

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS MEDIANTE
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. CORRELACIÓN CON NIEBLA SALINA**

2016

UNIVERSITAT JAUME I

Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño



**UNIVERSITAT
JAUME·I**

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS
MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.
CORRELACIÓN CON NIEBLA SALINA**



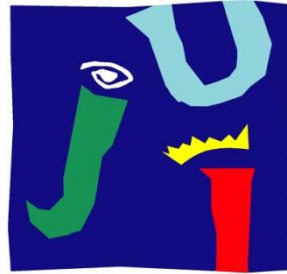
TESIS DOCTORAL

MARÍA JOSÉ GIMENO PÉREZ

Castellón, Enero de 2016

UNIVERSITAT JAUME I

Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño



UNIVERSITAT
JAUME·I

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS
ANTICORROSIVOS MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS. CORRELACIÓN CON
NIEBLA SALINA.**

Memoria presentada por:

MARÍA JOSÉ GIMENO PÉREZ

PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

Dirigida por:

Dr. Julio Suay Antón

Dr. José Javier Gracenea Zapirain

Castellón de la Plana, Enero de 2016.

A mi familia, en especial a
Hugo y Martín.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores Julio Suay y José Javier Gracenea por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto. A Julio, que me ha ayudado y apoyado en todo momento. Ha corregido minuciosamente este trabajo y me dado la posibilidad de mejorarlo. Tengo que agradecerle sus comentarios, direcciones y sugerencias. A Joseja, por su constante apoyo, sus indicaciones y orientaciones indispensables en el desarrollo de este trabajo y también, por la fuerza y energía que me ha animado a crecer como persona y como profesional. “Venga muchacha que tú puedes”, “esto te hará más fuerte....” o “es que no estáis curtidos” son algunas de las frases características de ellos. Tutores de tesis a los que les debo un tremendo agradecimiento no solo por su dedicación académica sino también personal.

Gracias a MedCo S.L., empresa en la que he crecido y ha sido la motivadora e iniciadora de esta investigación. A través de ella, he participado en congresos, cursos y he recibido una formación que me ha permitido acometer este trabajo. A tod@s los compañer@s y amig@s que han pasado por MedCo, porque su granito de arena ha repercutido a lo grande; en especial a Sandra Chamorro, por su compañerismo durante estos años y porque me ha prestado un gran apoyo moral y humano, necesario en los momentos difíciles de este trabajo y esta profesión.

De la misma manera todo mi agradecimiento a los profesores Antonia Jiménez (Universidad Carlos III de Madrid) y Juan Carlos Galván (CSIC) los cuales han sido una importante fuente de información y referencia. Mi más sincera gratitud por guiarme cuando lo he necesitado, por la revisión cuidadosa que han realizado de este texto y por sus valiosas sugerencias en momentos de duda. Y como no, por los buenos momentos que hemos compartido. Ojala continúen!!!

Agradecer también al personal de la empresa colaboradora la facilitación de todo el material para la realización del estudio experimental de esta Tesis y, por sus ánimos y preocupación porque este proyecto saliese adelante.

Gracias a cada uno de los miembros del grupo de investigación PIMA, por colaborar moralmente y en la ejecución experimental de este trabajo. En especial a Montserrat Puig y a Javier Molina que pasaron de ser compañeros a amigos, con los que he contado para llegar hasta aquí, para los cuales el tiempo no ha importaba y los quebraderos de cabeza tampoco. *“Es que me haces pensar mucho.....no, no, eres tú la que me haces pensar mucho”* jejejeje, las horas se nos pasaban como minutos cuando estamos juntos y los minutos como segundos y al final, algo en claro parece ser que sacábamos (;:)). Gracias por estar ahí siempre, cuando y a la hora que os he necesitado.

Gracias a mis amigos y personas que han estado cerca de mí y me han ayudado de una forma u otra. En especial, a Sandra, Ariadna y Enma por sus consejos, ánimos y por las risas compartidas o a Miriam Hernández y Sara Da Silva, que a pesar de tenerlas a kilómetros de distancia es como si estuviesen a mi lado. A José Javier Gómez, personal de Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la UJI, por su disposición y recomendaciones.

Y por último, dar las gracias a mi familia, por ser la luz que ha iluminado este camino tan largo y, en ocasiones, tan difícil. Por estar conmigo siempre, y por tener la paciencia y la constancia que han tenido para que por fin lograra este objetivo. Especialmente agradecida a mi madre, por cuidar de mí y de los míos. Y por supuesto a mi marido, por estar siempre a mi lado y por su apoyo y cariño, gracias Jesús, de todo corazón.

Mil gracias a tod@s!!

RESUMEN

La degradación de los materiales, en particular los metálicos, por efecto de la corrosión tiene una enorme repercusión a nivel mundial. Su prevención y control siguen presentando una enorme complejidad debido a la multitud de formas en las que se manifiesta y a la multiplicidad de factores externos que intervienen. Numerosos intentos de cuantificar las pérdidas económicas derivadas de la corrosión se han sucedido desde el estudio pionero de Hadfield en 1922. Las pérdidas directas anuales por esta causa se cifran en torno al 3,1 % del PIB. Consecuentemente, es extremadamente importante proteger las superficies metálicas para reducir y minimizar el impacto negativo de la corrosión. Una manera muy común de conseguir este objetivo es recubrir las superficies metálicas con una pintura que incorpora pigmentos anticorrosivos.

Los problemas toxicológicos relacionados con los pigmentos anticorrosivos (cromatos, minio de plomo, etc) han obligado a desarrollar productos basados en componentes con menor toxicidad como el fosfato de zinc. Sin embargo, nuevas consideraciones medioambientales promueven la búsqueda de pigmentos libres de zinc ya que estos se consideran nocivos para organismos acuáticos y en su etiquetado se incluye el pictograma "nocivo".

Ante la imposibilidad técnica y económica de llevar a cabo ensayos de exposición natural, se han desarrollado distintos ensayos acelerados (como el de resistencia a niebla salina) para estimar la protección anticorrosiva de las distintas formulaciones de pinturas conteniendo pigmentos anticorrosivos de distinta índole. Estos ensayos se basan en la exposición de las muestras pintadas son usados tanto en el proceso de formulación de pinturas como en el de control de calidad de las piezas pintadas. No obstante el uso de este tipo de ensayos tiene limitaciones en cuanto al tiempo que es necesario exponer las muestras al ambiente corrosivo (en ocasiones este tiempo supera los varios miles de horas) y el gran trabajo experimental necesario para cuantificar los resultados.

Es de claro interés industrial el desarrollar técnicas aceleradas que intenten obviar los problemas señalados e intentar establecer correlaciones entre los resultados obtenidos a partir de ellos y aquellos que se obtienen mediante técnicas perfectamente asentadas en la industria de los recubrimiento (fundamentalmente el de resistencia a niebla salina). En concreto en esta Tesis Doctoral se utilizará la técnica electroquímica cíclica acelerada (ACET), desarrollada por la Universitat Jaume I y ofrecida al mercado por la spin-off Mediciones y Corrosión S.L. y se intentará correlacionar con resultados obtenidos para las mismas pinturas mediante niebla salina.

Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, el objetivo principal de esta investigación se centra en estudiar y caracterizar el comportamiento anticorrosivo de un pigmento inorgánico medioambientalmente sostenible, como es el pigmento Pigmento C (polifosfato de estroncio y calcio) y otros dos inhibidores de corrosión como son el pigmento Pigmento B (pigmento de fosfato y molibdato de zinc) y el pigmento Pigmento A (fosfato de zinc tetrahidratado) mediante técnicas electroquímicas y caracterización microestructural.

En la primera etapa de este estudio se ha estudiado la posible pasivación que ofrece cada uno de los pigmentos mediante la realización de ensayos potenciodinámicos y de evolución del potencial de circuito abierto con el tiempo (OCP). El mecanismo de actuación de los inhibidores se lleva a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Estos pigmentos se añaden a recubrimientos en base alquídico y epoxi en diferente concentración en volumen de pigmento anticorrosivo (PVC, por sus siglas en inglés) y son finalmente aplicados sobre acero al carbono laminado en frío (CRS) y acero granallado laminado en caliente (BHRS) para evaluar sus propiedades anticorrosivas. Estas propiedades se obtienen mediante ensayos de niebla salina y ensayos ACET con el fin de estudiar los mecanismos de protección y determinar el contenido óptimo y el mejor pigmento anticorrosivo que le confiere a cada uno de los recubrimientos las mejores prestaciones anticorrosivas.

Efectuados los ensayos, esta Tesis Doctoral plantea además encontrar una correlación entre ambas técnicas a partir del parámetro cuantitativo ΔRp^* de modo que el tiempo de análisis de un sistema de pintura no implique un “cuello de botella” para obtener las formulaciones y realizar controles de calidad.

La conclusión final de esta Tesis Doctoral ha desencadenado la ejecución de un software de correlación que ha sido adquirido por la empresa colaboradora de esta investigación donde el conocimiento generado se ajusta a sus requerimientos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Introducción	15
1.1 Trayectoria de Mediciones y Corrosión S.I.	17
1.2 Introducción a la corrosión	18
1.3 Pigmentos y pinturas	32
1.4 Técnicas para la evaluación de la corrosión.....	36
1.5 Índice de Tablas.....	47
1.6 Índice de Figuras	47
CAPÍTULO 2. Objetivos y plan de trabajo	49
2.1 Objetivos	51
2.2 Plan de trabajo.....	52
2.2.1 <i>Diseño de experimentos</i>	<i>52</i>
2.2.2 <i>Fases de la investigación.....</i>	<i>54</i>
2.3 Índice de Tablas.....	56
2.4 Índice de Figuras	56
CAPÍTULO 3. Materiales y métodos.....	57
3.1 Materiales	59
3.1.1 <i>Sustrato metálico</i>	<i>59</i>
3.1.2 <i>Materias primas</i>	<i>61</i>
3.1.3 <i>Preparación del extracto</i>	<i>64</i>
3.1.4 <i>Obtención del recubrimiento</i>	<i>64</i>
3.2 Técnicas experimentales	69
3.2.1 <i>Polarización potenciodinámica.....</i>	<i>69</i>
3.2.2 <i>Registro del potencial de circuito abierto</i>	<i>75</i>
3.2.3 <i>Microscopia electronica de barrido</i>	<i>75</i>
3.2.4 <i>Ensayo de niebla salina</i>	<i>77</i>
3.2.5 <i>Técnica electroquímica cíclica acelerada</i>	<i>88</i>

3.3	Índice de Tablas.....	110
3.4	Índice de Figuras	110
CAPÍTULO 4. Estudio de los pigmentos inhibidores de la corrosión		
.....		131
4.1	Disoluciones de extracto de pigmento	132
4.2	Ensayo de polarización potenciodinámica	133
4.3	Análisis comparativo de la capacidad de pasivación.....	144
4.4	Ensayo de evolución del potencial	148
4.4	Ensayo morfológico mediante SEM y EDX	154
4.5	Conclusiones	164
4.5	Índice de Tablas.....	167
4.6	Índice de Figuras	167
CAPÍTULO 5. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 micrómetros de espesor		
.....		171
5.1	Comportamiento en cámara de niebla salina neutra	174
5.1.1.	<i>Fotos del estado final del recubrimiento</i>	176
5.1.2.	<i>Comparativa de los paneles ensayados</i>	193
5.2	Evaluación mediante técnica electroquímica cíclica	
	acelerada	199
5.2.1	<i>Diagramas de Bode, Nyquist y Relajación de potencial</i>	200
5.2.1	<i>Modelización de los espectros de impedancia</i>	231
5.3	Comparativa entre paneles por NSS y ACET	258
5.4	Correlación entre NSS y ACET	262
5.5	Conclusiones	272
5.6	Índice de Tablas.....	274
5.7	Índice de Figuras	276

CAPÍTULO 6. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 60 micrómetros de espesor285

6.1 Article 1: Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments by NSS and ACET288

6.1.1 Introduction290

6.1.2 Experimental292

6.1.3 Results and discussion297

6.1.4 Conclusions311

6.2 Article 2: Zinc free phosphosilicate in an alkyd coating. Anticorrosive properties assessment by NSS and ACET317

6.2.1 Introduction316

6.2.2 Experimental317

6.2.3 Results and discussion322

6.2.4 Conclusions329

6.3 Index of Tables329

6.4 Index of Figures329

CAPÍTULO 7. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos epoxidicos de 60 micrómetros de espesor345

7.1 Article 1: Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET349

7.1.1 Introduction350

7.1.2 Experimental351

7.1.3 Results and discussion359

7.1.4 Conclusions370

7.2 Characterization of the Nubirox 302 pigment375

7.2.1 Results and discussion375

7.3 Correlation between NSS and ACET399

7.4	Conclusiones	405
7.5	Index of Tables	406
7.6	Index of Figures	407
CAPÍTULO 8. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos epoxídicos de 90 micrómetros de espesor		413
8.1	Article 1: Correlation between conventional and accelerated electrochemical tests for anticorrosive epoxy systems applied on blasted hot rolled steel.....	414
8.1.1	<i>Introduction</i>	<i>415</i>
8.1.2	<i>Experimental.....</i>	<i>416</i>
8.1.3	<i>Results and discussion</i>	<i>421</i>
8.1.4	<i>Conclusions</i>	<i>436</i>
8.2	Index of Tables	440
8.3	Index of Figures.....	440
CAPÍTULO 9. Conclusiones generales		443
9.1	Conclusiones	445

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1	TRAYECTORIA DE MEDICIONES Y CORROSIÓN S.L.....	17
1.2	INTRODUCCIÓN A LA CORROSIÓN	18
1.3	PIGMENTOS Y PINTURAS	32
1.4	TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN..	36
1.5	ÍNDICE DE TABLAS.....	47
1.6	ÍNDICE DE FIGURAS	47

1.1 Trayectoria de Mediciones y Corrosión S.I.

Desde 2009 la empresa Mediciones y Corrosión S.L. (MedCo), spin off de la Universitat Jaume I de Castellón y en la cual la doctoranda trabaja desde 2007, lleva a cabo una línea de investigación relacionada con la viabilidad de la técnica electroquímica cíclica acelerada, ACET por sus siglas en inglés, en el desarrollo de formulaciones anticorrosivas para la protección de estructuras de acero. La técnica ACET, normalizada bajo el nombre UNE-EN ISO 17463, es la primera norma ISO de promoción española en el campo de los recubrimientos y ha sido desarrollada por el grupo de trabajo especializado en electroquímica (ISO/TC 35/SC 09/WG 29) que pertenece al comité internacional ISO/TC 35 (Pinturas y Barnices), en el que MedCo figura como experto acreditado por AENOR (organismo de normalización español y entidad responsable de la elaboración de las normas españolas (Normas UNE)). Cabe destacar que la empresa centra sus actividades en el sector del desarrollo de recubrimientos y la evaluación de los mismos por técnicas electroquímicas tales como espectroscopia de impedancia, deslaminación catódica o ensayos potenciodinámicos entre otros, y por técnicas convencionales como es el ensayo de niebla salina o el ensayo de resistencia a la humedad. Se trata de una firma especializada en estudios avanzados de corrosión, tanto a nivel de proyectos de investigación subvencionados por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y el Instituto Valenciano de Compatibilidad Empresarial (IVACE), así como en trabajos de investigación relacionados con las causas de la corrosión en el sector industrial, en el área de ingeniería química y en ingeniería industrial.

Por otro lado, se pueden mencionar los trabajos realizados sobre I+D de pretratamientos sol-gel medioambientalmente sostenibles mediante utilización de técnicas de evaluación electroquímica, el uso de nanomateriales híbridos sol-gel para el desarrollo de nuevos tratamientos autoreparantes de superficies metálicas para la protección activa de la corrosión electroquímica, y más recientemente, el desarrollo de recubrimientos monocapa autorreparantes de altas prestaciones anticorrosivas y sin pretratamiento, así como la patente

número 200802742: sistema y método de evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos.

En el sector privado, destacan los trabajos realizados bajo Convenios de Colaboración de I+D con empresas multinacionales y locales como Pinturas Hempel S.A., JOTUN - R&D Marine & Protective Coatings, BASF o Pinturas Titán S.A.

Además, cabe señalar que MedCo colabora activamente con el Grupo de Investigación de Ingeniería de Materiales del Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño de la Universitat Jaume I en proyectos de transferencia de tecnología y formación de estudiantes en el área de corrosión, así como con la Universidad Carlos III de Madrid, Universidad Politécnica de Valencia o con el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM).

Por ello, la presente Tesis doctoral, continuando en la línea, propone el estudio y caracterización de formulaciones anticorrosivas incorporando pigmentos anticorrosivos medioambientalmente sostenibles a tres diferentes resinas (epoxi, alquídica y estireno-acrídica) que se emplearán en la protección de sustratos de acero.

1.2 Introducción a la corrosión

La corrosión es un problema de gran importancia y alcance mundial que ha sido objeto de estudio científico desde hace más de 150 años, pero cuya prevención y control siguen presentando una enorme complejidad debido a la multitud de formas con las que se manifiesta y a la multiplicidad de factores externos que intervienen. Las pérdidas directas anuales por esta causa en Reino Unido, según la encuesta sobre corrosión reflejada en el “Informe Hoar” y comisionada en 1971, se cifran en torno a al 3,5 % del PIB. En 1974, las encuestas realizadas en Japón concluyeron que el coste era del 1.2% del PIB. Posteriormente, en 1975 similares datos reflejaron las encuestas realizadas en los EE.UU. (4.5%). Más recientemente, una nueva encuesta fue encargada en el Reino Unido a través del Comité de Corrosión, llegando a la conclusión de

que el coste era del orden del 2-3% del PIB por año. La reciente encuesta¹ emprendida por NACE International en el contexto de Estados Unidos en 2002 concluyó que los costes directos por corrosión se sitúan en aproximadamente 3.1% del PIB.

El alcance de tales pérdidas es complicado de conceptualizar sin embargo, una forma efectiva es considerar una pérdida anual de 3% del PIB como equivalente a toda la infraestructura del país. A parte del gasto económico que supone la corrosión, la pérdida de producción debido a paradas de plantas por deterioro de instalaciones o mantenimiento de las mismas, la contaminación por desintegración de productos que pueden repercutir en la salud humana, el impacto negativo al medio ambiente o los accidentes y consecuencias de los mismos, son otros daños que se producen a consecuencia de un control no efectivo del proceso corrosivo. Es por ello, que es extremadamente importante reducir y minimizar y evitar el impacto negativo de la corrosión.

Según la IUPAC², la corrosión se define como una reacción interfacial irreversible de un material (metálico, cerámico o polímero) con su entorno, dando como resultado el consumo de material o la disolución de alguna especie del entorno en el seno del material.

La corrosión es un fenómeno natural por medio del cual los materiales (y con especial relevancia los metales que se utilizan para construir equipos e instalaciones) expresan su tendencia hacia un estado de equilibrio estable. En el caso concreto de los materiales metálicos, el proceso de la corrosión implica la tendencia a volver al estado combinado en el que se encuentran en la naturaleza³, (combinado con oxígeno y formando óxidos).

Exceptuando los fenómenos de oxidación a temperaturas elevadas, todos los procesos de corrosión que tienen lugar a temperatura ambiente o

¹ Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States," (1999 – 2001) by CC Technologies Laboratories, Inc.

² IUPAC. Electrochemical Corrosion Nomenclature (IUPAC Recommendations 1988), Prepared for publication by K.E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, *Pure & Appl. Chem.*, 61 (1) 1989) 19.

³ J.A. Gonzalez Fernández, Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas, CSIC, (1989).

CAPÍTULO 1.

moderada, o incluso los que tienen lugar en medios gaseosos con componentes condensables como la atmosfera, son de naturaleza electroquímica y necesitan la presencia de un electrolito conductor, agua y/o humedad. La definición de corrosión electroquímica que la IUPAC ofrece es: “aquella corrosión que siempre incluye reacciones de electrodo, siendo habituales la formación de una capa de óxido sobre el sustrato o la disolución de los iones metálicos en el medio”.

En la corrosión electroquímica la superficie metálica sufre dos reacciones parciales, se trata de reacciones de tipo oxidativo y reductor, de igual intensidad pero en sentido opuesto, que ocurren en diferentes lugares, denominados ánodos y cátodos locales y que, considerados conjuntamente, constituyen el proceso global de corrosión. En este tipo de reacciones se produce un intercambio de electrones debido a una diferencia de potencial entre una zona anódica (donde se produce la oxidación) y una zona catódica (donde se produce la reducción). En este proceso los electrones desprendidos de la zona anódica se desplazan a través del metal conductor hacia el cátodo^{4,5}. La corrosión ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica o pila de corrosión (Figura 1.1) formada por cuatro elementos⁶.

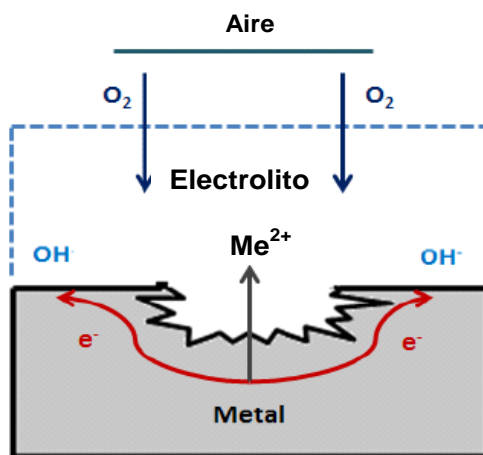


Figura 1.1. Estructura de una celda electroquímica⁷.

⁴ K.R. Trethewey, J. Chamberlain, Corrosion for Science and Engineering, Longman 1995, 2nd Edition

⁵ J.A. von Fraunhofer, J. Boxall, Protective Paint Coatings for Metals, Portcullis Press Ltd. 1976

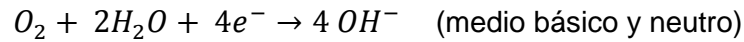
⁶ E.O. Huerta. Corrosión y degradación de materiales. Editorial Síntesis. Septiembre 2001.

⁷ M. Puig Brugal, “Desarrollo de Nuevos Recubrimientos en Polvo Monocapa mediante el Uso de Silanos y Pigmentos Anticorrosivos”, Tesis doctoral, Universitat Jaume I, Castelló (2014).

- Ánodo, donde ocurre la oxidación. Representa el proceso anódico.



- Cátodo, donde ocurre la reducción. Representa el proceso catódico.



- Conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de electrones.
- Electrolito, medio acuoso, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en él.

Consecuentemente, para poder luchar eficazmente contra la corrosión bastaría con impedir la existencia de uno de los cuatro elementos que componen la celda electroquímica. Para ello existen tres grandes estrategias⁸:

- Impedir el progreso de la reacción anódica.
- Impedir el progreso de la reacción catódica.
- Mitigar el transporte iónico.

Esto se puede abordar desde cuatro perspectivas diferentes^{5,8} y la elección de una u otra dependerá de cuestiones económicas así como de las prestaciones que el material debe ofrecer:

- Sustituir el material que se corroe por otro más resistente.
- Polarizar el material con una corriente externa y situarlo en zona noble.
- Modificación del ambiente haciéndolo menos agresivo.
- Emplear recubrimientos protectores.

La tecnología de los materiales y el desarrollo de nuevas técnicas y productos de protección frente a la corrosión están avanzando cada vez más rápido, debido a la exigencia de un mejor comportamiento de los materiales frente a condiciones de servicio muy severas. Los recubrimientos o pinturas

⁸ Félix C. Gómez de León Hijes. Manual básico de corrosión para ingenieros, Universidad de Murcia, 2004.

CAPÍTULO 1.

son definidas por la norma UNE – EN 971 -1⁹ como “producto pigmentado en forma líquida, pasta o polvo, que al ser aplicado sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativos y/u otras propiedades específicas”. De aquí en adelante se hablará indistintamente de recubrimiento orgánico o pintura. Los principales componentes de las pinturas se describen en la Figura 2. Cabe destacar que una pintura sin pigmento, sólo con vehículo, recibe el nombre de barniz o laca¹⁰.

Actualmente existe gran cantidad de tipos de pintura con diversas variaciones, pero todos ellos tienen una propiedad común: se aplican de forma líquida o polvo y se transforman, una vez se han secado, en películas sólidas y continuas. La pintura en forma física presenta diversos grados de viscosidad y fluidez y el proceso de conversión en película seca, que forma el recubrimiento final, tiene lugar por diferentes mecanismos: canalización, secado al horno, evaporación de los disolventes.

⁹ UNE-EN 971-1. Pinturas y Barnices. Térmicos y definición para materiales de recubrimiento. Parte 1. Términos generales.

¹⁰ Morcillo, M. "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Cap. XV. Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva". CSIC, Madrid, 1984.

