

# EVALUACIÓN DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

## **Karín María Paucar Cuba**

Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería, UNI, Av. Túpac Amaru 210. Lima 25. kpaucar@uni.edu.pe

## **Santiago Flores Merino**

Instituto de Corrosión y Protección (ICP), Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Av. Universitaria Cdra.18, Lima 32. sflores@pucp.edu.pe

**Resumen:** *Un método de protección que aumenta la vida útil de metales ferrosos consiste en el uso de recubrimientos ya sea del tipo inorgánico, metálico y orgánico o una combinación de éstos. El presente trabajo de investigación consiste en la evaluación del grado de protección alcanzado por el sistema recubrimiento metálico no ferroso (zinc-aluminio o galvalume y zinc o galvanizado) / recubrimiento orgánico (poliéster, poliéster modificado con silicona y fluofuro de polivinilideno (PVDF)) ambos tipos de recubrimientos de bajo espesor, mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Considerando que la corrosión metálica se produce mediante un mecanismo electroquímico, este ensayo acelerado basado en el uso de corriente alterna evita una alta caída de potencial debido al recubrimiento. En el presente trabajo se trata de establecer una correlación entre los resultados obtenidos por esta técnica y los provenientes de ensayos de exposición natural o atmosférica (condiciones reales de servicio durante tiempos prolongados) y ensayos acelerados tales como: cámara de niebla salina, dióxido de azufre, prohesión, etc. mediante el estudio del comportamiento frente a la corrosión del sistema metal-recubrimiento metálico sometido a diferentes sistemas de pintura.*

**Palabras claves:** *Impedancia electroquímica, corrosión, ensayos acelerados, galvanizado, galvalume.*

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, se ha incrementado la tendencia de aplicar recubrimientos orgánicos o pinturas sobre planchas de acero recubiertas con aleaciones de zinc como el galvalume (55% y 1.5% en peso de Aluminio y Si respectivamente) y recubiertas con zinc (galvanizadas). Las principales razones para el uso de la combinación del sistema recubrimiento metálico no ferroso/recubrimiento orgánico para la protección de metales ferrosos son: estéticas (color, visibilidad, etc) y técnicas (bajo costo y degradación lenta).

El efecto sinérgico de éstos sistemas influye en la durabilidad del acero (mayor vida útil) que proporciona solo una capa de galvalume o solo una capa de capa de zinc [1]. El recubrimiento orgánico resistirá primero las condiciones ambientales existentes, luego el zinc o la capa de aleaciones de zinc, mediante acción galvánica, empezará a corroerse antes que el metal base sea atacado. El factor sinérgico varía con el clima y se estima que se mejora de la vida útil del material en un 100-150% en atmósfera rural y aproximadamente en un 50% en atmósferas contaminadas.

Recubrimientos orgánicos de base solvente, ricos en pigmentos y resinas de poliéster, resinas epóxicas, resinas de poliuretano y fluoruro de polivinilideno (PVDF) son usados actualmente no sólo por razones técnicas (incremento de la dureza, resistencia a la erosión, resistencia al impacto), sino también por razones ambientales (no volátiles, no contaminantes). Se debe tener siempre presente que el recubrimiento de zinc debe tener un mínimo de 15  $\mu\text{m}$  de espesor para dar un óptimo efecto sinérgico durante exposiciones al aire libre. Recientes regulaciones ambientales han causado una aguda elevación en el costo y aplicación de los recubrimientos orgánicos, este incremento afecta los sistemas multicapas mas que a los sistemas recubrimiento no ferroso/orgánico, los cuales usan menos pintura y por tanto se obtiene bajo costo por pintura.

Para confirmar que un sistema de recubrimiento muestre un comportamiento adecuado frente al medio agresivo al que va a ser sometido, en nuestro caso a la atmósfera, se requiere efectuar una serie de ensayos. Los ensayos de corrosión en ambiente natural o atmosféricos resultan ser los mas representativos debido a que la muestra ensayada está expuesta al ambiente real de servicio y que normalmente se lleva a cabo durante tiempos prolongados (varios años). Frente a esto, los ensayos acelerados como los de cámara de niebla salina, dióxido de azufre, prohesión y EIS, aceleran el proceso corrosivo mediante el aumento en la concentración de algunos de los componentes agresivos característicos del ambiente natural o mediante el uso de agentes más agresivos de los que actúan normalmente.

