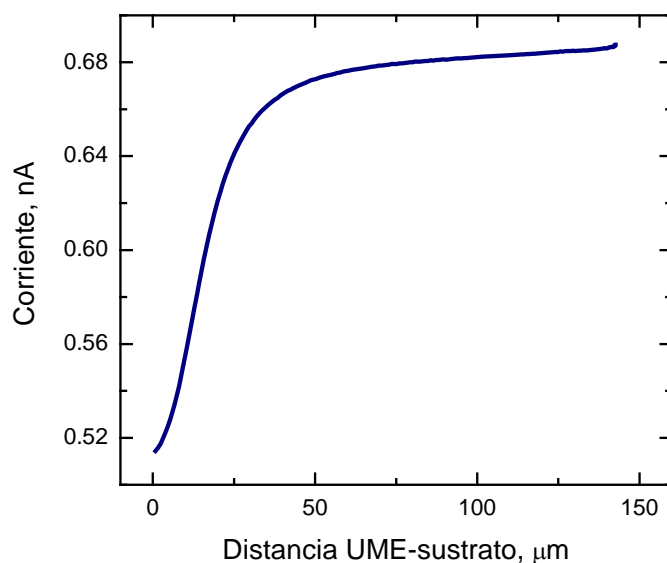


Figura 9: Curva de aproximación medida en un UME SECM en una disolución de KCl 0.1 M + 0.5 mM ferroceno-metanol poco después de que la muestra de acero al carbono revestida con poliuretano se expusiera a la disolución. Potencial del UME: +0.50 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) usado como electrodo de referencia. Se estimó que el UME alcanza la superficie cuando la corriente del mismo decreció hasta un 75 % del valor estacionario que se alcanza en el seno de la disolución electrolítica. Diámetro del UME: 10 μm.

En la figura 10 se muestra la evolución con el tiempo de la distancia entre el UME y la ampolla. En la primera hora de inmersión el recubrimiento se encoge localmente, midiéndose desde el UME, hasta un máximo de 2.7 μm (zona I). El recubrimiento se contrae durante el proceso, lo que indica que algunos componentes sufren lixiviación y son extraídos de la matriz del polímero, simultáneamente a la incorporación de agua desde la disolución electrolítica. Para exposiciones largas de la superficie se producen abultamientos cuya tendencia es la de ir creciendo constantemente, lo cual sucede hasta el final del experimento (zona II). Es decir, el recubrimiento avanza localmente hacia la fase líquida cerca de 13 μm, durante las cuatro horas de exposición. Este fenómeno fue inducido por la presencia de iones cloruro en la disolución electrolítica.

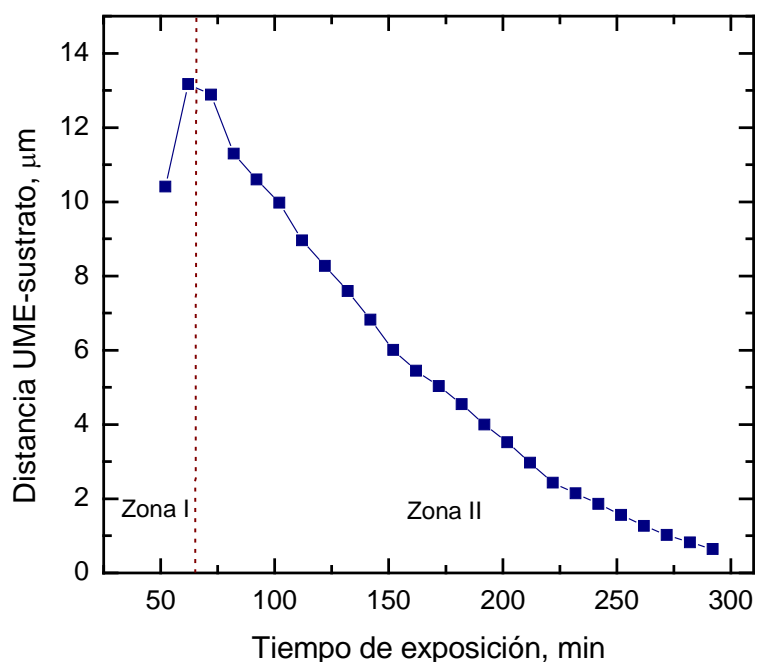


Figura 10: Distancia entre la punta del UME y la cima del ampollamiento que se desarrolló sobre una muestra de *galfan* recubierto con poliuretano sumergido en una disolución 0.1 M en KCl, en función del tiempo. La ampolla que se ha indicado aquí, es la misma que la mostrada en la figura 8-B.

4.3.2.- SECM operando en el modo generador-colector y en el modo de competición redox: Investigación de los procesos de degradación de un metal con recubrimiento con defectos.

La técnica SECM operando en el modo sustrato generador-UME colector (TG-SC), permite detectar la presencia de procesos de corrosión localizada, medir las variaciones locales de concentración de las especies participantes, y la extensión de la corrosión metálica, además de realizar un seguimiento de estas especies en zonas adyacentes a defectos en el recubrimiento.

El progreso de la reacción de corrosión en el orificio de un recubrimiento orgánico pudo seguirse como función del tiempo por la técnica SECM. La corrosión en esa zona del orificio o defecto de un recubrimiento orgánico se produce cuando el sustrato metálico subyacente se pone en contacto con la disolución electrolítica aireada; esto produce la liberación de iones Fe (II) en la semirreacción anódica. El proceso catódico consume oxígeno disuelto en la fase líquida. Los iones Fe (II) fueron detectados en el UME a través de su oxidación a Fe (III) imponiendo un potencial de +0.60 V, como se muestra en la figura 11-A. De forma análoga, la electro-reducción del oxígeno disuelto fue determinada polarizando el UME hasta -0.70 V (figura 11-B), de esta manera, los cambios en la concentración local de ambas especies, iones Fe (II) y oxígeno molecular fueron registrados barriendo con el UME la zona del defecto cuando los valores apropiados del potencial se imponían al UME. Por lo tanto, la reacción de corrosión en el defecto puede estudiarse siguiendo ambas variaciones: el incremento en la concentración local de iones Fe (II), y la disminución en la concentración local de oxígeno.

La figura 12 muestra las líneas de los barridos realizados para registrar los perfiles de concentración de los iones Fe (II) y de oxígeno disuelto sobre un defecto durante la inmersión en una disolución 0.1 M en KCl como electrolito. La degradación del metal se produce en el interior del defecto y se liberan iones  $\text{OH}^-$  en la reacción catódica, modificando así la composición del electrolito, lo que causa la precipitación de productos de corrosión del hierro y esto a su vez provoca el relleno del agujero con dichos productos a tiempos de exposición lo suficientemente largos.

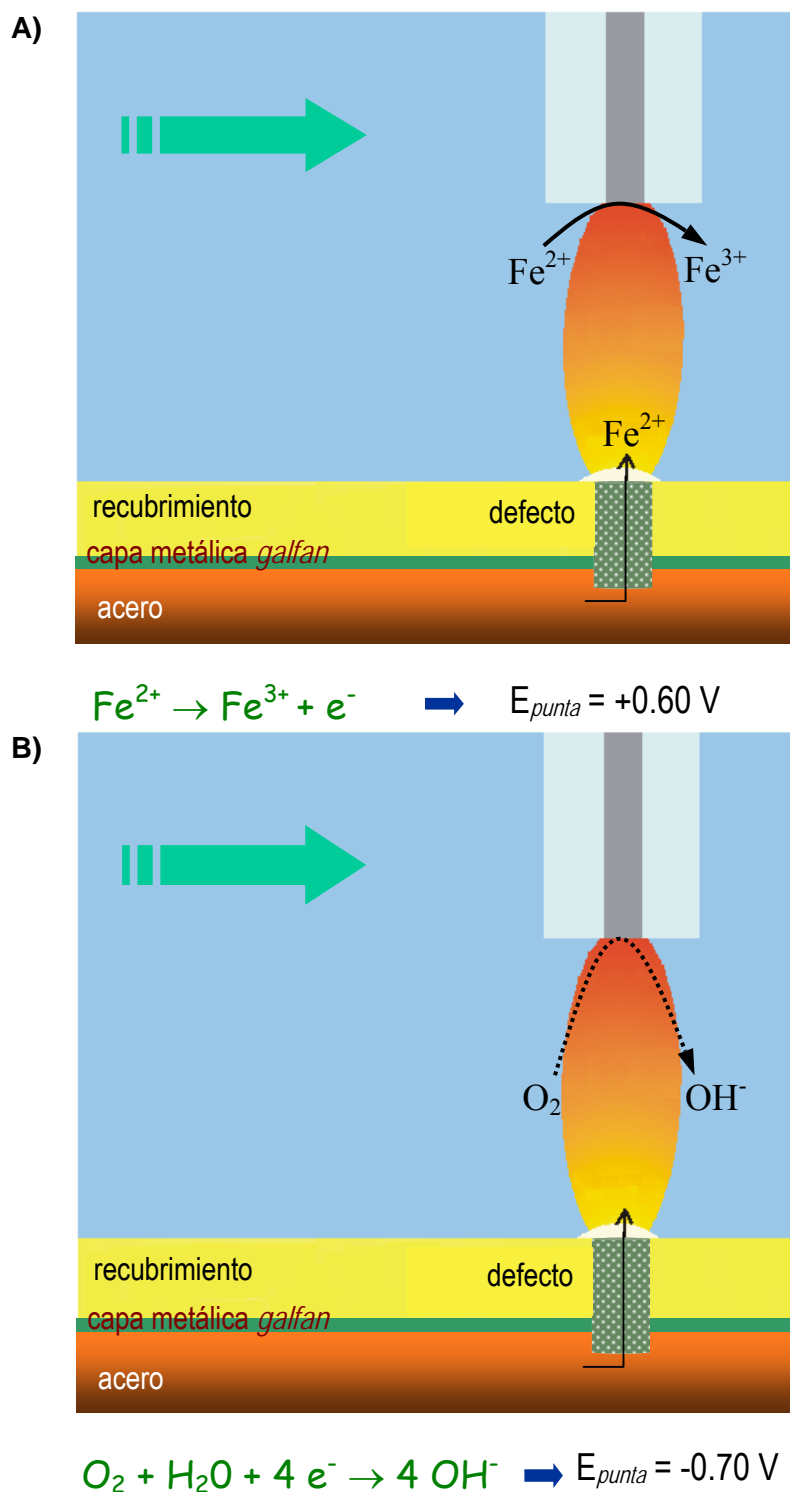


Figura 11: Representaciones esquemáticas del UME de un SECM trabajando en el modo generador-colector para registrar la actividad electroquímica que se produce en un defecto artificial realizado en acero galvanizado recubierto con un polímero orgánico.



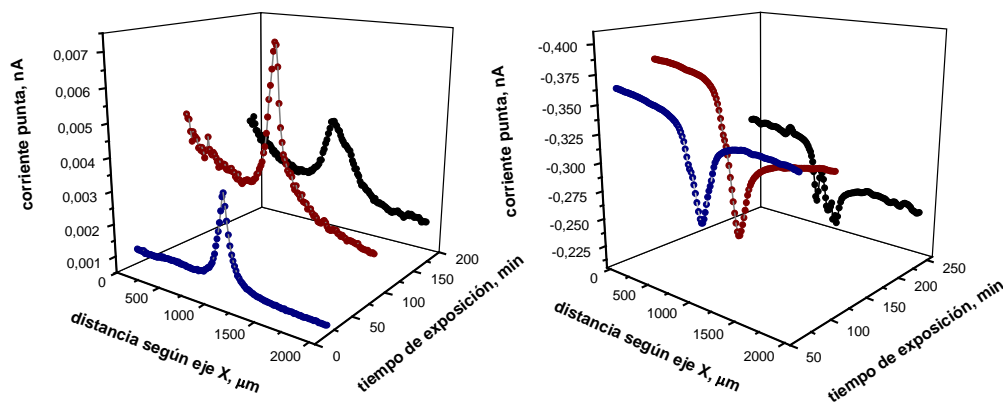


Figura 12: Líneas de los barridos a través de un defecto provocado en una muestra de acero recubierto con poliuretano, después de su inmersión en una disolución 0.1 M en KCl. Los potenciales del UME fueron: (A) +0.60 V, y (B) -0.70 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) utilizado como electrodo de referencia. Velocidad de barrido:  $3 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ . Distancia entre el sustrato y el UME:  $10 \mu\text{m}$ .

Estos hechos experimentales se pueden observar mejor en la imagen dada en la figura 13, la cual muestra un mapa registrado para una muestra de acero al carbono recubierto con poliuretano inmerso en una disolución 0.1 M en KCl, al cual le fue practicado un defecto. Este defecto se encuentra en el centro de la imagen. Se observa un pico que corresponde a la reducción del oxígeno disponible en el UME cuando pasa sobre el defecto. Debe hacerse notar que las dimensiones del defecto son mucho mayores que las del UME (en concreto, 200 y  $10 \mu\text{m}$ , respectivamente) y la superficie metálica del interior del orificio se encuentra a una altura menor que las correspondientes áreas recubiertas de los alrededores (este caso corresponde a una imagen topográfica de la situación representada en la figura 2-C, para la que se detectan corrientes grandes en la zona del defecto). De forma adicional, es interesante comentar que en la imagen obtenida por SECM no se reproduce la geometría interior del defecto como cabría esperar al mirar la microfotografía óptica mostrada en la figura 14-A, sino por el contrario, se observa una figura en forma de campana de Gauss.

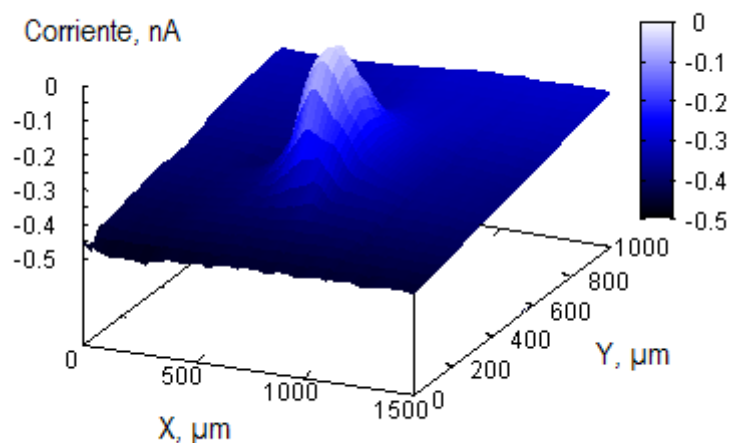


Figura 13: Imagen SECM de un sustrato de acero recubierto con poliuretano inmerso en una disolución 0.1 M en KCl. El tamaño de la imagen es de 1500  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$  en las direcciones de los ejes  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido: 30  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Los valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME: -0.60 V *vs.* Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME: 10  $\mu\text{m}$ . Distancia sustrato-UME: 15  $\mu\text{m}$ .

Es decir, las concentraciones más bajas de oxígeno se encuentran en el interior del defecto, incluso llegando a aproximarse a cero la corriente (concentración casi nula) en el centro del mismo, a pesar de que es la zona más abierta al volumen de electrolito, con menos impedimento lateral para la difusión del oxígeno. Esto pone en evidencia que el oxígeno efectivamente es consumido en el interior del defecto debido al inicio de la reacción de corrosión del metal expuesto directamente al electrolito. Se establecen celdas de corrosión sobre la superficie del acero al carbono con una distribución local de micro-ánodos y micro-cátodos. El oxígeno se consume en la semi-reacción catódica, por ello el oxígeno es consumido en el interior del defecto y la difusión desde el seno del electrolito no es suficiente para renovar la concentración de oxígeno en el defecto. Por lo tanto, ya no está disponible el oxígeno para su electroreducción en el UME cuando la sonda pasa sobre el defecto. Se produce una región con bajo contenido de

oxígeno en las proximidades del defecto; así, el SECM cesa de producir la imagen real de la topografía de la muestra pero en su lugar, registra la actividad electroquímica. Esta es la razón por la que se encuentra la menor cantidad de oxígeno en el centro del defecto, y que dicha concentración vaya aumentando progresivamente hacia los bordes del mismo. La correspondiente reacción anódica libera especies iónicas solubles de hierro, las cuales eventualmente pueden precipitar dentro del defecto, debido a que el electrolito se va volviendo más alcalino a medida que progresa la reacción de corrosión. En efecto, esta observación es apoyada por la inspección de la microfotografía óptica tomada después de separar la muestra de la disolución electrolítica de KCl. Pueden verse claramente los productos de corrosión en la figura 14-B.

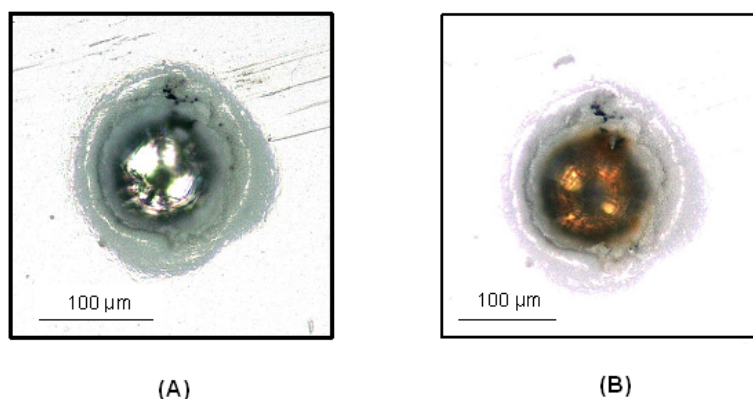


Figura 14: Microfotografías ópticas del defecto artificial practicado en una muestra con recubrimiento de poliuretano, alcanzando el sustrato de acero al carbono subyacente. Las muestras: (A) antes y (B) después de retirada la muestra que estuvo en contacto con una disolución 0.1 M en KCl durante 75 min.

Sin embargo, la topografía del defecto de la muestra pudo determinarse en el mismo electrolito, usando el mediador redox reversible ferroceno-metanol, añadido al electrolito, el cual no participa en las reacciones de corrosión propiamente dichas. En este caso se impuso al UME el potencial de +0.50 V, al que se produce la oxidación de

ferroceno-metanol a ferricinio, limitada cinéticamente por difusión [24]. Se obtuvo la imagen esperada. Las topografías tanto del defecto como de las zonas del recubrimiento a su alrededor están visualizados con gran precisión en la figura 15. La topografía de la zona externa al defecto se obtuvo con el SECM operando en el régimen de retroalimentación negativa. Incluso pueden distinguirse protuberancias alrededor de la boca del orificio, que son el resultado del proceso de perforación para fabricar el defecto, los cuales quedan registrados como aquellas regiones del mapa que muestran los valores de la corriente en el UME más pequeñas. Además, las corrientes mayores fueron observadas cuando el UME se colocó justo sobre el defecto, ya que en esa zona se restableció el régimen de difusión semiesférico para la especie redox.

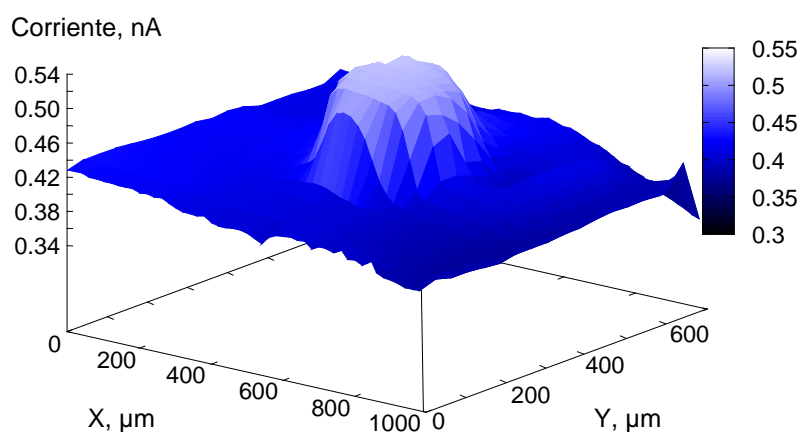


Figura 15: Imagen SECM de un sustrato de acero recubierto con poliuretano tomada durante su inmersión en una disolución de KCl 0.1 M y ferroceno-metanol ( $c = 0.5$  mM) añadido al electrolito como mediador redox en el UME del SECM. En la imagen se representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$  en la dirección de los ejes  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido:  $30 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME:  $+0.50 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ .