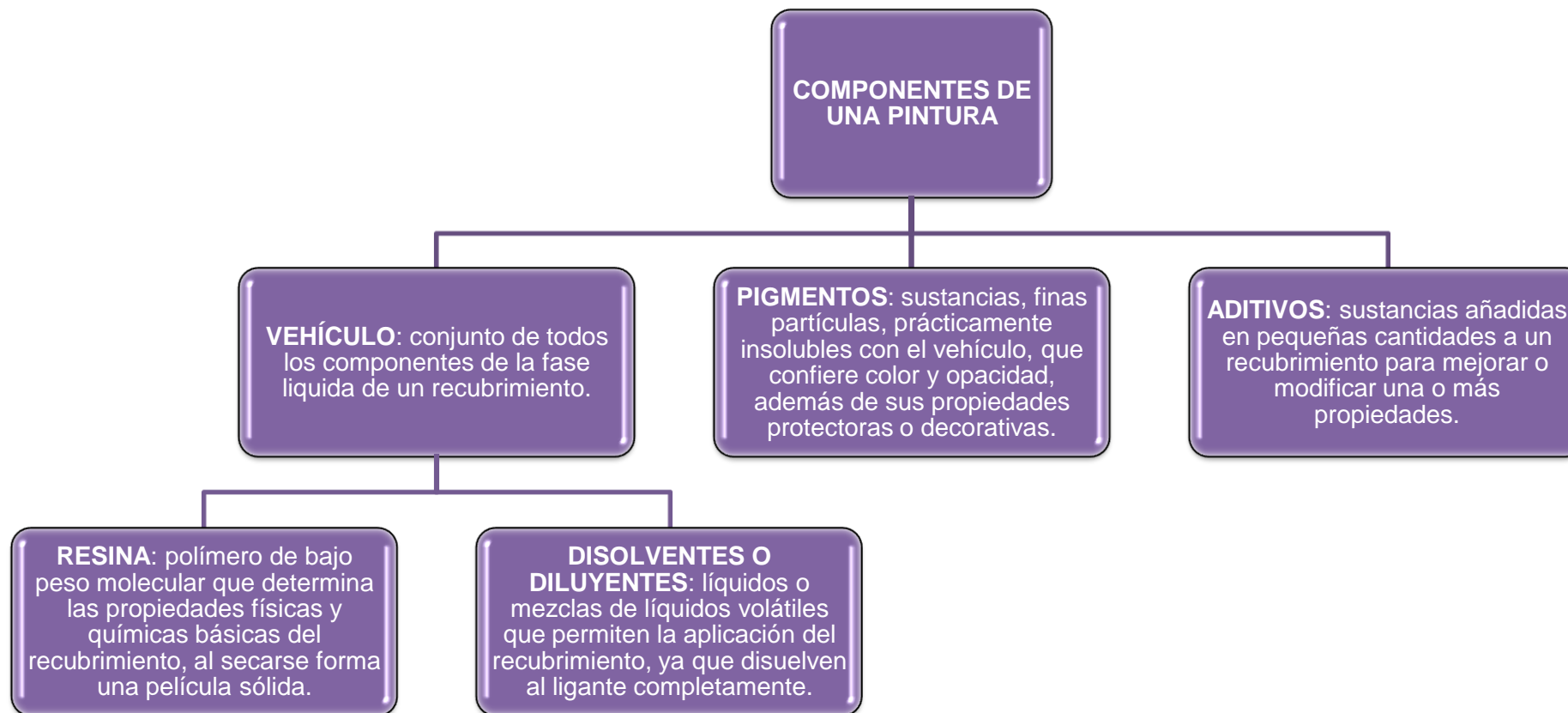


Figura 1.2. Principales componentes de las pinturas.

El componente más importante de la pintura, según se deduce de su definición, es el llamado ligante, aglutinante o resina. En general, las propiedades químicas de las pinturas corresponden con el aglutinante o resina que las forma. Determinan su cumplimiento, desde la formación de la película hasta su rendimiento y estabilidad final. Sin resina no habría capa de pintura. Las resinas cumplen un efecto barrera en las pinturas secas y sirven también para aglomerar los pigmentos de las pinturas¹¹. La adición de pigmentos anticorrosivos a la formulación de recubrimientos orgánicos permite otorgar una protección activa al sustrato metálico, además de la protección barrera al paso de agua, oxígeno e iones. La cantidad de cada componente varía con el tipo de pintura, color y grado de brillo¹².

Además, el medio en el que está dispersa la resina da nombre a la familia de pinturas, teniendo así pinturas al agua y pinturas al disolvente (resina alquídica y resina epoxi, para protección de bajo y alto nivel, respectivamente). Seguidamente, se detallan brevemente las resinas al disolvente utilizadas en la presente Tesis doctoral.

- Resinas alquídicas

Las resinas alquídicas son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y de ácidos policarboxílicos, combinados con los ácidos de los diversos aceites secantes, semisecantes y no secantes en diferentes proporciones. La glicerina es el alcohol utilizado normalmente para fabricar resinas alquídicas, le siguen la pentaeritrina, que tiene cuatro grupos hidroxílicos, y los glicoles, con dos grupos hidroxílicos.

El anhídrido ftálico es el principal ácido policarboxílico empleado en la fabricación de resinas alquídicas, seguido del ácido maléico y de los ácidos succínico, adípico, azelaico, sebático, isoftálico, tereftálico. Los aceites de linaza, soja, tung, oiticica, ricino, coco, semilla de algodón, alazor, tallol y pescado se emplean para producir resinas alquídicas. El oxígeno del aire es el

¹¹ Máster en Tecnología de Pinturas organizado por Formación Continuada Les Heures (Universitat de Barcelona. Fundació Bosch i Gimpera) para el curso académico 1998-99.

¹² Libro Blanco para la minimización de residuos y emisiones: Pintado Industrial. Gobierno Vasco. IHOBE, S.A., 2001.

encargado de reticular sus moléculas dando lugar a una estructura tridimensional. El oxígeno que está libre o unido a una estructura más compleja en la superficie de la película de pintura tiene acceso inmediato al aceite, con lo que se forma inicialmente una costra que frena la entrada de aire a los estratos más profundos de la película de pintura. El movimiento molecular y la penetración de oxígeno es muy lento en estas condiciones. Estas reacciones de oxidación son función de la temperatura, de manera que por cada 10 °C de descenso, el tiempo que tarda en secarse se multiplica por dos, y viceversa.

Las pinturas alquídicas han desplazado a las pinturas al aceite en el mantenimiento en ambiente marino. Presentan un secado más rápido, mayor dureza, mejor retención del brillo y mayor resistencia al agua.

- Resinas epoxídicas

Los ligantes de las pinturas epoxídicas se fabrican a partir del bisfenol A y de la epiclohidrina en distintas proporciones, según las propiedades que se espera obtener en el producto acabado. No polimerizan por sí solas, sino que necesitan catalizadores como aminas, resinas amínicas, poliamidas, ácidos grasos y resinas fenólicas. Inician la reacción inmediatamente después de la mezcla de sus dos componentes, resina y catalizador, por lo que deben suministrarse en envases separados. Si una vez efectuada la mezcla la temperatura desciende por debajo de los 10 °C, la reacción de curado se paraliza, ya que las moléculas quedan congeladas y se detiene todo movimiento molecular. El peso molecular más elevado está unido generalmente con una mayor tenacidad y resistencia a la abrasión, humedad y ataque químico, pero con poder de disolución más bajo y menos contenido de sólidos a la viscosidad de aplicación.

Alguna de las propiedades que tienen las pinturas que se formulan con resina epoxi son las siguientes:

- Elevada dureza superficial y en profundidad.
- Muy buena adherencia a la mayoría de los sustratos.
- Gran tenacidad.

CAPÍTULO 1.

- Gran impermeabilidad y resistencia a la penetración de agua dulce y de mar.
- Elevada resistencia química a polucionantes atmosféricos y a la inmersión en gran número de productos químicos.

Sin embargo, su principal limitación es la baja retención de color y brillo, lo que provoca una elevada tendencia a amarillear y a motear en la intemperie.

La cantidad de resina y de pigmento que incorpora una formulación está relacionada entre si y debe ser definida. La expresión matemática utilizada para esta relación cuantitativa se expresa como concentración de pigmento en volumen de la película seca, PVC por sus siglas en inglés (pigment volume concentration) y viene dada por:

$$PVC = \frac{V_p}{(V_p + V_L)} \quad (1)$$

donde V_p es el volumen de pigmento y V_L representa el volumen de ligante o resina.

Un importante concepto fue desarrollado por Van Loo, Asbeck y Laiderman con respecto al valor de la PVC en el que la demanda de ligante por parte del pigmento, en su máximo grado de empaquetamiento, está exactamente satisfecha.

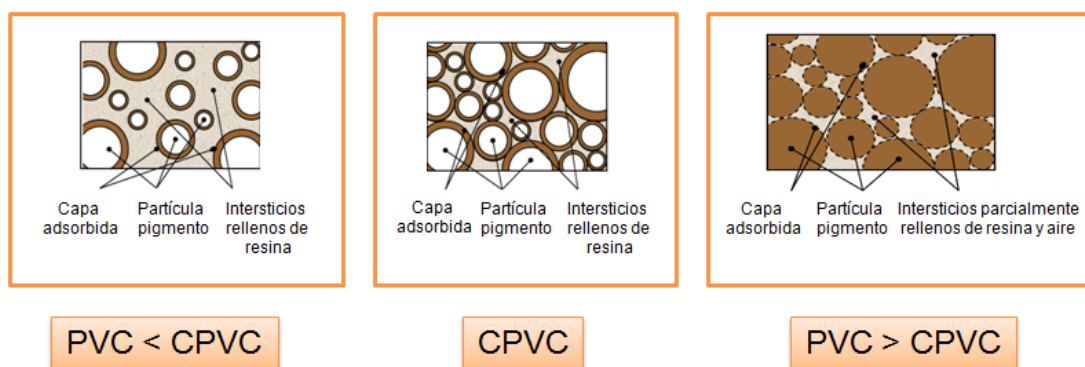


Figura 1.3. Influencia del PVC.

Este punto único se llama CPVC (concentración crítica de pigmento en volumen). Un valor de PVC superior al de la CPVC significa que la cantidad de ligante no es suficiente para completar los espacios vacíos. Inversamente un

valor de PVC inferior a la CPVC indica que el aglutinante está en exceso y las partículas de pigmento no están en contacto entre sí. Consecuentemente, los cambios abruptos en las propiedades de las películas están asociados al punto de transición definido como CPVC.

La PVC reducida (Λ) puede definirse como la relación entre la concentración de pigmento en volumen de la pintura y su valor crítico para una formulación dada, una eficiencia definida de la dispersión y un espesor de película seca especificado, tal como lo indica la ecuación dada por,

$$\Lambda = \frac{PVC}{CPVC} \quad (2)$$

Las imprimaciones anticorrosivas se formulan para un rango de Λ de 0,85 a 0,95, lo que asegura una óptima resistencia a la corrosión y a las formulaciones de ampollas. Es muy importante que este valor sea constante en las diferentes formulaciones a comparar (incluyendo diferentes pigmentos, concentraciones, etc.), porque si no las diferencias apreciadas pueden ser debidas al cambio en el valor de Λ y no a la modificación realizada en la formulación.

La calidad final de una pintura y su eficacia dependerán, principalmente, de una adecuada selección de estos componentes y/o el diseño del sistema de protección (formulación), del método empleado para su curado y de su aplicación sobre el sustrato, sin olvidar la preparación superficial de éste¹². Las propiedades físicas que pueden asegurar que una pintura mantendrá su capacidad protectora son¹³:

- Permeabilidad: velocidad a la que puede migrar el agua a través de la película bajo condiciones de temperatura y presión de vapor normales. Todos los productos que forman las pinturas son permeables, por lo tanto, los gases o vapores pueden difundirse lentamente a través de la película sin disgregarla. El mecanismo puede ser de una absorción inicial, seguida por una difusión con acompañamiento de una hinchazón interna, y tal vez de una degradación incipiente.

¹³ J. G. Martín. "La pintura como recubrimiento protector ". Prof. De Construcciones Arquitectónicas de la UPM. A. Madrid Vicente Ediciones.1994

- Adherencia: relación entre los esfuerzos internos que se establecen en la superficie de contacto, entre el recubrimiento y el sustrato. La pintura no solo debe adherirse de forma suficientemente tenaz para resistir los daños físicos y para impedir que la corrosión progrese por debajo del recubrimiento, sino también para que se mantenga aislado de un ambiente corrosivo.
- Flexibilidad y resistencia al impacto: se requiere, casi siempre, un cierto grado de flexibilidad para que el recubrimiento pueda soportar vibraciones, cambios de temperatura y deformaciones de las estructuras. Los ensayos mediante el uso de mandriles dan información sobre la flexibilidad del recubrimiento, pero no sobre la tenacidad o resistencia al impacto del mismo. Ambas propiedades son importantes de determinar.
- Dureza: propiedad que pone de manifiesto la conjunción de varias cualidades físicas y se determina por medio de ensayos de resistencia al rayado y dureza al péndulo.
- Resistencia a la abrasión: cualidad importante de una pintura. Debe ser elevada para así asegurar su durabilidad en condiciones de servicio.

Por lo general, en la protección por recubrimientos orgánicos no se emplea una única capa de pintura sino un conjunto de ellas con una función específica constituyendo un sistema de recubrimiento o pintura^{14,15}. En la protección del acero es habitual emplear sistemas compuestos por una imprimación, una capa intermedia y una capa de acabado final teniendo, cada una de ellas, funciones concretas pero relacionadas entre sí⁵. Ningún sistema de pintado se comportará satisfactoriamente si la imprimación no es la adecuada y no está perfectamente adherida. Funke¹⁶ describe la adherencia como la propiedad más importante y decisiva de un recubrimiento. De este modo, se considera que los mejores recubrimientos contra la corrosión son

¹⁴ Feliu, S., Morcillo, M. "Corrosión y protección de los metales en la atmosfera". Ediciones Bellatera, S.A. Barcelona, 1962.

¹⁵ Morcillo, M. "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Cap. 1. Principios de corrosión electroquímica y tipos de ataque". CSIC, Madrid, 1984.

¹⁶ W. Funke, JOCCA, 68 (9) (1985) 229.

aqueellos que presentan una mayor adherencia al sustrato; ésta es un factor crítico para evitar los procesos de corrosión¹⁷. Sin embargo, conviene tener en cuenta que la adherencia no es el único factor que influye en los procesos de corrosión, sino que la corrosión es un proceso que engloba múltiples variables. Teorías como las del modelo mecánico, eléctrico, difusión, adsorción, enlace químico, ácido-base, reológico o de capas débiles de rotura preferente tratan de explicar los fenómenos de adherencia^{5,18}.

Los recubrimientos orgánicos proporcionan tres diferentes tipos de protección a la corrosión:

- Protección por sacrificio/ Efecto de protección catódica: el recubrimiento contiene pigmentos metálicos que actuarán como ánodo de sacrificio, en beneficio del metal al que protege, que actúa como cátodo^{19,20,21,22}. Como ejemplos se destacan las aleaciones de zinc, magnesio o aluminio usadas en la protección de acero en tuberías, tanques, barcos y plataformas petrolíferas, o las pinturas ricas en zinc (polvo de zinc).
- Protección por efecto barrera: Se trata de crear una barrera que dificulta el acceso del oxígeno y del agua a la superficie metálica, e inhibe el proceso catódico, y con ello el anódico, es decir la disolución del metal^{23,24,25}. Unas propiedades barrera no adecuadas podrían desencadenar en pérdida de adherencia o formación de ampollas. La permeabilidad y el espesor del recubrimiento están íntimamente ligados al efecto barrera, así por ejemplo,
 - Recubrimientos de baja permeabilidad proporcionan una alta protección barrera debido a la mayor dificultad que tendrán los agentes causantes de la corrosión de atravesar la película de pintura. Cabe destacar, la complicación que supone reducir la permeabilidad en pinturas anticorrosivas ya que todos los recubrimientos tienen cierto grado de permeabilidad y es inevitable la difusión de especies a través de su propia

¹⁷ A.C. Rouw, Prog.Org. Coat., 34 (1998) 181.

¹⁸ J.M. Martí-Martínez, M. Madrid-Vega, Teoría de la adhesión, Tema 2: Propiedades de los adhesivos y los selladores antes del curado, Loctite España.

¹⁹ D. Pereira, J.D. Scantlebury, M.G.S. Ferreira, M.E. Almeida, Corros.Sci. 30 (1990) 1135-1147.

²⁰ R.A. Armas, C.A. Gervasi, A. Di Sarli, S.G. Real, J.R. Vilche, Corrosion. 48 (1992) 379-383.

²¹ M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, M.C. Arevalo, Corros.Sci. 33 (1992) 1243-1252.

²² S.E. Faidi, J.D. Scantlebury, P. Bullivant, N.T. Whittle, R. Savin, Corros.Sci. 35 (1993) 1319-1328.

²³ De Wit, J. H. W., Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, New York, 1995.

²⁴ C.R. Bacon, J.J. Smith, F.M. Rugg, Industrial Engineering Chemistry. 38 (1946) 695.

²⁵ N.L. Thomas, Progress in Organic Coatings. 19 (1991) 101-121.

masa. En general, las imprimaciones son en alguna medida permeables al agua, oxígeno e iones, dependiendo de las características del recubrimiento, del tipo de sustrato y su tratamiento superficial, y de la interfase metal/recubrimiento^{26,27,28}.

- Recubrimientos de alto espesor seco proporcionan una alta protección barrera debido a la reducción de la presencia de microporos, poros u otros defectos. Para que el recubrimiento cumpla con la función de barrera aislante el espesor debería superar cierto valor límite, el cual vendría definido por el tipo de pintura, el estado de la superficie y las condiciones ambientales a las que estará expuesto, entre otros¹⁰. Cuanto mayor sea el grueso de la aplicación mayor es la protección.
- Una adecuada selección del paquete pigmentario (tipo, morfología, tamaño, etc.) proporcionará una alta protección barrera. Se suelen escoger cargas inertes, no higroscópicas, partículas laminares y distintos tamaños para un mejor empaquetamiento.
- Protección por inhibición: Es la inhibición de las reacciones de corrosión mediante un proceso químico a través de la presencia de un inhibidor activo (generalmente pigmentos inorgánicos)^{29,30}. 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^{31,32}.
 - Inhibidores de corrosión anódicos o pasivantes o pasivadores. Son inhibidores que tienden a aumentar la polarización del ánodo mediante la formación de una capa pasiva de producto de corrosión³³. La capa formada depende de las condiciones termodinámicas y del tipo/naturaleza de inhibidor. Algunos ejemplos

²⁶ U. Rammelt, G.Reinhard, Prog. Org. Coat., 21 (1992) 205.

²⁷ T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicodemo, L. Nicolais, Prog. Org. Coat., 21 (1993) 353.

²⁸ P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, Electrochim. Acta, 41 (1996) 1073.

²⁹ G.P. Bierwagen, J. Coat. Technol. 64 (1992) 71-75.

³⁰ W.K. Abseck, M. Van Loo, Industrial Engineering Chemistry. 41 (1979) 1470-1475.

³¹ R.M. Souto, V. Fox, M.M. Lax, S. Gonzalez, Journal of Adhesion Science and Technology. 14 (2000) 1321-1330.

³² U. Rammelt, G. Reinhard, Progress in Organic Coatings. 24 (1994) 309-322.

³³ V. Gentil, Corrosão, 4ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.

son los nitratos, molibdatos, cromatos de sodio, fosfatos, hidróxidos y silicatos.

- Inhibidores de corrosión catiónicos. Son inhibidores que tienden a aumentar la polarización del cátodo por alguno de los siguientes procedimientos:
 - Dificultando la descarga de los iones H^+ en medio ácido, o del hidróxido en medio básico.
 - Reaccionando con el oxígeno disuelto, impidiendo la formación del hidróxido necesario para formar productos de corrosión con el metal.
 - Reduciendo las reacciones catódicas por depósito de productos insolubles.
- Inhibidores mixtos. Actúan sobre el cátodo y ánodo simultáneamente, inhibiendo o dificultando las reacciones.
- Inhibidores de adsorción. Son compuestos orgánicos capaces de adsorberse sobre la superficie metálica y actúan de forma que aumentan la sobretensión de hidrógeno en las zonas catódicas, o dificultan la difusión de oxígeno a través de la capa formada o de los iones metálicos.

Algunos ejemplos de inhibidores catódicos inorgánicos son los iones de magnesio, zinc y níquel que reaccionan con los hidroxilos (OH^-) del agua formando hidróxidos insolubles como las $(Mg(OH)_2)$, $Zn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ que se depositan en áreas catódicas de la superficie metálica y las protegen³³. También se puede citar polifosfatos, fosfonatos, taninos, ligninas³⁴ y sales de calcio como ejemplos que presenta el mismo mecanismo de reacción.

³⁴ L. V. Ramanathan, Corrosão e seu controle, São Paulo: Hemus, 1988.

1.3 Pigmentos y pinturas

Comúnmente, para disminuir la velocidad a la que se produce la corrosión hasta hacerla técnicamente despreciable (o aceptable en función de la vida y especificaciones de servicio del producto que se quiere proteger) se introducen pigmentos anticorrosivos a los recubrimientos. En general, la adición de pigmentación en el sistema (pigmentos inhibidores de corrosión y barrera) da lugar a una mejora de las propiedades anticorrosivas siempre que no se supere la CCPV, a partir de la cual distintas propiedades del sistema (entre ellas la protección) empeoran^{35,30,36,29}.

Tradicionalmente, los recubrimientos utilizaban compuestos de cromo como pigmento anticorrosivo debido a que mostraban una adecuada solubilidad y una alta eficacia de inhibición sobre diferentes sustratos metálicos y bajo diversos ambientes agresivos. Pero la utilización de estos pigmentos está siendo restringida por la lixiviación de compuestos hexavalentes de cromo, debido a sus efectos cancerígenos y contaminantes frente a la salud y el medio ambiente (esta prohibición se inició con la Directiva Europea ELV (Directive 2000/53/EC) que fue efectiva en 2003 y para los recubrimientos de protección anticorrosiva en julio de 2007). Esto ha llevado al desarrollo de pigmentos anticorrosivos no tóxicos con un rendimiento similar a los cromatos y a buscar opciones para reemplazar las capas de conversión de cromo hexavalente³⁷. Como alternativa al uso de cromatos se ha propuesto la utilización de pigmentos basados en fosfato de zinc.

El fosfato de zinc (ZP) es un pigmento de inhibición respetuoso con el medioambiente debido a que el nivel de toxicidad de este compuesto es 50 veces menor que el de los cromatos^{38,39,40,41}. El papel que juega el fosfato de zinc en la inhibición de la corrosión ha sido estudiado por varios

³⁵ M.T. Rodríguez, "Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente", Tesis doctoral, Universitat Jaume I, Castelló (2004).

³⁶ G.P. Bierwagen, *J. Paint Tech.*, 44 (1972) 45.

³⁷ R.L. Twite, G.P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings*. 33 (1998) 91-100.

³⁸ M. Bethencourt, F.J. Botana, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 280–287.

³⁹ S. Yawei, J. Cao, *Corros. Sci.* 51 (2009) 371–379.

⁴⁰ R. Naderi, M.M. Attar, *Prog. Org. Coat.* 66 (2009) 314–320.

⁴¹ R. Naderi, M.M. Attar, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5692–5696.

investigadores^{42,43,44,45}. Muchos científicos están de acuerdo en que el mecanismo de inhibición de este pigmento es debido a la formación de una película de óxido pasiva sobre la superficie del metal, conocida como fosfatación, como resultado de la precipitación de componentes insolubles. Este film reduce la velocidad del proceso electroquímico ya que bloquea las áreas activas existentes en la superficie del metal. Recientemente, Y. Hao y colaboradores⁴⁶ demostraron que el mecanismo de inhibición del pigmento fosfato de zinc en recubrimientos epoxi es atribuido al efecto sinérgico de blindaje (“shielding”) y fosfatación.

Existen tres generaciones de fosfatos en el mercado, siendo el precursor el fosfato de zinc^{47,48,42}. La primera generación se compone por el pigmento de fosfato de zinc convencional ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) que, debido a su baja solubilidad en agua, tiene un rendimiento inhibitor de corrosión pobre. Para mejorar sus propiedades de solubilidad y de inhibición de la corrosión, se han realizado varias modificaciones físicas y químicas sobre este pigmento. Dichas modificaciones dan lugar a la existencia de la segunda y tercera generación de fosfato de zinc^{40,49,50}. La segunda generación fue desarrollada mediante la realización de modificaciones en el tamaño de partícula del pigmento fosfato de zinc^{51,52,53,54,55,56,57} o mediante tratamientos orgánicos de la superficie del pigmento o mediante mezcla de otros inhibidores inorgánicos con el fosfato de

⁴² G. Blustein, M.C. Deyá, R. Romagnoli, B. del Amo, Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1386–1397. doi:10.1016/j.apsusc.2005.02.096.

⁴³ L. Chromy, E. Kamińska, Non-toxic anticorrosive pigments, *Prog. Org. Coatings*. 18 (1990) 319–324. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0033-0655(90)85014-O.

⁴⁴ G. Grundmeier, B. Rossenbeck, K.J. Roschmann, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings: Part 2: Investigations of the corrosive de-adhesion of model latex coatings on iron, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3716–3730.

⁴⁵ Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang, F. Wang, The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel, *Corros. Sci.* 51 (2009) 371–379.

⁴⁶ Y. Hao, F. Liu, E.-H. Han, S. Anjum, G. Xu, The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating, *Corros. Sci.* 69 (2013) 77–86.

⁴⁷ A. Forsgren, *Corrosion control through organic coatings*, CRC Press, Boca Ratón (Florida), 2006.