Los tres primeros ensayos acelerados resultan ser largos y costosos especialmente cuando se ensayan recubrimientos en buen estado y no siempre fiables cuando se ensayan recubrimientos con rayas que penetran hasta el metal. Los ensayos de EIS al ser no destructivos, rápidos y sencillos se convierten en una vía alternativa en la predicción aproximada del comportamiento en servicio de los sistemas de protección.

Siendo la corrosión un fenómeno de superficie y dada su naturaleza electroquímica a temperatura ambiente, la impedancia ( $Z$ ) de la interfase del metal/electrolito puede ser representado como una combinación de resistencias, capacitancias o bobinas[2], la Fig. 1 muestra una representación típica de un sistema protegido mediante recubrimientos.

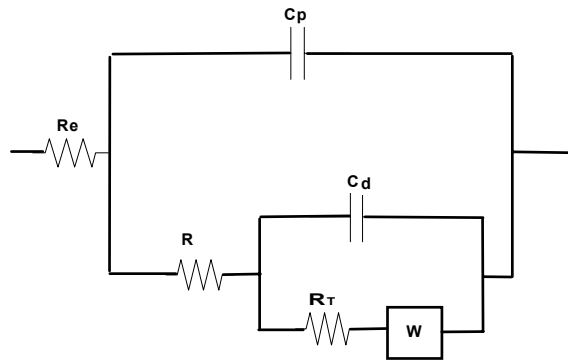


Figura 1. Circuito equivalente propuesto para proteger un metal mediante recubrimiento.

$R_e$ , Resistencia del electrolito

$R$ , Resistencia de la solución en la red de poros del recubrimiento

$C_p$ , Capacitancia del recubrimiento

$R_t$ , Resistencia a la transferencia de carga

$C_d$ , Capacitancia de la doble capa

$W$ , Impedancia de Warburg

Los cambios relativos en los valores de éstos componentes eléctricos durante el tiempo de inmersión a que es sometida la muestra de ensayo pueden brindar información a cerca del mecanismo involucrado en el proceso de corrosión y servir como medio comparativo del comportamiento de diferentes sistemas de recubrimientos protectores contra la corrosión[3].

Aunque con los ensayos acelerados se pretende conseguir una correspondencia cualitativa-cuantitativa respecto al ensayo de corrosión en ambiente natural; ésta no se consigue con certeza, sin duda debido a la imposibilidad de reproducir el medio corrosivo real de servicio.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Siete diferentes formulaciones de recubrimientos que pertenecen a materiales en estudio del Subgrupo 6 de la RED PATINA (Anticorrosive Protection in the atmosphere)-CYTED, ver Tabla I, han sido sometidas a ensayos de exposición natural o atmosféricos, ensayos acelerados en cámaras y a técnicas de impedancia electroquímica[4].

Los ensayos de exposición natural o atmosférica se realizaron en la estación de ensayo ubicada a 2km del mar, en la ciudad de Lima sobre el edificio del ICP-PUCP y durante un período de 42 meses. Esta estación está clasificada como una atmósfera de corrosividad C5 de acuerdo a ISO 9223 (Corrosivity of atmospheres-classification).

Las ensayos acelerados se realizaron en cámara de niebla salina (ISO 7253-84), cámara de dióxido de azufre (ISO 3231) y prohesión (ciclos alternados de cámara salina, NaCl 0.05% y  $(NH_4)_2 SO_4$  0.04% y secado en cámara cerrada. Cada ciclo es de una hora).

Tabla 1. Característica de los sistemas ensayados

<b>RECUBRIMIENTO METALICO</b>			<b>RECUBRIMIENTO ORGANICO</b>				<b>Espesor Total (μm)</b>
<b>Código</b>	<b>Material</b>	<b>Espesor (μm)</b>	<b>BASE</b>		<b>ACABADO</b>		
			<b>Vehículo (Pigmento)</b>	<b>Espesor (μm)</b>	<b>Vehículo (Pigmento)</b>	<b>Espesor (μm)</b>	
A4	Galvalume (Zn-Al)	20	Poliéster (Fe, Si, Ti)	5	Poliéster siliconizado (Fe,Si,Al,Ti)	17	42
A6	Galvalume (Zn-Al)	20	Poliéster (Fe, Si, Al)	4	Poliéster (Ti, Si, Al)	18	42
A2	Galvanizado (Zn)	20	Epoxi (Fe,Cr,Zn,Ti)	6	Fluoruro de polivinilideno (PDVF) (Fe, Zn, Si)	17	43
E1	Galvanizado (Zn)	20	Poliéster (Ti, Si, Al)	20	Poliéster (Ti, Si, Al)	15	55
E2	Galvanizado (Zn)	25	Poliéster (Ti, Si, Al, Cr)	20	Poliéster siliconizado (Fe,Si,Ca,Ti)	10	55
E3	Galvanizado (Zn)	20	Epoxi Aminoplasto (Fe, Si, Ti)	20	Fluoruro de Polivinildeno (PDVF) (Fe, Si, Al)	16	56
E4	Galvanizado (Zn)	25	-----	0	Alquidico melamina (Ti, Si, Al)	25	50