Distancia sustrato-UME:  $15 \mu\text{m}$ .

Por lo tanto debe hacerse notar en este caso, que la información obtenida con el SECM no está circunscrita al defecto, sino también, que la técnica es sensible a la topografía de las áreas aislantes debidas al recubrimiento. La electroreducción del oxígeno disuelto en el UME, permitió obtener imágenes de la topografía del recubrimiento mostradas en la figura 13 de manera análoga a la situación obtenida cuando el ferroceno-metanol se añadió al electrolito (figura 15). La capa de metal subyacente, esta vez no ha sido expuesta y así la superficie completa que rodea al defecto está aislada electroquímicamente. Por lo tanto en la figura 13, la topografía de la superficie pintada, exterior al defecto producido, se obtiene a partir de la disminución en la corriente debida al impedimento que la superficie aislante produce en el proceso de difusión del oxígeno molecular al UME (es decir, se recupera el modo de operación de retroalimentación negativa).

Una situación significativamente diferente se observa cuando el sustrato con recubrimiento al que se le ha practicado el defecto se sumerge en una disolución pasivante, tal como la que contiene  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  en una concentración 0.1 M. El mapa obtenido para una muestra de acero al carbono recubierto con poliuretano inmersa en dicha disolución se ofrece en la figura 16. La imagen muestra un mapa de superficie de área  $2000 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$ , en la cual la corriente límite de difusión debida al oxígeno molecular al potencial -0.60 V, es representada a lo largo del eje Z. El incremento de las corrientes de electroreducción del oxígeno en el UME se muestra sobre los valores de fondo correspondientes a las regiones con recubrimiento alrededor del defecto, de esta manera, se puede observar la topografía del interior del defecto.

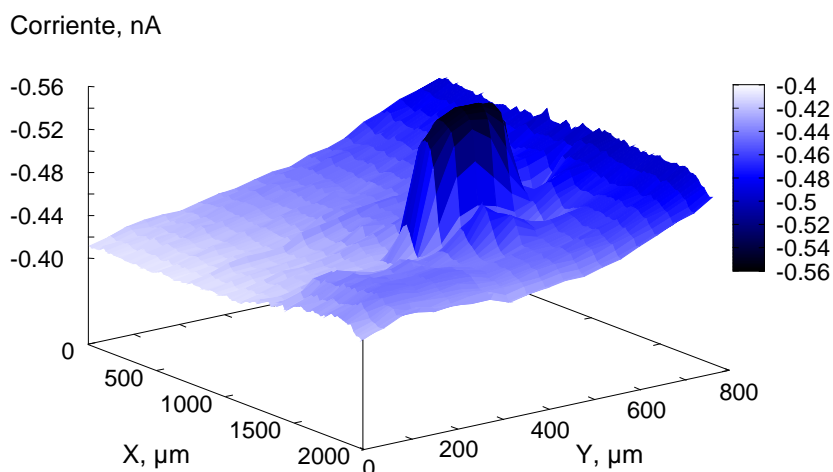


Figura 16: Imagen SECM de un sustrato de acero recubierto con poliuretano inmerso en una disolución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . El oxígeno disuelto en la disolución electrolítica se usó como mediador redox en el UME del SECM. La imagen representa un área de  $2000 \mu\text{m} \times 800 \mu\text{m}$  en la dirección de los eje X e Y: velocidad de barrido  $30 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje Z: Corrientes, nA. Potencial del UME:  $-0.60 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  (saturado) usado como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ . Distancia UME-sustrato:  $15 \mu\text{m}$ .

Ya que no se observa actividad electroquímica en el acero al carbono expuesto a la disolución de borato, el mapa SECM muestra una buena correlación con las características topográficas de la muestra. Se sabe que los iones borato inhiben la corrosión del acero al carbono [29], así, el metal en el interior del defecto no se corroe, como lo confirman las microfotografías ópticas que se ofrecen en la figura 17. Fueron tomadas justo después de practicarse el defecto a través del recubrimiento (figura 17-A) y para la misma muestra, después de finalizado el experimento microelectroquímico (figura 17-B). Las microfotografías muestran que la superficie metálica permanece sin cambios durante todo el período de 75 minutos en el que la muestra estuvo inmersa en el electrolito.

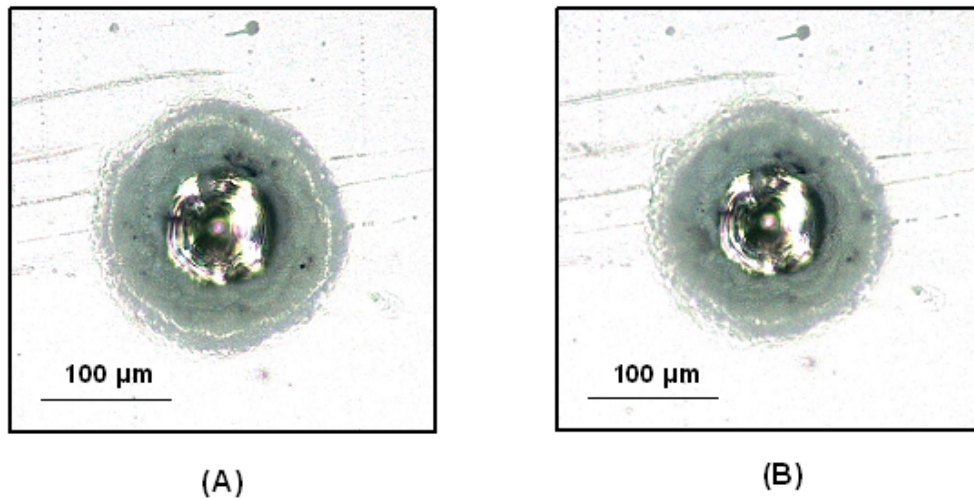


Figura 17: Microfotografías ópticas del defecto practicado hasta alcanzar la superficie del metal subyacente a una muestra de acero al carbono recubierto con poliuretano y sumergida en una disolución 0.1 M en  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . La muestra (A) antes y (B) después de finalizada la inmersión al cabo de 75 min.

Así los cambios en los valores de la corriente medida en el UME para la electroreducción del oxígeno se relacionaron con la distancia entre el UME y la superficie debajo de él, respondiendo así a las características topográficas del sustrato a medida que el UME pasaba sobre ellas.

Posteriormente, y para dar validez a este procedimiento se perforó una plancha de metacrilato, produciendo un orificio circular de dimensiones típicas que se usó más tarde para investigar orificios en metales con recubrimiento. Una microfotografía de la superficie resultante, después de la perforación se muestra en la figura 18.



Figura 18: Microfotografía óptica de un defecto producido a una lámina de metacrilato. La imagen se tomó previamente a su inmersión en KCl 0.1 M.

La plancha con la perforación fue colocada en el fondo de la celda electroquímica de SECM en contacto con una disolución aireada de KCl 0.1 M. La topografía de la muestra fue registrada usando en el UME la reacción de reducción del oxígeno molecular disuelto como mediador. La correspondiente imagen SECM se muestra en la figura 19 y es similar a la topografía del estrato investigado, incluyendo algunas protuberancias alrededor del orificio, las cuales fueron producidas durante la perforación de la muestra. Esos salientes se observan en la imagen SECM como áreas en las que la corriente faradaica en el UME es menor, esto es, los salientes imponen mayores restricciones a la difusión del oxígeno, al estar más cerca del UME que cualesquiera otras regiones de la muestra. De forma contraria, las corrientes más grandes se observan cuando el microelectrodo pasa justo por encima del defecto. Debe destacarse que las corrientes medidas sobre el orificio son en efecto muy grandes, del orden de la corriente límite de difusión del oxígeno que se mediría en el seno de la disolución del electrolito.



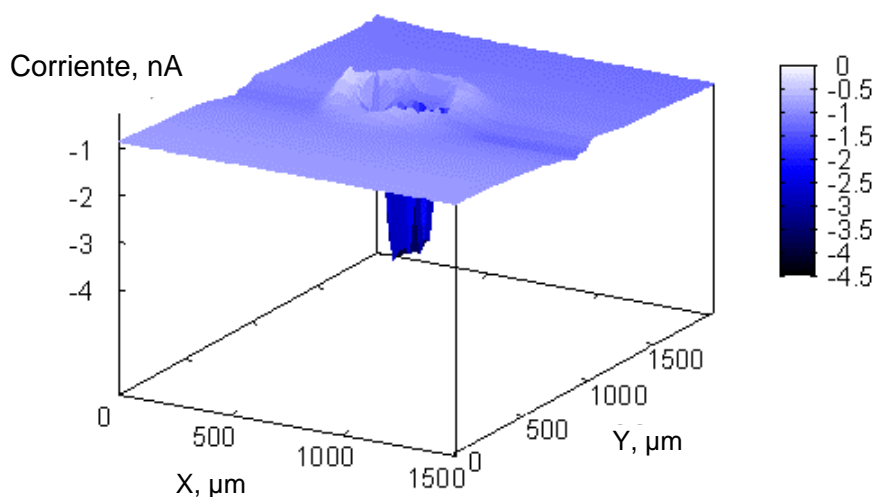


Figura 19: Medida SECM de un orificio producido sobre una lamina de metacrilato sumergida en una disolución de KCl 0.1 M. Se usó como mediador redox en el UME del SECM el oxígeno molecular disuelto. La imagen representa un área de 1500  $\mu\text{m}$  x 1800  $\mu\text{m}$  en las direcciones de los ejes  $X$  e  $Y$ ; Velocidad de barrido: 60  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME: -0.60 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) usado como electrodo de referencia. Diámetro de la sonda: 10  $\mu\text{m}$ . Distancia UME- sustrato: 15  $\mu\text{m}$ .

La razón por la que se producen los hechos observados, es que la respuesta se origina de esa forma debido a las dimensiones relativas entre el defecto y el diámetro del UME. Tanto el ancho como la profundidad del defecto son mucho mayores que el diámetro del UME, de esta forma, el UME, cuando pasa sobre el orificio, entra en un volumen de electrolito para el que se regenera el régimen de difusión hemiesférica (ver esquemas de la figura 20). Para las dimensiones del defecto considerado en esta investigación, la corriente en el UME, cuando la sonda barre sobre el defecto, alcanza el valor estacionario  $i_{T,\infty}$  determinado por la difusión límite del oxígeno.

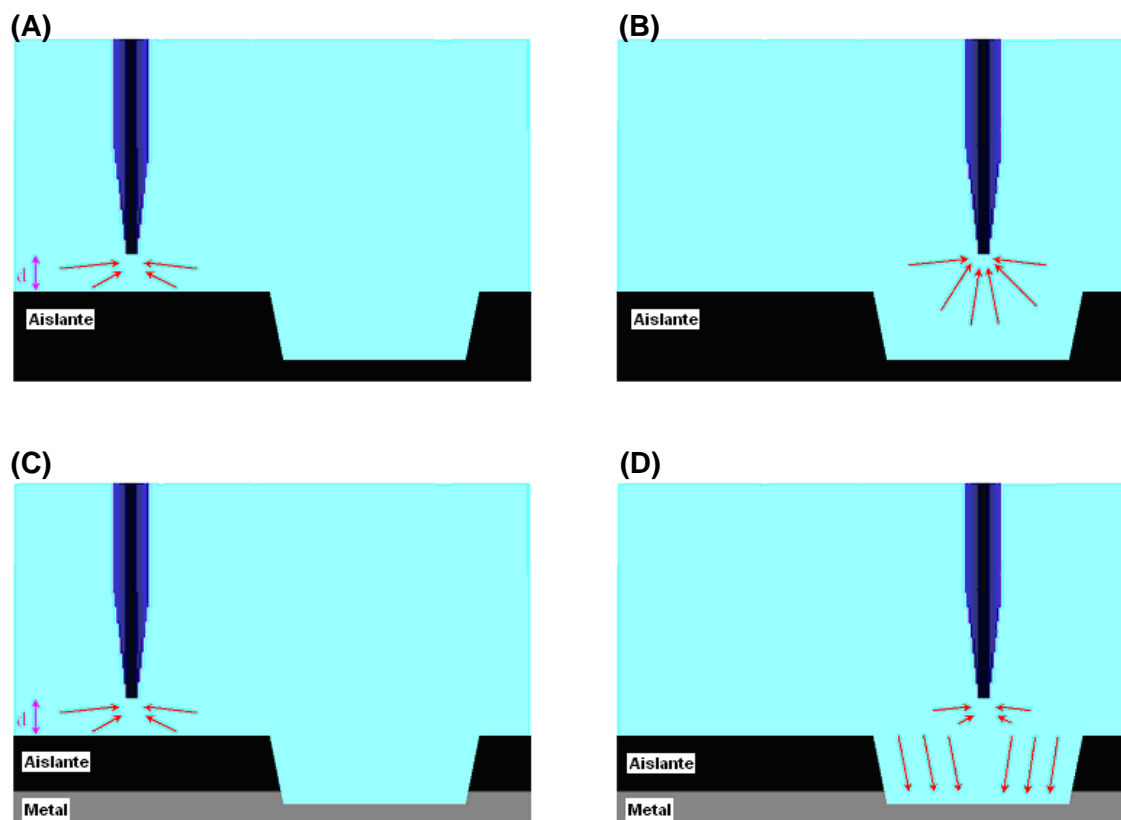


Figura 20: Representación esquemática de un SECM operando en el modo de retroalimentación negativa. Se considera que el mediador redox  $O$  es electroreducido para formar la especie  $R$  en el UME SECM. (A) y (C) La sonda en el seno de la disolución, sin ninguna interferencia por parte de la muestra; (B) un sustrato aislante tiene un orificio de dimensiones mayores al diámetro del UME; la situación es comparable a estar el UME en el seno de la disolución (D) el UME está localizado en las proximidades de un defecto activo electroquímicamente, se produce la competición entre el sustrato y el UME por la especie activa. El orificio tiene unas dimensiones significativamente mayores que las del UME que actúa como sonda.

Se miden corrientes grandes para la electroreducción del oxígeno cuando la sonda está sobre el defecto en forma de orificio, en el caso de una superficie aislante o un metal pasivado en el fondo del agujero, como resultado de un aumento de la difusión de la especie redox desde el seno del electrolito (Esquemas A y B en la figura 20). Al contrario, se miden corrientes faradaicas pequeñas sobre el orificio cuando el metal

expuesto en el fondo del defecto, experimenta reacciones de corrosión. En este caso la zona del metal no recubierto y el UME compiten por la especie redox soluble (Esquemas C y D en la figura 20).

En resumen, el seguimiento de la reducción de oxígeno en el UME utilizado como sonda, puede emplearse para operar con el SECM ya que la topografía de las superficies de sustratos aislantes puede ser registrada con una gran sensibilidad. De esta forma, esta técnica microelectroquímica puede ser empleada para investigar el comportamiento de muestras de metales recubiertos, expuestos a diferentes ambientes de ensayo.

#### **4.4.- CONCLUSIONES.**

El uso del oxígeno como mediador redox para el SECM permite estudiar tanto la topografía como los procesos interfaciales que tienen lugar en recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos y que contengan defectos. Los mapas proporcionan sólo información de la topografía cuando el metal es estable en el entorno considerado. Por el contrario, los mapas combinan información de la topografía y de la reactividad electroquímica de la muestra en el caso de que el metal sufra reacciones de corrosión en los defectos. Este es el caso cuando las muestras investigadas son inmersas en una disolución que contiene iones cloruro, mientras que sólo se puede obtener información de la topografía de la superficie cuando las muestras se sumergen en una disolución de boratos.

Para un metal que sufre procesos de corrosión, el modo de operación de retroalimentación negativa en un SECM no se puede emplear en la región que presenta un defecto cuando el oxígeno es usado como mediador debido a la competición para llevar a cabo la reacción de electroreducción del oxígeno que se establece entre el metal que se corroe y el UME que barre la superficie de la muestra. En nuestras investigaciones en curso, la obtención de imágenes de la topografía de la superficie se puede separar de la actividad electroquímica añadiendo otro mediador redox al medio electrolítico, que no participe en el proceso de corrosión. El potencial del UME debe establecerse secuencialmente en el valor +0.50 V para obtener exclusivamente la información de la topografía de la superficie (ver figura 15) y luego cambiar a -0.60 V para obtener mapas en los que se combinen ambas informaciones, esto es, la topográfica y la relacionada con la actividad electroquímica (ver figura 13). Finalmente se debe mencionar, que la adición de un mediador redox a la disolución electrolítica, en el caso de un sistema activo desde el punto de vista de las reacciones de corrosión puede evitarse, incorporando otras técnicas de proximidad al instrumento que use el SECM tales como las de corriente alterna (AC-SECM), las cuales podrían producir imágenes de la topografía de la muestra, mientras que la actividad electroquímica de la muestra puede ser estudiada posteriormente y de forma separada, a partir de las imágenes obtenidas con el SECM operando de tal manera que se use el oxígeno como mediador redox.

---

**4.5.- REFERENCIAS.**

- [1] P. Marcus y F. Mansfeld (Eds.), *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton FL, 2006.
- [2] I.M. Zin, R.L. Howard, S.J. Badger, J.D. Scantlebury y S.B. Lyon, *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 203.
- [3] F.J. Maile, T. Schauer y C.D. Eisenbach, *Progress in Organic Coatings* 38 (2000) 117.
- [4] M. Khobaib, A. Rensi, T. Matakis y M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 266.
- [5] H.S. Isaacs, A.J. Aldykiewicz Jr., D. Thierry y T.C. Simpson, *Corrosion* 52 (1996) 163.
- [6] J. He, V.J. Gelling, D.E. Tallman y G.P. Bierwagen, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3661.
- [7] S. Böhm, H.N. McMurray, S.M. Powell y D.A. Worsley, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2165.
- [8] D.A. Worsley, D. Williams y J.S.G. Ling, *Corrosion Science* 43 (2001) 2335.
- [9] A.J. Bard, F.-R. Fan y M. Mirkin, en *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, I. Rubinstein (Ed.), Marcel Dekker, Nueva York, 1995, p. 209.
- [10] A.J. Bard y M.V. Mirkin (Eds.), *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, Nueva York, 2001.
- [11] B.R. Horrocks, en *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 3, A.J. Bard, M. Stratmann y P.R. Unwin (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 444.

- [12] D.O. Wipf, *Colloid Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 93 (1994) 251.
- [13] T.E. Lister y P.J. Pinhero, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2371.
- [14] Y. González-García, G.T. Burstein, S. González y R.M. Souto, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 637.
- [15] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, H. Perrot, N. Portail, P. Rousseau y V. Vivier, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) B68.
- [16] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf y S. Norgren, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7697.
- [17] K. Eckhard, H. Shin, B. Mizaikoff, W. Schuhmann y C. Kranz, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1793.
- [18] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García y R.M. Souto, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1212.
- [19] A.C. Bastos, A.M. Simões, M.G. Ferreira, Y. González-García, S. González y R.M. Souto, *Corrosion Science* 49 (2007) 726.
- [20] J.C. Seegmiller y D. Buttry, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) B413.
- [21] M.A. Malik y P.J. Kulesza, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 3996.
- [22] K. Mansikkamaki, P. Ahonen, G. Fabricius, L. Murtomaki y K. Kontturi, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) B12.
- [23] K. Mansikkamaki, U. Haapanen, C. Johans, K. Kontturi y M. Valden, *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) B311.
- [24] R.M. Souto, Y. González-García, S. González y G.T. Burstein, *Corrosion Science* 46 (2004) 2621.

