INTERCORR2008_059

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO AL ESTUDIO DE PINTURAS ANTICORROSIVAS

Roberto Romagnoli[1], Marta Cecilia Deyá [2], G. Blustein[2], Beatriz del Amo[3]

Abstract

The objective of this paper was to explore the capablities of the electrochemical noise technique to study the corrosion process in painted metals. It would be desirable that the technique may differentiate among different paint systemas. In this sense, four different paint systems were studied. Three anticorrosive paints formulated with an alkyd resin wer tested. Two of them contained zinc phosphate as anticorrosive pigment but with two different contents: 10 and 30% by volume with respect to the total pigment content; the other contained 10% of cinc phosphate plus a zeolite modified with molybdenum compounds. The other coating was a chromate based primer, applied on galvanized steel. Noise spectra were obtained at 1 Hz and the statistical analysis of date were performed. Results show that the electrochemical noise technique can differentiate among the different paint systems and allow to detect the different processes on the metallic substrate which are responsible for coating degradation.

Resumen

El comportamiento de una pintura anticorrosiva es evaluado, normalmente, por medio de ensayos acelerados (cámara de niebla salina, cámara de humedad, etc.) y por medio de ensayos electroquímicos (ensayos d.c., espectroscopía de impedancia electroquímica, etc.). Más recientemente se ha utilizado la técnica de ruido electroquímico para el análisis de recubrimientos protectores, aunque la utilidad de esta técnica es, todavía, motivo de controversia. El objetivo de este trabajo fue utilizar la técnica de ruido electroquímico para evaluar la eficiencia de distintos pigmentos anticorrosivos y de diferentes recubrimientos.

Para evaluar la eficiencia anticorrosivo de diferentes pigmentos se elaboraron pinturas que contenían 10 y 30% (v/v) de pigmento, con respecto al contenido total de pigmento. La relación entre el contenido de pigmento en volumen (PVC) y su valor crítico (CPVC) fue 0,8. Se utilizó una resina alquídica de base solvente como material formador de película. Las pinturas se aplicaron sobre acero arenado y se curaron en ambiente de laboratorio durante una semana. El comportamiento anticorrosivo de las pinturas formuladas se estudió por medio de

[1] Doctor en Química – CIDEPINT-CONICET-UNLP-UNNOBA
[2] Doctor en Química – CIDEPINT-CONICET-UNLP
[3] Doctor en Química – CIDEPINT-CONICET

ensayos acelerados y, como se dijo, por medio de la técnica de ruido electroquímico. La frecuencia de muestreo empleada fue de 1 Hz. El análisis de los datos de ruido electroquímico fue de índole estadístico. A partir de la desviación estándar de cada una de las magnitudes medidas se obtuvo la resistencia de ruido.

Los resultados obtenidos mostraron que la técnica de ruido electroquímico es apta para diferenciar el comportamiento anticorrosivo de los diferentes pigmentos en pinturas alquídicas de base solvente y para diferenciar una imprimación de un recubrimiento anticorrosivo típico.

Palavras-chave: pinturas, corrosión, pigmentos anticorrosivos, ensayos acelerados, ruido electroquímico.

1 - INTRODUCCIÓN

Se entiende por ruido electroquímico a las fluctuaciones de corriente o de potencial de baja frecuencia y de baja amplitud. El ruido electroquímico se genera, en parte, por variaciones en la cinética de los procesos redox, procesos de adsorción / desorción, cubrimiento de la superficie del electrodo, fenómenos de corrosión localizada, etc. Se trata de un proceso estocástico acoplado a una componente cinética de tipo determinístico. Los datos se obtienen, generalmente, a partir de dos o más electrodos acoplados, sin aplicación de señal externa. Alternativamente se pueden usar métodos potenciostáticos o galvanostáticos para medir, respectivamente, el ruido de corriente o de potencial. La medición del ruido electroquímico es, actualmente, tema de controversia. No hay metodología establecida de medida ni un modelo teórico que permita interpretar los datos experimentales. Por esta razón este tema es de relevancia en el estudio de los procesos de corrosión y de otros fenómenos de naturaleza electroquímica [1-4].