⁴⁸ J.J. Caprari, A.R. Di Sarli, B. Del Amo, Zinc phosphate as corrosion inhibitive pigment of waterborne epoxy paints used for steel protection, *Pigment Resin Technol.* 29 (2000) 16–22.

⁴⁹ A. Kalendova, *Anti-Corros. Methods Mater.* 50 (2003) 82–90.

⁵⁰ G. Hatch, *Mater. Protect.* 8 (11) (1969) 31–35

⁵¹ M. Svoboda, J. Mleziva, *Prog. Org. Coat.* 12 (1984) 251.

⁵² A. Gerhard, A. Bittner, *J. Coat. Technol.* 58 (740) (1986) 59–65.

⁵³ A. Bittner, *J. Coat. Technol.* 61 (777) (1989) 14.

⁵⁴ R. Romagnoli, B. del Amo, V.F. Vetere, L. Veleva, *Surf. Coat. Int.* 83 (1) (2000) 27.

⁵⁵ B. del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Corr. Rev.* 14 (1/2) (1996) 121.

⁵⁶ V.F. Vetere, R. Romagnoli, *Br. Corr. J.* 29 (2) (1994) 115.

⁵⁷ B. Del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2310.

zinc. Estas mejoras han sido observadas en imprimaciones pigmentadas con fosfomolibdato de zinc básico hidratado, fosfato de zinc y aluminio básico hidratado y hidroxifosfato de zinc básico con tratamiento orgánico. Esta generación de pigmentos ha sido desarrollada con el objetivo de combinar, de manera sinérgica, las propiedades de inhibición de fosfatos y molibdatos, por lo que los pigmentos han sido llamados fosfomolibdatos. La tercera generación fue diseñada para cumplir con las altas aplicaciones tecnológicas y fue desarrollada cambiando el anión ortofosfato por el tripolifosfato⁴². Esta generación incluye: polifosfato de zinc y aluminio, polifosfato de estroncio y aluminio, polifosfosilicato de aluminio y calcio y, polifosfosilicato de aluminio, calcio y estroncio.

Se han realizado multitud de estudios comparando el efecto de los pigmentos de cada generación, así, se ha encontrado que el fosfato de zinc y litio, pigmento de segunda generación, presenta un mejor rendimiento de inhibición en comparación con fosfato de zinc convencional, pigmento de primera generación⁵⁸. Naderi y colaboradores⁴⁰ revelaron que el fosfato de zinc y aluminio (ZAP) tenía mejores propiedades inhibidoras que el pigmento de fosfato de zinc y que el cromato de zinc.

Las mezclas de pigmentos de segunda y tercera generación demostraron tener superior resistencia a la corrosión que los pigmentos englobados dentro de la primera generación. M. R. Heydarpour y colaboradores⁵⁹ concluyeron que la sustitución del 20% de ZPA por SAPP (polifosfato de aluminio y estroncio) provocó un aumento en la resistencia a la corrosión debido a las mayores propiedades de inhibición de la corrosión del ZPA. Otros investigadores como S.M. Mousavifard y colaboradores⁶⁰ explicaron que mejores propiedades de inhibición de la corrosión eran obtenidas cuando se mezclaba 80:20 (en peso) de los pigmentos ZAPP: ZPA. El pigmento fosfomolibdato de zinc es uno de los pigmentos más usados debido supuestamente, a un efecto sinérgico entre el

⁵⁸ E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Corros. Sci. 77 (2013) 222-229.

⁵⁹ M.R. Heydarpour, A. Zarrabi, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, Prog. Org. Coat. 77 (2014) 160-167.

⁶⁰ S.M. Mousavifard, P. Malek Mohammadi Nouri, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, J. Ind. and Engineering Chemistry 19 (2013) 1031-1039.

fosfato y los iones molibdato^{61,62,52}. Su comportamiento en comparación con fosfato de zinc y cromato de zinc en pinturas alquídicas fue estudiado por Bittner y colaboradores⁶³. El anión de molibdato es la especie activa que se cree que repasa las picaduras de corrosión en el acero⁶⁴. Varias investigaciones informaron del uso de fosfomolibdato de zinc como pigmento anticorrosivo no tóxico en sistemas poliéster y acrílico^{65,66}. Del Amo y colaboradores⁶⁷ discutieron el rendimiento de los diferentes sistemas (acrílico, alquídico, epoxi y vinilo) en donde el fosfomolibdato de zinc fue incorporado usando la misma concentración para cada sistema, pero en recubrimientos alquídicos no se ha estudiado profundamente todavía.

A pesar del excelente comportamiento frente a corrosión, como se ha descrito, que muestran los recubrimientos que llevan incorporado fosfato de zinc, este pigmento fue clasificado como dañino para organismos acuáticos por la directiva europea 2004/73/CE en 2004 y consecuentemente, los productos que contienen dicho inhibidor necesitan un etiquetado especial. Es por ello que actualmente se focalizan los estudios en pigmentos anticorrosivos, que otorguen las mismas prestaciones que los cromatos y/o fosfatos de zinc, pero que no tengan impacto negativo en humanos ni en el medio ambiente. Se trata de investigar sobre pigmentos libres de Zn o pigmentos que tienen zinc y tratamiento organofilizado, los conocidos en inglés como “Non-Toxic High Performance Anticorrosive Pigments”.

⁶¹ Z. Yong, J. Zhu, C. Qiu, Y. Liu, Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1672–1680.

⁶² C. Dehghanian, M. Saremi, M. Mohammadi Sabet, Investigation into synergistic effect of molybdate and phosphate as an inhibitor for mild steel corrosion prevention in simulated cooling water, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 2 (2005) 9–15.

⁶³ H. Leidheiser Jr., *J. Coat. Technol.* 53 (678) (1981) 29–39.

⁶⁴ J.R. Ambrose, *Corrosion* 34 (1) (1978) 27–31.

⁶⁵ P. de Lima-Neto, A.P. de Araújo, W.S. Araújo, A.N. Correia, Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments, *Prog. Org. Coatings.* 62 (2008) 344–350.

⁶⁶ M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea, J.J. Suay, Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 1993–1999.

⁶⁷ B. del Amo, L. Véleza, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, Performance of coated steel systems exposed to different media, *Prog. Org. Coatings.* 50 (2004) 179–192.

1.4 Técnicas para la evaluación de la corrosión

Para conocer la eficacia de los pigmentos, así como la durabilidad y el poder protector de un recubrimiento que incorpora pigmento y así optimizar formulaciones, se llevan a cabo estudios sobre su comportamiento frente a la corrosión, lo que conlleva caracterizar las propiedades anticorrosivas de los sistemas objeto de estudio.

El método más idóneo para evaluar el rendimiento de las propiedades de protección de un recubrimiento y predecir el tiempo de fallo en condiciones de servicio es la exposición natural, ya que la muestra ensayada está expuesta al ambiente real de servicio. Debido a cuestiones económicas y de temporabilidad en el desarrollo y uso de nuevas formulaciones (tiempos de exposición de años para sistemas muy protectores), es necesario buscar ensayos acelerados alternativos, que permitan evaluar el comportamiento a corrosión en un tiempo más corto. Entidades de normalización como ISO o ASTM, y empresas o asociaciones de empresas (particularmente en el caso de automoción y aplicaciones arquitectónicas), han establecido normas que consisten en la realización de ensayos que reproducen artificialmente factores de estrés (cambios de temperatura, radiación artificial, ciclos de humedad-sequedad, ataques con sustancias químicas), y para todos ellos se ha desarrollado instrumentación específica (cámaras climáticas en sus distintas variantes). Estos métodos promueven el fallo del recubrimiento en tiempos más cortos comparado con el tiempo de fallo asociado con las condiciones de diseño actuales. El “estándar de mercado” para la evaluación de las propiedades anticorrosivas lo constituye el ensayo de niebla salina, que normalizado en vísperas de la segunda guerra mundial (ASTM B117, equivalente a ISO 9227) encuentra sus orígenes en 1914. Este ensayo es utilizado tanto de forma aislada como formando parte de la gran mayoría de los de ciclo combinado (Norsok 501, ISO 20340, ensayos de automoción, etc.). Además, estos métodos son usados tanto en el proceso de formulación de pinturas como en el de control de calidad de las piezas pintadas y se diseñan con el objetivo de cumplir las siguientes condiciones:

- Imitar a la naturaleza.

-
- Separar los factores (temperatura, humedad...) para estudiarlos individualmente.
 - Intensificar el(los) factor(es) de corrosión.
 - Correlacionar la exposición natural.

El principio básico de éstos ensayos es el de la intensificación (cualitativa y/o cuantitativa) del estrés (factor degradante): si la pieza en condiciones de servicio se ve sometida a un factor que causa su deterioro, intensificando éste en condiciones artificiales se acelera su degradación, por lo que una pieza pintada que sujeta durante un periodo de tiempo determinado a un ensayo acelerado no presente fallo (deterioro no admisible), debe funcionar en condiciones de servicio durante un periodo de tiempo muy superior. El nivel de estrés que un sistema artificial de exposición somete a los sistemas es habitualmente más alto que el que existe en las condiciones de servicio, en un intento de acelerar el fallo de los sistemas bajo estudio. Para evitar que la aceleración del fallo no conduzca a un proceso de degradación diferente al que ocurre en condiciones de servicio, el nivel de estrés debe ser seleccionado de manera cuidadosa. Los equipos en los que se lleva a cabo estos ensayos y la operativa de trabajo han sido desarrollados a lo largo de los últimos 20 años y son descritos en normas internacionales⁶⁸. También figura en normativa internacional el tiempo de exposición necesario para poder obtener resultados representativos, los cuales abarcan desde los cientos de horas hasta las 25 semanas para sistemas que se clasifican como categoría de corrosividad C5-M⁶⁹ así como la evaluación visual de la degradación del recubrimiento después del envejecimiento⁷⁰.

Estos ensayos acelerados, pese a su aceptación en el mercado por falta de alternativa, son muy cuestionados porque sólo pueden parcialmente simular la multiplicidad de factores que inciden en la corrosión: seco-húmedo, niebla

⁶⁸ International standard EN ISO 11507, Paints and Varnishes—Exposure of Coatings to Artificial Weathering Exposure to Fluorescent UV and Water 2001. ASTM Designation G 151-00, Standard practice for exposing nonmetallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources, 14.04, 2000, p. 622.

⁶⁹ UNE-EN ISO 12944-6. Pinturas y barnices. Protección de estructuras de acero frente a la corrosión mediante sistemas de pintura protectores. Parte 6: Ensayos de comportamiento en laboratorio. (ISO 12944-6:1998).

⁷⁰ Corrosion Science 50 (2008) 2360–2366.

CAPÍTULO 1.

salina-condensación, etc.⁷¹. Se definen como un instrumento que puede predecir la vida de una pintura en condiciones de servicio con una precisión muy limitada⁷², porque sus resultados presentan una correlación muy débil con la duración de las piezas pintadas en condiciones reales. Además, estos ensayos requieren de enormes tiempos de exposición, son caros de realizar, generalmente son subjetivos, y a su vez ofrecen poca o ninguna información sobre los procesos de corrosión (cinética).

Como “respuesta” a estos problemas y a que la corrosión de metales tiende a ser controlada por fenómenos electroquímicos, aparecen nuevos métodos de ensayo que pretenden explicar los procesos de corrosión que tienen lugar en el sistema. Se trata de técnicas electroquímicas utilizadas desde la década de los 80-90 tales como:

- Polarización catódica

En general, la polarización es el cambio de potencial de un estado estabilizado (por ejemplo desde el potencial de electrodo de circuito abierto), como resultado del paso de la corriente. También se refiere al cambio en el potencial de un electrodo durante la electrolisis, de manera que el potencial de un ánodo se vuelve más noble, y la de un cátodo más activo, que sus respectivos potenciales reversibles. A menudo se logra mediante la formación de una película sobre la superficie del electrodo.

En el contexto de la corrosión, la polarización se refiere al cambio de valor del potencial de circuito abierto (potencial libre de corrosión) de un sistema de corrosión. Si el potencial cambia en dirección "positiva" se le llama "polarización anódica", si el cambio es en dirección "negativa", se le llama "polarización catódica".

A partir de una estación electroquímica de trabajo y con una celda de corrosión se somete al sistema recubrimiento/metal a una polarización catódica durante un tiempo determinado.

⁷¹ Evaluación rápida de la protección anticorrosiva de las pinturas (ACET): un desarrollo universitario llevado al mercado, Acta Científica y Tecnológica, 2011.

⁷² The dark side of misreading the relevance of coating testing. M. O'Donoghue, V. J. Datta, M. Winter and C. Reed. 2010 (2010).

- Ruido electroquímico:

El fenómeno del ruido electroquímico (ENM por sus siglas en inglés) es una respuesta espontánea del sistema (no obedece a ningún tipo de excitación externa) a los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal (productos de corrosión)/electrolito involucrados en la corrosión y, por tanto, ocurre aun cuando no se esté midiendo⁷³.

Esta técnica permite obtener información acerca de la velocidad de corrosión (cinética de reacción); siendo posible la identificación del tipo de corrosión (uniforme, generalizada o localizada). Además es posible obtener información sobre mecanismos de reacción así como la determinación de procesos submicroscópicos de nucleación de la corrosión, con extrema sensibilidad y en tiempo real, lo cual, es imposible con los métodos electroquímicos tradicionales⁷⁴.

Aunque dicha técnica abrió una ventana en la investigación y monitorización de la corrosión y haya experimentado un acelerado avance en los últimos años, se trata, como la corrosión misma, de un fenómeno de gran complejidad y, por tanto, está sujeto a innumerables factores de influencia. Para realizar las medidas de manera fiable se deben tener en cuenta consideraciones en cuanto a las posibles interferencias y señales distorsivas que pueden afectar a las medidas. En consecuencia, la omisión de importantes consideraciones en cuanto a la obtención, registro y análisis, puede llevar a falsas interpretaciones de la información obtenida o a la obtención de información que de ninguna manera esté relacionada con el proceso corrosivo. Por esta razón, dichas interferencias deberán ser identificadas e indispensablemente minimizadas.

Es necesario realizar investigación orientada hacia el total entendimiento de la información electroquímica contenida en la señal, lo cual permitirá en última instancia una mejor comprensión de los fenómenos corrosivos.

⁷³ J. Goellner. "Elektrochemisches Rauschen bei der Korrosion", Werkstoffe und Korrosion, Vol. 55, pp. 727-734, 2004.

⁷⁴ Hellmut Sarmiento Klapper, Joachim Goellner, Andreas Heyn. "Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión". INGENIERÍA & DESARROLLO, Número 21, Enero-Junio, 2007, ISSN: 0122-3461.

- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Investigadores y científicos del ámbito electroquímico comenzaron a descubrir el poder de la EIS como una herramienta para el estudio de sistemas difíciles y complicados a partir del año 1970⁷⁵.

El concepto de resistencia eléctrica es bien conocido y se define por la ley de Ohm cuando se utiliza corriente directa (dc, por sus siglas en inglés). La resistencia es la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente, expresado matemáticamente como:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3)$$

siendo R la resistencia en ohmios, V el voltaje en voltios e I la corriente en amperios.

Sin embargo, en el mundo real, muchos sistemas presentan un comportamiento mucho más complejo y se ven obligados a abandonar el simple concepto de resistencia, empleando la impedancia, Z, que es una medida de la tendencia de un circuito para resistir (o impedir) el flujo de una corriente eléctrica alterna (ac, por sus siglas en inglés). La expresión matemática equivalente es:

$$R = \frac{V_{ac}}{I_{ac}} \quad (4)$$

siendo V_{ac} el voltaje en voltios e I_a la corriente en amperios, cuando se trabaja en corriente alterna.

El montaje experimental que se utiliza consiste en colocar el sistema a ser caracterizada dentro de una celda electroquímica convencional, como la mostrada en la Figura 1.1. Esta celda de medida permite la distribución de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo y electrodo de trabajo (sustrato metálico sin recubrir utilizado en el estudio).

⁷⁵ Loveday, D., Peterson, P., and Rodgers, B., "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy," JCT COATINGSTECH, 1, No. 8, p. 46 (August 2004).

Estos elementos se encuentran sumergidos en un medio acuoso denominado electrolito, habitualmente se usa agua con un porcentaje en peso aproximado de 3,5% de cloruro sódico. La celda se introduce dentro de una celda de Faraday y se conecta a las terminales correspondientes del potenciostato.

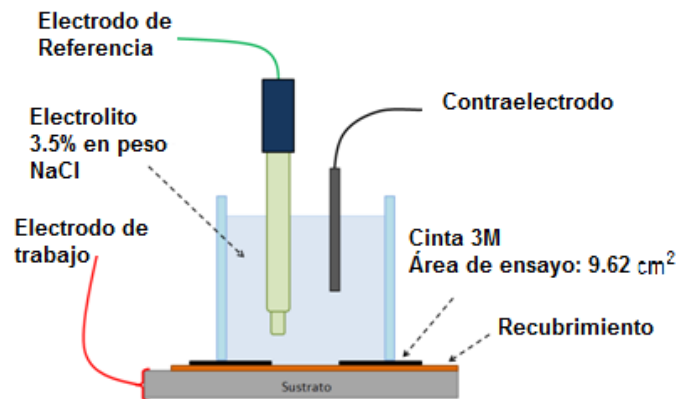


Figura 1.4. Celda electroquímica de tres electrodos. Electrodo de referencia (Ag/AgCl), contraelectrodo (hoja grafito) y electrodo de trabajo (sustrato metálico).

La técnica de EIS puede generar datos cuantitativos relacionados con la calidad de un recubrimiento sobre un sustrato metálico expuesto a una disolución electrolítica. Este ensayo es muy útil para caracterizar metales recubiertos porque mide simultáneamente dos fenómenos: (1) el deterioro del recubrimiento orgánico por la exposición de éste al electrolito y (2) el incremento de la corrosión en el sustrato debido al deterioro del recubrimiento y el subsecuente ataque por el electrolito.

Se trata de un detector muy sensible de la condición de un metal recubierto, por lo que su respuesta puede indicar cambios en el recubrimiento mucho antes de que se produzca cualquier daño visible⁷⁶. Se trata de una medida no destructiva, que por sí sola no puede dar demasiada información, no es una medición absoluta. Un espectro de EIS sólo proporciona información significativa cuando se compara con otro espectro. Dicha comparativa puede realizarse con sistemas bajo las mismas condiciones de ensayo o se puede

⁷⁶ Loveday, D., Peterson, P., and Rodgers, B., "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy: Application of EIS to Coatings," JCT COATINGSTECH, 1, No. 10, p. 88 (October 2004).

CAPÍTULO 1.

realizar un seguimiento de la condición de cambio de una muestra de metal recubierto efectuando diferentes medidas de EIS (evolución con el tiempo de inmersión) sobre la misma zona de ensayo. Sin embargo, para muestras que tienen baja porosidad, alta adherencia, muchas capas de pintura, etc. esta técnica puede requerir de largos tiempos de inmersión en electrolito para proporcionar buenos resultados⁷⁷.

- Técnica térmica cíclica⁷⁸

Bierwagen y colaboradores en el año 2000 incorporaron ensayos de EIS como medida de evaluación en diferentes técnicas de exposición a lo largo del tiempo. Aplicaban altas temperaturas, hasta 200 °C, para aumentar el grado de penetración del electrolito en el recubrimiento, lo que reduce las propiedades barrera y acelera el efecto de envejecimiento.

- Rapid Electrochemical Assessment of Paint⁷⁹ (REAP):

Protocolo para determinar el tiempo de fallo de un recubrimiento empleado en la protección de aceros en la industria de la automoción. Esta técnica conlleva realizar medidas de EIS y de delaminación catódica en dos muestras idénticas con la idea de determinar las propiedades barrera de los recubrimientos y evaluar el daño causado por la corrosión en la interfase recubrimiento/metal, respectivamente. De acuerdo a la literatura, el test REAP sería el único procedimiento desarrollado que combina medidas de espectroscopia con una prueba física para medir la adherencia de la pintura al metal una vez en contacto con electrolito.

- Técnica AC/DC/AC:

La técnica AC-DC-AC⁸⁰ emplea medidas de EIS para observar el estado del recubrimiento antes y después de una delaminación electroquímica. Un área determinada del sistema de pintura se expone al electrolito y se le somete

⁷⁷ M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea, J.J. Suay. "Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques". *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 1993–1999.

⁷⁸ G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, *Progress in Organic Coatings*. 39 (2000) 67-78.

⁷⁹ Kending, M., Jeanjaquet, S., Brown R., Thomas F., "Rapid Electrochemical Assessment of Paint", *JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY*, Vol 68, No 863, December 1996.

⁸⁰ Hollanender, J., Schiller C. A., and Strunz W. "Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)." *Food Additives and contaminants*, Vol. 14, No. 6-7, 1999, 617.

a tres etapas: (1) medida de impedancia inicial para determinar el estado de partida del sistema; (2) polarización catódica del sistema para generar un ambiente alcalino y estimular su delaminación; y (3) una nueva medida de EIS para evaluar la condición del recubrimiento después de la delaminación. Si se desea provocar mayor daño al sistema, los pasos 2 y 3 pueden repetirse tantas veces como se desee.

Estas nuevas técnicas ofrecen resultados fiables a la vez que ofrecen información sobre los procesos de corrosión que tienen lugar en el recubrimiento y la interfase del sistema metal/recubrimiento. Sin embargo, éstos nuevos métodos basados en la electroquímica son difíciles de emplear industrialmente en sistemas complejos (especialmente por la difícil interpretación de resultados) y pueden requerir de tiempos elevados para obtener resultados fiables (en ocasiones años). Para solventar estas dificultades y reducir el tiempo de evaluación de la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos se desarrolló la técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET, por sus siglas en inglés)⁸¹.

- Técnica ACET:

Se trata de una técnica estandarizada bajo la norma UNE-EN ISO 17643 y que permite, en términos generales, obtener información objetiva y cuantitativa sobre las propiedades anticorrosivas de un sistema orgánico en tiempos reducidos.

La técnica ACET combina técnicas electroquímicas convencionales, como son la EIS y las polarizaciones aplicadas sobre el sistema de pintura en contacto con electrolito tal y como se emplea en la técnica AC-DC-AC, pero incorporando tres mejoras:

1. Etapa de relajación de potencial después de la polarización catódica que sirve tanto para incrementar el estrés generado (etapa de exposición) como para evaluar los recubrimientos. En esta fase da

⁸¹ UNE-EN ISO 17463(2014). Pinturas y barnices. Líneas directrices para la determinación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos mediante técnica electroquímica cíclica acelerada.

tiempo a que la interfase se reordene y se puedan observar que fenómenos ocurren y con qué intensidad.

2.Un nuevo procedimiento de evaluación de resultados.

3.Modificación de la estación electroquímica de trabajo para poder medir y determinar el poder anticorrosivo de 4 sistemas en 24 horas.

Estas mejoras fueron desarrolladas por el Grupo de Investigación de Ingeniería de Materiales del Departamento de Ingeniería de Sistemas Industriales y Diseño de la Universitat Jaume I de Castellón bajo la supervisión del catedrático Julio Suay y comercializadas (técnica y estación electroquímica) por la spin-off Mediciones y Corrosión S.L.. Tiene la ventaja frente a las otras técnicas de que informa sobre las causas de fallo del recubrimiento.

Se ha probado y adaptado esta técnica basada en un sistema de tres electrodos sobre un sistemas anticorrosivos en líquido aplicados sobre sustrato de acero al carbono, estudio que se publicó en una Tesis Doctoral en 2004³⁵, posteriormente se publicó otra bajo la misma dirección basada en sistemas de pinturas en polvo y cataforéticas sobre el mismo sustrato⁸². Más recientemente, se utilizó la técnica en la Tesis Doctoral que lleva por título “Desarrollo de nuevos recubrimientos en polvo monocapa mediante el uso de silanos y pigmentos anticorrosivos”⁷ y en este último año se empleó como “Medida electroquímica de recubrimientos orgánicos en polvo sobre acero con distintos pre-tratamientos”⁸³.

Dicha técnica persigue acelerar la degradación del sistema recubrimiento/metal mediante la aplicación de polarizaciones catódicas. Con ello se fuerza el paso de los iones y electrolito a través del recubrimiento hasta alcanzar la interfase, detectando así fallos del recubrimiento como delaminaciones locales o grietas, que otras técnicas no son capaces de detectar en periodos breves de tiempo.

⁸² García Espallargas, Santiago J., Formulación de imprimaciones epoxy en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflato de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos., Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (2006).

⁸³ Javier Molina Castellanos. Estudio del efecto del pretratamiento superficial y el pigmento en la resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos en polvo sobre acero. Tesis Doctoral, Universidad Jaume I de Castellón (2015).

En el ensayo ACET, las muestras recubiertas sobre el sustrato metálico se ponen en contacto con electrolito (Figura 1.1) y tras una caracterización inicial mediante una medida inicial de EIS, para posteriormente someterlo, bajo parámetros controlados que permitan la comparación, a 6 ciclos formados por las siguientes 3 etapas, llegando a un tiempo de ensayo total de 24 horas:

1. Polarización catódica en corriente continua (DC).
2. Periodo de estabilización o tiempo de relajación (t_{relax}). Es el tiempo en el cual el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio tras el estrés provocado en la polarización.
3. Medida EIS final.