- 
- [25] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García y R.M. Souto, *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 177.
- [26] R.M. Souto, Y. González-García y S. González, *Corrosion Science* 50 (2008) 1637.
- [27] R.M. Souto, Y. González-García y S. González, *Progress in Organic Coatings* 65 (2009) 435.
- [28] R.M. Souto, Y. González-García y S. González, *Corrosion Science* (2009) en prensa, ref. CORSCI-S-09-00465.
- [29] Y. González-García, S. González y R.M. Souto, *Corrosion Science* 47 (2005) 3312.
- [30] A.M. Simões, D. Battocchi, D.E. Tallman y G.P. Bierwagen, *Corrosion Science* 49 (2007) 3838.
- [31] J. Kwak y A.J. Bard, *Analytical Chemistry* 61 (1989) 1794.
- [32] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, Nueva York, 1954.
- [33] R.M. Wightman y D.O. Wipf, en *Electroanalytical Chemistry*; Vol. 15, A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, Nueva York, 1989.
- [34] A.M. Bond, K.B. Oldham y C.G. Zoski, *Analytica Chimica Acta* 216 (1989) 177.
- [35] J. Heinze, *Angewandte Chemie* 103 (1991) 175.
- [36] M. Fleischmann, S. Pons y D.R. Rolison, en *Ultramicroelectrodes*, P.P. Schmidt (Ed.), Datatech System Inc., Morganton, 1987.
- [37] A.J. Bard, F-R.F. Fan, J. Kwak y O. Lev, *Analytical Chemistry* 61 (1989) 132.
- [38] A.J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler y D.O. Wipf, *Accounts of Chemical Research* 23 (1990) 357.

- [39] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi y P.L. Bonora, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4243.
- [40] S.A. Lindqvist, *Corrosion* 41 (1985) 69.
- [41] F. Deflorian y L. Fedrizzi, *Journal of Adhesion Science and Technology* 13 (1999) 629.



## **Capítulo V**

**Visualización de procesos localizados en la degradación de metales  
con recubrimientos poliméricos utilizando la microscopía  
electroquímica de barrido (SECM) y oxígeno como mediador  
electroquímico**

## 5.1.- INTRODUCCIÓN.

Los materiales metálicos frecuentemente se protegen de la corrosión por la aplicación sobre su superficie de recubrimientos basados en películas de tipo polimérico que actúan entre otras formas, como una barrera física para separar el metal de los agentes agresivos presentes en el entorno, al cual dicho material está expuesto [1,2]. De esta manera, el sistema metal-recubrimiento puede beneficiarse doblemente, al tener por parte del metal o sus aleaciones, buenas propiedades físicas y mecánicas, que son las que se buscan para su uso en una situación práctica concreta y que determinan la utilidad del material, y al mismo tiempo, se consigue una resistencia efectiva contra la corrosión. Los recubrimientos basados en materiales poliméricos aplicados sobre metales son por todo ello, el procedimiento de protección más ampliamente utilizado para luchar contra la corrosión de los materiales metálicos. La aparición de la corrosión en metales recubiertos se produce de forma usual por la combinación de varios procesos, como pueden ser: la existencia de defectos en el recubrimiento, la penetración de los agentes corrosivos a partir de esquinas, pérdida de la adherencia y posterior ataque corrosivo del metal. De forma adicional, la reacción puede ser acelerada por la presencia de iones agresivos, presentes en la fase disuelta. En efecto, se sabe que las películas de recubrimiento libres de defectos aplicadas sobre metales, se deslaminan después de algún tiempo, lo cual indica que especies químicas presentes en el medio, pueden difundirse tanto a través de poros microscópicos presentes en la película, como a través de la propia matriz del polímero [4].

Desafortunadamente, no se conocen completamente los mecanismos de los procesos de corrosión que tienen lugar en metales recubiertos con materiales poliméricos libres de defectos, ni tampoco los de deslaminación en la vecindad de defectos. Estos procesos usualmente se inician a partir de pequeños defectos presentes en el recubrimiento, tales como huecos o grietas producidas durante el transporte o la manipulación del material, impactos accidentales, o incluso durante la fabricación del mismo. También se sabe que se produce el deterioro de películas de recubrimiento libres de defectos debido a la penetración de agua y de agentes agresivos desde el entorno, dando lugar posteriormente, al comienzo de la formación de ampollas y/o la deslaminación de la película del recubrimiento. De hecho, la absorción de agua desde electrolitos de composición variable por parte del recubrimiento, es objeto de amplia investigación, debido a su contribución en las primeras etapas del proceso de deslaminación del recubrimiento. Los recubrimientos orgánicos exhiben de forma general, una alta permeabilidad al agua [3-5] y al oxígeno [6,7], mientras que ofrecen resistencia al flujo de iones a su través [8].

Una de las técnicas que puede usarse para el estudio de los procesos de degradación de metales recubiertos con polímeros es la microscopía electroquímica de barrido (SECM), un método que combina técnicas de barrido con sondas, con técnicas electroquímicas [9,10]. Esta técnica posee una alta resolución espacial y es aplicable tanto a superficies de materiales aislantes [11,12] como a superficies conductoras [13], cuando se opera en el modo de retroalimentación. Desafortunadamente los mediadores electroquímicos utilizados

con frecuencia en la microscopía electroquímica de barrido pueden estar contraindicados para la investigación de sistemas y procesos de interés en la ciencia de la corrosión y su interferencia con las reacciones electroquímicas involucradas en ellos no puede ser descartada.

Una ruta alternativa consiste en trabajar con el microscopio electroquímico de barrido en el modo punta-generadora colectora (SG-TC) [9], o el uso como mediador electroquímico de algunas especies ya presentes en el electrolito, que pueden eventualmente participar también en las reacciones de corrosión. En el primer caso la especie iónica resulta de la oxidación del metal, y puede ser detectada en la punta del ultramicroelectrodo (UME) seleccionando adecuadamente el valor del potencial al cual es bien reducida o bien oxidada. De esta manera ha sido posible detectar la presencia de procesos de corrosión localizados [14], y medir valores locales de las variaciones de la extensión de la corrosión metálica [15]. En el segundo caso se puede usar el oxígeno disuelto en la fase electrolítica como mediador electroquímico, ya que es una molécula electroactiva, evitando así la necesidad de adicionar un mediador redox [16, 17].

En este capítulo, demostramos la capacidad de la microscopía electroquímica de barrido para registrar la presencia de heterogeneidades en superficie y actividad electroquímica en metales recubiertos por polímeros durante los primeros momentos del proceso de degradación del recubrimiento. La técnica ha sido empleada en el modo de retroalimentación usando oxígeno como mediador redox, el cual ha sido usado para investigar los procesos interfaciales

que se producen. Así, la actividad local de la superficie puede ser registrada sin la adición de ningún mediador redox a la disolución electrolítica. Concretamente, nosotros presentamos imágenes SECM de un comportamiento electroquímico complejo que se produce sobre sustratos metálicos protegidos por recubrimientos orgánicos, cuando fueron expuestos a una disolución electrolítica, tanto para una superficie libre de defectos, como en las inmediaciones de un orificio de forma circular.

## **5.2.- EXPERIMENTAL.**

### *5.2.1.- Materiales.*

El material del recubrimiento consistió en una película epoxi-poliamina de dos componentes que contenía escamas de vidrio como pigmento, suministrada por la empresa Sigma Coatings (Amsterdam, Holanda). El espesor del recubrimiento fue medido con un aparato medidor de espesores (List-Magnetik GmbH, Alemania) y se encontró un valor de 60  $\mu\text{m}$ . Se permitió a las muestras curarse a temperatura y humedad ambiente al menos 10 días antes de las medidas. Se le practicó a algunas muestras seleccionadas un defecto artificial circular usando un taladro para producir un orificio circular de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de diámetro.

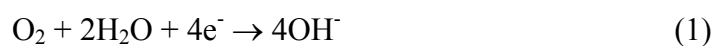
La muestra fue colocada en el fondo de una pequeña celda plana [11], de forma que la superficie expuesta a la disolución se encontrara boca arriba. Como sonda UME se emplearon electrodos de platino de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Fueron preparados tomando alambres de platino de 10  $\mu\text{m}$  y sellados en un capilar de vidrio. Como electrodo de referencia se empleó uno de Ag/AgCl/ saturado en KCl y como contraelectrodo un alambre grueso de platino. Todo este sistema se introdujo en el interior de una jaula de Faraday.

Las medidas fueron realizadas durante la inmersión en la disolución electrolítica, al potencial de circuito abierto desarrollado espontáneamente por el sistema. Los electrolitos utilizados fueron disoluciones acuosas de KCl 0.1 M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, y  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0.1 M. Las disoluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y con agua bidestilada. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente y aireadas de forma natural.

#### *5.2.2.- Procedimiento experimental.*

Los experimentos SECM fueron llevados a cabo usando un microscopio electroquímico de barrido fabricado por Sensolitycs (Bochum, Alemania), controlado por un ordenador personal. La interfase electroquímica fue conectada a un bipotenciostato y el sistema funcionó en una configuración de tres electrodos, ya que la muestra no fue sometida a ningún potencial externo durante todo el experimento.

Se usó el oxígeno como mediador electroquímico en la punta del UME. La reducción del oxígeno en el UME se utilizó para establecer la altura de operación sobre la muestra recubierta, y luego para obtener la imagen de la superficie *in situ*. La reducción del oxígeno en disoluciones acuosas es un proceso heterogéneo que involucra una transferencia de carga acoplada con reacciones químicas homogéneas [18]. Los ciclovoltagramas registrados sobre un UME de platino de 10  $\mu\text{m}$  a una velocidad de barrido de  $0.10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  para KCl 0.1 M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M y  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0.1 M, en disoluciones acuosas saturadas de aire muestran una sencilla onda voltamétrica a valores más positivos que  $-0.20 \text{ V}$ , la cual corresponde a la reducción del oxígeno aunque la reacción de reducción global implica cuatro electrones para producir iones hidróxido [19].



Consecuentemente, el oxígeno puede ser detectado en la punta del UME colocando el potencial de ésta a  $-0.50 \text{ V}$  frente al electrodo de referencia Ag/AgCl saturado en KCl, para facilitar alcanzar la corriente límite de difusión de la reducción del oxígeno en la punta. La distancia entre la punta del UME y la muestra fue determinada llevando a cabo un lento acercamiento y registrando de forma simultánea la curva de aproximación, de la corriente frente al desplazamiento  $Z$ , de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente [20]. Los mapas SECM fueron obtenidos rastreando la superficie del sustrato a una altura constante de  $15 \mu\text{m}$  sobre la superficie a una velocidad de barrido de  $30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### **5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

La actividad electroquímica y los cambios topográficos asociados con el comienzo de las reacciones de degradación del acero al carbono recubierto con un polímero fueron investigadas barriendo áreas arbitrarias de las muestras a diferentes tiempos de exposición en los tres ambientes acuosos seleccionados: KCl 0.1 M, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M y Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.1 M. Las disoluciones estaban abiertas al aire y así, aireadas de forma natural. A las muestras no se les aplicó ningún potencial externo, por lo que estaban en el potencial de circuito abierto en cada electrolito. Ya que a la punta del UME se le aplicó un potencial de -0.50 V los valores de los cambios de la corriente medidas en el UME para la electroreducción del oxígeno cuando se le colocaba sobre el metal recubierto fueron relacionados con la distancia entre la punta y la muestra debajo de ella, respondiendo así, a las características o accidentes de la película del recubrimiento, desveladas cuando el UME pasaba sobre ellas. Por otra parte la corrosión en el orificio practicado al recubrimiento orgánico se produjo cuando la muestra fue puesta en contacto con la disolución electrolítica aireada, con el resultado de la liberación de iones Fe<sup>2+</sup> en la semirreacción anódica, salvo en el caso de la disolución de borato. Por el contrario, el proceso catódico consume el oxígeno disuelto en la fase acuosa. Así cuando la punta del UME rastrea sobre regiones no revestidas, el desarrollo de reacciones de corrosión en el metal desprotegido producen el consumo de oxígeno en los sitios catódicos y la reactividad electroquímica de esas zonas puede ser registrada a partir de la



corriente medida en la punta del UME, aunque en el modo de competición redox [17].

*5.3.1.- Caracterización de muestras expuestas a una disolución 0.1 M de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .*

El UME del SECM en la disolución electrolítica en consideración se caracteriza inicialmente por medio del registro del correspondiente ciclovoltagrama, lo que permite establecer la región de potencial en la que se tiene la corriente máxima para la reducción del oxígeno disuelto bajo control difusivo. En la figura 1 se muestra el ciclovoltagrama obtenido en el seno de la disolución de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  0.1 M cuando la velocidad de barrido era de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , iniciándose la polarización del electrodo a 0.00 V y registrándose seguidamente el barrido en dirección catódica hasta alcanzarse la región de potenciales en los que se produce el desprendimiento de hidrógeno. La dirección del barrido de potencial se invierte a -0.90 V para obtener la consiguiente rama anódica hasta que se alcanzara el valor de potencial inicial. Se observa claramente que la reducción de oxígeno se inicia a -0.30 V en este medio, iniciándose la plataforma correspondiente al control difusivo en torno a -0.50 V para esta reacción.

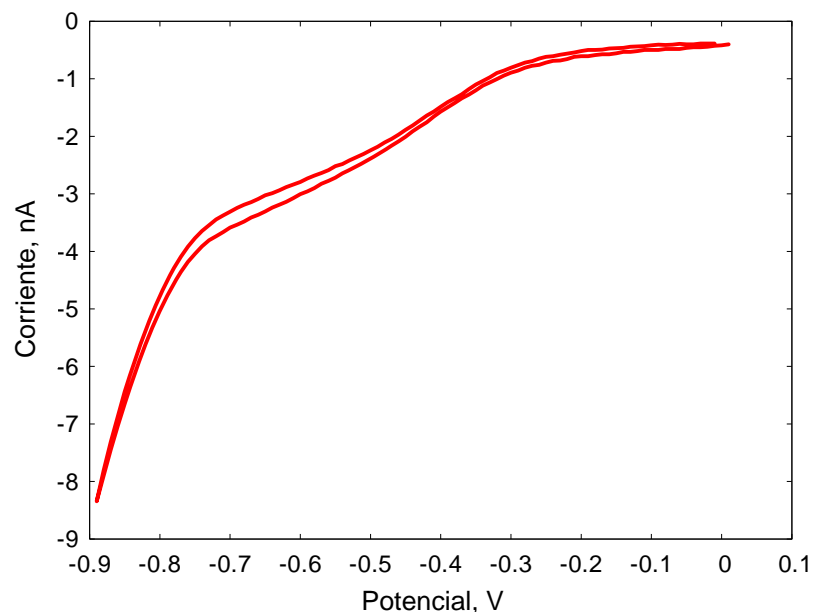


Figura 1: Ciclovoltograma medido en el seno de la disolución de borato de sodio 0.1 M con el UME de platino actuando como punta SECM. Velocidad de barrido: 0.1 V s<sup>-1</sup>.

Fijando el potencial del UME a -0.50 V, se procedió seguidamente a registrar la curva de aproximación (figura 2) sobre una zona de la muestra recubierta por la película polimérica anticorrosiva, con lo que es posible conocer la distancia del UME relativo a la superficie del electrodo pues la corriente faradaica medida en la sonda disminuye, debido a un efecto de retroalimentación negativa, al moverse dentro de la región de campo de proximidad del SECM para la geometría del UME en consideración. En el seno de la disolución, la corriente registrada se corresponde con la corriente límite de difusión  $i_{T,\infty} = 4nFDca$ , donde  $D$  es la difusividad del oxígeno en agua, y que en este caso tiene un valor de  $7.81 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (a 20 °C),  $c$  es la concentración de la disolución y  $a$  es el radio del UME. Aproximamos el UME hacia la superficie hasta que obtenemos una disminución de la intensidad de corriente del 75% con respecto a la corriente

límite. En estas condiciones se puede retirar el electrodo hasta la distancia de trabajo escogida, que en este trabajo sería siempre de 15  $\mu\text{m}$ . Los mapas SECM se obtienen barriendo una superficie de 1000  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$  en los ejes  $X$  e  $Y$  manteniendo la posición en  $Z$ , o sea, la altura, constante.

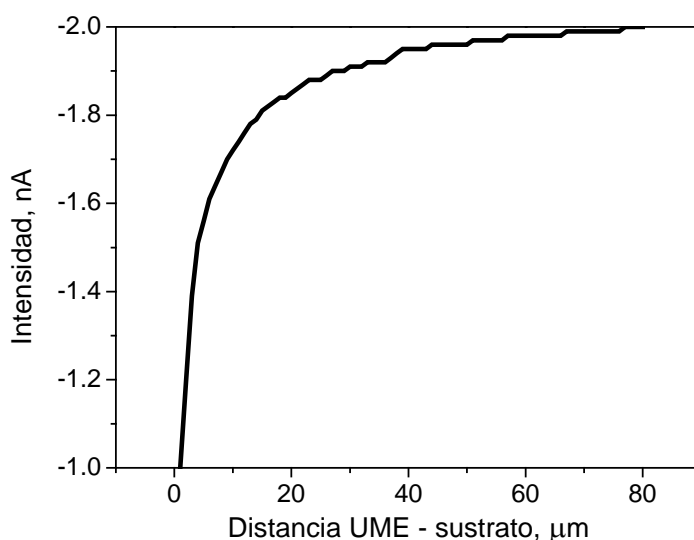


Figura 2: Curva de aproximación realizada sobre el recubrimiento intacto en presencia de borato de sodio.

En la figura 3 se muestra el correspondiente mapa topográfico obtenido después de tener sumergida la probeta durante 24 horas en una disolución de borato de sodio 0.1 M. Al ser superficie no conductora, la respuesta obtenida en el SECM se debe a una retroalimentación negativa debido a un impedimento en la difusión del oxígeno hacia el UME, por lo que las variaciones observadas en el mapa se tendrían que deber a variaciones topográficas de la superficie debido a la incorporación de agua a la matriz polimérica (hinchazón del recubrimiento). En este caso no se aprecia variación topográfica de la superficie durante las primeras 24 horas, debiéndose las irregularidades observadas a las imperfecciones de la propia capa externa del recubrimiento.

De forma análoga, se obtuvieron mapas SECM del mismo sistema al que se le había producido un orificio circular de unas 200 micras de diámetro, los cuáles están representados en la figura 4. En este caso cabría esperar dos tipos de comportamiento distintos. El primero de ellos sería una respuesta de tipo retroalimentación negativa al pasar el UME sobre la superficie intacta del polímero, ya que nos encontraríamos en la misma situación que la descrita anteriormente de impedimento de difusión del oxígeno hacia el UME. Este hecho se ve corroborado en la figura 3, donde se puede apreciar la homogeneidad topográfica superficial del recubrimiento aún estando inmerso en borato durante 24 horas.