Los métodos más tradicionales como la medida de la Resistencia a la Polarización y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se consideran los métodos de referencia lógicos para calificar las medidas de ruido electroquímico, especialmente, en el campo de los procesos de corrosión [5-6]. Se ha demostrado que existe correlación entre los datos obtenidos por la medida del ruido electroquímico y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en el límite de frecuencia cero.

El análisis de los datos tiene una primera instancia de índole estadística. La media y la desviación típica de los datos de los espectros de corriente y de potencial permiten tipificar las tendencias del sistema y obtener un parámetro característico del sistema como lo es la resistencia de ruido. Se sabe que la resistencia de ruido sigue una evolución similar, en el tiempo, a la resistencia de polarización. Esta resistencia es el cociente entre la desviación típica del ruido de potencial y la del ruido de corriente. Otra posibilidad de análisis es transformar los registros de tiempo al dominio de la frecuencia para obtener los espectros de potencia. Como la señal electroquímica consiste en una combinación compleja de procesos estocásticos y determinísticos, entonces un procedimiento común consiste en correlacionar las frecuencias dominantes y deconvolucionar señales no deseadas en una manera iterativa usando funciones matemáticas adecuadas. Por ejemplo, es posible obtener los gráficos de densidad de potencia espectral a través de métodos computacionales como la transformada de Fourier rápida [7] o el método de máxima entropía. Una tercera posibilidad menos explorada, sería aplicar la teoría del caos al análisis de los datos.

Esta técnica se puede aplicar al estudio de cualquier proceso de corrosión y, particularmente, al de los metales pintados [8-10]. El objetivo de este trabajo fue estudiar

distintos tipos de pinturas anticorrosivas, elaboradas siguiendo una formulación básica, pero que diferían en el contenido y tipo de pigmento anticorrosivo. También se evaluó una imprimación de lavado ("wash-primer") a base cromato. Los resultados obtenidos, luego del análisis estadístico, mostraron que la técnica de ruido electroquímico es apta para evaluar este tipo de recubrimientos y diferenciar su comportamiento anticorrosivo.

2 - PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

Parte Experimental:

Las pinturas anticorrosivas se formularon con una resina alquídica de base solvente. El pigmento anticorrosivo fue, en un caso, fosfato de cinc en dos contenidos: 10 (Pintura 1) y 30% (Pintura 2) en volumen, respectivamente, con respecto al contenido total de pigmentos. Luego se formuló otra pintura (Pintura 3) con 10% de fosfato de cinc y 20% de un pigmento anticorrosivo, de naturaleza silícea, modificado con molibdeno [11]. Las pinturas formuladas se aplicaron sobre un sustrato de acero SAE 1010, arenado, con una rugosidad superficial promedio de 20 $\pm$ 2 μm, hasta alcanzar un espesor de 80 $\pm$ 5 μm. Las pautas para la formulación de las pinturas anticorrosivos figuran en la literatura especializada sobre el tema [12-13]. El fosfato de cinc se eligió para este estudio debido a que sus propiedades anticorrosivas han sido demostradas fehacientemente [124-16]

Paralelamente se estudió el comportamiento de una formulación tipo "wash-primer" cuya composición puede verse en la Tabla I. La formulación se aplicó sobre un sustrato de acero galvanizado por inmersión, previamente desengrasado con carbonato de sodio 5% a la temperatura de ebullición, con un espesor de 7 $\pm$ 1 μm.

Antes del ensayo, los paneles pintados se dejaron en ambiente de laboratorio durante 7 días. Las medidas de ruido electroquímico se hicieron al potencial de corrosión con una frecuencia de muestreo de 1 Hz, durante 1000 s. Los datos fueron adquiridos con un adquisidor de datos que tenía una sensibilidad de 1nA en la escala de corriente y 100 μV en la escala de potencial. Las medidas se hicieron a la temperatura ambiente (20 $\pm$ 2 ºC) y en celdas normalmente aireadas, colocadas en una jaula de Faraday. A partir de las series temporales se calcularon los valores promedio del potencial de ruido y de la corriente de acoplamiento. Con las desviaciones típicas se calculó la resistencia de ruido $Rn = \sigma_E / \sigma_i$.