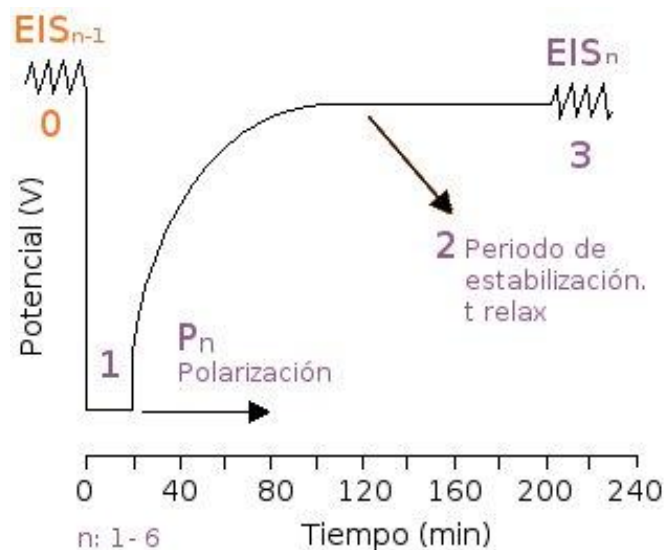


Figura 1.5. Esquema de las etapas de la técnica ACET donde se realizan 6 ciclos (n) formados por las etapas 1 a 3 tras una medida de EIS inicial.

Teniendo en cuenta la trayectoria descrita de las técnicas utilizadas para la caracterización de recubrimientos, conviene incentivar el uso de nuevas técnicas electroquímicas sin dejar de lado las convencionales. La mayor desventaja que posee el ensayo convencional conocido como niebla salina es que requiere largos tiempos de exposición para poder evaluar de forma correcta y fiable las propiedades de ciertas pinturas. Además, la evaluación es normalmente realizada por un laborioso y costoso proceso de preparación de la muestra que incluso incluye el decapado del recubrimiento además de que ser

CAPÍTULO 1.

una evaluación no numérica y bastante subjetiva. Por otro lado, la técnica de EIS se ha demostrado de gran utilidad para el estudio de sistemas complejos y para el análisis de velocidades y mecanismos de corrosión, es una técnica extremadamente sensible pero sin embargo presenta innumerables inconvenientes para su aplicación industrial. El principal de ellos es la complejidad de su ejecución y de la interpretación de sus resultados.

Adicionalmente, es de claro interés industrial el establecer correlaciones entre los resultados de las técnicas electroquímicas aceleradas y las técnicas aceleradas tradicionales, especialmente la resistencia a niebla salina.

Lo innovador del trabajo de investigación realizado en esta Tesis se centra no solo en la aplicabilidad de la técnica ACET y evaluación del comportamiento de recubrimientos anticorrosivos tras la experiencia adquirida en la realización de proyectos de investigación, sino en qué mediante el estudio planificado de las relaciones entre los parámetros electroquímicos y el comportamiento de sistemas recubrimiento/metal sometidos al ensayo de niebla salina, se adquirirá el conocimiento necesario para desarrollar una correlación rápida de los sistemas de estudio (recubrimientos formulados a partir de resina alquídica y de resina epoxi con pigmentos anticorrosivos de fosfato de zinc y libres de él). Es de claro interés industrial el establecer correlaciones entre los resultados del ensayo ACET y las técnicas aceleradas tradicionales, especialmente la resistencia a niebla salina, con la idea de obtener resultados sobre grado de protección frente a corrosión en 24 horas y utilizarlos para optimizar el tiempo de desarrollo de las formulaciones, de forma que el desarrollo de una formulación anticorrosiva sea un trabajo poco complicado, rápido y poco laborioso.

Se recurre a la técnica ACET no solo por ser una herramienta que permite caracterizar de forma rápida el poder anticorrosivo de un sistema y discriminar entre diferentes sistemas de pintura de manera cualitativa y cuantitativa, sino porque también aporta información sobre características del recubrimiento tales como permeabilidad, adherencia y mecanismos de fallo en la interfase recubrimiento/metal, información que no ofrecen ni los ensayos convencionales ni la técnica electroquímica EIS.

1.5 Índice de Tablas

No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones.

1.6 Índice de Figuras

Figura 1.1. Estructura de una celda electroquímica.	20
Figura 1.2. Principales componentes de las pinturas.	23
Figura 1.3. Influencia del PVC.....	26
Figura 1.4. Celda electroquímica de tres electrodos. Electrodo de referencia (Ag/AgCl), contraelectrodo (hoja grafito) y electrodo de trabajo (sustrato metálico).....	41
Figura 1.5. Esquema de las etapas de la técnica ACET donde se realizan 6 ciclos (n) formados por las etapas 1 a 3 tras una medida de EIS inicial.	45

CAPÍTULO 2. Objetivos y plan de trabajo

2.1	OBJETIVOS.....	51
2.2	PLAN DE TRABAJO	52
	<i>2.2.1 Diseño de experimentos.....</i>	<i>52</i>
	<i>2.2.2 Fases de la investigación</i>	<i>54</i>
2.3	ÍNDICE DE TABLAS.....	56
2.4	ÍNDICE DE FIGURAS	56

2.1 Objetivos

En los últimos años, debido a las restricciones medioambientales, las imprimaciones que contienen fosfatos de zinc han sido ampliamente utilizadas para inhibir la corrosión de sustratos metálicos están siendo sometidas a una fuerte presión legislativa para que las mismas presenten una mayor sostenibilidad medioambiental.

Aunque cada vez más se buscan pigmentos libres de zinc con la idea de evitar el pictograma de “Nocivo para organismos acuáticos”, los pigmentos basados en fosfatos de zinc tratados químicamente con un diseño especial de tamaño de partícula constituyen una alternativa competente al uso de pigmentos basados en cromo y plomo y son la nueva generación de pigmentos anticorrosivos no tóxicos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el trabajo de investigación que se plantea contempla aspectos relacionados con el estudio y la caracterización del poder inhibidor de pigmentos inorgánicos no tóxicos como son el pigmento A, el pigmento B y pigmento C.

El objetivo principal de este trabajo consiste en determinar las propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos y epóxicos sobre acero al carbono laminado en frío (cold rolled steel panels, CRS) y acero granallado laminado en caliente (blasted hot rolled steel panels, BHRS) formulados con diferentes concentraciones en volumen de los tres pigmentos mencionados anteriormente. Se utilizarán técnicas electroquímicas para establecer una correlación con los resultados del ensayo de resistencia a niebla salina. A partir de la metodología establecida, se pretende encontrar el pigmento y su concentración óptima para cada una de las pinturas formuladas que ofrezca las mejores prestaciones frente a corrosión.

La consecución de los objetivos se pretende alcanzar mediante el la realización de las siguientes tareas:

- Estudio y caracterización electroquímica de los pigmentos inhibidores.

- Mecanismos de inhibición de los pigmentos mediante técnica electroquímica de potencial (OCP) y mediante microscopia de barrido electrónico (SEM).
- Evaluación del comportamiento frente a corrosión de los recubrimientos anticorrosivos mediante ensayos de niebla salina neutra (NSS).
- Evaluación del comportamiento frente a corrosión de los recubrimientos anticorrosivos mediante la técnica electroquímica cíclica acelerada (ACET).
- Categorizar los sistemas evaluados según sus propiedades anticorrosivas.
- Establecimiento de la correlación de las técnicas convencionales y electroquímicas para la evaluación de un recubrimiento orgánico.

2.2 Plan de trabajo

2.1.1 Diseño de experimentos

En la Tabla 2.1 se detallan los factores que intervienen en el diseño experimentos de la presente investigación. Un total de 6 factores, cuatro de ellos cuantitativos (sustrato, espesor del recubrimiento, concentración del pigmento y tiempo de exposición a cámara de niebla salina con 2, 3, 6 y 4 niveles respectivamente) y dos cualitativos (el tipo de pigmento y el tipo de resina, con 3 y 2 niveles respectivamente).

Tabla 2.1. Factores y niveles empleados en el diseño de la investigación.

			Nivel					
			1	2	3	4	5	6
Factor	1	Sustrato	CRS	BHRS	--	--	--	--
	2	Espesor del recubrimiento	30 micras	60 micras	90 micras	--	--	--
	3	Pigmento	A	B	C	--	--	--
	4	Tipo de Resina	alquídica	epoxi-poliámida	--	--	--	--
	5	Concentración del pigmento	0%	3%	4.5%	6%	8%	10%
	6	Tiempo de exposición (ASTM B-117)	454h	641h	1100h	1440h	--	--

De este modo, el esquema de experimentos quedaría como se muestra en las Figuras 2.1 y 2.2.

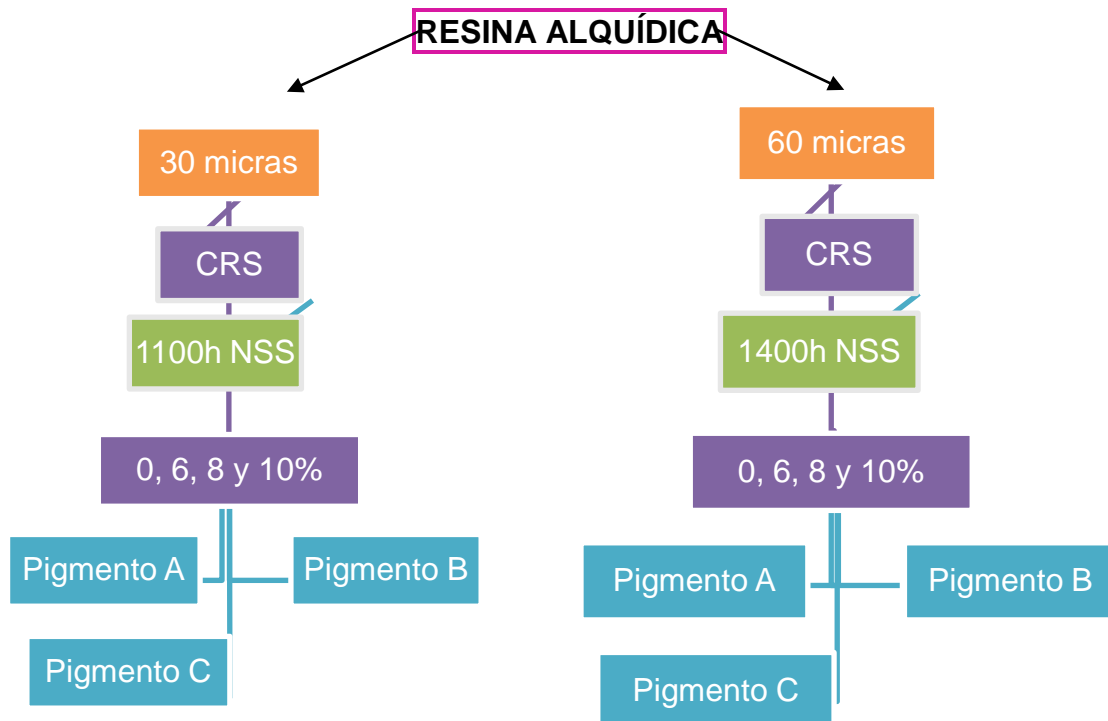


Figura 2.1. Esquema de experimentos de la resina alquídica.

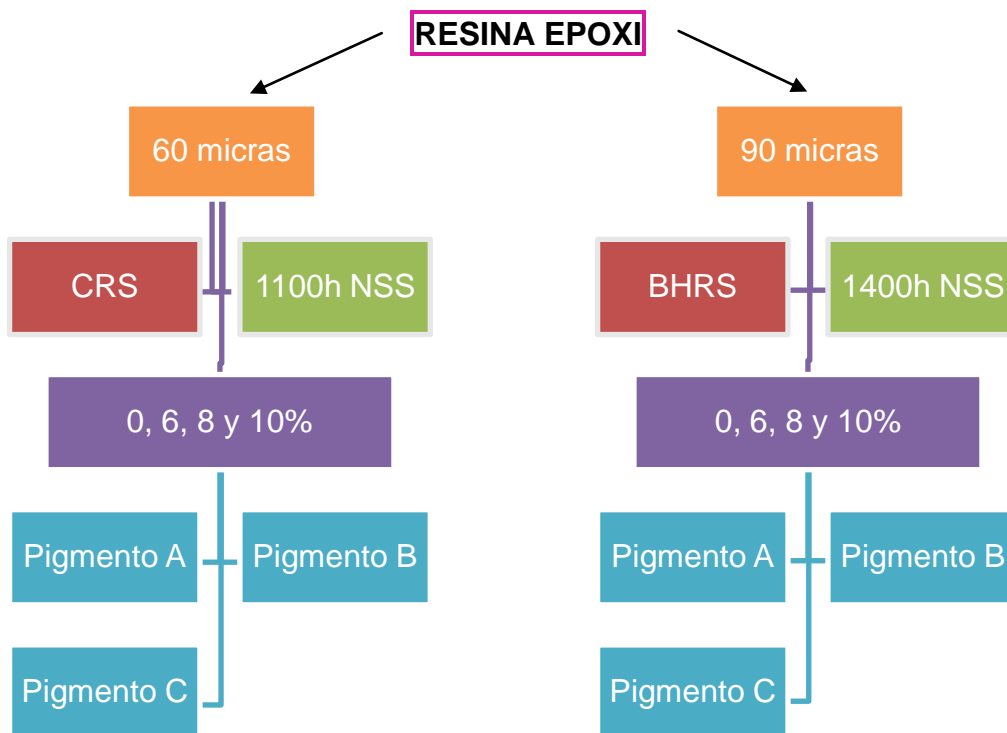


Figura 2.2. Esquema de experimentos de la resina epoxi.

Se distingue entre muestras de diferente espesor para los sistemas con resina alquídica y epoxi-poliamida, ya que el espesor juega un papel importante en las propiedades anticorrosivas de estas pinturas.

2.2.1 Fases de la investigación

El estudio y la caracterización de los pigmentos inhibidores de la corrosión como de los recubrimientos anticorrosivos se pretende realizar en 3 fases, las cuales se ven reflejadas a través de la Figura 2.3 y se describen a continuación.

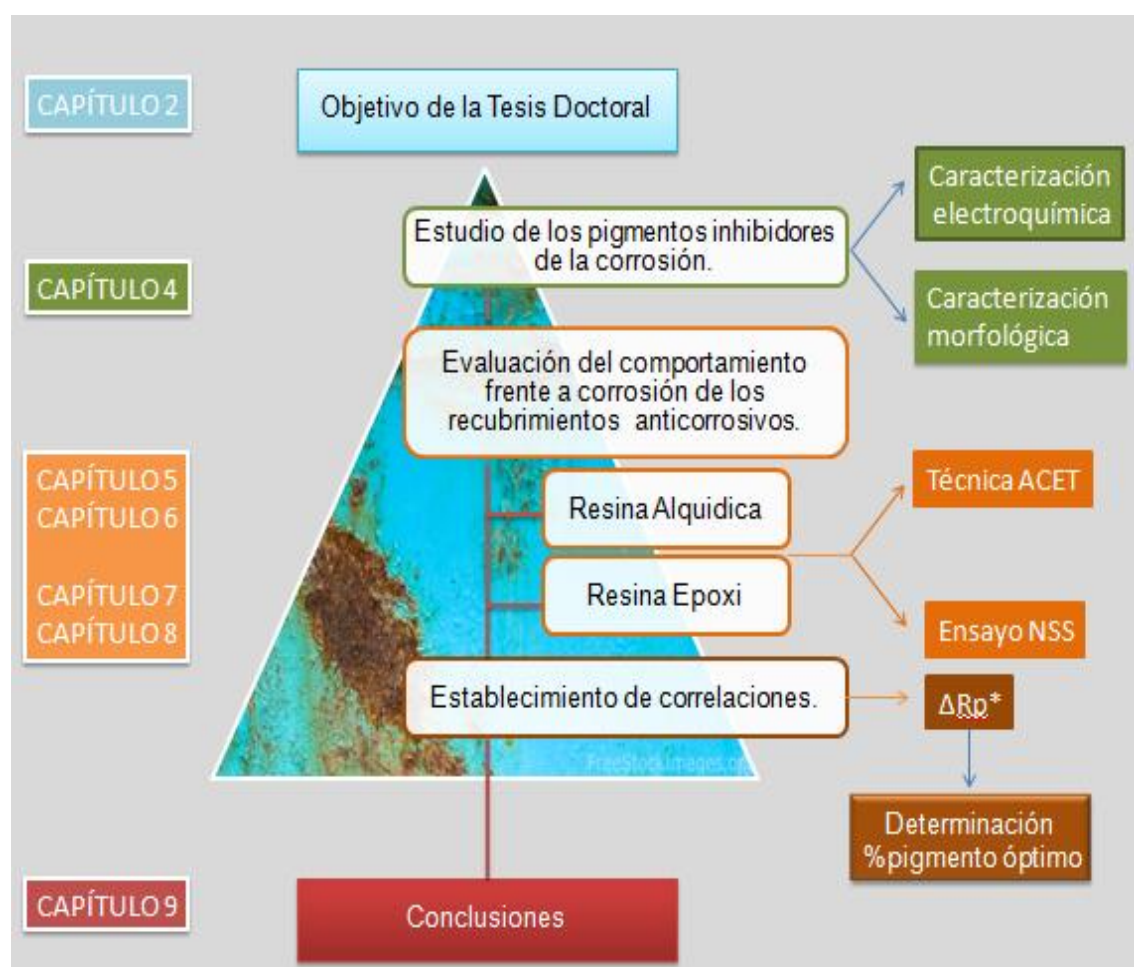


Figura 2. 3. Metodología a seguir para la consecución de los objetivos de la Tesis doctoral.

En la **fase I** se va a llevar a cabo un estudio sobre la capacidad de pasivación que tienen los pigmentos a incorporar en la formulación de referencia así como de su mecanismo de acción con el fin de conocer cual aporta mejores prestaciones anticorrosivas, en cuanto a adherencia al sustrato y poder inhibidor de la corrosión, a la formulación de referencia. Se realizará una caracterización electroquímica mediante diversas técnicas, un estudio morfológico de los sustratos de empleados, así como un análisis químico mediante EDX. Los resultados obtenidos en esta fase se van a describir en el Capítulo 4 del presente documento.

La **fase II** implica la realización de un estudio en profundidad del efecto inhibidor que otorga la adición de los pigmentos en diferentes concentraciones en volumen sobre las propiedades del recubrimiento de referencia. Para ello se lleva a cabo la caracterización electroquímica de las formulaciones mediante la

CAPÍTULO 2.

técnica ACET, así como mediante ensayos de resistencia a corrosión (ensayo NSS). Este estudio se va a llevar a cabo de forma independiente con cada una de las resinas empleadas y espesores del recubrimiento, siendo así que el estudio de cada uno de ellos va a conformar un capítulo diferente de la presente tesis. Los resultados del estudio de propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 μm se presentarán en el Capítulo 5 y los aplicados a 60 μm en el capítulo 6. Los resultados del estudio de propiedades anticorrosivas de recubrimientos epoxidicos de 60 μm se presentarán en el capítulo 7 y los aplicados a 90 μm en el Capítulo 8.

En la **Fase III** se pretende establecer una correlación entre las técnicas empleadas en la fase anterior. Para ello, los resultados del ensayo electroquímico ACET deben ser procesados para poder ser interpretados, incluyendo el tratamiento de una modelización con circuito equivalente. El estudio relacional de los datos, es lo que da sentido a la Tesis Doctoral. Una vez obtenidas las correlaciones, los ensayos ACET permitirán prever el comportamiento de un pigmento anticorrosivo en una formulación ante los ensayos convencionales.

2.3 Índice de Tablas

Tabla 2. 1. Factores y niveles empleados en el diseño de la investigación. 53

2.4 Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema de experimentos de la resina alquídica. 53

Figura 2.2. Esquema de experimentos de la resina epoxi..... 54

Figura 2.3. Metodología a seguir para la consecución de los objetivos de la Tesis doctoral. 55

CAPÍTULO 3. Materiales y métodos

3.1	MATERIALES	59
3.1.1	<i>Sustrato metálico</i>	59
3.1.2	<i>Materias primas</i>	61
3.1.3	<i>Preparación del extracto</i>	69
3.1.4	<i>Obtención del recubrimiento</i>	69
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	74
3.2.1	<i>Polarización potenciodinámica</i>	74
3.2.2	<i>Registro del potencial de circuito abierto</i>	79
3.2.3	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	79
3.2.4	<i>Ensayo de niebla salina</i>	82
3.2.5	<i>Técnica electroquímica cíclica acelerada</i>	93
3.3	ÍNDICE DE TABLAS	130
3.4	ÍNDICE DE FIGURAS	131

En este capítulo se describen las materias primas seleccionadas, la composición de los distintos sistemas de pintura a estudiar y la metodología experimental seguida en esta Tesis. Finalmente, se describen las técnicas de caracterización empleadas para conseguir los objetivos descritos en la presente Tesis doctoral.

3.1 Materiales

3.1.1 Sustrato metálico

Como sustratos se utilizan paneles normalizados de acero de bajo contenido en carbono y laminado en frío (cold rolled steel panel, CRS) designados como SAE 1008/1010, de dimensiones 152x102x0,8 mm y suministrados por Q-Panel y, paneles de acero granallado laminado en caliente (blasted hot rolled steel panels, BHRS) designados como F130S1, de dimensiones 152x76x4 mm y suministrados por Espan color S.L.. La composición química, según certificado de calidad, se muestra en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Composición química del acero CRS utilizado.

CRS	Elemento	C	Si	Mn	S	Al	P
	Porcentaje (%)	<0,15	-	<0,60	<0,035	-	<0,03

Tabla 3.2. Composición química del acero BHRS utilizado.

BHRS	Elemento	C	Si	Mn	S	Al	P
	Porcentaje (%)	0,040-0,045	0,004-0,015	0,190-0,300	0,007-0,015	0,044-0,060	0,006-0,018

El laminado en caliente es un proceso que implica la laminación del acero a una temperatura elevada (típicamente a una temperatura de más de 927 °C). Dado que la temperatura de trabajo es superior a la temperatura de recristalización del acero, el metal puede ser moldeado y formado con facilidad, y se pueden dar procesos de recristalinación.

CAPÍTULO 3.

El acero laminado en frío es esencialmente el acero laminado en caliente pero con un procesamiento posterior. El acero se procesa adicionalmente después del laminado enfriándose hasta temperatura ambiente y aplicando posteriormente un recocido y/o una nueva laminación esta vez en frío. Este proceso produce acero con tolerancias dimensionales más reducidas y una amplia gama de acabados superficiales.

Los paneles CRS están lijados, mientras que los BHRS están chorreados (con un rugosidad superficial de aproximadamente 20-30 μ m).

Las propiedades mecánicas de los dos aceros se reflejan en las Tablas 3.3 y 3.4.

Tabla 3.3. Propiedades mecánicas del acero CRS utilizado.

	Parámetro	Valor
CRS	Rm	326-378 Mpa
	Ra	257-290 N/mm ²
	A	--- (%)
	Dureza	50-65 rockwell B

Tabla 3.4. Propiedades mecánicas del acero BHRS utilizado.

	Parámetro	Valor
BHRS	Rm	310 – 448
	Ra	5-10 · 10 ⁻⁴ mm
	A	35-39
	Dureza	---

Donde Rm es la resistencia a la tracción mínima garantizada, Ra es el límite elástico mínimo garantizado y A (%) es el alargamiento tras la rotura mínimo garantizado.

Destacar que, previamente a recubrir las probetas con cada una de las pinturas a evaluar, se procede a desengrasar la superficie de las muestras con acetona.

3.1.2 Materias primas

3.1.2.1 Resinas

Para la obtención de los recubrimientos se emplean como resinas la EPIKOTE 1001X75 (epoxídica, Figura 3.1) y SYNOLAC 7503X60 (alquídica, Figura 3.2). Estas resinas sirven como vehículo para la incorporación de los pigmentos llevados a estudio. La selección ha sido realizada con la intención de cubrir el más amplio campo de permeabilidades, parámetro que afecta notablemente a las propiedades inhibitoras de los pigmentos incorporados.

Seguidamente se describen cada una de ellas:

Resina Epikote 1001

La resina Epikote 1001 de Shell S.A. es una resina sólida producida a partir de bisfenol A y epíclorihidrina.

En este trabajo se ha empleado la resina disuelta en xileno (X) en la proporción de 75 % en peso de resina para 25% en peso de disolvente. Las características más importantes de este compuesto son:

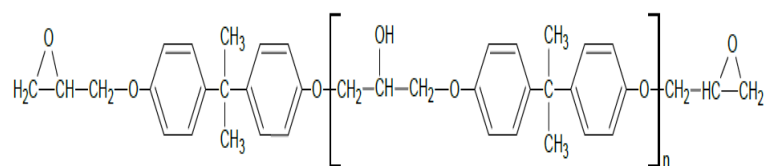


Figura 3.1. Estructura de la resina Epikote 1001x75.