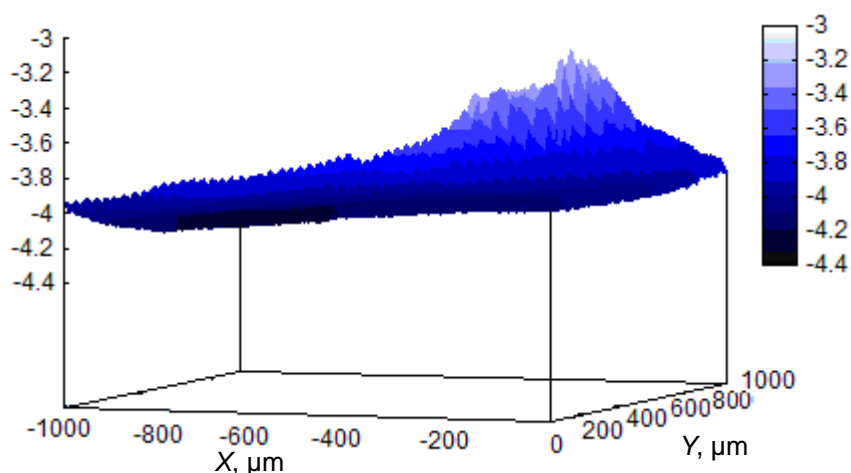


Figura 3: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero después de 24 horas de inmersión;  $c = 0.1$  M de borato de sodio; la imagen representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido:  $25 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME:  $-0.60$  V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ .

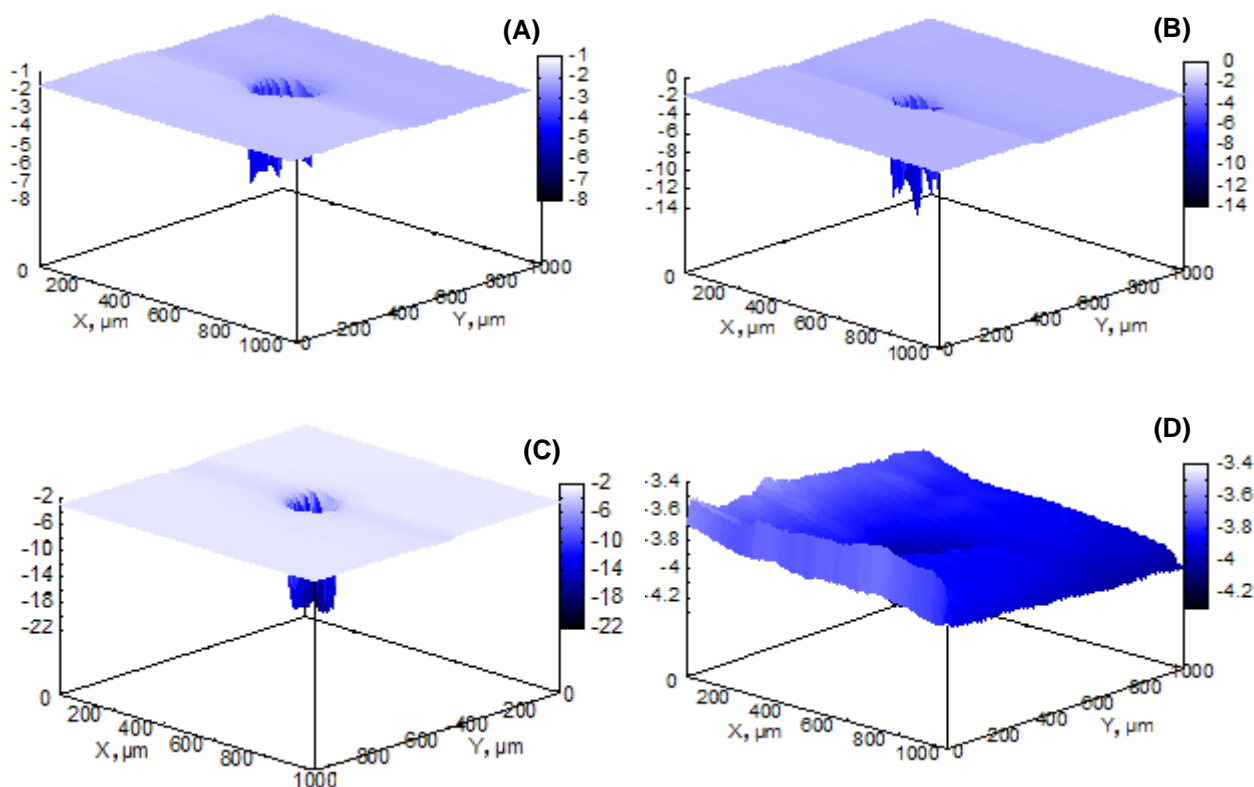


Figura 4: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero con un orificio establecido de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente: (A) 0 min, (B) 170 min, (C) 390 min, y (D) 24 horas de inmersión;  $c = 0.1 \text{ M}$  de borato de sodio; la imagen representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido:  $30 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME:  $-0.60 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME: 10  $\mu\text{m}$

El segundo tipo de comportamiento que cabría esperar es el de competición redox sobre el defecto establecido. En este punto, la descarga del oxígeno en el UME debería de competir por el consumido en la reacción catódica en el seno del defecto donde tenemos acero al carbono desnudo, tal y como se puede apreciar en la figura 5. Sin embargo, esto no se corresponde con el comportamiento observado. La imagen registrada presenta una superficie plana

adyacente al defecto establecido. Se aprecia una pequeña depresión en el recubrimiento a lo largo del eje  $X$  con un ancho aproximado al diámetro del defecto debido a imperfecciones en la aplicación del polímero y no a un proceso originado por la inmersión del sistema en borato ya que éste permanece inalterado durante las primeras 24 horas de inmersión. Al llegar al defecto se registra un pico de intensidad justo en el borde del mismo, que va disminuyendo con el tiempo de inmersión. Este pico de intensidad puede ser debido a un aporte extra de oxígeno al UME. En este caso, el oxígeno aportado al UME es superior al correspondiente al que tendría en el seno de la disolución por difusión normal, ya que se produce un aporte extra debido a difusión turbulenta. Asimismo no se aprecian alteraciones topográficas en el borde del defecto debidos a la aplicación mecánica del defecto.

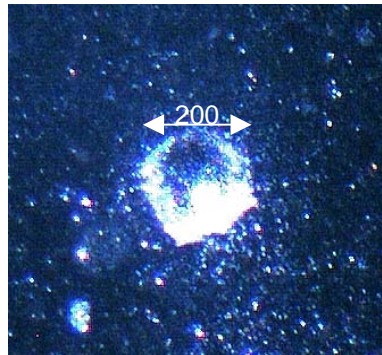


Figura 5: Fotografía del defecto establecido en el recubrimiento polimérico (200 micras de diámetro aproximadamente).

En un análisis más en detalle del sistema, se ha procedido a realizar mapas SECM del mismo sistema pero escogiendo sólo una franja del sistema en estudio (10  $\mu\text{m}$ ), tal y como se representa en la figura 6.

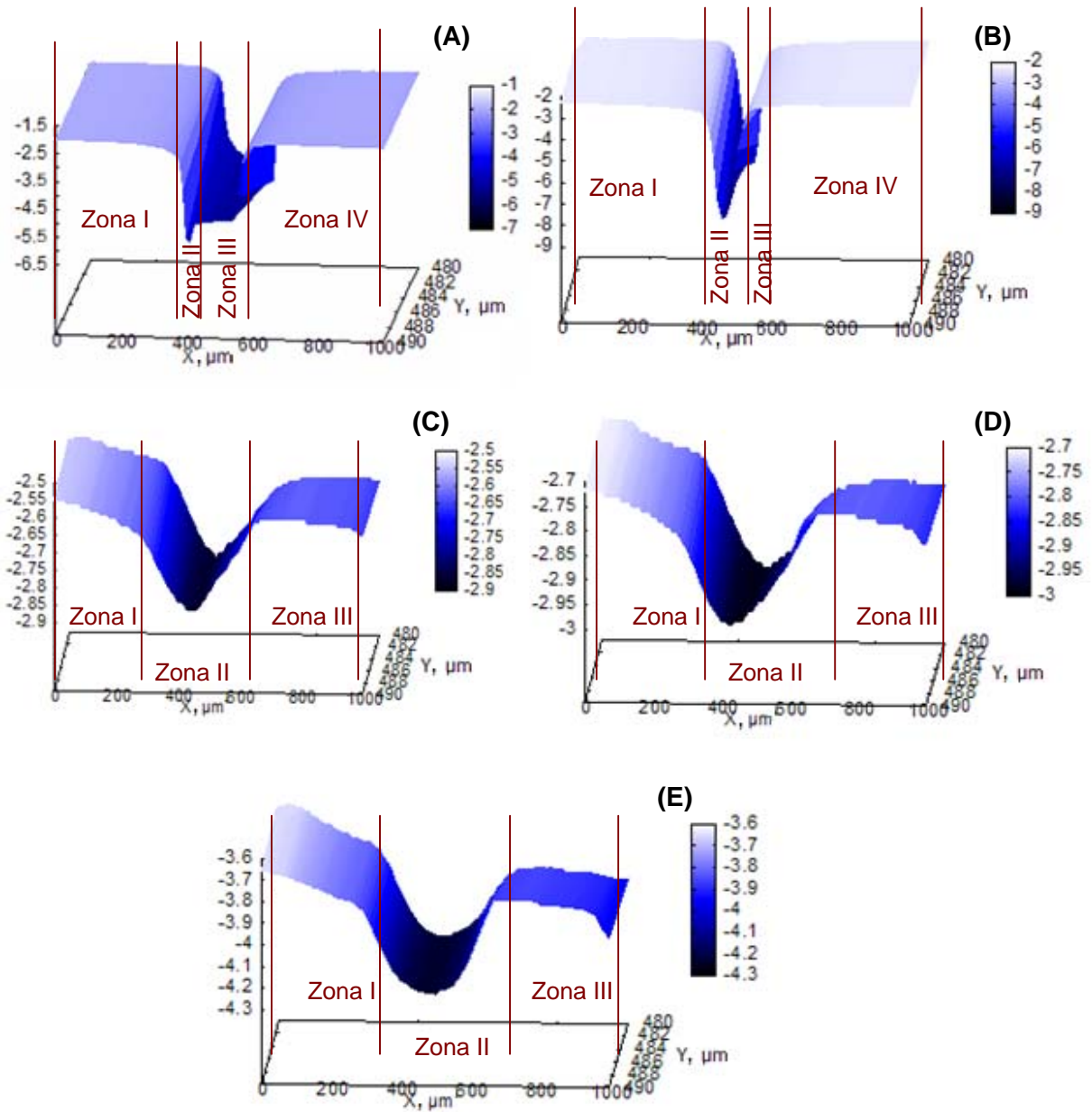


Figura 6: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero con un orificio establecido de 200 μm de diámetro aproximadamente: (A) 0 min, (B) 170 min, (C) 390 min, (D) 500 min y (E) 24 horas de inmersión;  $c = 0.1$  M de borato de sodio; la imagen representa un área de 1000 μm x 10 μm en las direcciones X e Y; velocidad de barrido: 30 μm s<sup>-1</sup>. Valores del eje Z: Corriente, nA. Potencial del UME: -0.60 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME: 10 μm.

Se pueden diferenciar claramente cuatro zonas en los mapas realizados en los primeros instantes de inmersión (figuras 6-A y 6-B). En la zona I nos encontramos sobre el polímero sin defecto del cuál hemos obtenido su imagen topográfica debido a un proceso de retroalimentación negativa; la zona II se corresponde con el momento en que el UME se sitúa sobre el defecto y comienza a realizar el barrido sobre el mismo, a altura constante. En ese momento se registra una variación en la intensidad de corriente que aumenta en el sentido catódico hasta valores cercanos a la corriente límite de difusión a medida que se realiza el barrido sobre el seno del defecto (zona III) y, por último, el UME sale del defecto para volver a barrer el polímero intacto (zona IV equivalente a la zona I) en el cuál se produce un descenso en la intensidad de corriente registrada en el UME debido al impedimento de la difusión del oxígeno hacia el UME.

Después de esos instantes iniciales (170 min), el comportamiento registrado en el borde del defecto y en el seno del mismo se homogenizan, pasando a tener tres zonas claramente diferenciadas: las zonas I y III correspondientes a la superficie del polímero sin defecto y la zona II correspondiente al defecto en sí (figuras 6-C a 6-E). El perfil obtenido en este caso se corresponde con una campana de Gauss invertida, donde obtenemos el máximo de intensidad de corriente en el centro del defecto y los mínimos sobre el recubrimiento intacto. El hecho de obtener el máximo de intensidad de corriente en el seno del defecto próximo a la corriente límite ( $\approx -4$  nA) nos está indicando que el oxígeno no tiene impedimento para difundirse hacia el UME, y que no se está consumiendo oxígeno en el interior del mismo, es decir, no hay competición



redox entre el oxígeno que se descarga en el UME y el que podría consumirse en la reacción catódica del proceso de corrosión sobre el acero desnudo. Por lo tanto, el proceso corrosivo que se está produciendo en el defecto es despreciable, tal y como se corrobora en la figura 7 donde se muestra la fotografía correspondiente al defecto después de 24 horas de inmersión en borato. En este caso se ha producido una capa de borato pasivante sobre el acero desnudo que la aísla del proceso corrosivo.

En este sistema el SECM nos ha servido para seguir la topografía del sistema mediante un comportamiento del sistema de tipo retroalimentación negativa.

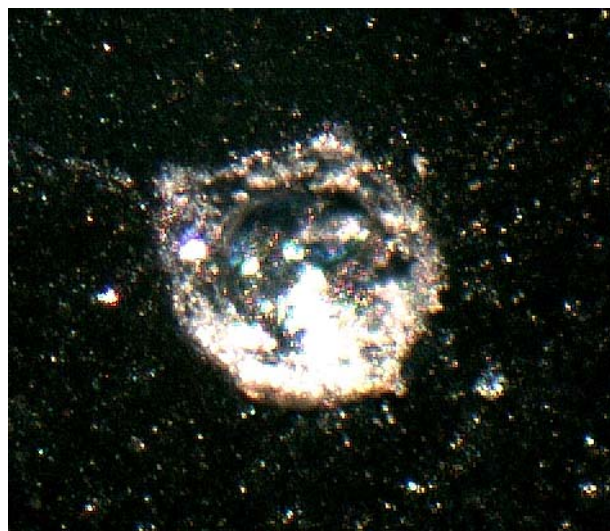


Figura 7: Fotografía correspondiente al defecto sumergido en una disolución de borato de sodio 0.1 M después de 24 horas.

### 5.3.2.- Caracterización de muestras expuestas a una disolución 0.1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Al igual que en el caso descrito anteriormente, se procedió a realizar un ciclovoltagrama (figura 8) para determinar el valor de potencial óptimo de trabajo así como para comprobar el estado del UME.

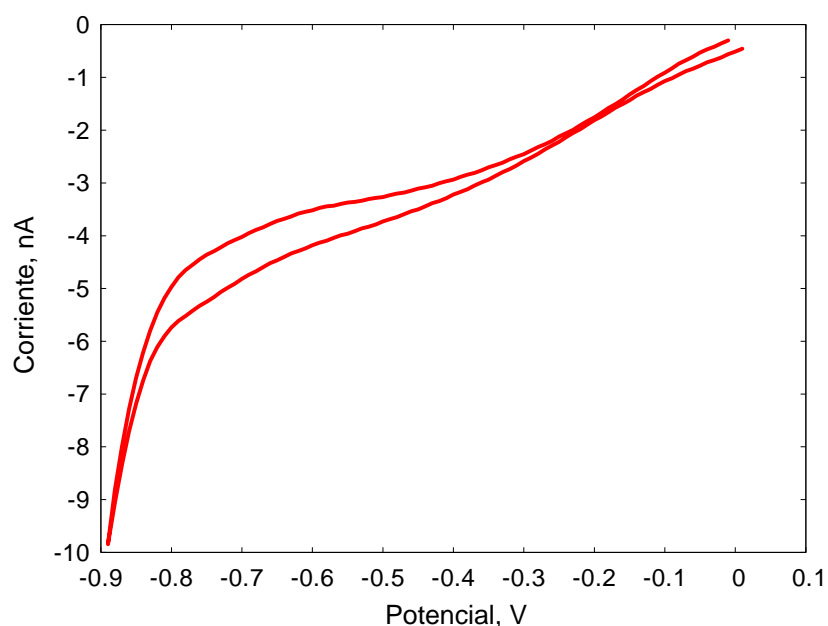


Figura 8: Ciclovoltagrama medido en el seno de la disolución de sulfato de sodio 0.1 M con el UME de platino actuando como punta SECM. Velocidad de barrido:  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

En la figura 9 se muestra la curva de aproximación realizada sobre el sistema para ubicar la punta y realizar el mapa donde se refleja la topografía del sistema metal-polímero sin defecto inmerso en la disolución de sulfato durante 200 minutos (figura 10).

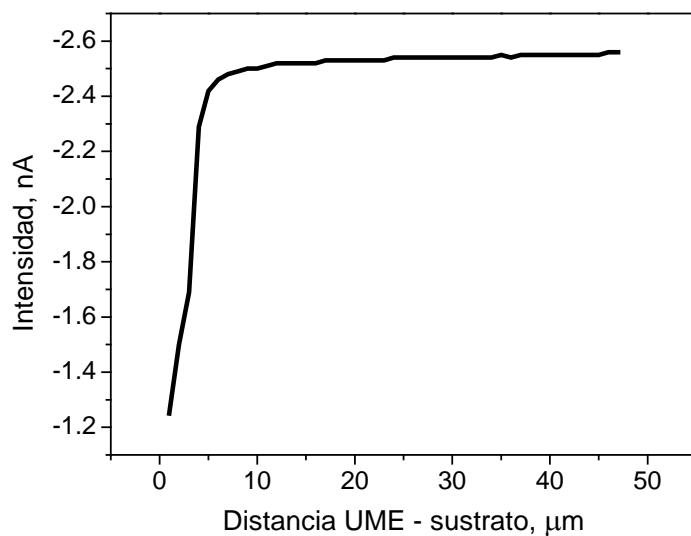


Figura 9: Curva de aproximación realizada sobre el recubrimiento intacto en presencia de una disolución de sulfato de sodio 0.1 M.

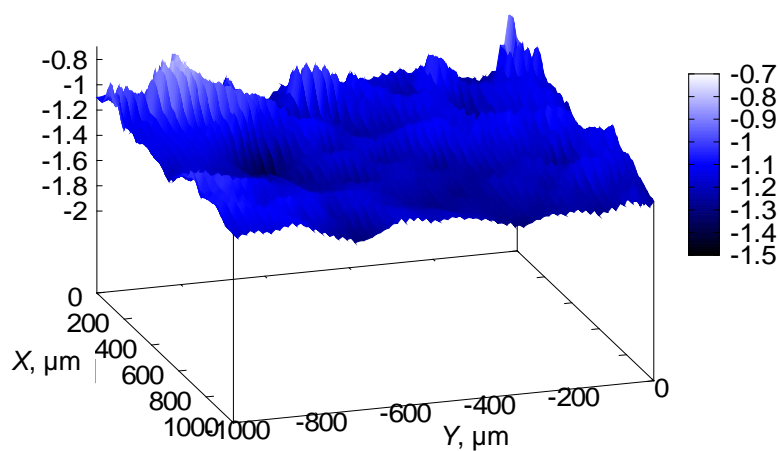


Figura 10: Imagen de SECM para el sistema metal-polímero después de 200 minutos de inmersión;  $c = 0.1$  M de sulfato de sodio; la imagen representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido:  $25 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME:  $-0.60 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ .

De un análisis de la evolución del sistema durante las primeras 24 horas de inmersión, no se aprecia evolución topográfica de la superficie del recubrimiento por la incorporación de cualquier tipo de elemento (agua u otro ion presente en el medio). Al analizar el sistema después de aplicarle un defecto de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximado se obtuvieron las imágenes SECM que se muestran en la figura 11.