Discusión de resultados:

El análisis de las Figuras 1-4 muestra que la técnica de ruido electroquímico permite diferenciar los distintos tipos de sistemas de pintado estudiados. En todos los casos el potencial de ruido descendió rápidamente con el tiempo de inmersión, excepto para la Pintura 3. Este descenso es normal para una pintura alquídica. La Pintura 3, si bien fue formulada con una resina alquídica, contiene una amplia distribución de tamaños de partículas que incluyen tamaños que van desde los 400 nm hasta varios micrómetros de diámetro, lográndose así un mejor empaquetamiento de partículas. Este descenso del potencial de ruido se corresponde con la actividad galvánica debida al proceso de corrosión. Sin embargo, al no observarse partículas de óxido sobre la superficie de la pintura, se concluye que este proceso fue subpelicular.

La mayor información sobre los diferentes sistemas estudiados se obtiene de los gráficos que dan la variación de la corriente de acoplamiento promedio en función del tiempo.

En este sentido, la técnica de ruido electroquímico proporciona información que no es fácil de obtener con otras técnicas electroquímicas. La corriente de acoplamiento para la Pintura 1, con 10% de fosfato de cinc, aumentó gradualmente y alcanzó un máximo, aproximadamente a los 15 días de inmersión. Evidentemente se formó una película de productos de oxidación que no alcanzó a proteger al sistema porque, luego de los 16 días, la corriente de acoplamiento comienza a aumentar. Cuando el contenido de pigmento aumentó al 30% la película protectora se formó durante la primera semana de exposición y aún a los 40 días de inmersión la corriente de acoplamiento se mantuvo baja. Cuando se utilizó la zeolita modificada con molibdeno junto con el fosfato de cinc el comportamiento anticorrosivo fue mejor que en los casos anteriores. Dado que la corriente de acoplamiento se mantuvo baja hasta casi los 30 días de inmersión. Luego mostró un pico por la formación de una película protectora y se mantuvo excepcionalmente baja, con corrientes del orden de los nA, hasta los 70 días de inmersión. Este hecho junto con los valores observados del potencial promedio de ruido, el cual permaneció superior a -0.1 V durante tres semanas, indican que el sustrato de acero estaba protegido del deterioro por corrosión. En el caso de la imprimación con cromato la corriente de acoplamiento aumentó durante entre las dos y tres horas de inmersión y luego descendió a los valores más bajos obtenidos, aumentando ligeramente en el tiempo; aunque la corriente registrada fue alta. Debido a la menor resistencia al flujo de iones de la película orgánica, los valores observados de la corriente de acoplamiento son mucho más altos que en el caso de las pinturas alquídicas.

La resistencia de ruido es otro parámetro característico de la técnica que brinda información de valor sobre el comportamiento de los recubrimientos. En el caso de la Pintura 1, los valores observados fueron altos durante los primeros 10 días de inmersión, luego descendieron y a partir de los 16 días mostró valores muy bajos indicando el avance del proceso de corrosión. En el caso de la Pintura 2 (30% de fosfato de cinc), los valores de la resistencia de ruido se mantuvieron relativamente elevados aún después de 40 días de inmersión. Además, en este caso, se observó un comportamiento ondulatorio originado, probablemente, en proceso de repasivación del sustrato de acero. En el caso de la Pintura 3, los valores de la resistencia de ruido fueron los más altos observados; ésta se mantuvo excepcionalmente alta durante las tres primeras semanas de inmersión, descendió al formarse la película protectora y, finalmente, aumentó más allá de los 50 días de inmersión. En el caso de la imprimación tipo “wash-primer” la resistencia de ruido aumentó bruscamente hasta los 5 días de inmersión y luego más lentamente hacia el final del primer día de inmersión; pero, dada la naturaleza de este recubrimiento, los valores de este parámetro son bajos.

Los resultados obtenidos en cámara de niebla salina, con este tipo de recubrimientos, confirmaron los datos obtenidos por la técnica de ruido electroquímico. La Pintura 1 obtuvo una calificación de 8 hasta las 340 horas de exposición mientras que la Pintura 2 soportó 750 horas con una calificación de 10 y la Pintura 3 obtuvo la misma calificación a las 850 horas. La imprimación a base de cromato no puede, dado su naturaleza, ser ensayada tal como está en la cámara de niebla salina.