Tabla 3.5. Propiedades físicas de la resina epoxi Epikote 1001x75

	Propiedad	Valor
Epikote 1001x75	Contenido de grupo epoxidico	2000-2220 mmol/kg
	Masa molecular epoxidico*	450-500 g
	Viscosidad a 25°C**	5,3-6,8 mPa·s
	Densidad a 25°C	1,19 g/ml
	Temperatura de transición vítrea	26°C
	Intervalo de fusión	50-62°C
	Contenido de grupo hidróxido	2400 mmol/kg
	Peso molecular	880 g/mol

* Número de gramos de resina contenidos en un 1g equivalente de epoxi.

**40% m/m de solución en metil etil cetona.

Resina SYNOLAC® 7503X60

La resina SYNOLAC® 7503X60 de la empresa Arkena Coating Resins es una alquídica de longitud de aceite corto sobre aceite de ricino deshidratado modificada con resina fenólica, especialmente diseñada para imprimaciones anticorrosivas industriales con excelentes propiedades mecánicas.

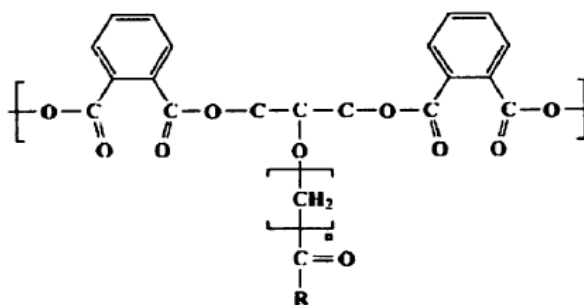


Figura 3.2. Estructura de la resina Synolac 7503X60.

Donde n es el grado de polimerización y cuanto más aumenta, mayor es el peso molecular y la viscosidad.

Esta resina se recomienda para imprimaciones de secado rápido al aire, superficies y acabados, esmaltes resistentes a gasolina, maquinaria agrícola y

acabados de martelé. Las características más importantes de este compuesto son:

Tabla 3.6. Propiedades físicas de la resina alquídica Synolac 7503x60.

	Propiedad	Valor
Synolac 7503x60	Tipo de polímeros	Alquídico en base solvente
	Contenido en solido a 125°C	58-62%
	Viscosidad a 25°C	2500-4500 mPa·s
	Densidad a 25°C	1,02 g/ml
	Valor ácido (max)	17 mg KOH/g
	Temperatura de inflamabilidad	25°C
	Volátil	Xileno
	Tipo de ácido graso	Aceite de castor deshidratado
	Contenido en ácido graso	31%
	Modificación	Fenólico

3.1.2.1 Pigmentos

Los pigmentos anticorrosivos que se utilizan son: Pigmento A, Pigmento B y Pigmento C.

3.1.2.2 Otros componentes

Los componentes añadidos a las formulaciones se detallan a continuación:

Tabla 3.7. Descripción de los aditivos utilizados.

	Nombre	Nombre Comercial
Componentes	Antiespumante	Byk 024 (de Byk Chemie).
	Humectante	Surfynol 104E (de Air Products).
	Carga	Miber A-10(de Minerales roset) , Finntalc M05 (de Mondo Minerals) y Plastorit micro (de Imerys Talc).
	Espesantes	Bentone 34 (de Elementis), Acrysol RM8 y Acrysol RM2020 (de Dow Chemical).
	Dispersante	Nusa 57 (de Nusa Iberica), Antiterra 204 (de Byk Chemie) y Disperbyk 154 (de Byk Chemie).
	Secante	Nusa CAZ (de Nusa Iberica).
	Antipiel	Synresol E-22
	Nivelante	Byk 354 (de Byk Chemie)
	Pigmento de Color	Dióxido de titanio

3.1.3 Preparación del extracto de pigmento

La preparación del extracto de pigmento consiste en disolver 5 gramos de pigmento en 250 mg de agua destilada y dejar en agitación durante 24 horas. Tras la agitación, se filtra la disolución obtenida con la idea de eliminar el exceso no disuelto, de este modo se obtiene un extracto de pigmento de concentración igual a la máxima solubilidad del pigmento. La disolución final, la cual se empleará como electrolito en los ensayos electroquímicos, se prepara añadiendo 3.5% en peso de NaCl al total de extracto obtenido. Se prepara asimismo una disolución control de electrolito de NaCl que no contiene ningún inhibidor de la corrosión como disolución de referencia.

3.1.4 Obtención del recubrimiento

3.1.1.3 Formulación

Para la preparación de las formulaciones se utilizan los sustratos y materias primas mencionadas anteriormente. Se caracterizan un total de 10

formulaciones por cada tipo de resina variando los pigmentos anticorrosivos adicionados, así como su concentración (3, 4.5 y 6% para resina alquídica Synolac 7503x60 y 6, 8 y 10% para resina epoxi-poliamida Epikote 1001x75). La formulación llamada Referencia es la que no lleva pigmento anticorrosivo. Las composiciones y propiedades de las formulaciones se resumen en las Tablas 3.8 y 3.9.

Todas las pinturas para cada uno de los sistemas se calcularon con el mismo porcentaje de volumen de sólidos y en la misma proporción PVC / CPVC con el fin de comparar el efecto del pigmento en el mismo volumen de aglutinante libre.

Tabla 3.8. Composición en peso (%) y propiedades del sistema alquídico.

	Sistema	REFERENCIA	Pigmento A 3%	Pigmento B 3%	Pigmento C 3%	Pigmento A 4.5%	Pigmento B 4.5%	Pigmento C 4.5%	Pigmento A 6%	Pigmento B 6%	Pigmento C 6%	
Propiedades	BENTONE VP, gel 10% en xileno	4,38	4,31	4,38	4,41	4,32	4,38	4,40	4,35	4,38	4,40	
	Dióxido de Titanio RD3	5,09	5,01	5,09	5,13	5,02	5,09	5,11	5,05	5,09	5,11	
	PIGMENTO ANTICORROSIVO	0,00	7,09	6,99	6,41	5,33	5,23	4,80	3,57	3,49	3,2	
	Carbonato de Calcio MIBER A10	18,59	15,22	14,12	14,21	16,03	15,22	15,30	16,91	16,37	16,42	
	Talc Finntalc	12,62	10,33	9,59	9,65	10,89	10,33	10,39	11,48	11,12	11,15	
	SYNOLAC 7503X60	20,36	20,31	22,06	22,2	19,81	21,08	21,18	20,69	21,57	21,63	
	NUSA 57	0,37	0,38	0,36	0,36	0,38	0,36	0,36	0,37	0,37	0,36	
	Xileno	17,63	16,67	16,44	16,55	17,51	17,37	17,45	16,74	16,63	16,68	
	COMPLETADO											
	SYNOLAC 7503X60	17,79	18,09	18,40	18,51	17,56	17,79	17,84	18,23	18,39	18,44	
	NUSA CAZ	0,59	0,12	0,12	0,12	0,58	0,60	0,60	0,12	0,12	0,12	
	Antiskinning	0,18	0,19	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	
	DOWANOL PM	2,40	2,28	2,27	2,28	2,38	2,37	2,38	2,3	2,29	2,29	
	TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
	CPV	35,58	36,25	33,95	33,95	36,08	34,35	34,38	35,93	34,78	34,78	
	$\lambda = \text{CVP/CPVC}$	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	
	%sólidos (en volumen)	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	45,00	
	%sólidos (en peso)	60,63	61,33	60,7	60,46	61,12	60,64	60,47	61,01	60,69	60,57	
	Densidad de la pintura líquida	1,16	1,18	1,16	1,17	1,25	1,23	1,22	1,17	1,18	1,16	

Tabla 3.9. Composición en peso (%) y propiedades del sistema epoxi-poliamida.

Sistema		REFERENCIA	Pigmento A 3%	Pigmento B 3%	Pigmento C 3%	Pigmento A 4.5%	Pigmento B 4.5%	Pigmento C 4.5%	Pigmento A 6%	Pigmento B 6%	Pigmento C 6%	
Propiedades	BENTONE 34, gel 10% en xileno	4,10	4,01	4,03	4,07	4,03	4,05	4,08	4,05	4,06	4,06	
	Dióxido de Titanio	5,57	5,46	5,49	5,54	5,49	5,51	5,55	5,51	5,52	5,53	
	PIGMENTO ANTICORROSIVO	0,00	10,99	10,71	9,87	8,83	8,59	7,90	6,65	6,47	5,9	
	Talc Finntalc M05SL-AW	23,61	16,56	14,17	14,31	17,95	16,04	16,16	19,35	17,91	17,92	
	EPIKOTE 1001 X 75	23,88	22,46	23,46	23,68	22,74	23,54	23,72	23,02	23,63	23,64	
	Xileno	10,55	10,52	10,41	10,50	10,53	10,44	10,51	10,53	10,47	10,47	
	ETIL GLICOL	6,00	4,58	5,84	5,90	4,86	5,87	5,92	5,14	5,91	5,91	
	1- BUTANOL	9,21	9,14	9,07	9,16	9,15	9,1	9,17	9,16	9,13	9,13	
	4-Hydroxy-4Methyl-2-Pentanona*	2,88	2,85	2,84	2,86	2,86	2,84	2,86	2,86	2,85	2,85	
	ANTITERRA 204	1,12	0,33	0,31	0,30	0,33	0,31	0,30	0,32	0,3	0,3	
	BYK-354	0,30	1,05	1,10	1,11	1,07	1,10	1,12	1,08	1,11	1,12	
	COMPLETADO – Añadir componente B tras 24 horas											
		ANCAMIDE 220 X 70	12,79	12,03	12,57	12,69	12,18	12,61	12,71	12,33	12,66	12,67
		TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	CPV	29,76	32,58	29,9	29,9	32,01	29,87	29,87	31,45	29,84	29,84	
	$\lambda = \text{CVP/CPVC}$	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	
	%sólidos (en volumen)	40,00	40,74	40,21	40,00	40,63	40,21	40,00	40,52	40,21	40,00	
	%sólidos (en peso)	57,05	59,56	58,03	57,33	59,12	57,89	57,28	58,67	57,76	57,22	
	Densidad de la pintura líquida	1,20	1,22	1,22	1,21	1,21	1,21	1,21	1,20	1,21	1,22	

3.1.1.4 Molienda

La molienda tiene por finalidad asegurar que el producto obtenido tras los procesos de mezcla y dispersión, tenga un tamaño de partícula determinado. El tamaño de partícula final alcanzado es importante ya que puede tener influencia en el comportamiento y propiedades del recubrimiento final.

La molienda se realiza usando bolas de cristal de 3 mm de diámetro en un agitador de orbital durante 20 minutos con el fin de conseguir un grado de molienda inferior a 20 micras.

3.1.1.5 Deposición del recubrimiento

El método elegido para recubrir los sustratos con la pintura líquida formulada es la utilización de barras de aplicación cilíndricas estriadas. La viscosidad se ajusta para conseguir un espesor en seco de 30, 60 y 90 micrómetros aproximadamente en una única capa de pintura en función de la resina a utilizar.

3.1.1.6 Ciclo térmico de curado

Una vez recubiertos los sustratos, los recubrimientos alquídicos se secan a temperatura ambiente durante una semana y, a continuación, se colocan en una estufa a 50°C durante 24 horas. Los paneles formulados con resina epoxi son secados en condiciones ambientales durante tres semanas.

3.2 Técnicas experimentales

Para la consecución de los objetivos planteados en la presente Tesis doctoral, se emplean las técnicas experimentales descritas a continuación. Para cada técnica se enfatiza los aspectos más relevantes relativos al fundamento, principio de medición y condiciones experimentales empleadas.

3.2.1 Polarización potenciódinámica

Se entiende por velocidad de corrosión la cantidad de material (por unidad de tiempo) que se elimina como consecuencia de la reacción¹. La velocidad de corrosión se suele dar en términos de velocidad de penetración de la corrosión (VPC), cuando se refiere a la pérdida de espesor de material por unidad de tiempo.

$$VPC = \frac{KW}{\rho At} \quad (1)$$

donde W es la masa perdida después de un tiempo de exposición t, ρ la densidad del material, A su área y K una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado.

Por otra parte, la velocidad de corrosión depende de la densidad de corriente de la pila formada:

$$V = \frac{i}{nF} \quad (\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}) \quad (2)$$

donde i es la densidad de corriente denominada de intercambio, n el número de equivalentes electroquímicos y F la constante de Faraday.

¹ Felix C. Gómez de Leon Hijes. Manual básico de corrosión para ingenieros. Universidad de Murcia, 2004. I.S.B.N.:84-8371-506-6.

CAPÍTULO 3.

Como indica la expresión, para determinar la velocidad de corrosión es preciso calcular la densidad de corriente de la reacción. La intensidad de corriente de la pila es idéntica para las semireacciones anódica y catódica. Si se representan en un mismo gráfico las curvas de polarización de ambas semireacciones la intensidad de corriente de corrosión (i_{corr}) vendrá dada por la intersección de ambas curvas y directamente se podrá conocer la velocidad de corrosión. Este gráfico, el mostrado en la Figura 3.3, es conocido como Diagrama de Evans, donde en el eje de ordenadas se representa el potencial y en el de abscisas la intensidad de corriente (escala logarítmica cuando la etapa dominante es la de activación) y no su densidad, ya que en la pila de corrosión $i_a = i_c$ mientras que i_a e i_c pueden ser distintas si lo son sus respectivas superficies.

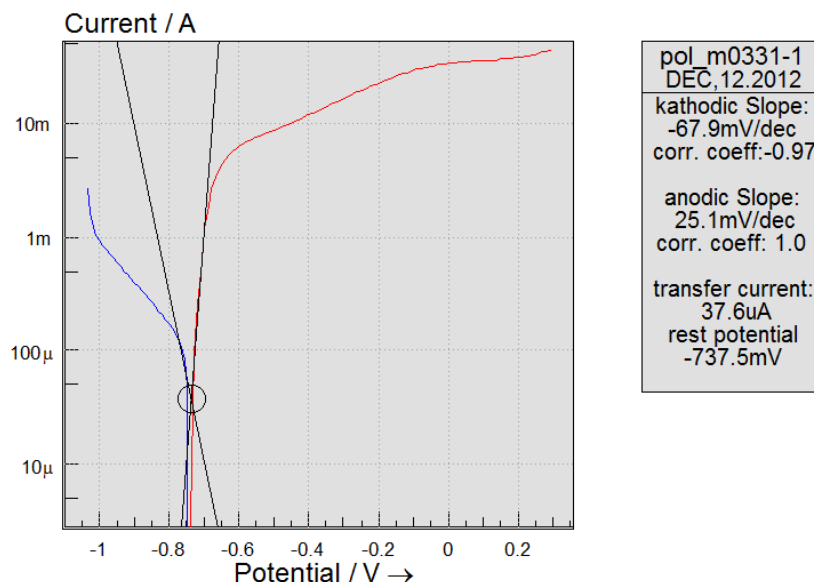


Figura 3.3. Diagrama E vs Log (i): Curvas de Tafel.

En toda pila con un cátodo y un ánodo se producirá un flujo de corriente que irá disminuyendo de intensidad a medida que los respectivos potenciales se van polarizando hasta alcanzar un potencial de equilibrio. Cuanto menor sea la intensidad de corriente menor será la velocidad de corrosión. Por lo tanto, cualquier técnica que signifique acentuar la pendiente de una de las rectas, o bien de ambas, resultará en una mayor convergencia de las Rectas de Tafel y, consecuentemente, en un retraso de la corrosión (inhibición anódica, inhibición catódica o ambas combinadas). Conviene resaltar, las limitaciones de esta

técnica, pues como resultado de la aproximación de campo bajo a la ecuación de Butler-Volmer, ésta debe aplicarse únicamente cuando exista control por activación o por transferencia de carga².

3.2.2.1 Equipo y Condiciones de trabajo

Las polarizaciones se llevan a cabo en paneles tipo CRS y BHRS sin recubrir en contacto con los extractos preparados mediante el empleo de una estación electroquímica de trabajo, la cual incluye un potencióstato/galvanostato de la empresa Zahner Elektrik GmbH & CO. KG. (modelo Zennium modificado), una celda electroquímica y de un ordenador con software de tratamiento de datos suministrado por la empresa Zahner Elektrik GmbH & CO. KG. (de aquí en adelante, software Thales) y otro software de interpretación de resultados desarrollado y comercializado por la empresa Mediciones y Corrosión S.L. (de aquí en adelante, software MedCo).



Figura 3.4. Equipo de medida: potencióstato – galvanostato.

El ensayo se realiza en una celda de corrosión de tres electrodos como se muestra en la Figura 3.5, utilizando el sustrato desnudo como electrodo de trabajo. Un electrodo de plata / cloruro de plata saturado en KCl 3M, cuyo valor de potencial con respecto al electrodo de hidrogeno (SHE) es 0,1967 V, y un

² J.R. Scully, Corrosion, 56, 2 (2000), 199-218.

CAPÍTULO 3.

electrodo de platino se utilizan como electrodos de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Los dos últimos electrodos se sumergen en electrolito. El electrolito utilizado es una disolución de cloruro sódico al 3.5% en peso en agua destilada.

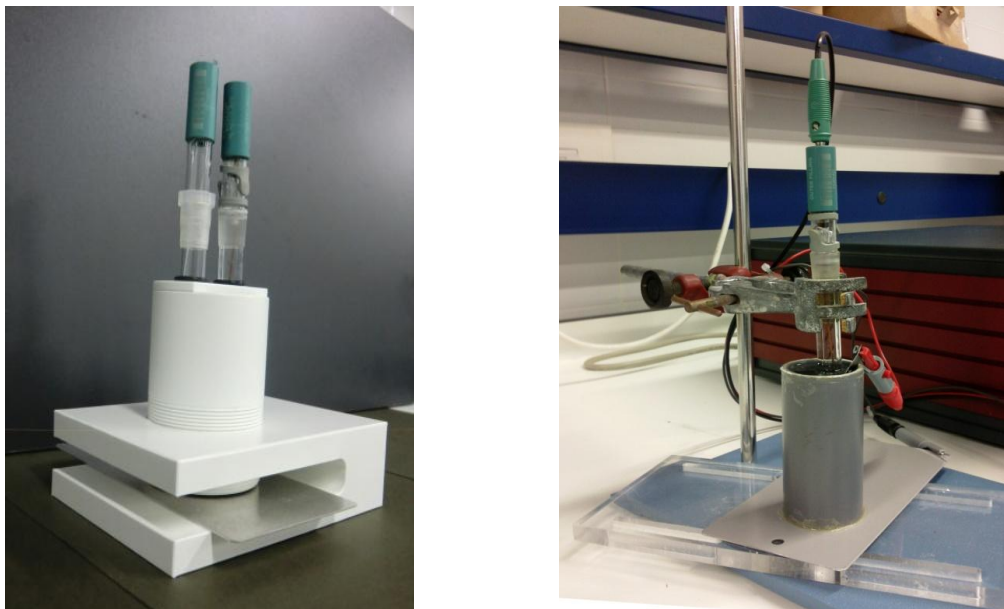


Figura 3.5. Celda Electroquímica individual.

El ensayo potenciodinámico se establece a una velocidad de 1 mV/s efectuando un barrido de potencial de ± 300 mV entorno al potencial de circuito abierto (OCP). Los valores de corriente obtenidos se registran tras los tiempos de inmersión 0, 8 y 24 horas. Se realizan dos medidas de polarización por cada tiempo de inmersión y extracto (dos réplicas por ensayo). Para el análisis y tratamiento de datos se utiliza el software Thales y MedCo, respectivamente.

3.2.1.1 Preparación de las muestras

Las muestras se limpian con una bayeta húmeda sin jabón. Entre el substrato desnudo y el cilindro empleado como celda se adhiere una cinta especial para ensayos de corrosión (Scotchrap All Weather Corrosion Protection Tape" 50 tape de 3M) garantizando de este modo que el área de ensayo es constante y conocida en todo momento. El área de exposición para las pruebas es de $9,62 \text{ cm}^2$.

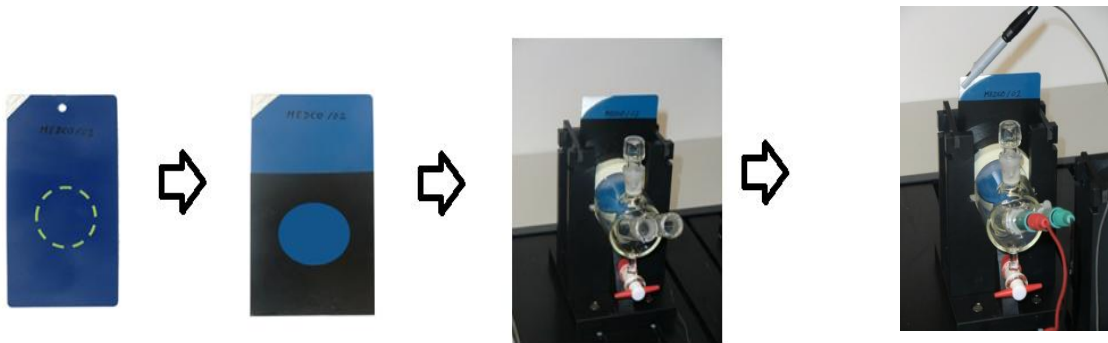


Figura 3.6. Celda Electroquímica individual en vertical.

3.2.1.2 Evaluación de las muestras

El ensayo de polarización lineal es destructivo, por lo que se utiliza una réplica por cada tiempo de inmersión en electrolito. Para cada tiempo de ensayo se obtiene un voltagrama (registro de I vs E , ver Figura 3.7) y se analizan las ramas anódica y catódica con la idea de ver cómo evoluciona el sustrato. Por otro lado, se realiza un estudio comparativo de la capacidad pasivante que cada uno de los pigmentos mediante el solapamiento de cada uno de los voltagramas a un tiempo determinado.

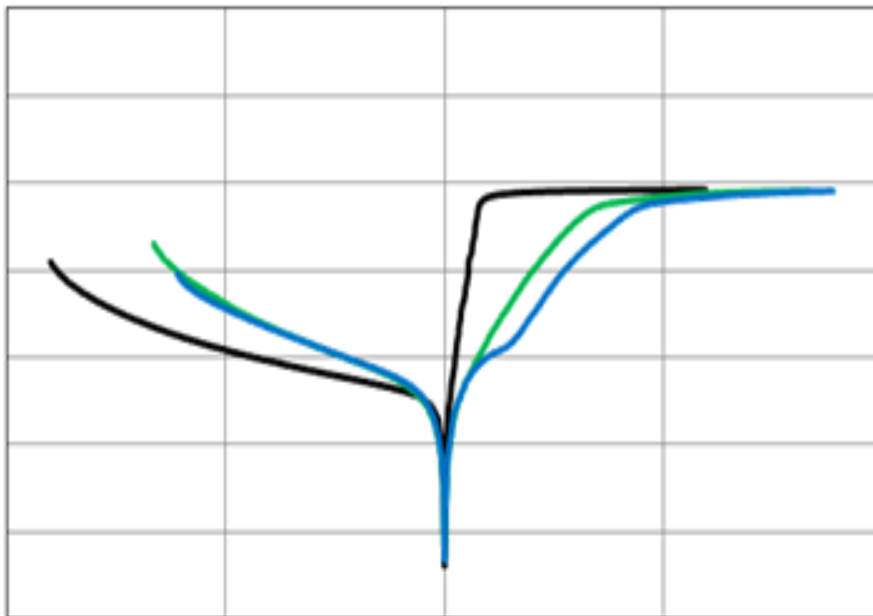


Figura 3.7. Solapamiento de la muestra M0358 a tiempo 0h (negra), 4h (verde) y 24h (azul).

El efecto pasivante se observa como un cambio de pendientes en la rama anódica, esto es, una tendencia a menores pendientes, con lo que aumentos en el sobrepotencial anódico se traducirán en menores incrementos de la

intensidad registrada tal y como el proceso de pasivación tenga lugar; este sería el caso de la línea representada en color azul. El mejor pigmento será aquel que genere capas pasivantes al menor tiempo posible y de forma estable con el tiempo, esto es, el efecto pasivante debe preservarse o aumentar con el tiempo.

3.2.2 Registro del potencial de circuito abierto

La evolución en los valores del potencial de circuito abierto (OCP) en función del tiempo de inmersión en una disolución puede revelar procesos de disolución-repasivación así como actividad de los intermetálicos presentes en los sustratos a estudiar.

3.2.2.2 Equipo y Condiciones de trabajo

La instrumentación electroquímica es la misma que se utiliza para el ensayo de medidas potenciodinámicas, Figura 3.4 y 3.5.

3.2.1.3 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras es idéntica a la que se efectúa en el ensayo de medidas potenciodinámicas (Figura 3.6).

3.2.1.4 Evaluación de las muestras

Un área de 9.62 cm² de los paneles de acero es puesta en contacto en las disoluciones con y sin extracto de pigmento anticorrosivo. Los valores de OCP se registraron a diferentes tiempos de inmersión, siendo el tiempo final de 24 horas.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido

Para el estudio y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas se emplea la técnica microscopia electrónica de barrido, debido principalmente a su elevada resolución y a la gran profundidad de campo (visualización tridimensional).

3.2.2.3 Fundamento del ensayo

Esta técnica se fundamenta en la interacción de un haz de electrones sobre la superficie del material que se pretende estudiar. Este haz, de alta energía, intenso y estable, realiza un barrido coordinado sobre la zona de interés del material estudiado, originándose diversas señales que, convenientemente tratadas, suministran información morfológica, estructural y microanalítica.