En los primeros instantes de inmersión se puede apreciar la superficie homogénea del polímero que rodea al defecto. Se aprecian unos picos de baja intensidad rodeando al defecto debido a imperfecciones en la pintura ocasionadas al realizar mecánicamente el defecto. Estas protuberancias, consistentes en capa polimérica, provocan una disminución en la difusión del oxígeno hacia el UME que derivan en la aparición de los picos que se muestran en la figura 11-A. Dichos picos no son apreciables después de 1 hora de inmersión ya que la película polimérica presenta un hinchamiento apreciable en la zona próxima al defecto. Este hecho es observado al cabo de una hora y hasta las 24 horas de inmersión. Sin embargo no se observa un incremento en la hinchazón de la capa polimérica lejana al defecto, tal y como se discutió anteriormente. Esto se debe a la absorción de agua bajo la capa polimérica justo alrededor del borde debido a la difusión de la misma, no a través de la capa polimérica sino a través de la interfase metal-polímero que ha quedado expuesta con motivo del defecto. Al realizar el barrido sobre el defecto se observa una disminución de la intensidad de corriente registrada sobre el UME.

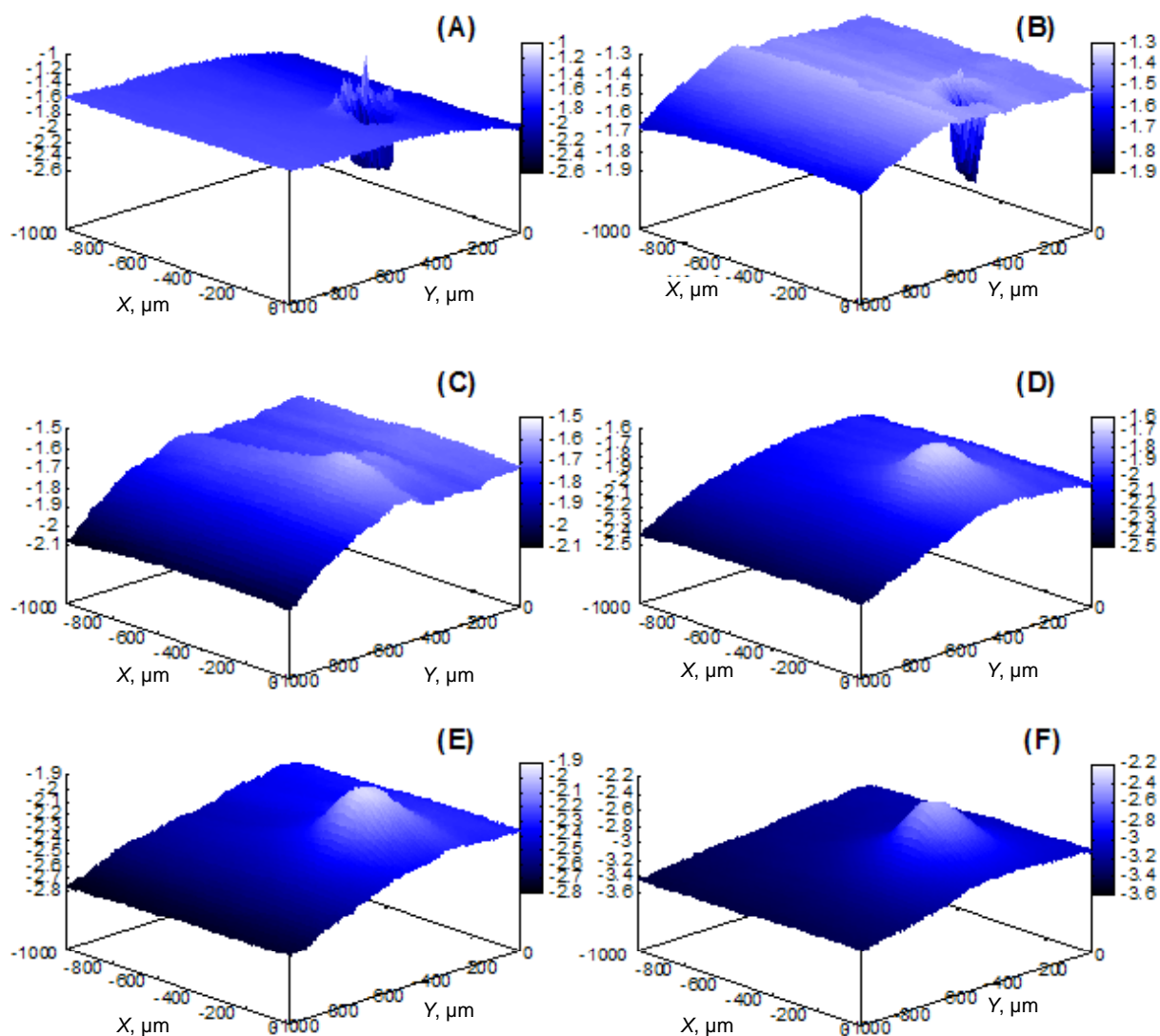


Figura 11: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero con un orificio establecido de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente: (A) 0 min, (B) 60 min, (C) 240 min, (D) 340 min, (E) 450 min y (F) 24 horas de inmersión;  $c = 0.1 \text{ M}$  de sulfato de sodio; la imagen representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido:  $30 \mu\text{m s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME:  $-0.60 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ .

Esta variación es debida al establecimiento de un proceso de competición redox entre el oxígeno que se descarga en el UME y el que se descarga en las zonas catódicas localizadas sobre el metal desnudo. Por tanto, en este caso tenemos un proceso de retroalimentación negativa sobre el polímero intacto y de competición redox en el seno del defecto. Al igual que ocurriera en el caso anterior, el perfil obtenido es de campana de Gauss. Esto es debido a que el consumo de oxígeno en la reacción catódica es mayor en el centro del defecto que en los bordes del mismo ya que en los bordes quedan restos de película polimérica que no han podido ser eliminados de forma completa, tal y como se muestra en la figura 12.



Figura 12: Fotografía del defecto aplicado al polímero inmerso en una disolución de sulfato de sodio 0.1 M donde se aprecian restos de polímero en el fondo del mismo en los instantes iniciales de inmersión.

Eso conlleva a una mayor cantidad de oxígeno en esas zonas que provocan una menor caída de la intensidad de corriente en el UME. Este hecho se observa con mayor claridad en la figura 13, donde se presentan una serie de mapas a los cuáles se les ha efectuado un corte longitudinal a lo largo del eje  $X$ .

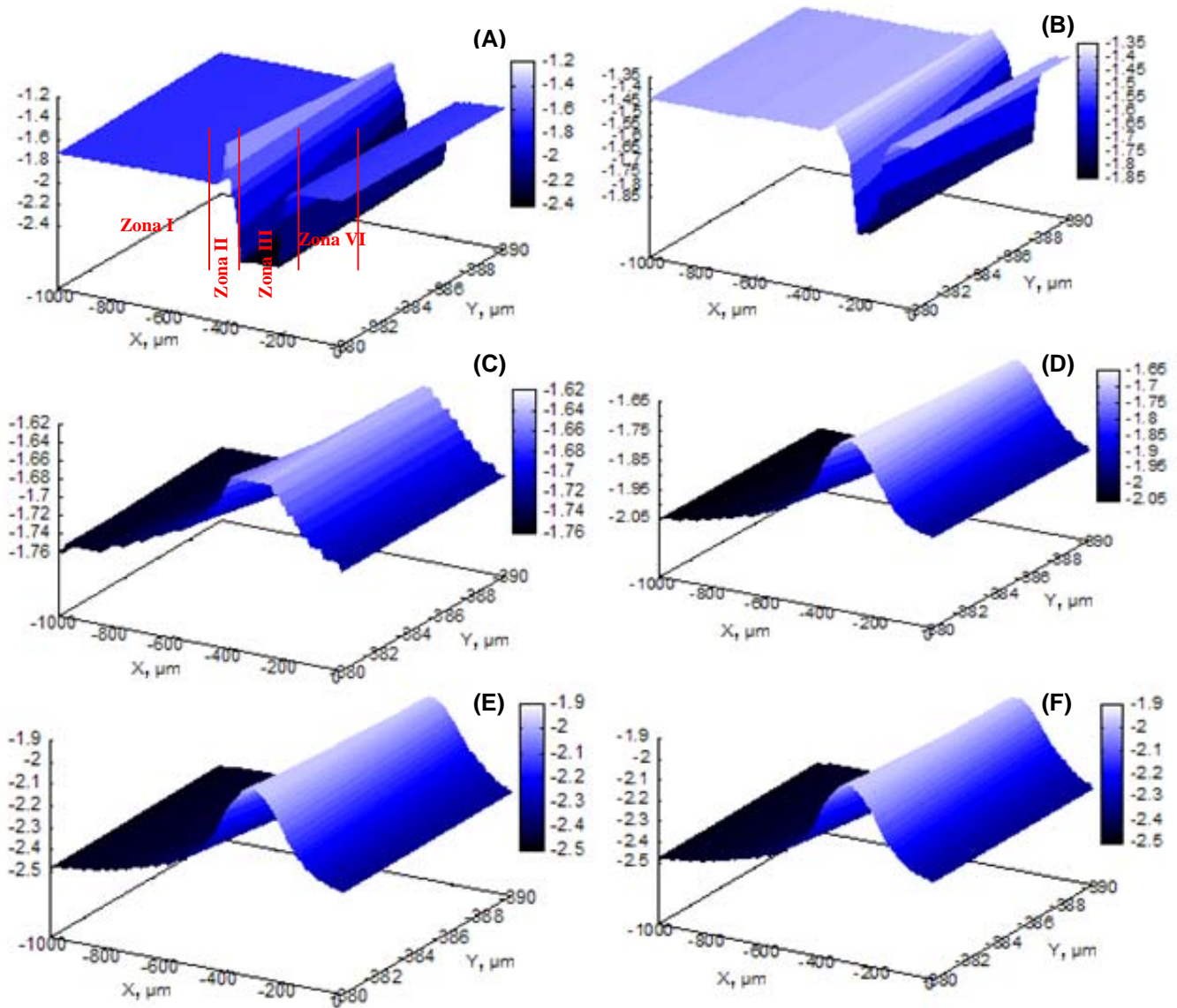


Figura 13: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero con un orificio establecido de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente: (A) 0 min, (B) 60 min, (C) 240 min, (D) 340 min, (E) 450 min y (F) 24 horas de inmersión;  $c = 0.1 \text{ M}$  de sulfato de sodio; la imagen representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  en las direcciones X e Y; velocidad de barrido:  $30 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje Z: Corriente, nA. Potencial del UME:  $-0.60 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$  (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ .

De la evolución del perfil del mapa SECM sobre el defecto, se observa que el proceso corrosivo adquiere notoriedad después de los primeros 240 minutos de inmersión, donde el proceso catódico consume la casi totalidad del oxígeno presente en

el defecto, de tal forma que la difusión del mismo hacia el UME es despreciable, registrándose un mínimo de intensidad de corriente.

En la figura 13-A se pueden apreciar cuatro zonas bien diferenciadas. La primera de ellas se corresponde con la película polimérica intacta la cuál no presenta ningún signo de alteración durante los primeros instantes de inmersión. La zona II se corresponde con un pico de baja intensidad ocasionado por pequeñas protuberancias de polímero provocadas al hacer el defecto. Al estar más cerca el UME del recubrimiento en esta zona se produce un impedimento de la difusión del oxígeno hacia el mismo lo cuál provoca una disminución en la intensidad de corriente. La zona III se corresponde con el defecto en sí, el cuál presenta una orografía en forma de U bien definida. En este caso, y dado que estamos en el instante inicial de inmersión, todavía no ha tenido lugar el proceso corrosivo en gran magnitud, por lo que el SECM está registrando topografía del defecto y no actividad en el mismo. Por último tenemos la zona IV análoga a la zona I. A medida que transcurre el tiempo de inmersión van sucediendo distintos hechos en el sistema. Por un lado, las protuberancias anexas al borde del efecto son cada vez más imperceptibles hasta llegar a desaparecer al cabo de 4 horas. Dado que físicamente las protuberancias siguen existiendo, lo que estamos registrando en el mapa es un descenso en la intensidad de corriente en el UME al barrer el seno del defecto debido al establecimiento de un proceso de competición redox que ocasiona una disminución en la difusión del oxígeno hacia el UME que enmascara el proceso de retroalimentación negativa de las protuberancias, tal y como se puede observar de las figuras 13-C a 13-F.

En la figura 14 se muestra una fotografía del defecto después de 24 horas de inmersión donde se puede apreciar la evolución del proceso corrosivo.



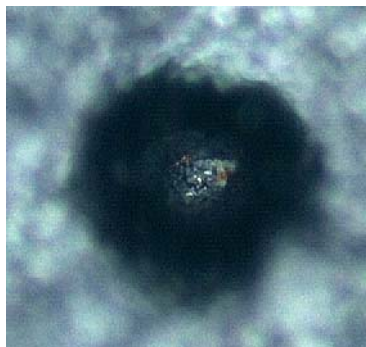


Figura 14: Fotografía del defecto establecido después de 24 horas de inmersión en una disolución de sulfato de sodio 0.1 M donde se aprecia la formación de productos de corrosión (píxeles marrones en el fondo del defecto).

### 5.3.3.- Caracterización de muestras expuestas a una disolución 0.1 M de KCl.

Al igual que en el caso descrito anteriormente, se procedió a realizar un ciclovoltagrama (figura 15) para determinar el potencial óptimo de trabajo así como para comprobar el estado del UME.

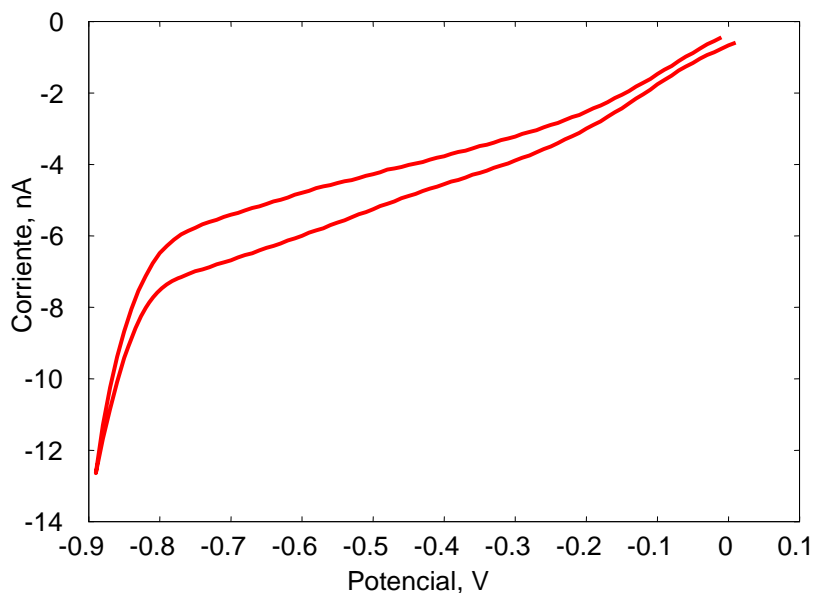


Figura 15: Ciclovoltagrama medido en el seno de la disolución de cloruro potásico 0.1 M con el UME de platino actuando como punta SECM. La velocidad de barrido empleada es de  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En la figura 16 se muestra la curva de aproximación realizada sobre el polímero y en la figura 17 se muestran los mapas SECM efectuados sobre la superficie recubierta después de estar sumergida en KCl 0.1 M durante 24 horas.

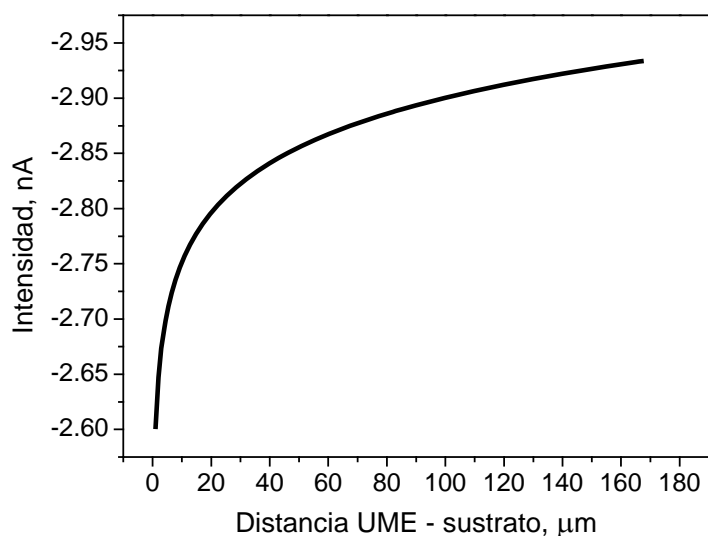


Figura 16: Curva de aproximación realizada sobre el recubrimiento intacto en presencia de una disolución de cloruro de potasio 0,1 M.

En los primeros instantes de inmersión se observa un defecto en la capa polimérica la cuál presenta una inclinación hacia la derecha, posiblemente por un defecto de la inclinación de la muestra. Sin embargo, al cabo de 24 horas se aprecia una diferencia significativa entre esta zona y el polímero base. Esto nos indica que esta zona está más cerca del UME el cuál se mantiene a una altura constante, por lo que se produce un impedimento en la difusión del oxígeno y se provoca una caída de intensidad de corriente en el mismo. Este acercamiento es debido a la incorporación de especies en la matriz polimérica, tales como el ion cloruro y el agua, hecho que no había sido observado en los dos casos anteriores (borato de sodio y sulfato de sodio) pero sí en otros sistemas similares [11]. Esto parece indicar que el ion cloruro juega un papel importante en la incorporación de agua en la matriz polimérica, favoreciendo dicha

incorporación de forma mucho más acusada que con sulfatos y éste, a su vez, que con borato.