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ver Fig. 2, se realizaron en celdas constituidas de un tubo de vidrio (área de 6.026 cm<sup>2</sup>) pegado con silicona al electrodo de trabajo o de estudio que consiste en una pieza metálica de acero al carbono recubierta (0.055C, 0.366Mn, 0.079S, 0.145Cu, 0.00049Al) con las siguientes dimensiones 10cm x 15cm x 0,06cm y un electrodo combinado (electrodo de platino y electrodo de referencia: plata-cloruro de plata/KCl saturado) ambos conectados a un analizador de respuesta a la frecuencia **EG&G Solartron SI 1255** que bajo control potencioestático es mantenido con un **Potenciostato EG&G PAR Modelo 273A** en un rango de frecuencia comprendida entre 10<sup>-3</sup> y 10<sup>6</sup> Hz con 10 puntos por década de frecuencia y 10 mV de amplitud. El electrolito que se emplea es cloruro de sodio en agua desionizada a concentración de 0.5 N y pH de 6.4. Las mediciones se llevaron a cabo luego de una hora de registro del potencial de reposo del sistema en estudio. Cada ensayo tiene un tiempo de duración de 2.5 horas.

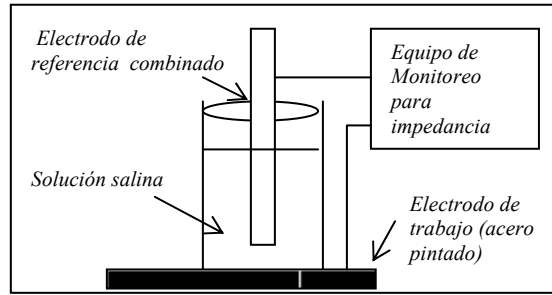


Figura 2. Ilustración de la celda electroquímica usada en ensayos de impedancia.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Ensayos de Exposición Natural o Atmosférica

La Tabla II resume los resultados obtenidos como parte del Proyecto de la RED PATINA para la exposición atmosférica de las muestras de galvalume y galvanizado bajo las condiciones ambientales de una estación de ensayo ubicada en Lima con grado de corrosividad C5 y durante un período de 1260 días (42 meses).

Tabla II. Resultados de ensayos de exposición natural o atmosférica: ampollamiento ( ISO 4628-2 ) y corrosión ( ISO 4628-3 ) en muestras de galvalume y galvanizado

		Galvalume			Galvanizado				
	Tiempo de exposic. (días)	A4 (poliest. / poli-est.siliconizado)	A6 (polieste/ poliester)	A2 (epoxy / PVDF)	E1 (poliéster/ poliester)	E2 ( poliester / poliestsiliconiz.)	E3 (epoxicomelamim a / PVDF)	E4 (Alqui. melam.)	
Ampollamiento	180	0	0	0	0	0	0	0	
	360	0	0	0	0	0	0	0	
	540	0	2(S3/4)	bor3(S3)	bor3(S3)	bor3(S3)	bor3(S4)	bor3(S2)	
	720	bor4(S3/4)	5(S4)bor	0	2(S2)	bor3(S3)	2(S3/4)	bor4(S4)	
	900	2(S2)	0	0	2(S2)2(S3)	2(S2)	2(S3)3(S4)	2(S2)	
	1080	2(S2)2(S3)	2(S2)	2(S2)	2(S3)	2(S3)4(S3)bor	2/3(S4)	2(S4)	
	1260	2(S2)2(S3)	2(S2)	2(S3)	2(S3)3(S3)	2(S3)5(S4)bor	5(S4)bor	2(S3)	
Corrosión	180	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	
	360	Ri0	Ri0	Ri0	Ri1	Ri0	Ri0	Ri0	
	540	Ri0M2bor	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	
	720	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	bor4(S2/3)	Ri0	Ri0	
	900	Ri0	inc.0Ri3/4	Ri0	Ri0	Ri0	4(S3)bor Ri0	Ri0	
	1080	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0herrumbre	Ri0	5(S4)bor Ri0	Ri0	
	1260	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0herrumbre	Ri0	