Existe la posibilidad de realizar análisis locales de la muestra y obtener imágenes de rayos X para el estudio de la composición elemental, mediante espectrómetros de dispersión de energía (EDS).

3.2.2.4 Equipo y Condiciones de trabajo

El estudio mediante microscopio electrónico se lleva a cabo en un equipo Leica-Zeiss LEO modelo 440 con cañón de electrones: 1-30kV, LaB6 y W Imagen digital y analógica EDX: Si(Li), paquete de programas INCA 250 (Oxford). Portamuestras motorizado para ocho muestras. Los posibles detectores a utilizar son los de electrones (secundarios y retrodispersados) y el de rayos X³:

- Electrones secundarios: Haz con muy poca energía cinética por lo que ofrece información morfológica y topográfica de máxima resolución pero solo aporta información de la superficie de la muestra.
- Electrones retrodispersados: Información morfológica y de composición. De menor resolución que las imágenes de secundarios, el uso de los electrones más energéticos aporta información de la superficie de la muestra. Además, también aporta información de la composición atómica de la muestra dado que la

³ <http://ujiapps.uji.es/serveis/scic>

señal es más intensa en las zonas ricas en elementos pesados debido a la mayor probabilidad de deflexión de los electrones en estos. Las zonas más claras y brillantes son aquellas en las que la emisión de electrones retrodispersados es mayor y corresponderán a zonas con mayor número atómico, mientras que las zonas más oscuras corresponden a elementos con número atómico más bajo.

- Microanálisis de rayos X: La interacción de los electrones con las nubes electrónicas de los átomos de la muestra genera emisión de radiaciones de varios tipos, como por ejemplo las de rayos X. Estos pueden ser utilizados para la identificación cualitativa de los elementos presentes en la muestra o región estudiada, así como también para cuantificarlos. Según el modo de detección y discriminación se puede hablar de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) o por dispersión de longitud de onda (WDX). Entre las características del EDX hay que destacar una elevada rapidez de análisis a costa de una menor resolución espectral y fiabilidad analítica. Por el contrario, en WDX se obtienen espectros de mayor resolución y fiabilidad, pero con un considerable mayor tiempo de análisis. Ambas señales se obtienen imágenes de rayos X que permiten conocer la distribución elemental superficial de un material.



Figura 3.8. Microscopio electrónico de Leica-Zeiss LEO modelo 440.

Las condiciones normales de operación del equipo fueron: 20 kV y 100 pA para el empleo de detector de electrones secundarios (SE) y de 20 Kv y 1000 pA para la obtención de imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis (EDS).

3.2.1.5 Preparación de las muestras

Las muestras tienen que ser estables en condiciones de alto vacío y bajo el haz de electrones aplicado, no magnéticas y, en caso de no ser buenas conductoras eléctricas, han de ser adecuadamente recubiertas de grafito o metales en el pretratamiento de muestra.

En el presente estudio, las muestras empleadas para el análisis micrográfico son sustratos sin recubrir y expuestas 24 horas a diferentes disoluciones electrolíticas. Los diodos de polvorización catódica (sputtering) son de Pt (Baltec SCD500).

3.2.4 Ensayo de cámara de niebla salina

El ensayo de niebla salina es el método más extendido industrialmente para evaluar las propiedades de resistencia a la corrosión^{4,5}, es especialmente útil para detectar las discontinuidades del tipo poros u otros defectos de algunos recubrimientos metálicos, orgánicos, óxido anódico o de capas de conversión. Se utiliza también como control de la calidad, se puede hacer una comparación entre muestras recubiertas con el mismo recubrimiento. Posee gran número de normas que regulan su utilización y evaluación (ASTM, ISO, UNE o especificaciones técnicas).

⁴ UNE-EN-ISO 9227:2007. Pinturas y Barnices. Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina (ISO 9227:2006).

⁵ ASTM B117 - 11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.



Figura 3.9. Exterior de la cámara de niebla salina (SSC-400).

La mayor desventaja que posee este ensayo, como ya se ha mencionado en el capítulo de introducción, es que requiere largos tiempos de exposición para poder evaluar de forma correcta y fiable las propiedades de ciertas pinturas, como es el caso de aquellas utilizadas en el sector eólico que requieren de hasta 8 meses de exposición. Otros sectores como el de los electrodomésticos requieren menos tiempo.

Tabla 3.10. Tiempo de servicio requerido en función del sector.

		Tiempos de exposición a cámara de niebla salina	Durabilidad
Sector	Eólico	6000 h	20 años
	Automovilístico ⁶	1440 h	10 años
	Aeronáutico ⁷	6000 h	20 años
	Arquitectónico ⁸	1000 h	10 años
	Electrodoméstico	500-1000h	5 años
	Protección del acero ⁹	250-1440h	5-15 años

⁶ Renault D17 2028.

⁷ ISO 20340. Paints and varnishes -- Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures.

⁸ Qualicoat. 12ª edición. 29 de junio de 2009.

⁹ UNE-EN ISO 12944-6. Pinturas y barnices. Protección de estructuras de acero frente a la corrosión mediante sistemas de pintura protectores. Parte 6: Ensayos de comportamiento en laboratorio. (ISO 12944-6:1998).

Además, la interpretación de los resultados de evaluación tiene una parte subjetiva y no proporciona información sobre los mecanismos de corrosión que tienen lugar en la interfase metal/recubrimiento.

3.2.2.5 Fundamento del ensayo⁵

El ensayo consiste en exponer la muestra objeto del ensayo a una niebla salina durante un cierto período de tiempo en el interior de la cámara, bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. Se trata de un ambiente semejante al marino, es decir altamente corrosivo. Cuando el pH de la niebla generada por el pulverizador colocado en el interior de la cámara (ver Figura 3.9 y Figura 3.10) se encuentra entre 6.5-7.2 a $25 \pm 2^\circ \text{C}$ se le denomina Ensayo de Cámara de Niebla Salina Neutra (NSS).

3.2.2.6 Equipo y Condiciones de trabajo

La norma de ensayo seguida en la realización de esta investigación es la ASTM B-117. El ensayo es programado en una cámara SSC 400 de la marca Dycometal S.I. (Figura 3.9 y Figura 3.10) bajo las condiciones especificadas a continuación:

Tabla 3.11. Condiciones del ensayo según ASTM B-117.

		Valor
Parámetro a controlar	Temperatura	$(35 \pm 1,1) - (35 - 1,7)^\circ\text{C}$
	Velocidad media de recuperación de la solución para un área horizontal colectora de 80 cm^2	$(1,5 \pm 0,5) \text{ ml/h}$
	Cloruro de sodio	$< 0,001\%$ (m/m) de cobre y $< 0,001\%$ (m/m) de níquel, $< 0,1\%$ (m/m) de yoduro sódico, $< 0,5\%$ (m/m) de impurezas totales, calculado respecto al residuo seco.
	Concentración en cloruro de sodio (en solución recogida)	$(50 \pm 5) \text{ g/l}$
	pH (en solución recogida)	6,5 a 7,2

CAPÍTULO 3.

La velocidad de recuperación de la solución viene determinada por 2 colectores que se colocan en el interior de la cámara, de forma que uno de ellos esté próximo al pulverizador y el otro alejado. Los colectores están constituidos por dos embudos de cristal de diámetro 100mm conectados a probetas cilíndricas graduadas.



Figura 3.10. Interior de la cámara de niebla salina (SSC-400).

La preparación consiste en el conjunto de actividades que permiten el acondicionamiento de los paneles para la realización del ensayo (su introducción en la cámara). De cada uno de los sistemas formulados se prepararan 2 replicas. A continuación se detalla la preparación de los paneles:

- Limpiarlos con una bayeta húmeda sin jabón.
- Cubrir con cinta adhesiva la cara que no va a ser ensayada y los bordes.
- Realizar una incisión penetrando el recubrimiento hasta el sustrato metálico con la finalidad de que durante el ensayo de exposición a cámara de niebla salina el oxígeno y el electrolito tengan acceso a una superficie metálica activa y bien definida, para así poder simular e investigar cómo se comporta un tipo específico de daño durante la exposición; obtener una respuesta acelerada durante el ensayo de corrosión, por ejemplo durante el control de calidad en la fase de producción; investigar la durabilidad de un recubrimiento en su conjunto, observando la velocidad a la que se propaga la corrosión después de la exposición.

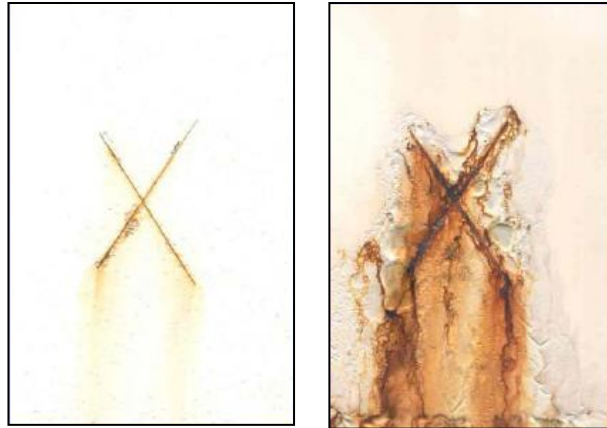


Figura 3.11. Incisión afectada mínimamente (izquierda) y muy afectada (derecha).

- Inspeccionar la incisión con la lente de aumento x10 controlando que no hay fragmentos de desecho.
- Limpiar los paneles con una bayeta húmeda y un cepillo, para evitar que la pintura desprendida pueda acumularse en el panel.
- Colocar los paneles sobre los soportes en el interior de la cámara en una posición tal que mantengan un ángulo de 20 ± 5 o respecto a la vertical.

El tiempo transcurrido desde que se introdujo el panel hasta que comienza el ataque de la corrosión, proporciona una medida de la capacidad de resistencia del metal constituyente o del recubrimiento a dicho ataque y viene determinado por las normas de evaluación existentes.

3.2.2.7 Evaluación de las muestras. Resultados del ensayo

En función del tipo de sistema formulado y del espesor de película seca, se extraen los paneles a diferentes tiempos acorde con la experiencia existente.

Cada vez que se lleve a cabo un examen del panel expuesto a ambiente salino, se siguen los pasos indicados en la norma ASTM B-117 y que se enumeran a continuación:

- Retirada de los paneles de la cámara.

CAPÍTULO 3.

- Secado a la temperatura del laboratorio (temperatura y humedad relativa controlada $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50\pm 5\%$, respectivamente) por un periodo de 24h.
- De cada panel expuesto se evalúan las siguientes propiedades:
- Adherencia “cross cut” o de corte por enrejado¹⁰.
- Adherencia en la incisión o cruz^{11, 12}.
- Oxidación en la incisión o cruz¹¹.
- Oxidación en el panel/muestra¹³.

Seguidamente se explica el procedimiento para llevar a cabo las evaluaciones.

3.2.2.4.1 Evaluación de la adherencia por corte por enrejado (“cross cut”, ASTM B-3359)

Ensayo que permite determinar la adherencia al soporte o entre capas de películas secas de pinturas cuando se realiza una red cuadrada de incisiones en el recubrimiento de modo que alcancen al sustrato. También es conocido como ensayo de corte por enrejado.

Con la ayuda *de una* cuchilla se practican 6 cortes sobre el recubrimiento con una presión y un ritmo uniforme y, en ángulo de 90° a los anteriores efectuados se realizan otros 6 cortes, de manera que se forme un enrejado con 25 cuadrados. Se pega sobre el enrejado una cinta autoadhesiva y, con la ayuda de un dedo se asienta la cinta sobre el enrejado. Tras frotar firmemente la cinta con la yema del dedo, se despega la misma tirando de su extremo suelto de modo uniforme.

¹⁰ ASTM D-3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

¹¹ ASTM D 1654 – 92 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment.

¹² D 714 Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

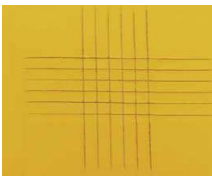
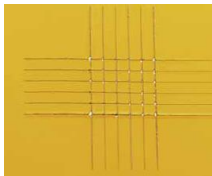
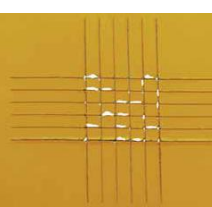
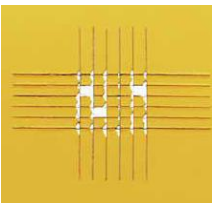
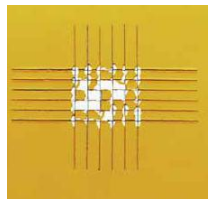
¹³ ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces



Figura 3.12. Adherencia por corte por enrejado (Cross-Cut,CC).

Se clasifica el grado de desprendimiento del recubrimiento en el área de enrejado comparando el examen visual con los patrones que figuran a continuación (patrones extraídos de la ASTM B-3359).

Tabla 3.12. Clasificación según ASTM B-3359.

		Descripción	Aspecto de la superficie	Clasificación ASTM 1654-B
Clasificación	5B	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos; ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido. % superficie afectada = 0%		10
	4B	Se observan ligeros desprendimientos en las intersecciones de las incisiones. % superficie afectada < 5%		9,8
	3B	Se observan desprendimientos en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. % superficie afectada = 5 -15%		7,6
	2B	El recubrimiento se ha desprendido parcial o totalmente a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente a en distintas partes de los cuadrados. % superficie afectada = 15 -35%		5,4
	1B	El recubrimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. % superficie afectada = 35 - 65%		3,2
	0B	% superficie afectada > 65%	---	1,0

3.2.2.4.2 Evaluación de la adherencia en la cruz (ASTM 1654-92-B)

Este ensayo permite determinar la pérdida de adherencia de un recubrimiento, para ello se evalúa la superficie desadherida después de 24 horas de acondicionamiento y tras eliminar el recubrimiento empleando una cinta adhesiva normalizada.

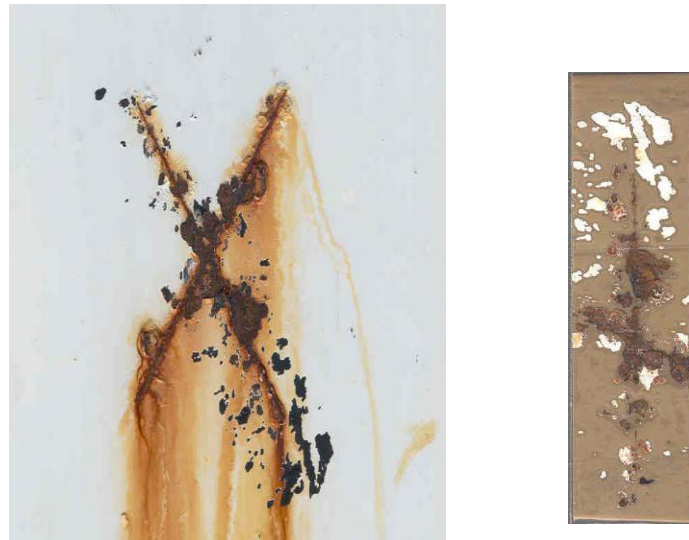


Figura 3.13. Área afectada sobre la incisión (izquierda) y cinta adhesiva eliminada (derecha).

Tabla 3.13. Clasificación adherencia en la cruz (ASTM D 1654-B y D 714).

		Área afectada
Clasificación	10	No fallo
	9	0-1%
	8	2-3%
	7	4-6%
	6	7-10%
	5	11-20%
	4	21-30%
	3	31-40%
	2	41-55%
	1	56-75%
	0	> 75%

3.2.2.4.3 Evaluación de la oxidación en la incisión (ASTM D1654-92-A)

Esta evaluación permite cuantificar el grado de corrosión (área con productos de corrosión visibles) a partir de una incisión. Se debe determinar después de realizar la evaluación de la adherencia en la incisión y, tras eliminar

CAPÍTULO 3.

el recubrimiento de la muestra empleando un decapante de pinturas. Se mide, en milímetros, la anchura máxima de la zona con corrosión. La corrosión en la incisión es cuantificada de acuerdo a la siguiente escala:

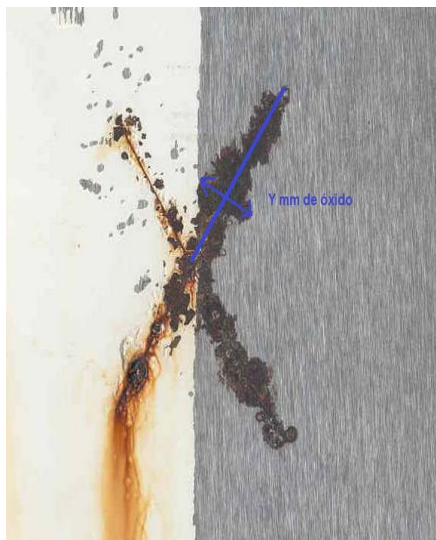


Figura 3.14. Corrosión en la incisión.

Tabla 3.14. Clasificación oxidación en la incisión (ASTM D 1654-92-A).

		Avance de la corrosión en la incisión
Clasificación	10	No fallo
	9	0-0.5mm
	8	0.5 – 1.0mm
	7	1.0 – 2.0mm
	6	2.0 – 3.0mm
	5	3.0 – 5.0mm
	4	5.0 – 7.0mm
	3	7.0 – 10.0mm
	2	10.0 - 13.0mm
	1	13.0 - 16.0 mm
0	> 16mm	

3.2.2.4.4 Evaluación de la oxidación en la superficie del panel (ASTM D610-68)

Magnitud que describe el porcentaje de área oxidada en la mitad del panel. Para evaluarla se debe eliminar el recubrimiento en la mitad de un panel con la ayuda de decapante y estimar el porcentaje de área oxidada usando ejemplos visuales (patrones).

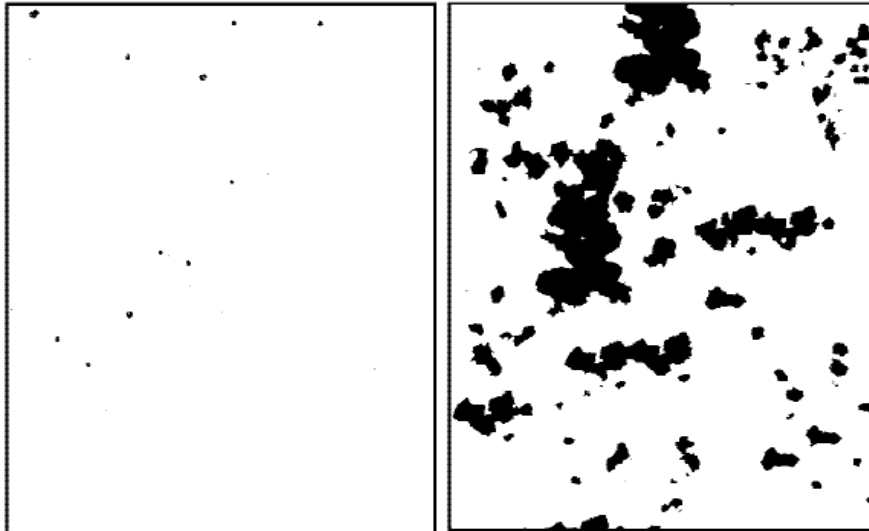


Figura 3.15. Oxidación en el panel sin recubrir: 0.1%, (izquierda) y 16% (derecha).

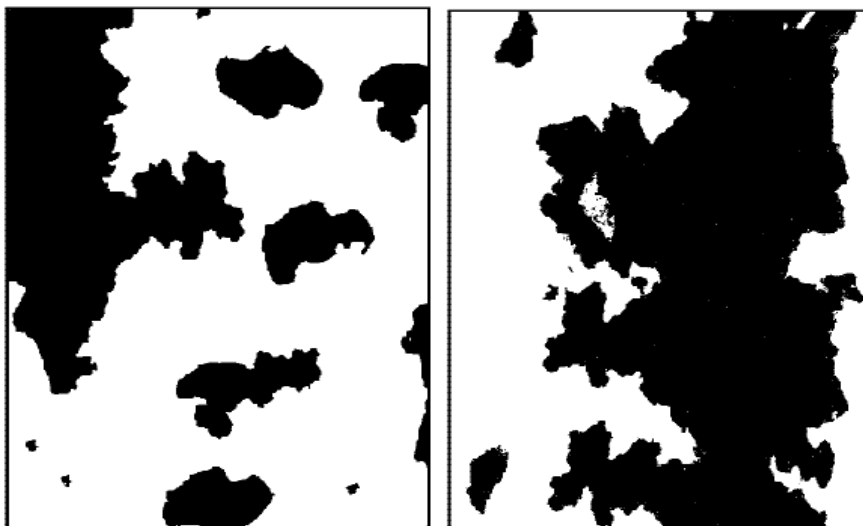


Figura 3.16. Oxidación en el panel sin recubrir: 33%, (izquierda) y 50% (derecha).

Tabla 3.15. Clasificación y patrones de la oxidación en la muestra (ASTM B-610-01).

		Área afectada
Clasificación	10	No fallo
	9	0.01 - 0.03%
	8	0.03 - 0.1%
	7	0.1 - 0.3%
	6	0.3 - 1%
	5	1 - 3%
	4	3 - 10%
	3	10 - 16%
	2	16 - 33%
	1	33 - 50%
	0	> 50%

3.2.5 Técnica electroquímica cíclica acelerada^{14,15}

La técnica ACET persigue acelerar la degradación del sistema recubrimiento/metal mediante la aplicación de ciclos de polarización catódica, y medidas de impedancia, dejando entre estas 2 etapas, un tiempo de relajación óptimo necesario para que se establezca el sistema.

El ensayo consiste como se ha mencionado anteriormente, en caracterizar inicialmente el sistema recubrimiento/metal mediante una medida EIS en corriente alterna (AC) para, posteriormente, someterlo bajo parámetros controlados que permitan la comparación a 6 ciclos de las siguientes 3 fases llegando a un tiempo de ensayo de 24 horas:

¹⁴ www.medco.es

¹⁵ UNE-EN ISO 17463(2014). Pinturas y barnices. Líneas directrices para la determinación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos mediante técnica electroquímica cíclica acelerada.

1. Polarización catódica en corriente continua (DC).
2. Periodo de estabilización o tiempo de relajación. Tiempo en el cual el sistema alcanza un nuevo estado de equilibrio tras el estrés provocado en la polarización.
3. Medida EIS final en corriente alterna (AC).

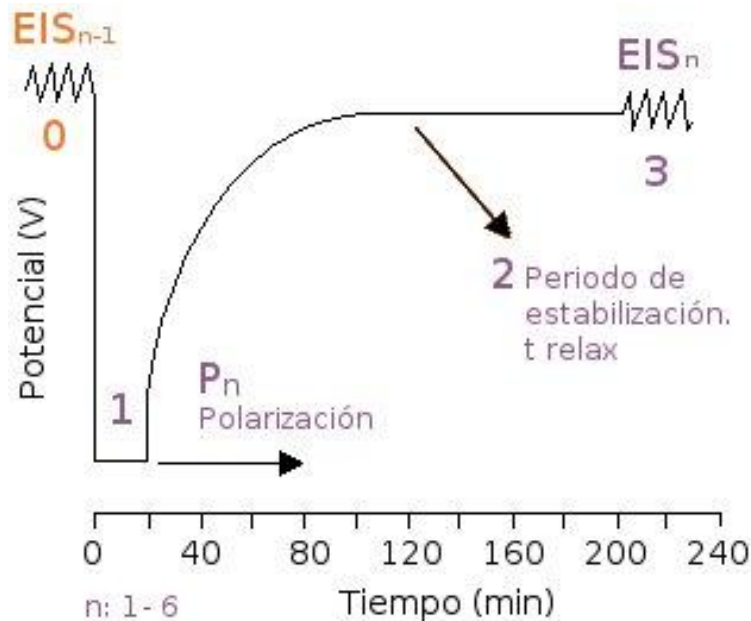


Figura 3.17. Etapas de la técnica ACET.

3.2.3.1 Descripción de las etapas del ciclo

3.2.3.1.1 Medida EIS

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) se puede considerar como una poderosa técnica para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y sus interfases. Esta técnica permite conocer los procesos químicos y/o físicos que se producen en los fenómenos de degradación y corrosión de sistemas metálicos. Uno de los mayores atractivos de EIS es la posibilidad de distinguir entre diversos procesos que tienen lugar, de forma simultánea y/o consecutiva, en un

CAPÍTULO 3.

sistema¹⁶. De los estudios obtenidos por la aplicación de esta técnica se consigue conocer propiedades del material como la conductividad o la constante dieléctrica o parámetros de la interfaz metal/disolución como la capacidad de dicha región o la velocidad de adsorción de especies activas.

Para el caso concreto de recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos, la técnica EIS se ha utilizado con éxito para la caracterización de sus propiedades protectoras^{17,18,19,20,21,22,23,24}. El objetivo principal de esta técnica con estos sistemas es obtener información acerca de las propiedades de los mismos a través del conocimiento del mecanismo de reacción, como por ejemplo la adherencia metal-pintura, las propiedades barrera del recubrimiento o la presencia de defectos. La información que se obtiene con el conocimiento de estos parámetros resulta clave para poder predecir las características anticorrosivas de dichos sistemas durante su vida de servicio.