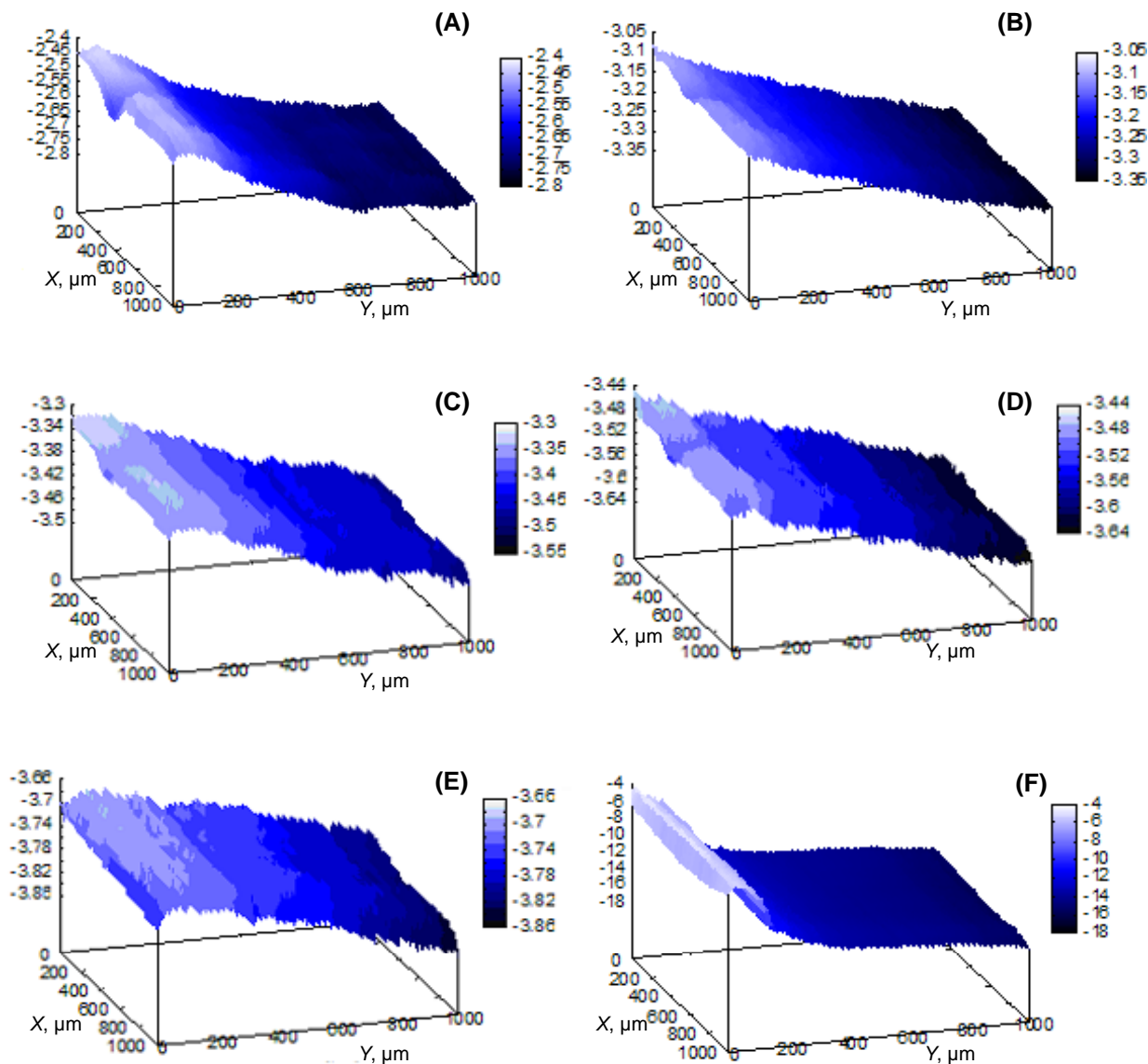


Figura 17: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero sin defecto: (A) 0 min, (B) 195 min, (C) 300 min, (D) 380 min, (E) 480 min y (F) 24 horas de inmersión;  $c = 0.1$  M de cloruro potásico; la imagen representa un área de  $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido:  $30 \mu\text{m s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME:  $-0.60$  V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME:  $10 \mu\text{m}$ .

Tal vez este efecto se deba a que dicho ion hace más permeable la matriz polimérica, facilitando así la incorporación de agua en el seno del recubrimiento por un proceso de ósmosis. Sin embargo, esta hipótesis no ha sido corroborada en estudios similares empleando medidas de impedancia [21], donde se correlaciona la pérdida de las propiedades protectoras del recubrimiento con un descenso en el valor de la impedancia, obteniéndose que harían falta largos periodos de exposición para ver resultados. No obstante, sí que se observa la evolución del ampollamiento en esta zona del recubrimiento.

No hay que descartar la hipótesis de que en esta parte del recubrimiento existiera un defecto o poro que facilitara la incorporación tanto del agua como del ion cloruro a través de la matriz hacia la interfase metal-polímero. La existencia de poros facilitaría la migración de iones cloruro hacia el seno de la interfase, depositándose el ion cloruro que, a su vez, aceleraría el proceso de incorporación de agua gracias a un proceso de ósmosis. En este caso se formarían ampollas muy localizadas e invariantes topográficamente con el tiempo. No obstante, aún pudiendo detectar la formación de estas ampollas, el hecho de emplear oxígeno como mediador impediría evaluar la cinética de crecimiento de las mismas. Al depositarse cloruro y agua en la interfase metal-polímero, tiene lugar el comienzo de un proceso corrosivo que va a consumir oxígeno. Por lo tanto, se estaría estableciendo un proceso de competición redox que enmascararía el crecimiento de las ampollas en el recubrimiento. En este caso se tendría que recurrir a otro mediador redox que no participara en ninguna de las dos semirreacciones electroquímicas involucradas en el proceso corrosivo, para poder evaluar el crecimiento de dichas ampollas.

Una vez analizado el sistema metal-polímero sin defecto, se procedió a aplicarle un orificio circular de 200 micras de diámetro aproximado tal y como en los dos casos anteriores para analizar, mediante SECM, la evolución del sistema respecto al tiempo. Se obtuvieron los mapas que se muestran en la figura 18.

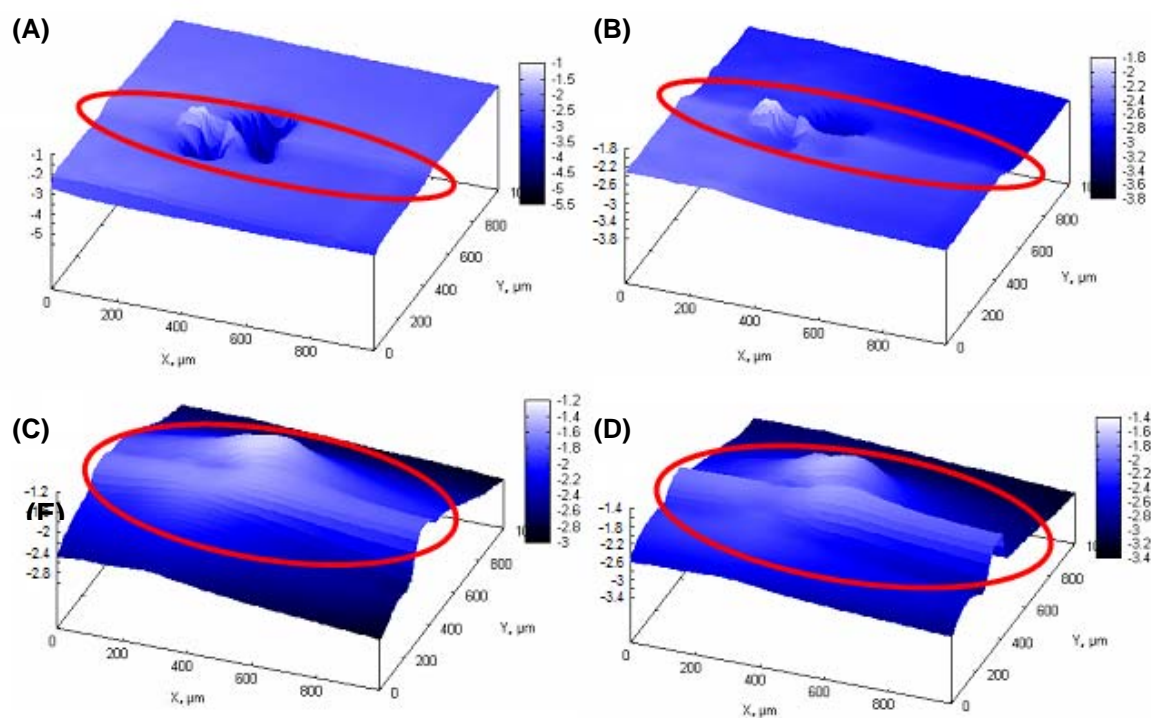


Figura 18: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero con un orificio establecido de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente: (A) 0 min, (B) 90 min, (C) 235 min y (D) 312 min;  $c = 0.1 \text{ M}$  de cloruro potásico; la imagen representa un área de 1000  $\mu\text{m}$  x 1000  $\mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido: 30  $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME: -0.60 V vs. Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME: 10  $\mu\text{m}$ .

El primer mapa nos muestra la creación de dos defectos muy cercanos entre sí que no presentan alteraciones en el borde de los mismos. Al igual que en los dos casos anteriores (borato y sulfato), en esta etapa inicial se observa la topografía de la muestra mediante un comportamiento de tipo retroalimentación negativa. Al cabo de 90 minutos

(figura 18-B) ya se observa el inicio del proceso de competición redox entre el oxígeno descargado en el UME y el que interviene en la reacción catódica en el fondo del defecto. Esta competencia se ve acentuada con el tiempo y, pasados 235 min aproximadamente, ya se aprecia la formación de dos campanas de Gauss en la zona correspondiente a los dos defectos establecidos.

En este medio cloruro se observa la aparición de un hinchamiento de la capa polimérica en el sentido longitudinal del eje *X*. La evolución de la hinchazón de esta parte del polímero es perceptible desde los primeros 90 minutos, ya que se observa una alteración en esa misma zona del mapa. La localización y evolución de este hinchamiento indican que se está incorporando agua a la matriz polimérica. Dado que dicha protuberancia está ubicada en el mismo sentido longitudinal que uno de los defectos y que ya muestra signos de irregularidad desde el inicio de la inmersión (se aprecia en la figura 18-A (elipse roja) una pequeña depresión donde posteriormente se desarrolla el hinchamiento del recubrimiento), su evolución puede estar favorecida por estas deficiencias iniciales y por la exposición de la interfase metal-polímero en el defecto, donde se favorecería la incorporación de agua e iones cloruro a la matriz.

Al hacer un corte transversal en el mapa a lo largo del eje *X* se puede apreciar el comienzo del proceso de competición redox al cabo de 90 minutos (figura 19-B) en el centro de uno de los defectos establecidos. Se obtienen intensidades de corriente equivalentes a las obtenidas sobre el polímero intacto. Dicho proceso de competición se ve acentuado con el tiempo de inmersión, como se muestra en las figuras 19-C y 19-D. Tal y como se comentó en el análisis efectuado sobre el polímero intacto, se puede

apreciar la hinchazón del recubrimiento en las proximidades del defecto, como se observa en la figura 19-D.

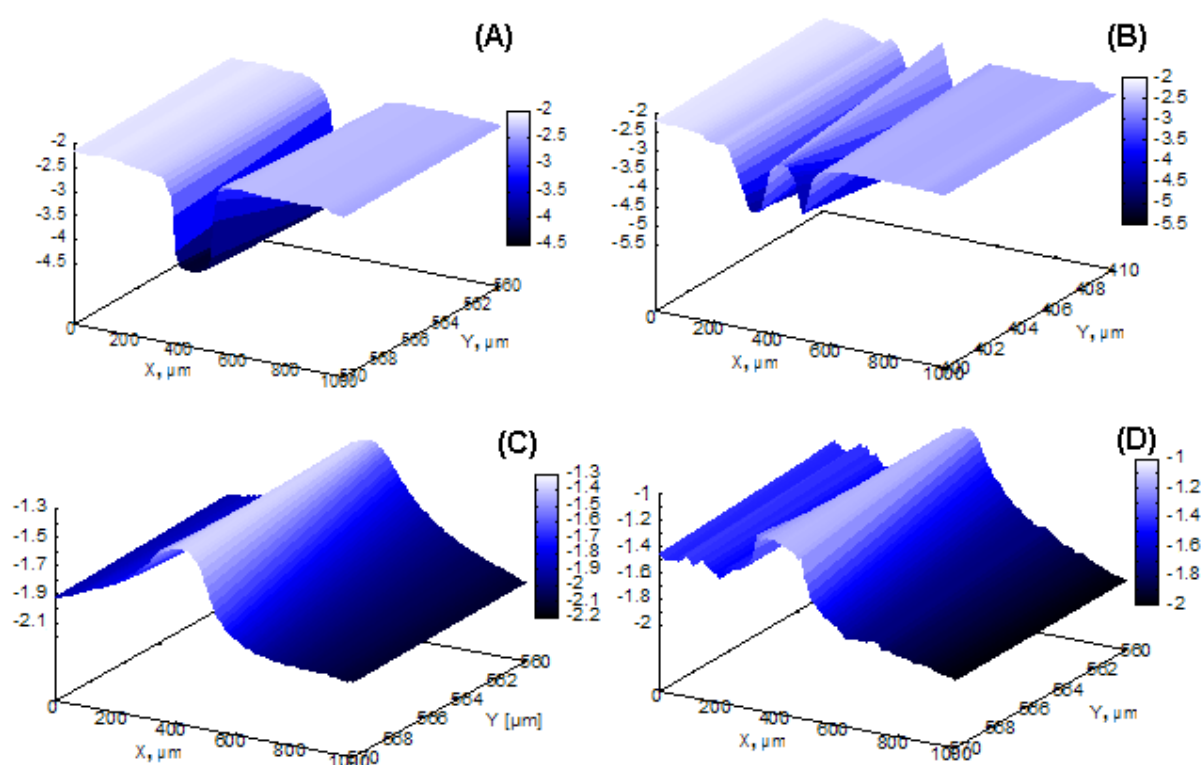


Figura 19: Imágenes de SECM para el sistema metal-polímero con un orificio establecido de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximado: (A) 0 min, (B) 90 min, (C) 235 min y (D) 1140 min;  $c = 0.1$  M de cloruro potásico; la imagen representa un área de 1000  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  en las direcciones  $X$  e  $Y$ ; velocidad de barrido: 30  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Valores del eje  $Z$ : Corriente, nA. Potencial del UME: -0.60 V *vs.* Ag/AgCl/KCl (saturado) como electrodo de referencia. Diámetro del UME: 10  $\mu\text{m}$ .

#### 5.4.- CONCLUSIONES.

Al analizar el sistema metal-polímero en tres medios distintos como son borato de sodio, sulfato de sodio y cloruro potásico en concentración 0.1 M mediante SECM, se observa un comportamiento claramente diferenciado entre ellos.

En todos los casos tenemos una respuesta de tipo retroalimentación negativa cuando el UME pasa sobre el recubrimiento debido a un impedimento en la difusión del oxígeno hacia el UME lo cuál provoca una disminución en la intensidad de corriente límite detectada en el UME. Aprovechando este hecho se ha analizado la variación topográfica de la superficie para la detección de la incorporación de agua en la matriz polimérica encontrándose que este hecho es despreciable cuando empleamos como electrolito sulfato o borato, mientras que cuando empleamos cloruro se puede observar una variación topográfica significativa en las primeras 24 horas de inmersión. Este hecho no ha sido corroborado por el empleo de otras técnicas tales como la espectroscopía de impedancia electroquímica donde se necesitan mayores tiempos de inmersión (superiores a los dos meses de exposición [21]) para poder encontrar una variación significativa en la impedancia del recubrimiento. Por lo tanto, el ion cloruro parece jugar un papel decisivo en la incorporación de agua en la matriz polimérica por un proceso de ósmosis. La evolución de la cinética de este proceso se ve afectada por el hecho de emplear oxígeno como mediador redox, dado que intervendría también en la reacción catódica en la interfase metal-polímero donde se haya absorbido el ion cloruro, estableciéndose un proceso de competición redox con el oxígeno descargado en la punta.

Cuando se aplica un defecto al mismo sistema metal-polímero dejando al desnudo el metal base, los mapas SECM obtenidos varían alternando su respuesta, obteniéndose respuesta de tipo retroalimentación negativa sobre aquellas zonas recubiertas por el polímero intacto y una respuesta del tipo competición redox cuando el UME barre la zona de metal desnudo, la cuál varía en función del electrolito empleado.



Esta alternancia en la respuesta obtenida se ha descartado en el sistema sumergido en medio borato ya que no se ha observado una variación significativa en el seno del defecto a medida que se incrementa el tiempo de exposición. Esto será debido a la formación de una capa pasiva sobre el metal base que impide el proceso corrosivo, por lo que al barrer el UME la zona del defecto va a mostrar un comportamiento de tipo retroalimentación negativa, incrementándose la respuesta obtenida debido a una mayor difusión del oxígeno hacia el UME.

Al cambiar de electrolito se obtiene una variación en la respuesta de UME al pasar sobre el defecto a altura constante, tanto en presencia de cloruros como de sulfatos. En este caso sí tiene lugar un proceso corrosivo sobre el metal base desnudo que se encuentra en el fondo del defecto aplicado. A partir del análisis de los mapas SECM, se deduce que dicho proceso ocurre a mayor velocidad en el medio con cloruros que con sulfatos, lo cuál es un hecho bien establecido, que indica que el seguimiento de la evolución de dichos sistemas empleando SECM podría conducirnos a la obtención de parámetros cinéticos del sistema y que está de acuerdo con procesos ya observados.

## **5.5.- REFERENCIAS.**

- [1] C.H. Hare, *Journal of Protective Coatings and Linings* (1989) 59.
- [2] R.A. Dickie y A.G. Smith, *Chemical Technology* (1980) 31.
- [3] L.L. Shreir, R.A. Jarman y G.T. Burstein (Eds.), *Corrosion*, Vol. 2, 3<sup>a</sup> edición, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, Cap. 14.

- 
- [4] G. Grundmeier y A. Simões, en *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 4, A.J. Bard y M. Stratmann (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 499.
- [5] T. Nguyen, D. Bentz y E. Byrd, *Journal of Coatings Technology* 66 (1994) 39.
- [6] W.W. Kittelberger y A.C. Elm, *Industrial and Engineering Chemistry* 38 (1946) 695.
- [7] R. Feser y M. Stratmann, *Werkstoffe und Korrosion* 42 (1991) 187.
- [8] J.E.O. Mayne, en *Corrosion*, Vol. 2, L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), 3ª. edición, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, p. 14:22.
- [9] A.J. Bard y M.V. Mirkin (Eds.), *Scanning Electrochemical Microscopy*, Marcel Dekker, Nueva York, 2001.
- [10] B.R. Horrocks, en *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 3, A.J. Bard, M. Stratmann y P.R. Unwin (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 444.
- [11] R.M. Souto, Y. González-García, S. González y G.T. Burstein, *Corrosion Science* 46 (2004) 2621.
- [12] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García y R.M. Souto, *Progress in Organic Coatings* 53 (2005) 177.
- [13] J.V. Macpherson y P.R. Unwin, en *Scanning Electrochemical Microscopy*, A.J. Bard y M.V. Mirkin (Eds.), Marcel Dekker, Nueva York, 2001, p. 521.
- [14] Y. González-García, G.T. Burstein, S. González y R.M. Souto, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 637.
- [15] A.C. Bastos, A.M. Simões, S. González, Y. González-García y R.M. Souto, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 1212.
- [16] C. Bragato, S. Daniele, M.A. Baldo y G. Denuault, *Annali di Chimica* 92 (2002) 153.

- [17] S. González, L. Fernández-Mérida y R.M. Souto, *Electroanalysis* (2009) en prensa, ref. *elsc200900232*.
- [18] J.P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, Nueva York, 1968.
- [19] D. Pletcher y S. Sotiropoulos, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91 (1995) 457.
- [20] R.M. Souto, Y. González-García y S. González, *Corrosion Science* 50 (2008) 1637.
- [21] R.M. Souto, L. Fernández-Mérida, S. González y D.J. Scantlebury, *Corrosion Science* 48 (2006) 1182.

## **Capítulo VI**

**Visualización de procesos localizados de degradación en metales  
recubiertos por medio de la técnica de barrido del electrodo  
vibrante (SVET)**

## 6.1.- INTRODUCCIÓN.

La técnica de barrido del electrodo vibrante SVET (acrónimo de *Scanning Vibrating Electrode Technique*) es conocida desde 1950, y fue una técnica desarrollada originalmente por biólogos para la medida de corrientes extracelulares en células vivas [1-5]. Su uso en el campo de la corrosión se remonta a los años 70 con los trabajos pioneros de Isaacs [6-9], ampliándose su aplicación en las últimas décadas a los campos de sistemas pasivos, inhibidores de la corrosión [10,11], corrosión galvánica [12], sistemas pintados degradados [13,14] y recubrimientos orgánicos [15-17].