En base al comportamiento que exhiben las muestras ensayadas en cuanto al grado de ampollamiento y corrosión, se puede establecer que A4 ofrece una mayor resistencia que A6.

Para las muestras de galvalume

A6(Poliéster/Poliést.)<A4(Poliést./Poliéstersiliconizado)

En forma similar para las muestras de galvanizado

E1(Poliést/ Poliést)< E3 (Epoxiaminoplaste/PVDF) <

E2(Poliést/Poliéstersiliconizado)<E4(Alquídicomelam)< A2(Epoxi/PVDF)

### 3.2. Ensayos Acelerados

La RED PATINA también reportó resultados de ensayos acelerados, tales como los de cámara de niebla salina, SO<sub>2</sub> y prohesión para muestras de galvalume y galvanizado respectivamente.

En base al comportamiento que exhiben las muestras ensayadas en cuanto al grado de ampollamiento y corrosión, de manera similar a los ensayos de exposición natural, se puede establecer que A4 ofrece una mayor resistencia que A6.

Para las muestras de galvalume

A6(Poliést/Poliést)<A4(Poliést/ Poliéstersiliconizado)

Para las muestras de galvanizado

- En cámara de niebla salina:

Bueno comportamiento A2 (epoxiaminoplaste/PVDF)

Mal comportamiento E2 (Poliést/Poliéstersiliconi).

- En cámara de SO<sub>2</sub> :

Bueno comportamiento A2 (epoxiaminoplaste/PVDF)

Mal comportamiento E1 (Poliéster/ Poliéster).

- En prohesión:

Bueno comportamiento A2 (epoxiaminoplaste/PVDF)

Mal comportamiento E1 (Poliéster/Poliéster) y E2 (Poliéster/Poliéstersilicon.)

- Ensayos de Impedancia Electroquímica (EIS)

El efecto que sufren las muestras en estudio debido a la solución salina acuosa durante el tiempo de ensayo, es observado por el cambio en la respuesta del Módulo de la Impedancia. Al inicio del ensayo la respuesta es puramente capacitiva (lineal) en todo el rango de frecuencias para luego alcanzar elementos resistivos (disminución del módulo de la Impedancia) a bajas frecuencias durante el tiempo de exposición a que es sometido, tal y como se muestra en las Fig.3 y Fig.4

En todos los sistemas se observa que el módulo de Impedancia (asociado a la resistencia de los poros que ofrece el recubrimiento orgánico) disminuye inicialmente por la penetración del electrolito en el recubrimiento y luego continua disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de exposición.

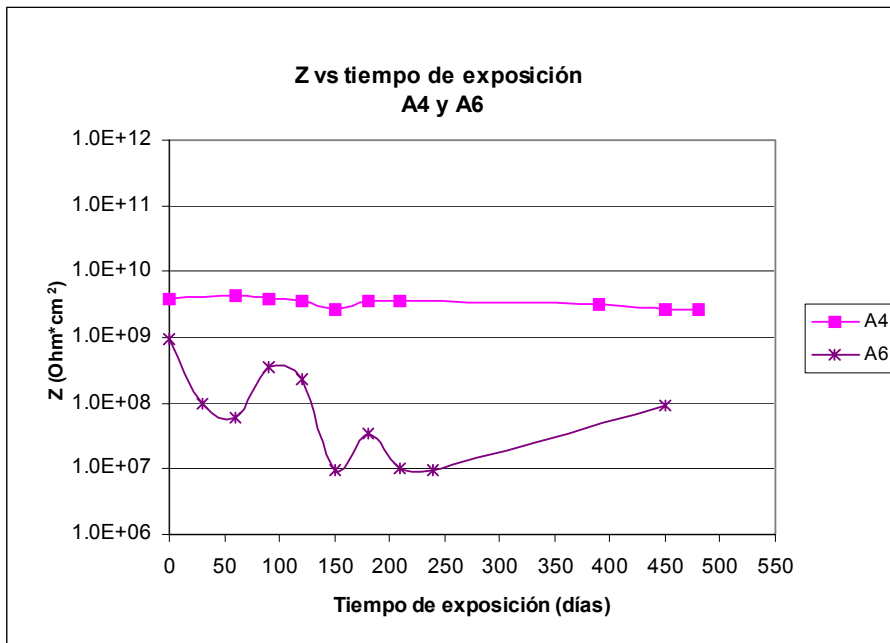


Figura 3. Gráfico del Módulo de Impedancia en función del tiempo de exposición para muestras de galvalume