3 - CONCLUSIONES:

De acuerdo a lo expuesto precedentemente, la técnica de ruido electroquímico puede utilizarse para estudiar los procesos de corrosión de los metales pintados y diferenciar los distintos sistemas de pintado. El potencial de ruido permite detectar, tempranamente, el comienzo del proceso de corrosión mientras que la corriente de acoplamiento permite distinguir los procesos que pueden ocurrir durante la degradación de la cubierta orgáncia. La resistencia

de ruido está directamente relacionada con el grado de protección que brinda el recubrimiento dado que sigue una evolución, en el tiempo, similar a la resistencia de poalrización. La forma en que estos parámetros evolucionaron en el tiempo permitió diferenciar la protección de cada sistema estudiado.

Referencias bibliográficas

1. KEARNS J.R., SCULLY J.R., ROBERGE P.R., REICHERT D.L., DAWSON J.L. (Editors). Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications. ASTM, STP 1277, USA, 1996.
2. BLANC G., EPELBOIM I., GABRIELLI C., KEDDAM M. Electrochemical Noise generated by anodic dissolution or diffusion processes. J. Electroanl. Chem., p. 75, 97-124, 1977.
3. GABRIELLI C., KEDDAM M. Review of applications of impedance and noise analysis to uniform and localizaed corrosion. Corrosion, 48(10), p. 794-811, 1992.
4. GABRIELLI C., HUET F., KEDDAM M. Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime. Electrochimica Acta, 31(8), p. 1025-1039, 1986.
5. XIAO H., MANSFELD F. Evaluation of coating degradation with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis. J. Electrochem. Soc., 141(9), p. 2332-2337, 1994.
6. MANSFELD F., XIAO H. Electrochemical Noise Analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity. J. Electrochem. Soc., 140(8), p. 2205-2209, 1993.
7. BLOOMFIELD P., 2000. Fourier Analysis of Time Series. An introduction. John Wiley & Sons, Inc., USA.
8. BASTIDAS J.M., FELIÚ JR. S., MORCILLO M., FELIÚ S. Study of the electrochemical noise generated by the mild steel/zinc-rich paint/NaCl solution system. Progress in Organic Coatings, 18, p. 265-273, 1990.
9. BIERWAGEN G.P., JEFFCOATE C.S., JUNPING LI, SÉVA BALBYSHEV, TALLMAN D.E., MILLS D.J. The use of electyrochemical noise methods (ENM) to study thick, high impedance coatings. Progress in Organic Coatings, 29, p. 21-29, 1996.
10. MANSFELD F., XIAO H., HAN L.T., LEE C.C. Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites. Progress in Organic Coatings. 30, p. 89-100, 1997.
11. DEYÁ, M.C.; ROMAGNOLI, R.; DEL AMO B. A new pigment for smart anticorrosive coatings. Journal of Coatings Technology Research, 4(2), p. 167-175, 2007.
12. BITTNER A. Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers. JCT, 61 (777), p. 114-118, 1989.
13. GERHARD A., BITTNER A. Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments. JCT, 58 (740), p. 59-65, 1986.
14. ROMAGNOLI R., VETERE V.F. Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate. Corrosion (NACE), 51(2), p. 116-125, 1995.
15. ROMAGNOLI R., VETERE V. F. Non pollutant corrosion inhibitive pigments: zinc phosphate, a review, Corrosion Reviews, 13 (1), p. 45-64, 1995.
16. SVOBODA, M. Properties of coatings determined by anticorrosive pigments. Prog. Org. Coat., 12, p. 251-263, 1984.