El SVET es una técnica que permite la detección de corrientes iónicas en una disolución causada por un gradiente de concentración. Se basa en la detección de campos eléctricos generados en el seno de la disolución debidos a la distribución heterogénea de cargas eléctricas e iones, sin que la vibración del microelectrodo afecte a dichos campos. La magnitud de la vibración del electrodo está comprendida, habitualmente, entre los 200 Hz a 1 kHz.

El campo eléctrico es cero cuando la disolución está en reposo y no hay movimiento neto de iones, pero si hubiera un gradiente de concentración originado por una fuente de iones tendría lugar una variación de potencial en la disolución. Dichos iones pueden provenir del proceso corrosivo que tiene lugar sobre la superficie de un metal (figura 1). El proceso de oxidación que tiene lugar en las zonas anódicas de la superficie en contacto con el electrolito origina el flujo de electrones hacia las zonas catódicas adyacentes. Este flujo de electrones sobre el metal es equilibrado con el flujo

de iones hacia el seno de la disolución lo cual origina gradientes de potencial en las zonas cercanas a los sitios donde tiene lugar el proceso corrosivo.

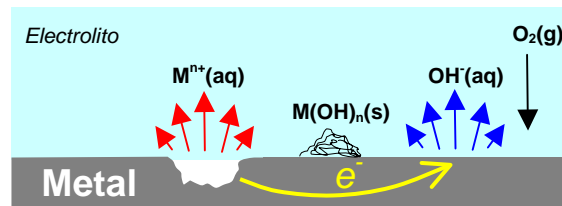


Figura 1: Esquema del proceso corrosivo que tiene lugar sobre un metal sumergido en un electrolito. Se produce una difusión de iones desde la zona catódica y anódica hacia el seno de la disolución y una migración de electrones desde el ánodo hacia el cátodo.

Se ha empleado esta técnica para detectar el flujo de iones al aplicar un defecto en el recubrimiento polimérico de un sustrato metálico.

## 6.2.- CONDICIONES EXPERIMENTALES.

El instrumento SVET empleado fue manufacturado por Applicable Electronics Inc. (Estados Unidos de América). Se empleó una sonda consistente en un alambre de Pt/Ir (80%/20%) aislado con *Paraleno C* dejando libre el metal sólo en la punta. El microelectrodo fue platinizado para obtener un depósito esférico de negro de platino de unos 10 – 20  $\mu m$  de diámetro.

El electrodo de trabajo consistió en una probeta de acero al carbono cubierta con una capa de epoxi-poliamina conteniendo fibra de vidrio, de 60  $\mu m$  de espesor. A dicha probeta se le aplicó un defecto de tal forma que se dejó al descubierto el metal base, tal

y como se muestra en la figura 2. Los laterales de la probeta se recubrieron con una resina con el fin de aislar el metal desnudo expuesto en ellos, de tal forma que la única zona con metal desnuda fuera el defecto establecido. Dicha probeta se fijó sobre una resina inerte de forma cilíndrica adaptada al soporte de la celda del SVET con el fin de poder montarla en el microscopio.



Figura 2: Defecto realizado en la probeta pintada dejando al descubierto el metal base (acero al carbono).

Las medidas se realizaron haciendo vibrar al electrodo en el plano perpendicular a la muestra con una amplitud de 40  $\mu\text{m}$ . La distancia media entre el microelectrodo y la muestra fue de 150  $\mu\text{m}$ . Se realizó una medida de referencia en un punto alejado de la zona de trabajo, la cual fue sustraída a los datos adquiridos en la zona en estudio. La celda electroquímica se completó con un electrodo de platino como electrodo de referencia y otro idéntico como contraelectrodo.

Las disoluciones de trabajo fueron NaCl 10 mM y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mM. Todos los reactivos fueron de grado analítico y se empleó agua bidestilada para la preparación de las disoluciones. La resistividad de las disoluciones se calculó a partir de la inversa de la conductividad, la cuál se midió con un conductivímetro portátil previamente

calibrado. La resistividad calculada de la disolución de NaCl 10 mM fue de 877.96  $\Omega\cdot\text{cm}$  y la de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 483.09  $\Omega\cdot\text{cm}$ .

Los mapas se registraron de forma que las líneas se adquirieron en forma de zigzag con incrementos de 30  $\mu\text{m}$  en ambas direcciones, por lo que el tiempo que se requiere para un mapa es de 8 minutos y medio.

### **6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

#### *6.3.1.- Medidas en sulfato de sodio 10 mM.*

En la figura 3 se muestra una foto del defecto producido en el recubrimiento donde se puede apreciar el brillo metálico de metal desnudo, el cuál es visible por simple inspección óptica, lo cuál garantiza que el polímero ha sido retirado. Dicho defecto fue realizado empleando un punzón metálico. Posteriormente se inspeccionó el defecto empleando una lupa estereoscópica.



Figura 3: Foto del defecto generado donde se aprecia el metal desnudo en el fondo del mismo antes de ser sumergido en la disolución de ensayo.



En la figura 4 se muestra la evolución del sistema al ser sumergido  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM durante 70 minutos. Para cada intervalo de medida se representan en dicha figura dos columnas con imágenes: una foto del área escaneada con el mapa vectorial de flujo de iones superpuesta a la misma en la columna de la izquierda y el mapa SVET obtenido para ese tiempo concreto de inmersión en la columna de la derecha.

A la vista de los mapas obtenidos, se observa una variación temporal en los flujos aniónicos y catiónicos. Cuando sumergimos el sistema en sulfato de sodio 10 mM se observa la aparición del proceso anódico en el interior del defecto, el cual va aumentando en intensidad a medida que aumentamos el tiempo de inmersión. El flujo catiónico está concentrado principalmente en el interior del mismo, y en menor medida bajo el recubrimiento donde se obtienen valores de flujos pequeños en comparación con el observado en el interior del defecto (valores en torno a  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$  frente a valores de hasta  $7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$  dentro del defecto).

Sin embargo, el proceso catódico está teniendo lugar bajo el recubrimiento fundamentalmente, tal y como se desprende de los mapas SVET obtenidos. De esta forma, se tiene un flujo de iones hierro (II) que difunden desde el fondo del defecto hacia la disolución como productos del proceso anódico que está teniendo lugar en él, mientras que el oxígeno está difundiendo desde el seno de la disolución hacia la superficie metálica a través del recubrimiento polimérico para dar lugar a iones hidróxido como producto del proceso catódico.

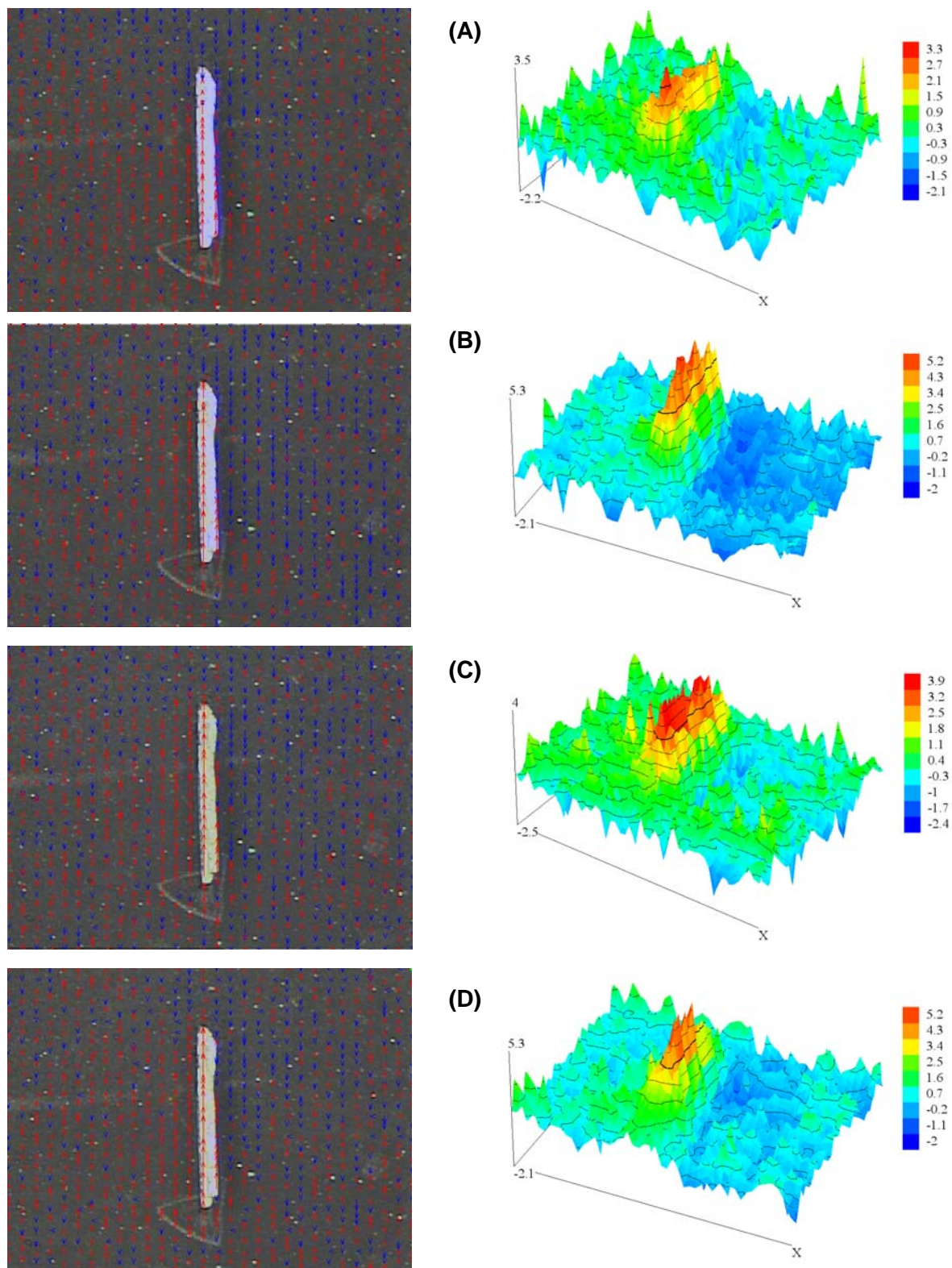


Figura 4: Evolución del sistema metal con defecto sumergido en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM durante: (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 20 min y (D) 30 min. Resistividad de la disolución:  $483.09 \Omega \cdot \text{cm}$ ; mapa  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ ; valores del eje Z:  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; distancia electrodo – metal:  $150 \mu\text{m}$ .

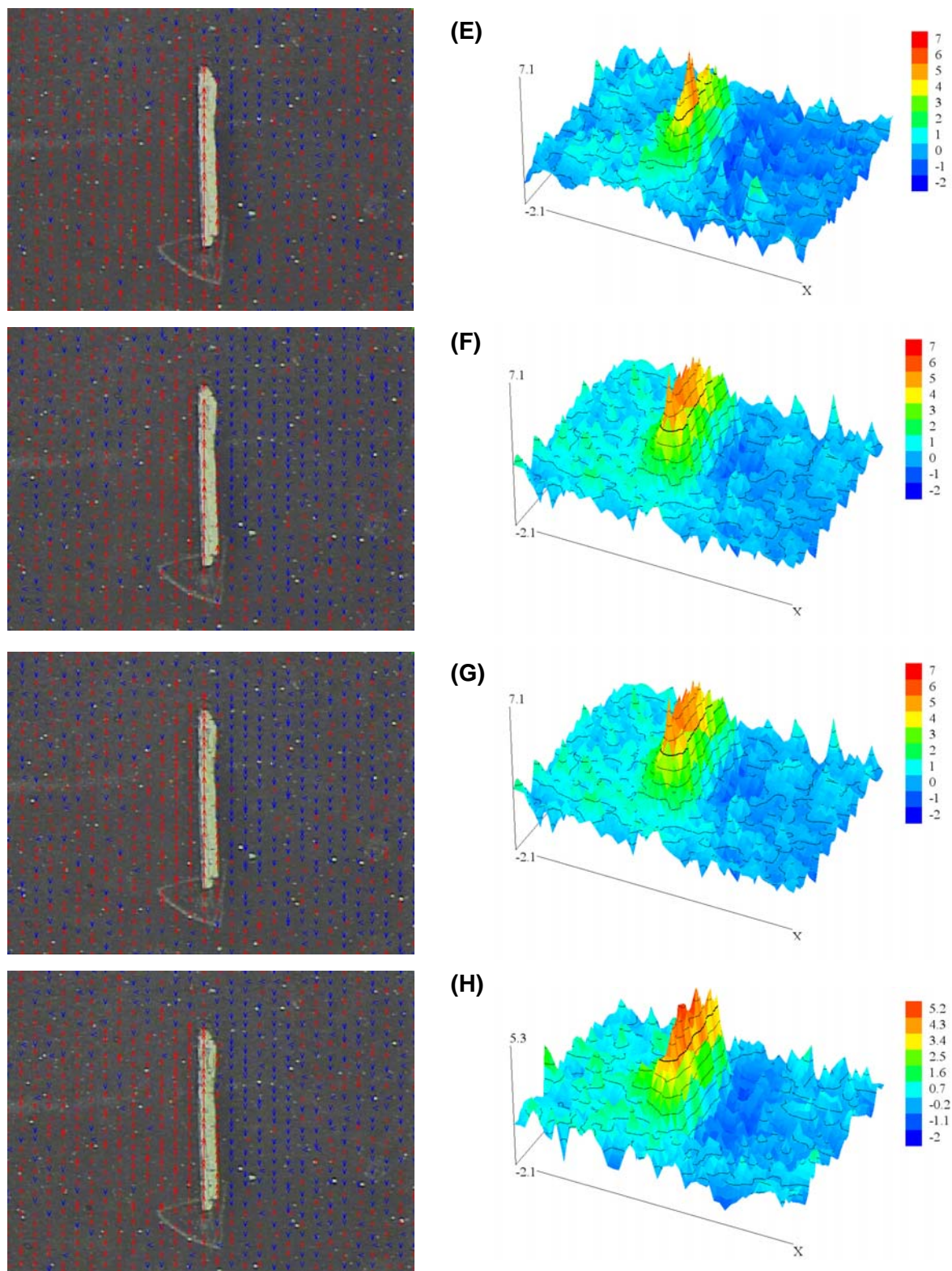


Figura 4 (continuación): Evolución del sistema metal con defecto sumergido en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM durante: (E) 40 min, (F) 50 min, (G) 60 min y (H) 70 min. Resistividad de la disolución:  $483.09 \Omega \cdot \text{cm}$ ; mapa  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ ; valores del eje Z:  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; distancia electrodo – metal:  $150 \mu\text{m}$ .



Se observa una pequeña formación de productos de corrosión en el defecto para tiempos largos de inmersión (70 minutos, figura 5), mientras que se produce un precipitado de color marrón sobre el polímero, debido, posiblemente, a la formación de hidróxidos de hierro que se forman al entrar en contacto los iones de hierro que difunden desde la superficie del metal hacia el seno de la disolución con los iones hidróxido que hacen lo propio desde las zonas catódicas.

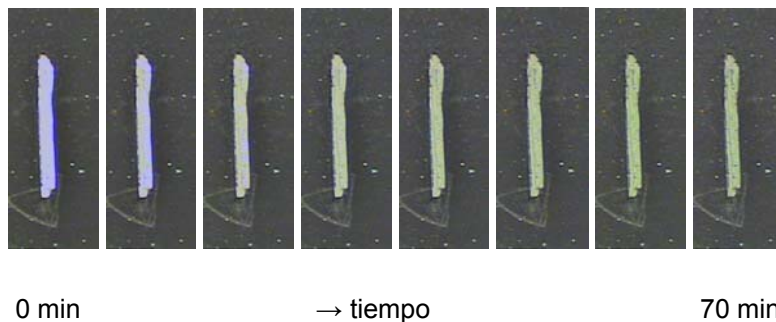


Figura 5: Evolución de la formación de productos de corrosión en el interior del defecto en medio sulfato de sodio 10 mM durante 70 minutos. Las imágenes están espaciadas entre sí a intervalos de 10 minutos.

### *6.3.2.- Medidas en cloruro de sodio 10 mM.*

Tal y como se aprecia en la figura 7, el defecto es visible a simple vista. Se observa el sustrato metálico en el fondo del mismo, por lo que se garantiza que gran parte del recubrimiento polimérico ha sido retirado.



Figura 7: Foto del defecto establecido donde se aprecia el metal desnudo en el fondo del mismo antes de ser sumergido en una disolución de NaCl 10 mM.

En la figura 7 se muestran los mapas SVET obtenidos al sumergir la probeta pintada en la disolución de NaCl 10 mM. De una inspección de los mapas obtenidos se observa que existe una variación temporal y espacial del flujo catiónico y aniónico tanto en el interior del defecto como sobre el recubrimiento. En el instante inicial de inmersión (figura 7-A) se aprecia flujo aniónico tanto en el interior del defecto como sobre el recubrimiento polimérico, sin llegarse a observar flujo de cationes ni procedentes del defecto ni desde la zona recubierta por el polímero. La existencia de un flujo catiónico considerable sobre el defecto nos está indicando que el metal quedó libre de recubrimiento polimérico y muy expuesto a la disolución. El mayor flujo aniónico se observa sobre el polímero, alcanzando valores de  $-14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Al cabo de los 10 primeros minutos se observa un flujo catiónico localizado en el interior del defecto, con intensidades de flujo de hasta  $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ , y un descenso considerable del flujo aniónico, el cuál se concentra principalmente en la mitad a la derecha del defecto, mientras que en la mitad izquierda se observa un flujo catiónico de pequeña intensidad. Este hecho puede ser observado en la figura 7-B, donde en la imagen de la izquierda se ha superpuesto el diagrama vectorial de flujo de iones sobre la foto del defecto. En ella se puede observar cómo el flujo de cationes está concentrado en la mitad izquierda de la probeta, mientras que el flujo de aniones está concentrado en la mitad derecha. En el mapa SVET de la figura 7-B se observa la distribución de los flujos al cabo de los 10 primeros minutos de inmersión. Ya para este pequeño intervalo de inmersión se observa la formación de productos de corrosión en el fondo del defecto, lo cuál queda patente con la aparición de pequeñas manchas marrones en el fondo del mismo.