Las medidas de impedancia se basan en establecer una señal sinusoidal de tensión o intensidad de baja amplitud a un electrodo (metal en corrosión) y observar la respuesta correspondiente. La respuesta a esta perturbación permite analizar los procesos que tienen lugar. Cada proceso genera una respuesta que se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (3)$$

siendo τ la constante de tiempo, es decir, el tiempo que el proceso tarda en relajarse tras la aplicación de la perturbación causada mediante la medida

¹⁶ U. Rammelt, G. Reinhard, *Prog. Org. Coat.*, 24 (1994) 309

¹⁷ M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, *Corr. Sci.*, 23 (1983) 317.

¹⁸ F. Mansfeld, *J. Appl. Electrochem.* 25 (3) (1995) 187–202.

¹⁹ G.P. Bierwagen, *J. Coat. Technol.* 64 (1992) 71–75.

²⁰ B. Liu, Y. Li, H.C. Lin, C.N. Cao, *Acta Phys. Chim. Sin.* 17 (2001) 241.

²¹ B.S. Skerry, C.T. Chen, C.J. Ray, *J. Coat. Technol.* 64 (1992) 77–86.

²² M. Selvaraj, S. Guruviah, *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 271–277.

²³ L.S. Hernandez, B. del Amo, R. Romagnoli, *Anti-Corros. Meth. Mater.* 46 (1999) 198–204.

²⁴ J. Shao, P. Wan, X. Lin, H. Lin, S. Zhang, *Mater. Corros.* 46 (1995) 33–38.

EIS²⁵ (tiempo que emplea el sistema en volver a recuperar el estado estacionario). Se trata de un parámetro que es característico de cada proceso que sucede en el sistema recubrimiento/metal, así pues, constantes de tiempo bajas implican procesos rápidos que se desarrollan a valores de frecuencias elevados y se relacionan con las propiedades dieléctricas de los recubrimientos. Por el contrario, cuanto más lento es un proceso su τ es más elevada y los procesos que se dan son los relacionados con la interfase, como por ejemplo, reacciones de corrosión en las superficies metálicas las cuales tienen lugar a frecuencias bajas.

Lo más habitual es aplicar por medio de una estación electroquímica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y medir su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias (régimen potencioestático). No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema (régimen galvanostato).

En el caso de trabajar en régimen potencioestático, la perturbación es una señal de corriente alterna sinusoidal representada por la siguiente expresión.

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{ sen}(\omega t) \quad (4)$$

en donde E es el valor del potencial (voltios) a un tiempo t, E_0 es el potencial (voltios) correspondiente al estado estacionario /corriente continua), ΔE es la amplitud de señal (a ser posible inferior a 20mV para asegurar que el sistema se encuentra en régimen lineal y no se haya desplazado fuera del equilibrio electroquímico) y ω es la frecuencia angular (radianes), misma que se relaciona con la frecuencia f (hercios) de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f \quad (5)$$

²⁵ García Espallargas, Santiago J., Formulación de imprimaciones epoxy en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflatos de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos., Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (2006).

CAPÍTULO 3.

La corriente (I , amperios) asociada a una señal de potencial sinusoidal es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y ángulo de fase, θ , (grados) diferente a la del potencial debido a la desviación respecto al caso ideal (caso de un sistema puramente resistivo donde no hay desfase como se muestra en la Figura 3.18; la Figura 3.19 es el caso de desfase de 90° , sistema puramente capacitivo). Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{ sen}(\omega t - \theta) \quad (6)$$

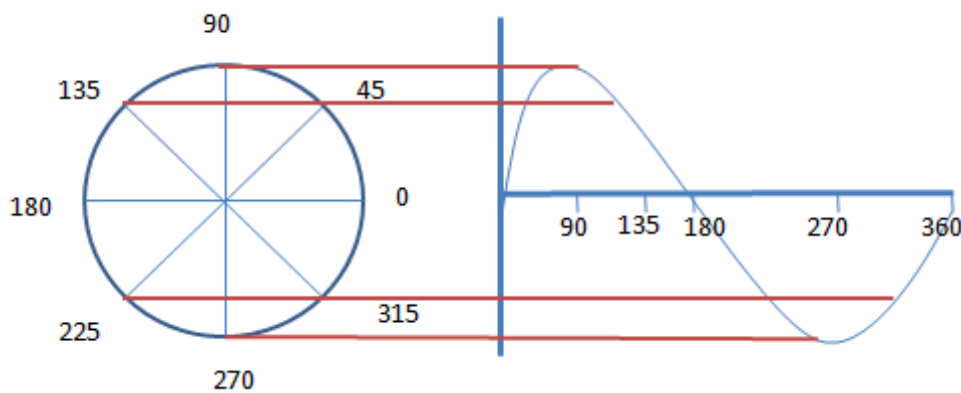


Figura 3.18. Ángulo de fase de 0° .

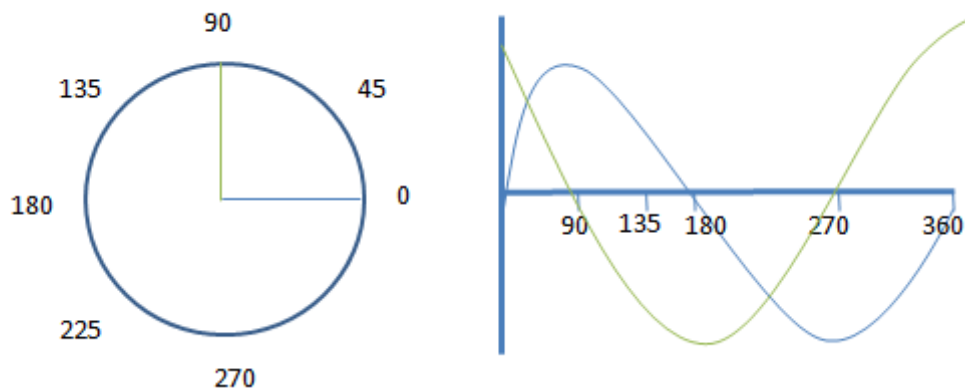


Figura 3.19. Ángulo de fase de 90° .

En un circuito de corriente directa (DC) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm, tal como se expresa en la ecuación⁹⁴:

$$R = \frac{V}{I} (\Omega) \quad (7)$$

pero en circuitos de corriente alterna (AC), es la impedancia (Ohmios) el término que describe la resistencia eléctrica (R). La impedancia de un circuito de AC es dependiente de la frecuencia de la señal que sea aplicada, por lo tanto, la impedancia de un sistema se define por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase²⁶. De este modo, el cociente entre la señal del potencial aplicado y la corriente de respuesta se conoce como la impedancia del sistema, Z.

$$Z = \frac{E}{I} (\Omega) \quad (8)$$

Teniendo en cuenta únicamente la señal de corriente alterna y mediante la relación de Euler ($\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta)$) las ecuaciones (4) y (6) en forma compleja son:

$$E(t) = \Delta E e^{j\omega t} \quad (9)$$

$$I(t) = \Delta I e^{j(\omega t - \theta)} \quad (10)$$

Donde $j = -i$; $i = (-1)^{1/2}$

sustituyendo en la ecuación 8

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{j\theta} = |Z| e^{j\theta} = |Z| (\cos\theta + j\sin\theta) = Z' + jZ'' (\Omega) \quad (11)$$

La impedancia de un sistema se puede representar en términos de número complejo, definido por el vector $|Z|$ y el ángulo formado por el vector y el eje real, tal y como muestra la Figura 3.20:

²⁶ Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Impedancia Electroquímica (JMF, RDR, JGLL). Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química, UNAM.

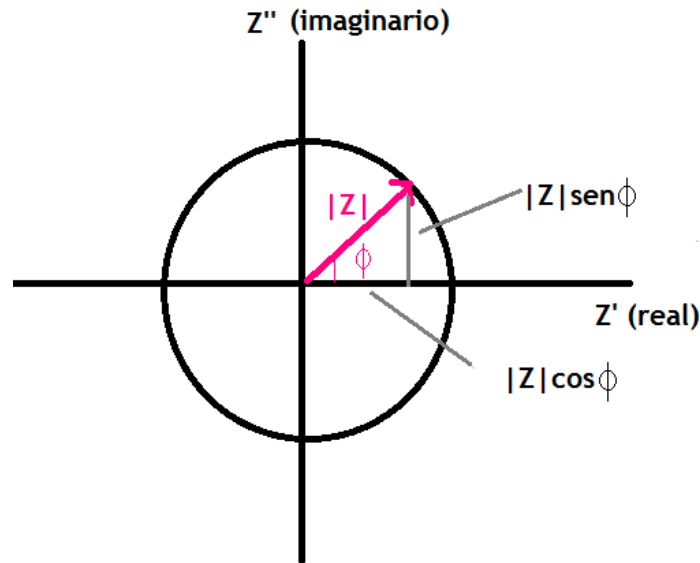


Figura 3.20. Diagrama de Argand de la impedancia.

Esta representación se conoce como Diagrama de Argand, donde Z' es la componente real e la impedancia y hace referencia a su componente resistiva y, Z'' es la componente imaginaria y representa su componente capacitiva.

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (θ) y los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones²⁶:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (12)$$

$$\tan \phi = \frac{Z'}{Z''} \quad (13)$$

$$Z' = |z| \cos \phi \quad (14)$$

$$Z'' = |z| \sin \phi \quad (15)$$

Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia” y es representado utilizando fundamentalmente dos tipos de gráficos:

- Gráfico de Bode: se representa el logaritmo del módulo de la impedancia, $\log|Z|$, y ángulo de fase, θ , en función del logaritmo de la frecuencia, $\log(f)$.

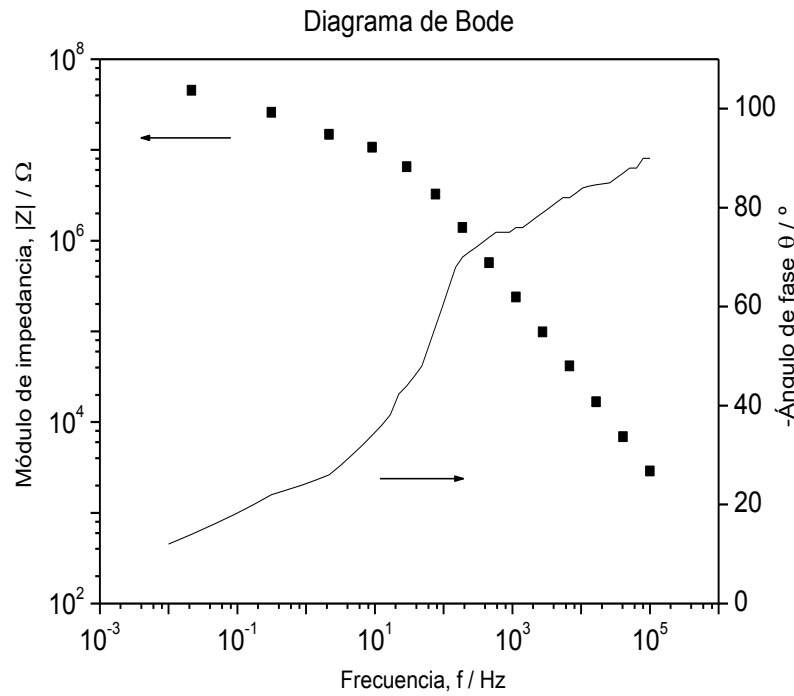


Figura 3.21. Grafico de Bode.

- Gráfico de Nyquist: se representa la componente imaginaria de la impedancia total, Z'' , en función de la componente real de la impedancia total, Z' para todo el rango de frecuencias.

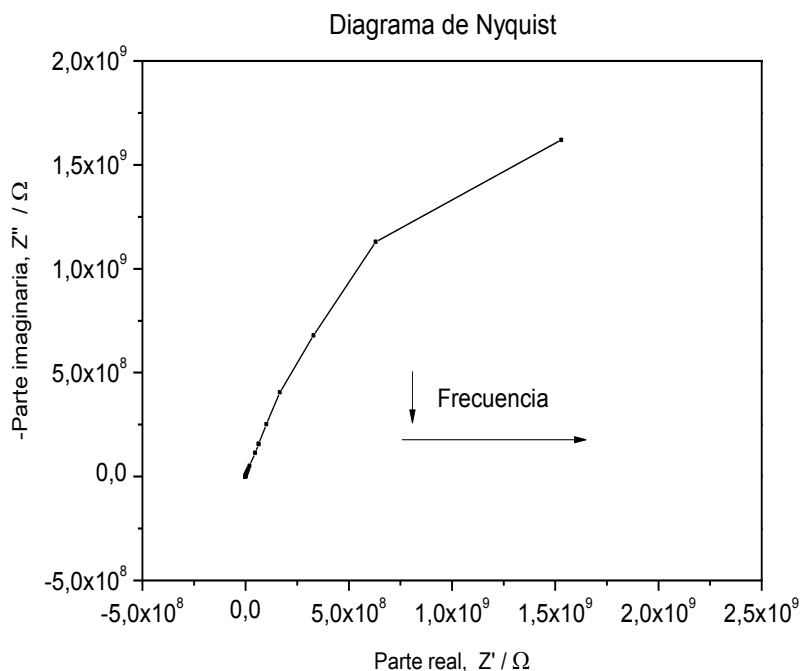


Figura 3.22. Diagrama de Nyquist.

Ambas representaciones son conocidas y utilizadas, aunque la mayor parte de científicos se decantan por el uso de los gráficos de Bode al ver claramente identificados los valores de frecuencia (eje de abscisas en Figura 3.21) y poder identificar valores de impedancias ($|Z|$) de diferente magnitud óhmica. Un investigador a destacar es Mansfeld que recomienda el uso de diagramas de Bode por tres razones²⁷:

1. todos los puntos medidos son mostrados igualmente mientras que en el diagrama de Nyquist la mayoría de los puntos se encuentran juntos en los dos extremos del espectro.
2. los valores de frecuencia no se distinguen fácilmente en las curvas del diagrama de Nyquist.
3. las regiones de resistencia (R) y capacitancias (C) se distinguen claramente y junto con la información proporcionada por la frecuencia

²⁷ Review Paper. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. A. Amirudin, D. Thierry. Progress in Organic Coatings 26 (1995) 1-28.

y el ángulo de fase, el cual es un indicador muy sensible de los pequeños cambios en los espectros.

Por otro lado, si interesa estudiar a fondo qué fenómenos ocurren en la interfase recubrimiento/metal como por ejemplo si existe o no difusión, es preferible el uso de Diagramas de Nyquist.

Centrándonos en las etapas de ACET, la primera medida, EIS_0 , se hace para conocer el estado en el que se encuentra el sistema inicialmente, es decir, para cuantificar su resistencia a la entrada de especies activas.

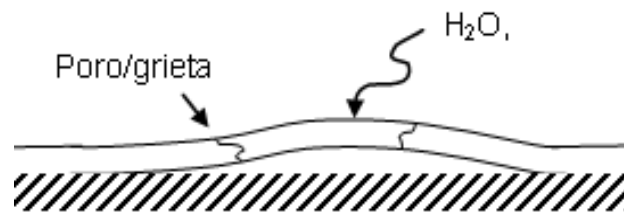


Figura 3.23. Medida EIS inicial.

Dado que la aplicación de la polarización catódica se considera como un estrés sobre el recubrimiento protector, tras la relajación se vuelve a realizar una medida EIS para conocer la nueva impedancia del sistema obteniendo así como ha variado el sistema tras el estrés aplicado.

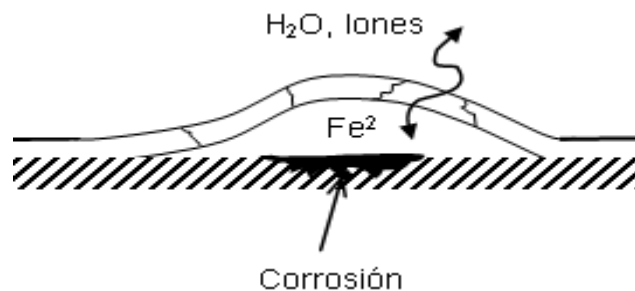


Figura 3.24. Relajación de potencial. Salida iones, reacciones de corrosión, estabilización de la doble capa.

3.2.3.1.2 Polarización catódica

La polarización catódica consiste en la aplicación de un potencial menor que el potencial de equilibrio del sustrato metálico ($E < E_0$) consiguiendo así provocar en el mismo las reacciones catódicas correspondientes. El potencial a

CAPÍTULO 3.

aplicar en el ensayo ACET debe ser tal que asegure que tenga lugar la electrolisis del H₂O para el pH del medido que se haya establecido.

La finalidad de esta etapa es provocar la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato mediante el forzado de la entrada de electrolito e iones (H⁺, Na⁺,...) en el recubrimiento haciendo actuar al sustrato metálico como cátodo y promoviendo reacciones catódicas superficiales (dado el potencial aplicado se provocará reacciones de hidrólisis del agua).

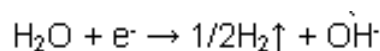
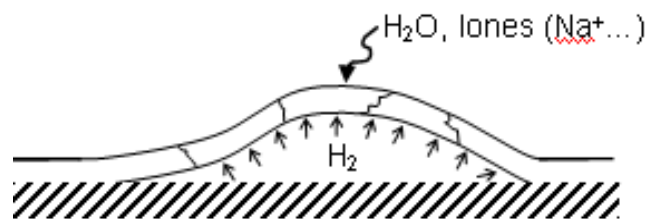
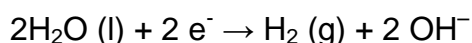


Figura 3.25. Polarización catódica.

La aplicación de la polarización catódica posibilita la reacción de hidrólisis del agua formándose H₂ (gas) y OH⁻ siempre que la permeabilidad del recubrimiento y su falta de adherencia permitan la presencia del electrolito en el sustrato metálico y que el potencial sea más negativo que -1V (vs SCE).

Los efectos que la polarización tiene sobre el sistema recubrimiento/metal son los siguientes:

- La introducción y el paso de diferentes iones (H⁺, Na⁺...) desde el electrolito a la película, debido al potencial negativo establecido en el sustrato metálico (por la polarización catódica impuesta). Esto puede producir una concentración de cationes en la imprimación que deberá ser neutralizada alcanzando un equilibrio a través de la entrada de aniones (como Cl⁻). El paso de iones (que pueden ser hidratados) a través del recubrimiento puede causar su deterioro.
- La reacción catódica que tiene lugar en la superficie metálica considerando el grado de polarización impuesto y el tipo de electrolito es:



Esta reacción tendrá lugar antes si el electrolito es capaz de pasar a través del recubrimiento y alcanzar la interfase. Esto dependerá de las propiedades de la película (permeabilidad a los iones, adherencia al sustrato, existencia de áreas de deslaminación localizada, posibilidad de agrietamiento debido al alto grado de rigidez...) y también del potencial empleado.

Una alta calidad de la imprimación disminuye la probabilidad de que el electrolito alcance la interfase y de que la reacción catódica tenga lugar. El deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede estar provocado, principalmente, por el proceso de deslaminación de la película en la interfase metálica si la reacción catódica de producción de H_2 (g) y/o OH^- finalmente ocurre, aunque el paso de iones a través de la película también debe ser considerado.

Cuando cesa la reacción catódica, y la producción de H_2 ha tenido lugar, la corrosión electroquímica en el sustrato tiene lugar en presencia de electrolito con producción de óxidos e hidróxidos de hierro. La polarización forzada hace que la doble capa en la interfase se distorsione y necesite reorganización, por lo que se deja que el sistema relaje, que se establezca durante un periodo (t_{relax}).

3.2.3.1.3 *Relajación de potencial*

La relajación de potencial tiene dos propósitos fundamentales: por un lado, obtener información sobre el estado de la interfase metal/recubrimiento y, por otro, que el sistema se establezca en un nuevo estado de equilibrio. Se considera que el sistema es estable cuando el potencial a circuito abierto lo es. Este nuevo estado de equilibrio resulta de la conjunción de varios procesos como son el movimiento de las especies iónicas, salida de hidrógeno y las reacciones entre el electrolito y especies en contacto con el metal con la consiguiente formación de una doble capa. Así en función de si la producción de H_2 ha tenido lugar durante la polarización²⁵ o no pueden dárseles siguientes procesos de relajación:

- Si la reacción catódica no se ha producido, el potencial sólo tendrá lugar una relajación correspondiente a la salida de iones y electrolito del recubrimiento. Esta relajación tendrá lugar a periodos de tiempo más altos en función de la penetración de éstos en la película, pero probablemente necesitarán menos tiempo que en el caso anterior. La relajación de potencial tendrá un aspecto como el que aparece en la Figura 3.26.

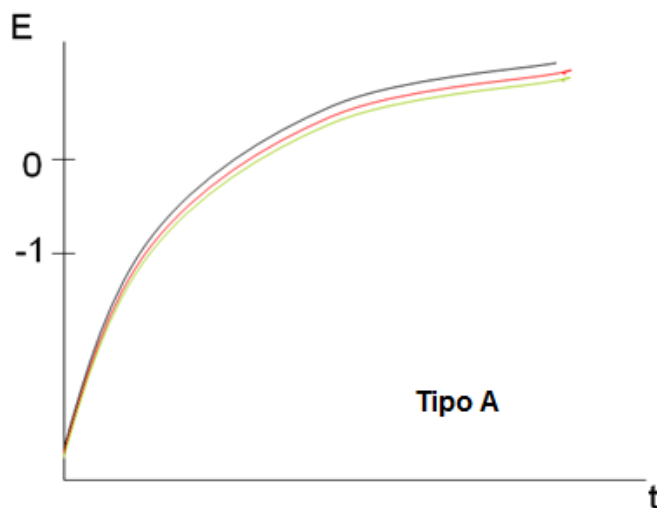


Figura 3.26. No producción de reacción catódica

- Si la reacción catódica ha tenido lugar (producción de H_2), el potencial presentará una relajación rápida que corresponde con el final de la reacción (este potencial, para el acero es alrededor de $-1V$). Posteriormente, se observa una segunda relajación que se asocia con la salida de iones y electrolito de la película y, posiblemente, la formación de una nueva doble capa en la superficie metálica. En cualquier caso, la reacción catódica produce la entrada de electrolito a través del recubrimiento y la producción de H_2 (g) y OH^- en la interfase metal/recubrimiento. El tiempo necesario para que el electrolito y los iones abandonen la película será elevado dado que deben atravesar la imprimación. El aspecto de la relajación de potencial con el tiempo es el que aparece en la Figura 3.29 donde se aprecia una primera curva en negro correspondiente a un sistema con una sólo relajación para posteriormente (curvas roja y negra) presentar dos relajaciones. El sistema por tanto habrá evolucionado desde una situación donde no existe electrolito en la interfase a otra donde el electrolito está presente y por tanto

puede darse la reacción de hidrólisis. La degradación del recubrimiento ha tenido lugar por la aplicación de polarizaciones catódicas en los ciclos ACET.

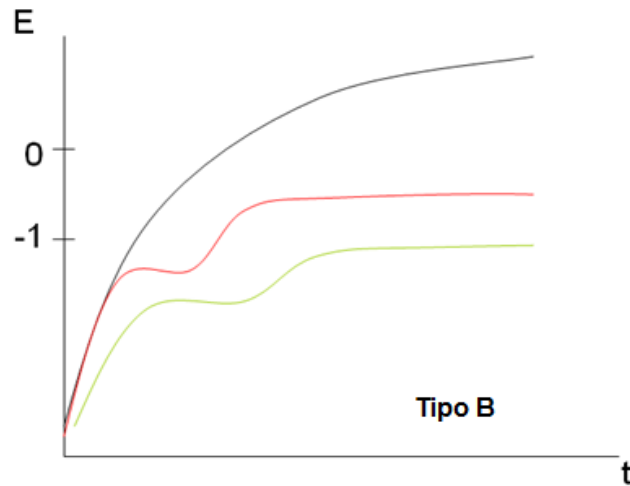


Figura 3.27. Producción de reacción catódica.

Cuando se parte de una pintura que esta degradada desde el momento inicial, la evolución del potencial de relajación con el tiempo tendrá un aspecto como el que aparece en la Figura 3.28, donde existen dos relajaciones una debida a la producción de hidrógeno procedente de la reacción catódica (potencial en torno a -1 V) y otra que se da a tiempos infinitos por la salida de iones y electrolito del recubrimiento. No existe variación entre los valores de potencial con los ciclos lo que nos desvela que no existe actividad en la interfase.

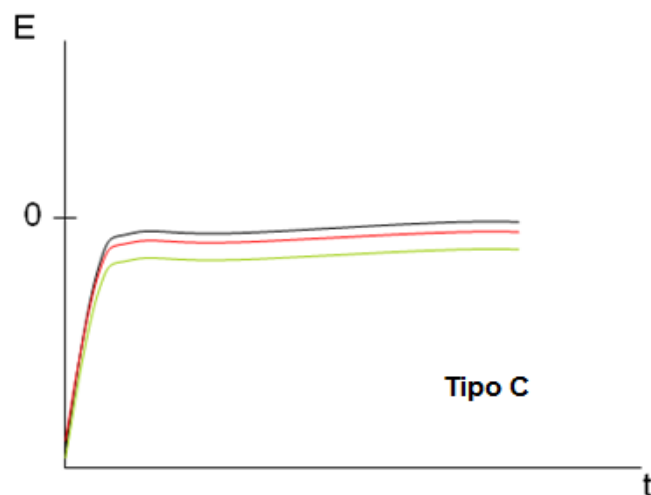


Figura 3.28. Evolución del potencial de relajación con el tiempo para sistemas Tipo C.