Tabla I

Imprimación de lavado (“wash primer”) a base de cromato

(Norma: SSPC-PT 3-64)

Parte A		Parte B	
Componente	Porcentaje	Componente	Porcentaje
Resina polivinil butiral	9.2	Ácido fosfórico (85%)	18.5
Cromato básico de cinc	8.8	Isopropanol	16.2
Slicato de magnesio	1.3	Agua (máximo)	65.0
Negro de humo	0.1		
n-butanol	20.5		
Isopropanol	57.7		
Agua (máximo)	2.4		

Relación de mezcla (en peso): 4 partes de A + 1 parte de B

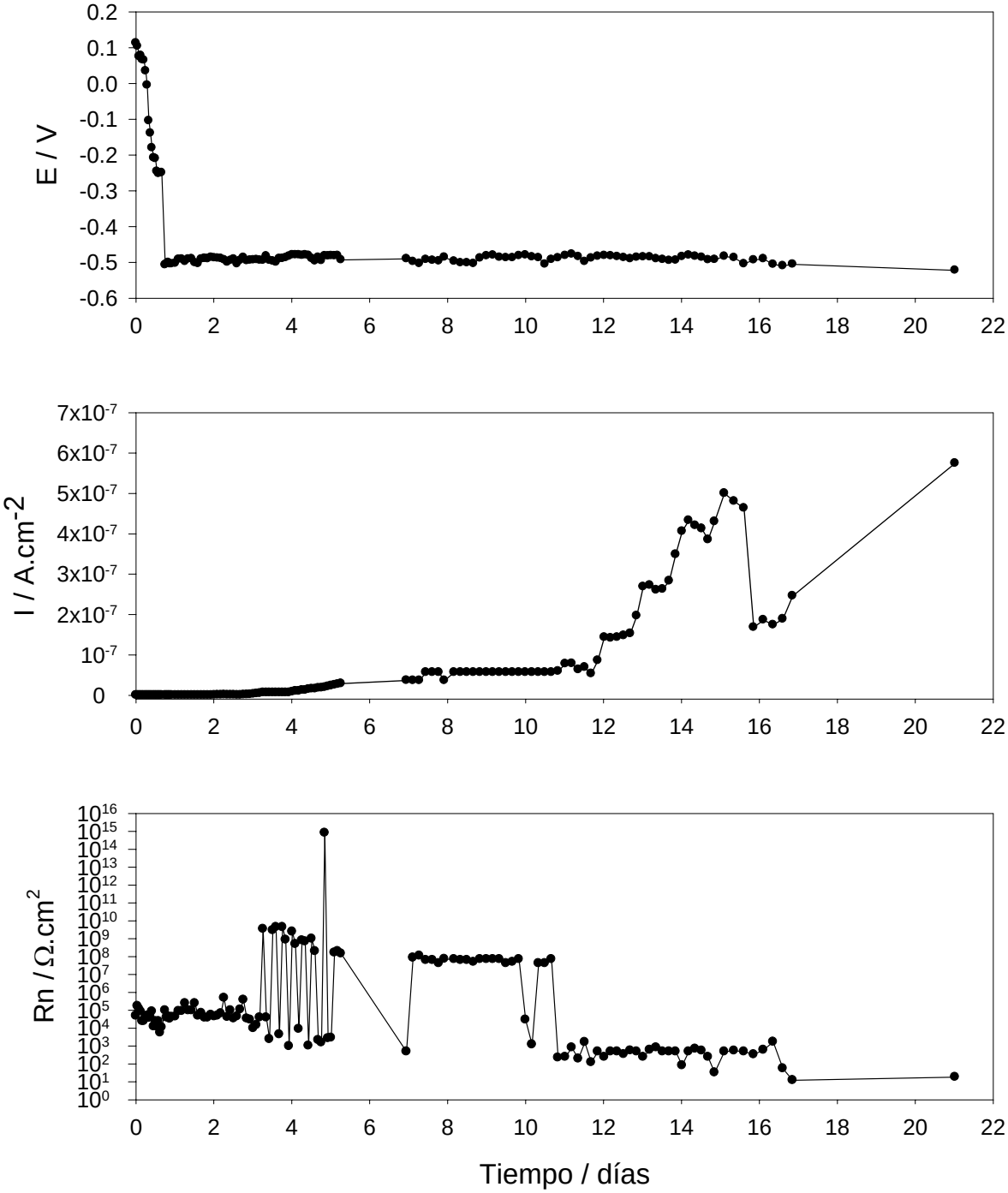

Fig. 1. Valores promedio del potencial de ruido, de la corriente de acoplamiento y de la resistencia de ruido (Rn) de la Pintura 1 (10% zinc phosphate).