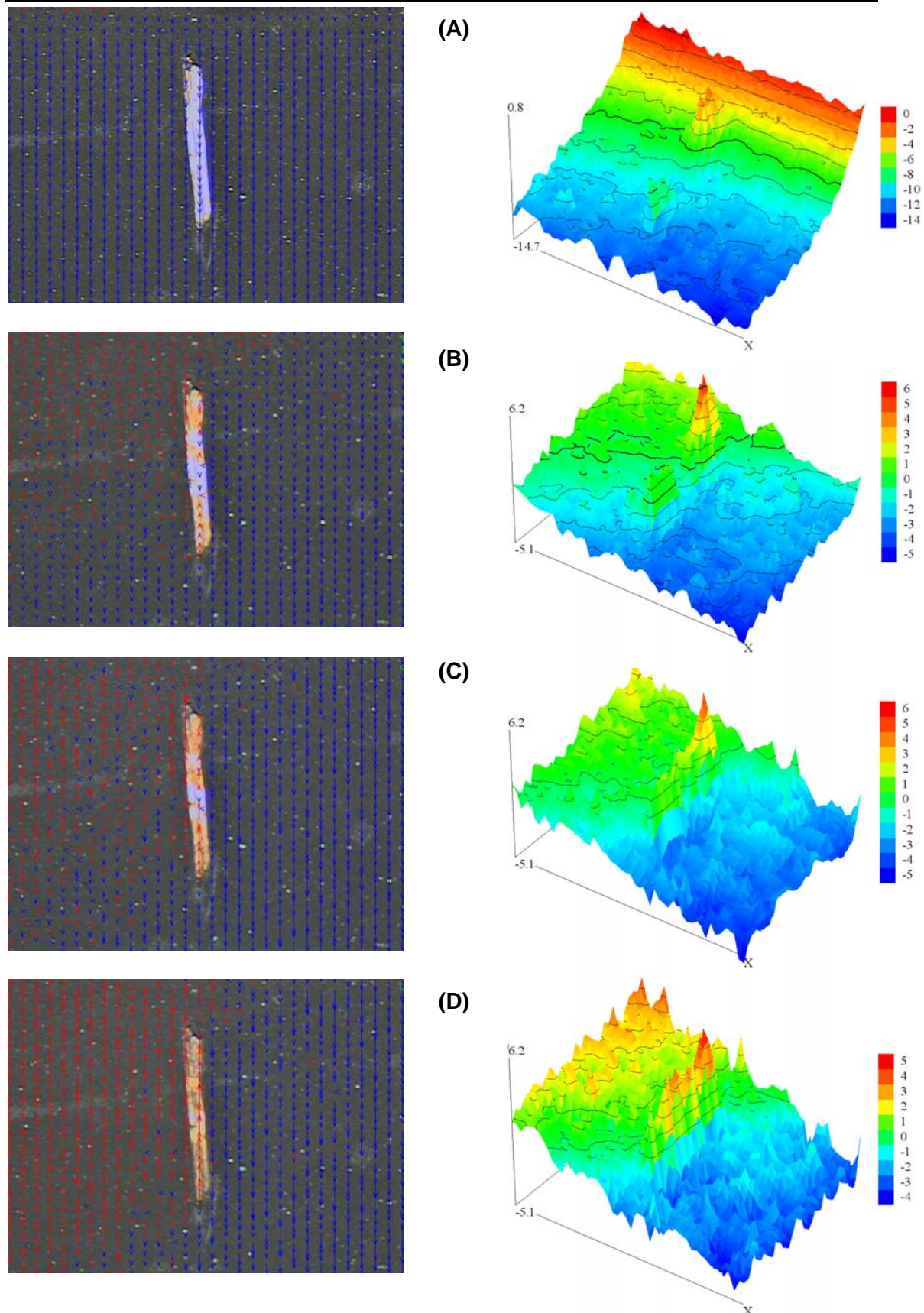


Figura 7: Evolución del sistema metal con defecto sumergido en NaCl 10 mM durante: (A) 0 min, (B) 10 min, (C) 20 min y (D) 30 min. Resistividad de la disolución:  $877.96 \Omega \cdot \text{cm}$ ; mapa  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ ; valores del eje Z:  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; distancia electrodo – metal:  $150 \mu\text{m}$ .



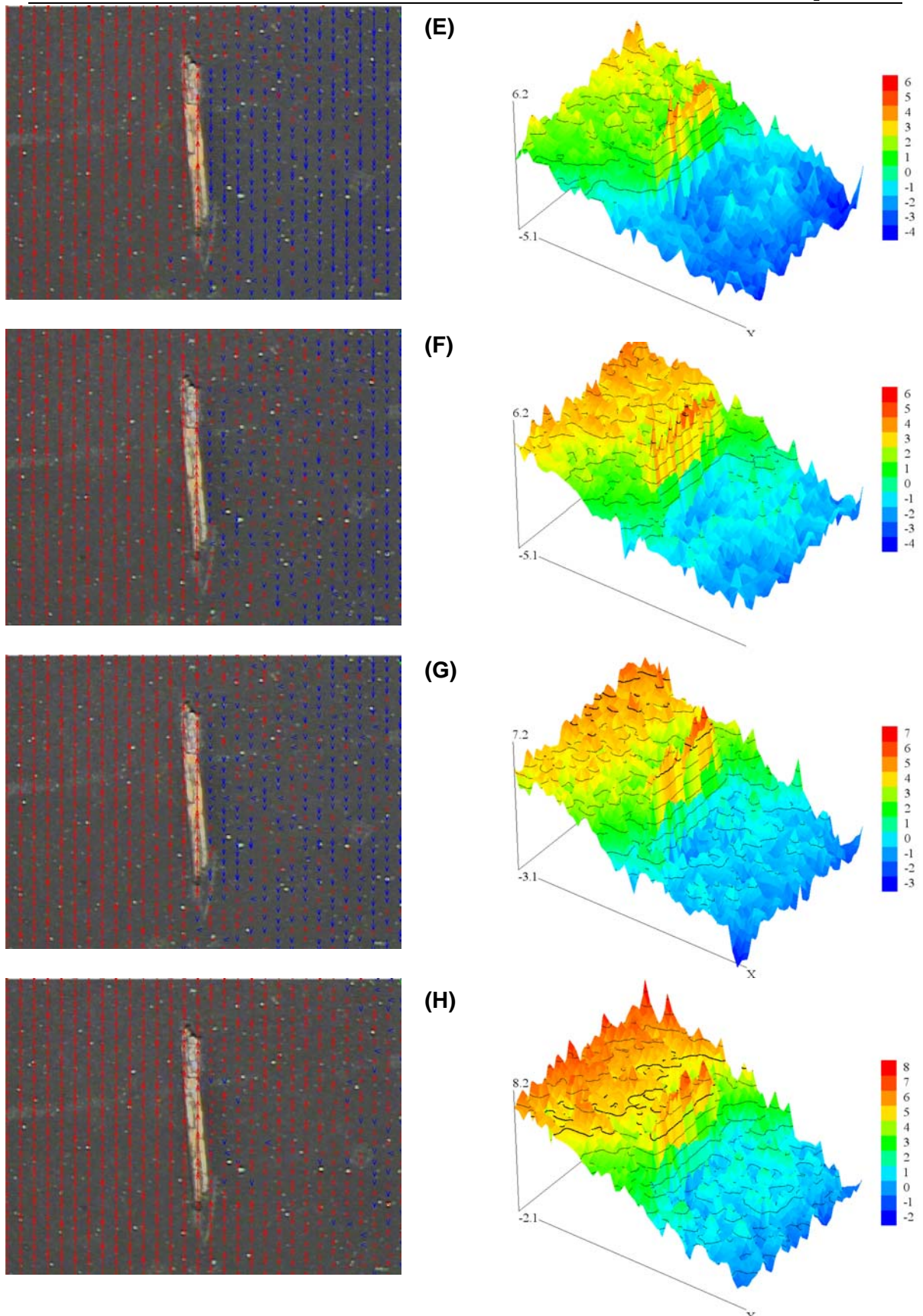


Figura 7 (Continuación): Evolución del sistema metal con defecto sumergido en NaCl 10 mM durante: (E) 40 min, (F) 50 min, (G) 60 min y (H) 70 min. Resistividad de la disolución:  $483.09 \Omega \cdot \text{cm}$ ; mapa  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ ; valores del eje Z:  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; distancia electrodo – metal:  $150 \mu\text{m}$ .

El sistema sigue evolucionando de forma análoga durante los siguientes 70 minutos. El flujo anódico se concentra sobre el recubrimiento ubicado a la derecha del defecto, mientras que el flujo catiónico se concentra sobre el defecto y sobre el recubrimiento ubicado a la izquierda del defecto (figura 7-C a 7-H), no observándose en ningún caso flujo aniónico sobre el defecto. En la figura 8 se muestra la evolución del proceso corrosivo en el defecto donde se aprecia la formación de productos de corrosión en el fondo del mismo.

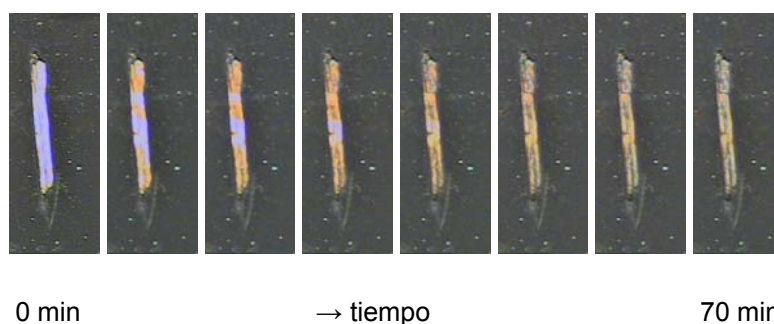


Figura 8: Evolución del proceso corrosivo en el seno del defecto en NaCl 10 mM durante 70 minutos de inmersión. Las imágenes están espaciadas entre sí a intervalos de 10 minutos.

Para explicar este comportamiento podemos partir de dos hipótesis. La primera de ellas es que tengamos los procesos de reducción–oxidación en la interfase polímero–disolución y la otra es que tengamos los procesos de reducción-oxidación en la interfase metal–polímero. Para que tuviera lugar el primer proceso, tendríamos que tener un polímero en cuya composición hubiera especies capaces de transportar electrones a través de la misma, lo que no es nuestro caso. Tenemos un recubrimiento epoxi–poliamina con escamas de vidrio que no contiene en su matriz especies capaces de conducir electrones, por lo que el proceso que está teniendo lugar ocurre en la interfase metal–polímero. Asimismo, si el recubrimiento fuera conductor, sería de esperar una



distribución uniforme del flujo aniónico sobre el mismo, hecho que no ha sido observado.

Desde los instantes iniciales de inmersión, el proceso catódico se concentra en una amplia región debajo del recubrimiento, mientras que la actividad anódica se observó bajo otra región recubierta y en el propio defecto. Para que se pueda dar este flujo de iones, hemos de tener un recubrimiento poroso a las especies involucradas. Esto puede tener lugar bien porque existan microporos en el recubrimiento que faciliten la migración de las especies a través de ellos o bien porque se vayan formando a medida que va teniendo lugar el proceso corrosivo. Tal y como se comentó en el capítulo anterior, la presencia de iones cloruro en el medio facilita el transporte de especies a través del polímero, por lo que se puede dar una difusión de agua y oxígeno a través del recubrimiento sobre una zona concreta del recubrimiento (en nuestro caso sobre la zona ubicada a la derecha del defecto), teniendo lugar allí el proceso catódico complementario al proceso anódico que está teniendo lugar en el defecto y, en menor medida, bajo el recubrimiento ubicado a la derecha del defecto. La formación de iones hidróxido en la zona catódica favorecería el proceso de deslaminación, lo que incrementaría la actividad catódica en esta zona del recubrimiento. Este hecho justificaría una disminución del flujo de aniones desde el valor máximo de  $-14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$  observado en los instantes iniciales de inmersión a casi 0 después de 100 minutos de inmersión (mapa no representado). Este descenso en la intensidad de flujo se podría deber a una migración de la zona catódica a zonas fuera del alcance del barrido efectuado, tal y como se puede observar en la evolución del sistema representado en la figura 7. La deslaminación catódica producida bajo el defecto y favorecida por la presencia de iones hidróxido producidos por la reducción del oxígeno, favorecería la

exposición de superficie metálica libre de recubrimiento donde tendría lugar el proceso anódico, tal y como se observa en la secuencia de mapas SVET representados en la figura 7. La zona catódica del proceso se va deslocalizando cada vez más hacia zonas de la probeta fuera de nuestro rango de observación, siendo esta zona reemplazada por una zona anódica, lo cuál se ve refrendado por el incremento del flujo de cationes en dicha zona. Por lo tanto, el proceso anódico se ve incrementado a medida que aumentamos el tiempo de inmersión. Dicho proceso está localizado en el seno del defecto y bajo el recubrimiento. El flujo anódico en el seno del defecto aumenta durante la primera hora de inmersión, alcanzando su valor máximo de  $8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$  (figura 7-H) para luego disminuir sensiblemente para tiempos de inmersión superiores. Este hecho es debido a la formación de una capa de productos de corrosión sobre el metal desnudo que impide el proceso anódico, mientras que dicho proceso se ve aumentado en aquellas zonas bajo el recubrimiento donde estaba presente desde los instantes iniciales de inmersión para irse desplazando hacia la zona derecha de la probeta en la imagen, retirándose así el proceso catódico que queda fuera de nuestra región de observación.

#### **6.4.- CONCLUSIONES.**

Al realizar mapas SVET de un defecto establecido en una probeta de acero al carbono recubierta con el polímero objeto de estudio se observa un comportamiento claramente diferenciado en función del electrolito empleado. En presencia de sulfato de sodio 10 mM se aprecia un flujo catódico concentrado principalmente sobre el defecto y, en menor medida, bajo el polímero, produciéndose una migración de los iones hierro (II) desde la interfase metal-polímero hacia el seno de la disolución. La zona catódica

del proceso está localizada en su totalidad bajo el recubrimiento polimérico produciéndose la difusión de los iones hidróxido desde la interfase metal – polímero hacia el seno de la disolución donde se forma el hidróxido de hierro que precipita sobre el mismo. La intensidad del flujo aniónico es inferior a la del flujo catiónico, permaneciendo constante durante todo el tiempo de estudio. Sin embargo, el comportamiento observado al emplear cloruro sódico como electrolito es diferente en este caso, los flujos catiónicos y aniónicos observados son de mayor intensidad que los observados cuando tenemos un medio de sulfatos. Este hecho puede ser debido a que los iones cloruro faciliten la migración de especies iónicas a través del recubrimiento polimérico. Se observa una migración de la zona catódica hacia zonas fuera de nuestro alcance de observación, incrementándose el área donde prevalece el proceso anódico. Dicho proceso es más intenso en el seno del defecto hasta un momento determinado en el cuál disminuye debido a la formación de productos de corrosión que lo impiden. En todo caso, la intensidad del flujo catiónico es superior en el medio con cloruros que con sulfatos, así como la evidencia de la formación de productos de corrosión en el seno del defecto.

#### **6.5.- REFERENCIAS.**

- [1] A.M. Shipley y J.A. Feijó, en *Fertilization in Higher Plants: Molecular and Cytological Aspects*. M. Cresti, G. Cai, A. Moscatelli (Eds.), Springer-Verlag, Berlín, 1999, cap 17
- [2] O. Bluh y B. Scott, *Review of Scientific Instruments* 10 (1950) 867.
- [3] W.P. Davies, *Federal Proceedings* 25 (1966) 332.

- [4] L.F. Jaffe y R. Nucitelli, *Journal of Cell Biology* 63 (1974) 269.
- [5] D. Mackenzie, *New Scientist* 28 (1982) 217.
- [6] H.S. Isaacs y G. Kissel, *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 1628.
- [7] H.S. Isaacs e Y. Ishikawa, en *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, R. Baboian (Ed.). NACE, Houston, 1986.
- [8] H.S. Isaacs, *Corrosion* 43 (1987) 594
- [9] H.S. Isaacs, *Corrosion Science* 28 (1988) 547
- [10] S.M. Powell, H.N. McMurray y D.A. Worsley, *Corrosion* 55 (1999) 1040.
- [11] S. Powell, *Surface Engineering* 16 (2000) 169.
- [12] H.S. Isaacs, *Corrosion Science* 28 (1988) 547.
- [13] K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues y X. Philippe, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3654.
- [14] F. Zou, C. Barreau, R. Hellouin, D. Quantin y D. Thierry, *Materials Science Forum* 289-292 (1998) 83.
- [15] H.S. Isaacs, A.J. Aldykewicz Jr, D. Thierry y T.C. Simpson, *Corrosion* 52 (1996) 163.
- [16] J. Hie, V.J. Gelling, D.E. Tallman y G.P. Bierwagen, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3661.
- [17] J. Hie, V.J. Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen y G.G. Wallace, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 3667.

## **Capítulo VII**

**Conclusiones Generales**

## 7.- CONCLUSIONES GENERALES.

De acuerdo con los objetivos planteados y a partir de los resultados de la investigación llevada a cabo, se han obtenido las conclusiones generales que se relacionan a continuación:

1.- La técnica de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), puede utilizarse para analizar el grado de protección que tiene un recubrimiento de epoxi-poliamina conteniendo escamas de vidrio sobre diferentes metales o aleaciones. Los datos EIS sugieren que esta imprimación está más indicada en la protección del acero al carbono que para el acero galvanizado.

2.- Los resultados encontrados con esta técnica suministran información acerca de las características de efecto barrera de la película polimérica frente al transporte de agua y de oxígeno a través de la misma indicando que este efecto es superior sobre el acero al carbono que sobre el acero galvanizado, debido a que en el primer metal los productos de corrosión precipitan en los poros de la matriz, sobre todo a largos tiempos de exposición al medio corrosivo, impidiendo así el paso de las moléculas de agua y oxígeno.

3.- La fuerza de adhesión entre la película polimérica y el metal subyacente, no parece tener un gran efecto para este recubrimiento orgánico. El uso de escamas de vidrio modifica la estructura de la película polimérica empleada dando lugar a una imprimación más rugosa y formándose mayor número de micro poros durante la etapa de curado.

4.- La existencia de dos constantes de tiempo en los espectros de impedancia corresponde a una película con pobres características de barrera, ya que desde el inicio de la exposición al medio corrosivo se producen reacciones de corrosión en los poros de la película y la resistencia a la corrosión surge principalmente de la capacidad de los productos de corrosión a bloquear los micro poros a través de la precipitación.

5.- La microscopía electroquímica de barrido (SECM), utilizando oxígeno como mediador redox, permite obtener en los recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos que contengan defectos, tanto la topografía de los mismos como la reactividad electroquímica, en el caso de que el metal sufra reacciones de corrosión en los defectos.

6.- En nuestras investigaciones en curso, la obtención de imágenes de la topografía de la superficie, se puede separar de la actividad electroquímica, añadiendo otro mediador redox (ferroceno-metanol) al medio electrolítico, que no participe en el proceso de corrosión. El potencial del UME debe establecerse secuencialmente en el valor de +0.50 V para obtener exclusivamente la topografía de la superficie y luego cambiar a -0.60 V para obtener mapas en los que se combinan ambas informaciones.

7.- El análisis del sistema metal-polímero en tres medios diferentes, borato de sodio, sulfato de sodio y cloruro potásico a concentraciones 0.1 M utilizando la técnica SECM, muestra un comportamiento diferente en la incorporación de agua en la matriz polimérica, encontrándose un comportamiento muy similar cuando utilizamos como electrolito sulfato o borato, sin embargo, cuando se emplea cloruro se observa una variación topográfica diferente que no ha sido corroborada con otras técnicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica.

8.- Al aplicar un defecto al mismo sistema metal-polímero, dejando a la vista el metal base, los mapas SECM obtenidos varían alternando su respuesta. Así, se produce realimentación negativa sobre el polímero intacto y competición redox, cuando el UME barre la zona de metal desnudo, salvo en medio borato debido a la formación de una capa pasiva sobre el metal. Sin embargo en medios sulfato y cloruro se obtiene una variación de la respuesta siendo mayor en Cl<sup>-</sup> donde la corrosión es mas intensa. La evolución de dichos sistemas empleando SECM podría conducir a la obtención de parámetros cinéticos, de acuerdo con los procesos ya observados.

9.- La técnica de barrido del electrodo vibrante (SVET), permite discriminar entre los posibles procesos que tienen lugar en la interfase metal-polímero para un acero al carbono recubierto con epoxi-poliamina al que se le ha producido un defecto. Se observan comportamientos diferentes en cuanto a la localización de los sitios catódico y anódico dentro del defecto o debajo del polímero según sea el medio corrosivo empleado.

10.- En presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM, el flujo catiónico se concentra principalmente sobre el defecto y en menor medida debajo del polímero, produciéndose una difusión de los iones hierro (II) desde el defecto hacia el seno de la disolución. El comportamiento observado al emplear como electrolito NaCl 10 mM, es diferente, en este caso los flujos catiónico y aniónico parten desde el defecto, siendo de mayor intensidad que en medio sulfato, observándose también la difusión de especies iónicas a través del recubrimiento polimérico, lo que indica que el anión cloruro es el que facilita este transporte.