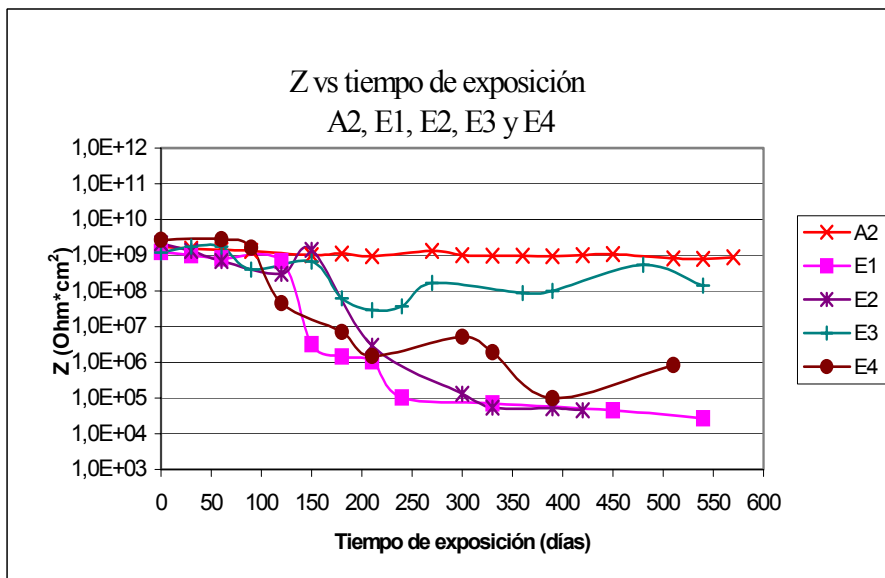


Fig. 4 Gráfico del Módulo de Impedancia en función del tiempo de exposición para muestras galvanizadas

La capacitancia de todos los sistemas de recubrimiento tienden a incrementarse también a medida que ocurre la penetración del electrolito durante el tiempo de exposición, ver Fig. 5 y Fig.6.

De las gráficas anteriores se puede establecer el siguiente orden de resistencia que exhiben las muestras

E1(Poliést/Poliést)<E2 (Poliést/Poliéstersiliconiz) <

E4(alquídicomelamina)<E3(epoxiaminoplaste/PVDF) <A2 (epoxi/PVDF)

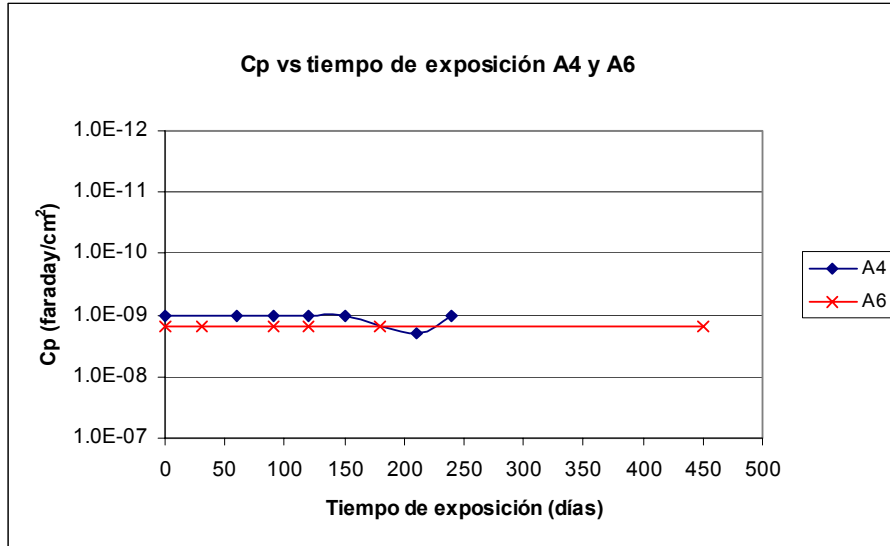


Figura 5. Gráfico de la Capacitancia de la película de pintura en función del tiempo de exposición para muestras de galvalume