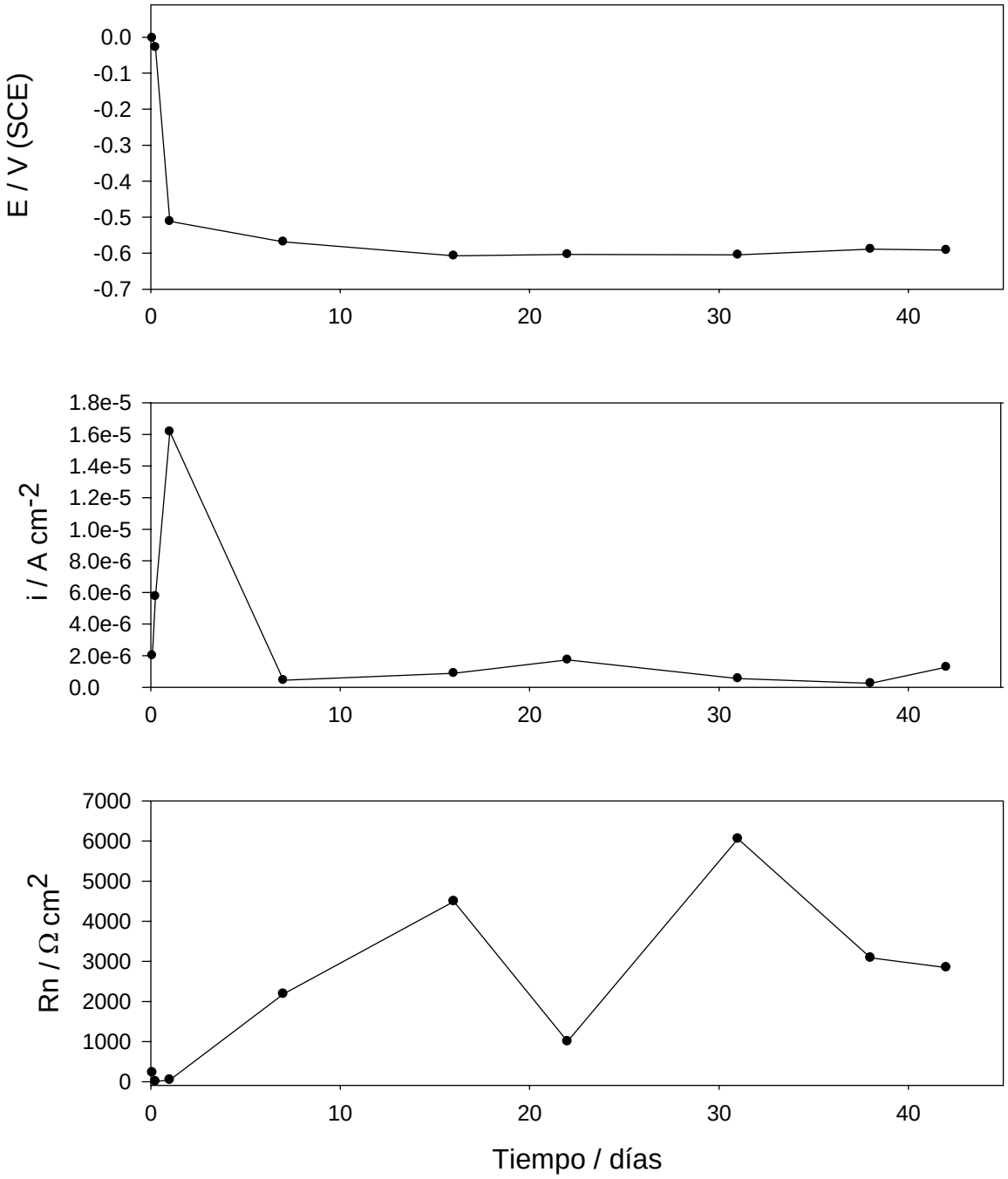

Fig. 2. Valores promedio del potencial de ruido, de la corriente de acoplamiento y de la resistencia de ruido (Rn) de la Pintura 2 (30% zinc phosphate).

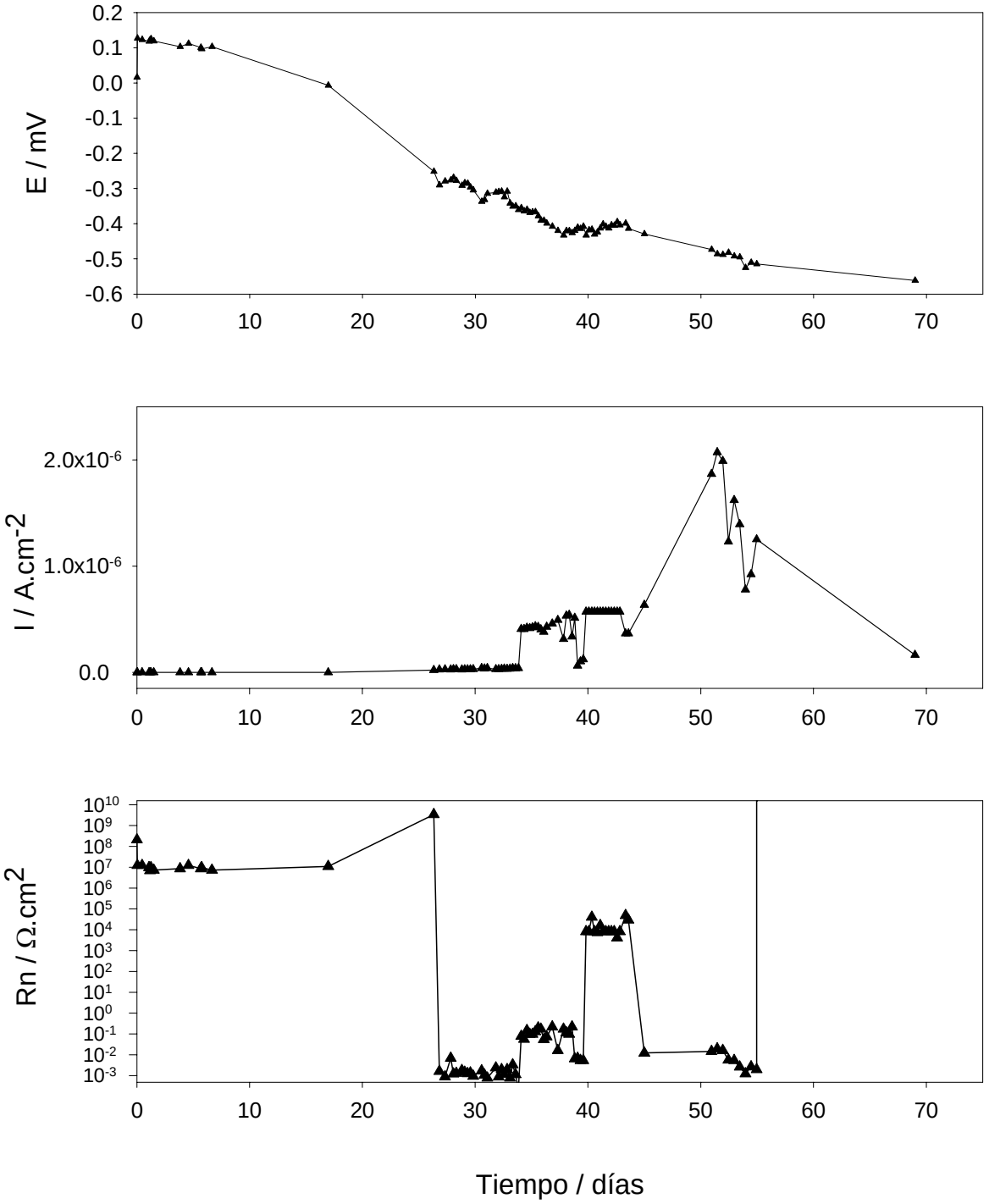

Fig. 3. Valores promedio del potencial de ruido, de la corriente de acoplamiento y de la resistencia de ruido (Rn) de la Pintura 3 (10% zinc phosphate + modified zeolite).