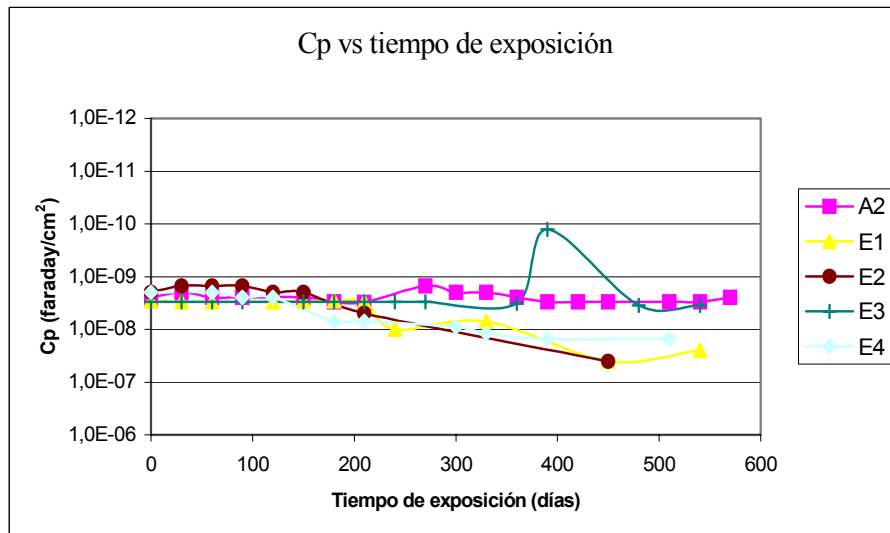


Fig. 6 Gráfico de la Capacitancia de la película de pintura en función del tiempo de exposición para muestras de galvanizado



#### 4. CONCLUSIONES

- De los resultados obtenidos en los ensayos de exposición natural, acelerados en cámaras y de EIS las muestras de galvalume tienen el mismo orden de comportamiento en los diferentes tipos de ensayos, donde A4 ofrece mayor resistencia a la corrosión que A6.
- De los resultados obtenidos en los ensayos de exposición natural, acelerados en cámaras y de EIS para muestras de galvanizado se observa que la muestra A2 en todos los ensayos ofrece una mayor resistencia que la muestra E1, que en general es de menor resistencia.
- En relación a las muestras de galvanizado E2, E3 y E4 comparando los resultados por exposición natural y los resultados de los ensayos acelerados en cámaras y de EIS no se puede establecer con seguridad un orden en el grado de resistencia que ofrecen las muestras debido a sus distintos comportamientos en cada uno de ellos, sin embargo, cierta tendencia se mantiene en algunos casos. Tal es así, que se puede establecer que E4 tiene mayor resistencia que E2.
- Se puede establecer que la resistencia que ofrece el sistema de protección formado por poliéster/poliéstersiliconizado es mayor que la del sistema formado por poliéster/poliéster para los tipos de muestras de galvalume y galvanizado.
- El método de EIS para la mayoría de las muestras permitió establecer su grado de resistencia en menor tiempo comparado con el requerido para los ensayos acelerados en cámara y naturales o atmosféricos. Para las muestras de galvalumen el resultado se obtiene en los primeros días de ensayo y para las muestras de galvanizado a los 50 días y mejor definido a los 150 días.

#### 5. REFERENCIAS

- [1] BASTIDAS J.M. et. al. Método de la impedancia faradaica para el estudio de la corrosión. **Metal**, Madrid, p.120-128, 178-183, 1986.
- [2] GONZALEZ F.José. **Control de la Corrosión: Estudio y medida por técnicas Electroquímicas**. 1 ed. Grafipren S.A, CENIM, 1989. 320 p.
- [3] STEPHENSON L. et. al. Service life of coating system used in metal Roofing. NACE CORROSION, 2002, Denver. p.1-14.
- [4] MORCILLO M. et. al. **Evaluación de recubrimientos anticorrosivos en las atmósferas de la Región Iberoamericana**. Madrid, 1999. 780 p.