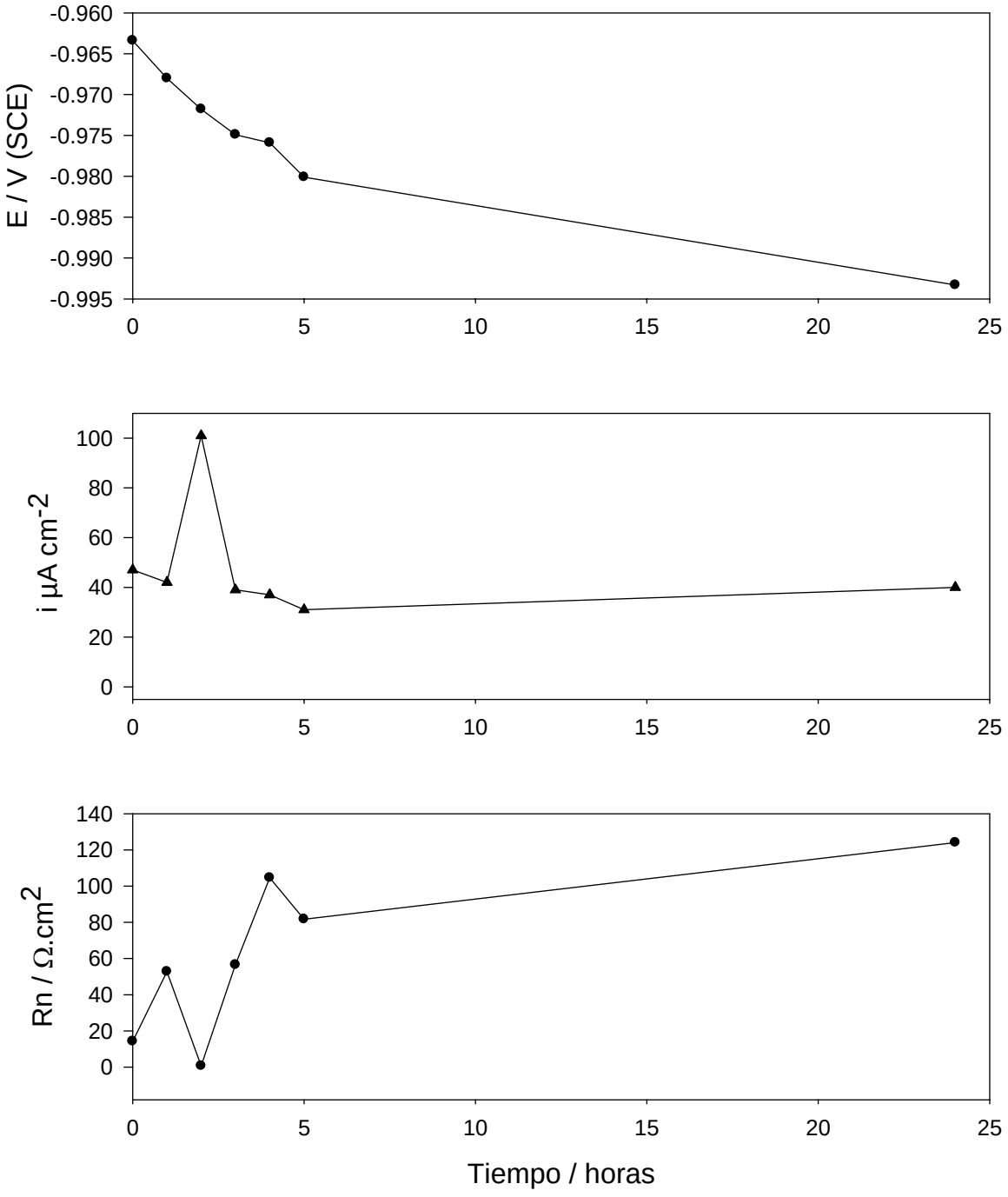

Fig. 4. Valores promedio del potencial de ruido, de la corriente de acoplamiento y de la resistencia de ruido (Rn) de la imprimación tipo "wash-primer" a base de cromato (Tabla I).