Si además de estar la pintura deteriorada, existe gran actividad en la interfase y mala adherencia del recubrimiento, la evolución del potencial de relajación con el tiempo tendrá un aspecto como el que aparece en la Figura 3.29.

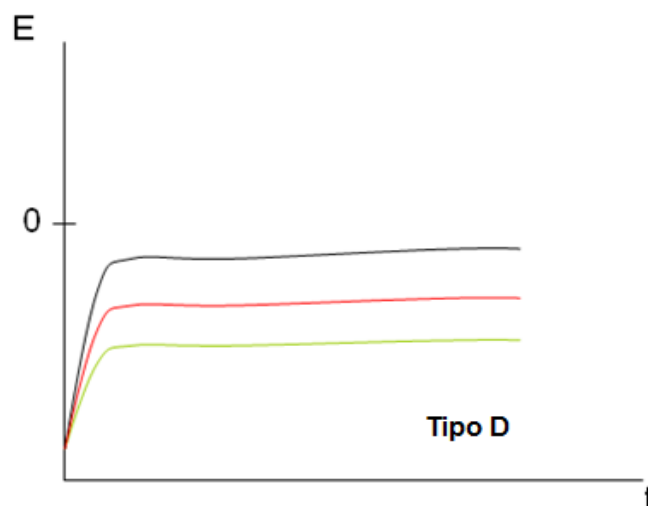


Figura 3.29. Evolución del potencial de relajación con el tiempo para sistemas Tipo D.

Esta información se utiliza para conocer el comportamiento y nivel de calidad del recubrimiento. Para ello, una vez finalizada la polarización catódica, el potencial del metal recubierto debe dejarse que alcance el estado de equilibrio (E_0) durante un tiempo variable (siendo el valor más típico de 10.000 segundos), registrando al mismo tiempo la variación del potencial (E). Si el tiempo de relajación es insuficiente, no se alcanza el nuevo estado de equilibrio, mientras que si este tiempo es excesivo, el sistema evoluciona debido al solapamiento de los procesos antes mencionados: el de movimiento de iones y las reacciones que tengan lugar entre el electrolito y el sustrato metálico.

3.2.2.1 Equipo y Condiciones de trabajo

La técnica ACET está totalmente automatizada en el potencióstato-galvanostato, modelo Zennium modificado, de la empresa Zahner Elektrik GmbH & CO. KG, que realiza ensayos de corriente continua y alterna en paralelo en cuatro celdas distintas. El ensayo se efectúa bajo las condiciones especificadas a continuación:

- Medida EIS al potencial libre de corrosión (AC). Se emplea un barrido sinusoidal potencioestático de amplitud 0.01V y de 10^5 Hz a $2 \cdot 10^{-3}$ Hz de rango de frecuencia.
- Polarización catódica (DC) a un potencial de -4V durante 20 minutos.
- Tiempo de relajación de 10.800 segundos (3 horas).

El equipo se programa de tal forma que la secuencia de ensayos (polarización catódica, relajación de potencial y medida de impedancia electroquímica) sea repetida automáticamente 6 veces, llegando a un tiempo de ensayo máximo de 24 horas.

3.2.3.2 Preparación de las muestras

Las muestras se limpian con una bayeta húmeda sin jabón y se elimina el recubrimiento en una de las esquinas con la ayuda de una lima para promover el contacto eléctrico con el sustrato (electrodo de trabajo). Se pega la cinta adhesiva especial para ensayos de corrosión sobre la plancha a ensayar en la zona de espesor similar al resto de planchas a ensayar. El área de ensayo es de $9,62\text{cm}^2$.

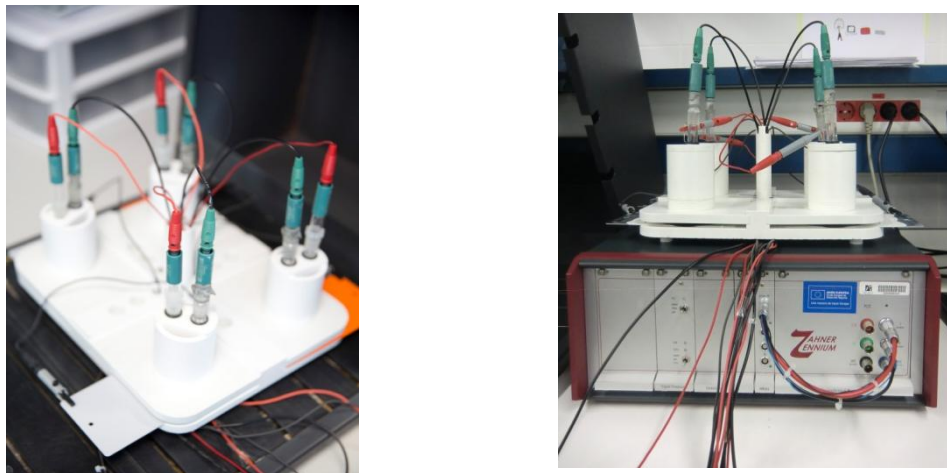


Figura 3.30. Montaje de 4 celdas (izquierda) y montaje módulo sobre equipo electroquímico (derecha).

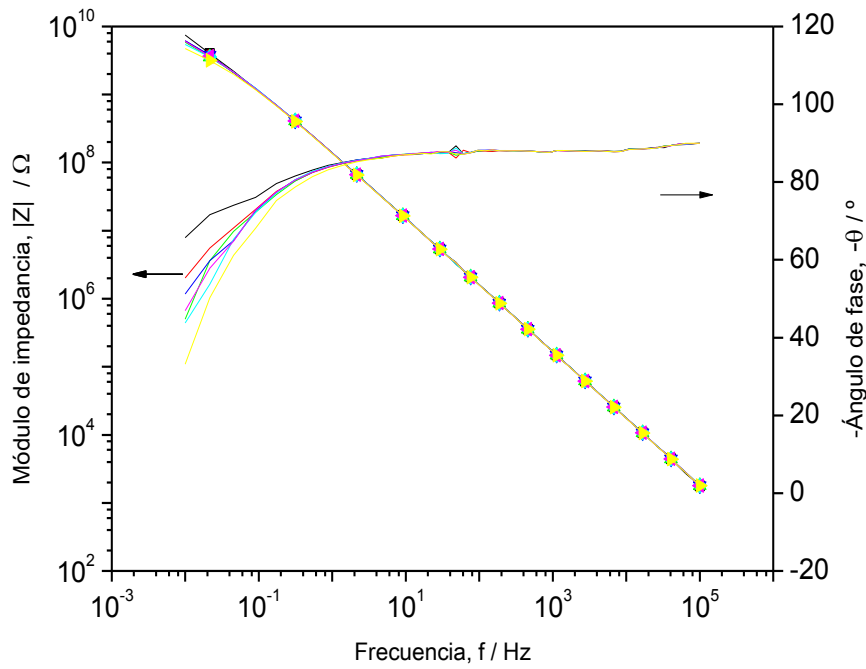
3.2.3.3 Evaluación de las muestras. Resultados del ensayo

La técnica ACET permite comparar la protección y propiedades anticorrosivas de diferentes sistemas recubiertos de manera cualitativa y

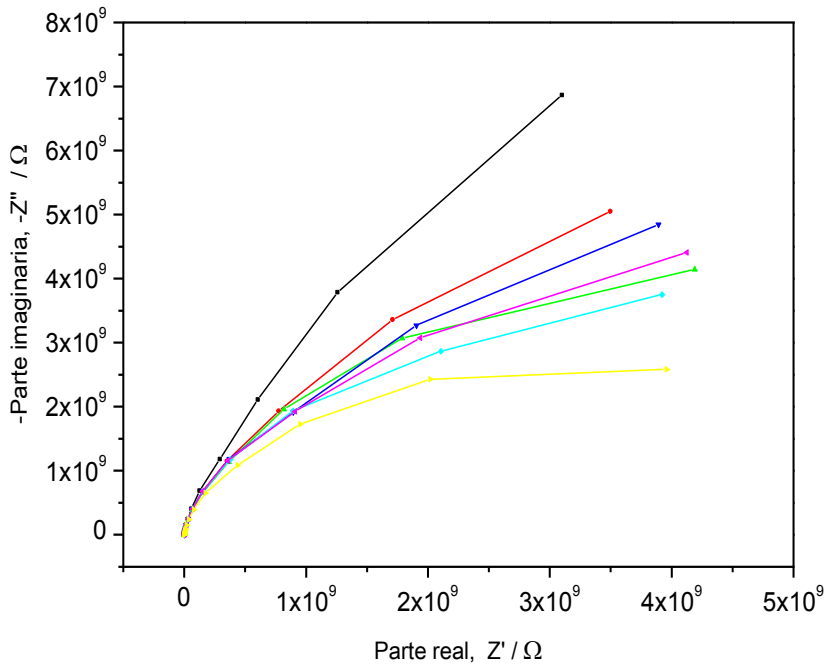
cuantitativa basándose en propiedades como permeabilidad del recubrimiento y otras que pueden serán atribuidas a la adherencia del recubrimiento al sustrato.

3.2.3.3.1 Diagramas de Bode y/o Nyquist y evolución de la relajación del potencial

La evolución del módulo de la impedancia en función de la frecuencia (diagrama de Bode, Figura 3.21) o la representación de la componente imaginaria del módulo de impedancia frente a la real (diagrama de Nyquist, Figura 3.22) así como las curvas de relajación de potencial (grafico de relajación, Figura 3.26, Figura 3.27, Figura 3.28 o Figura 3.29) para cada uno de los ciclos (0-6) indican el comportamiento frente a corrosión de un sistema de pintura y permiten discernir entre diferentes sistemas. El hecho de encontrar espectros de impedancia en el grafico de Bode en el que para todos los ciclos de estrés aplicados el módulo de impedancia es una línea totalmente recta (pendiente -1) y el ángulo de fase (θ) es de aproximadamente -90° para casi todo el barrido de frecuencia indican que el sistema evaluado presenta unas excelentes propiedades barrera y sus prestaciones anticorrosivas son muy elevadas. El recubrimiento actúa como un capacitor casi perfecto. En este punto, la resistencia al poro es externadamente alta. La pintura está intacta por más que se intente degradarla y el electrolito y/o especies activas no son capaces de atravesar dicha película. Este comportamiento, el mejor que se puede requerir a un sistema, viene reflejado en la Figura 3.31. En el diagrama de Nyquist se podría observar líneas pegadas totalmente al eje imaginario o un ligero achatamiento como es el caso mostrado, donde los valores de impedancia superan los $10^9\Omega$.



a)



b)

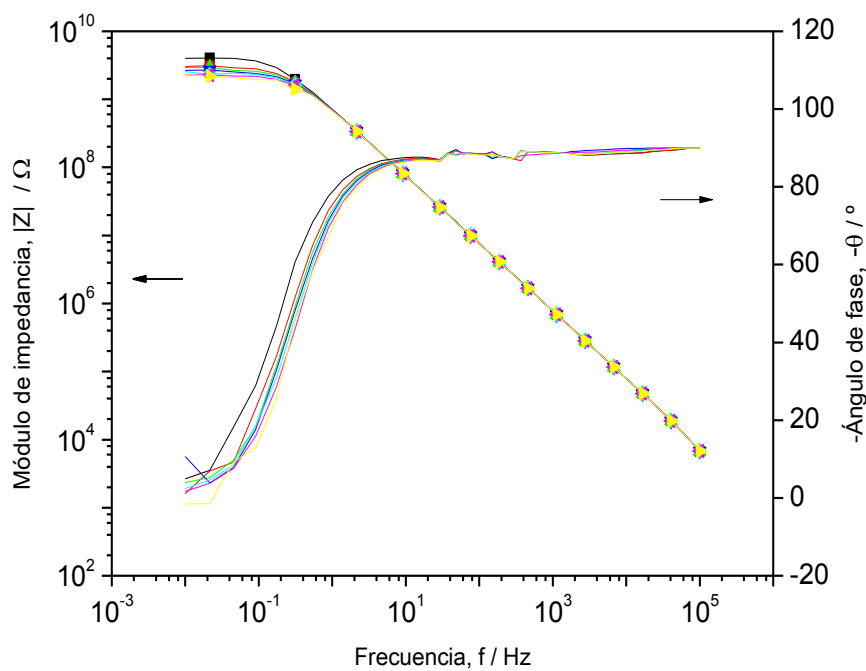
Figura 3.31. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist (b) para un recubrimiento que se no degrada con la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◆) y 6(▶)).

La evolución del potencial de relajación con el tiempo relacionado con este comportamiento es la observada en Figura 3.26.

CAPÍTULO 3.

Si el electrolito consigue atravesar la película de pintura la parte resistiva del módulo de impedancia (Z') empieza a tener importancia (zona achatada observada a bajas frecuencias en la Figura 3.32) y por tanto, el comportamiento capacitivo (componente imaginaria, Z'') disminuye. En el diagrama de Nyquist se observa como el arco se cierra y se transforma en un semicírculo.

La evolución del potencial de relajación con el tiempo relacionado con este comportamiento es la observada en Figura 3.26 o Figura 3.27.



a)

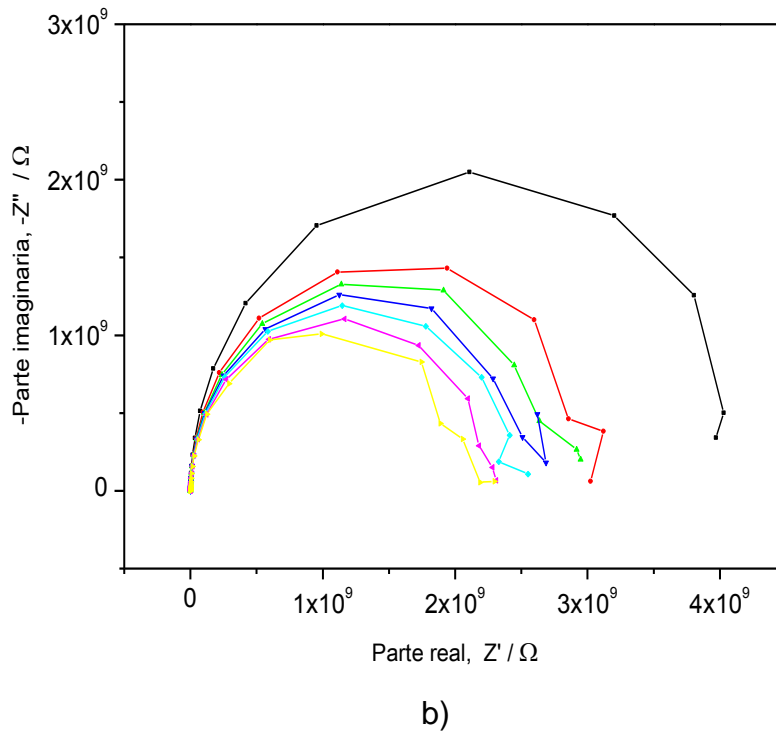
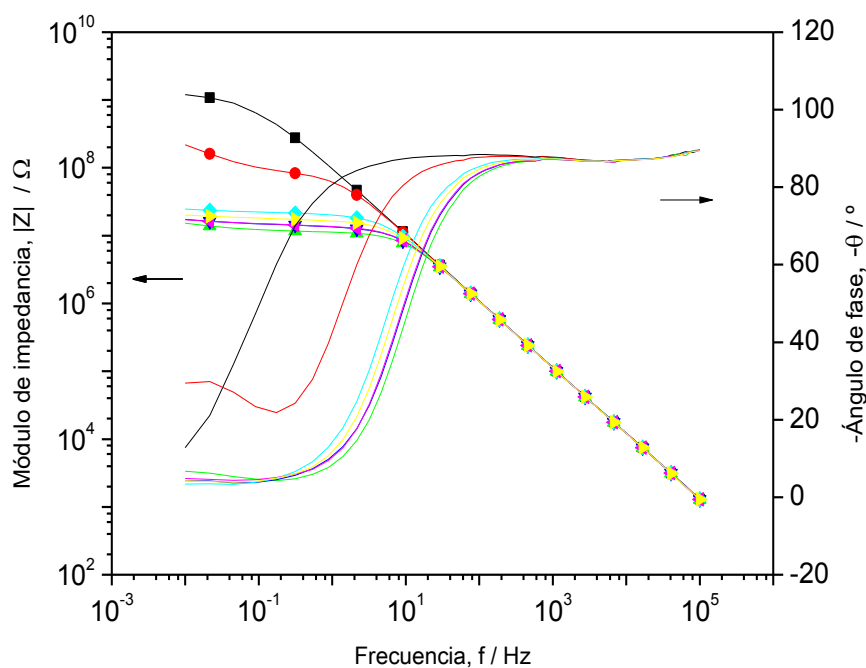
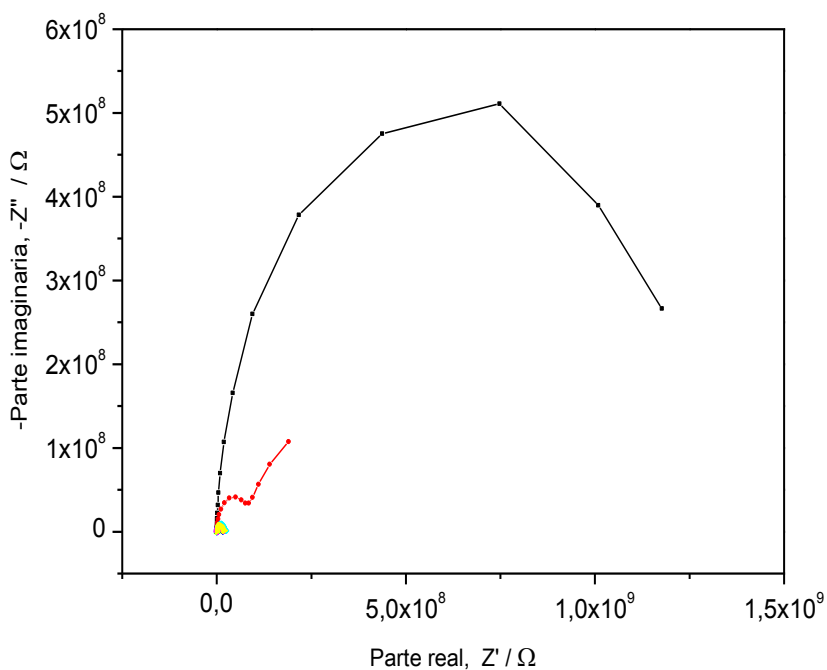


Figura 3.32. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist (b) para un recubrimiento que se degrada ligeramente con la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)).

A mayores periodos de exposición y/o conforme las etapas del ACET son aplicadas, el electrolito avanza por los canales de los poros y la resistencia del poro disminuye debido a la penetración del mismo y/o especies activas en el recubrimiento, por lo que este se va degradando cada vez más y se inician procesos de corrosión en la interfase recubrimiento/metal, con la aparición de otra constante de tiempo a frecuencias inferiores, como muestra el espectro representado en rojo en el en el diagrama de Nyquist, que puede adoptar diversas formas según la naturaleza del proceso. El grado de degradación dependerá de la calidad del recubrimiento, del electrolito utilizado y de la etapa de polarización catódica.



a)

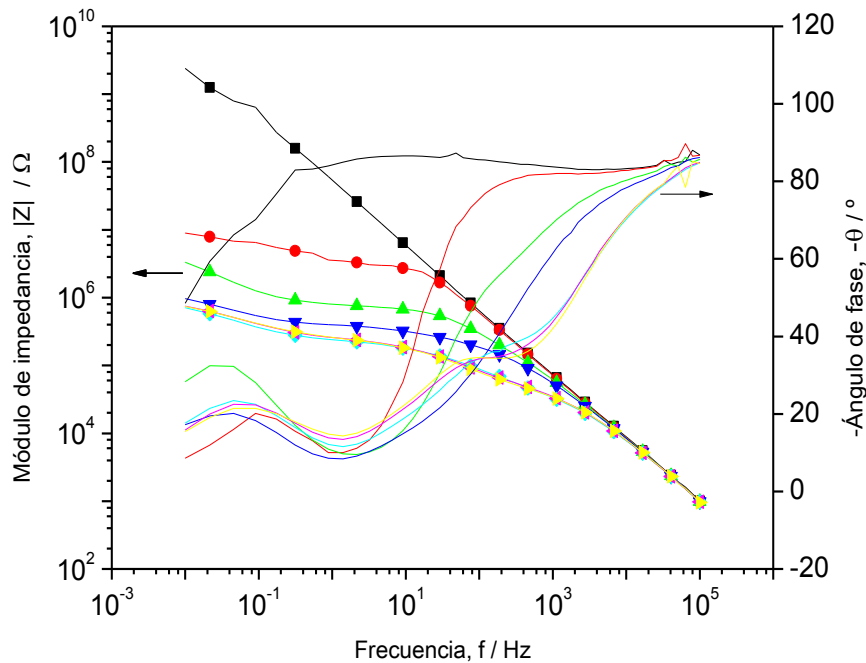


b)

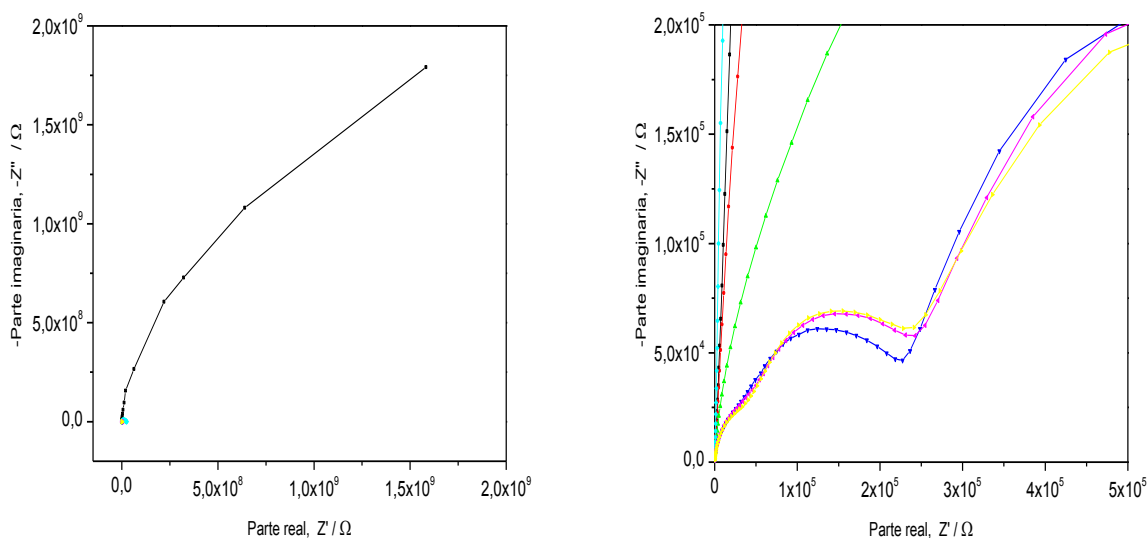
Figura 3.33. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist (b) para un recubrimiento que se degrada con la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◆) y 6 (◆)).

La evolución del potencial de relajación con el tiempo relacionado con este comportamiento es la observada en Figura 3.27 o Figura 3.28.

Si la penetración del electrolito es tal que la formación de una capa de óxido se sucede en la interfase, la adherencia del recubrimiento al substrato metálico se ve empeorada. Este comportamiento puede observarse en la siguiente Figura 3.34, donde tres procesos se observan en la evolución del ángulo de fase con la frecuencia representado en el diagrama de Bode. El primer proceso se relaciona con las propiedades del recubrimiento y tiene lugar a altas frecuencias, el segundo proceso se asocia con la formación de una capa de óxido y transcurre a frecuencias intermedias, y a bajas frecuencia se deduce el comportamiento que tiene la interfase recubrimiento/metal.



a)



b)

Figura 3.34. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist y su ampliación (b)) para un recubrimiento que forma óxido en la interfase recubrimiento/meta tras la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)).

La evolución del potencial de relajación con el tiempo relacionado con este comportamiento es la observada en Figura 3.29.

La descripción hasta aquí realizada es sólo una muestra de cómo es posible evaluar el comportamiento de un recubrimiento. Esta evolución puede ser mucho más compleja que la mostrada en función del recubrimiento evaluado.

Por otro lado los gráficos de relajación de potencial también pueden ser utilizados para obtener información acerca de la calidad de un recubrimiento. Una alta calidad del recubrimiento (impermeabilidad y gran adherencia al sustrato), disminuye la probabilidad de que el electrolito alcance la interfase y de que la reacción catódica tenga lugar. Como se ha mencionado anteriormente, la ausencia o aparición de la reacción catódica en la interfase puede ser observada en los gráficos de evolución del potencial de relajación con el tiempo. Cuatro tipos de evoluciones de potencial pueden ser descritas:

A nivel cuantitativo, el estudio se centra en el análisis de los parámetros electroquímicos más importantes obtenidos tras la aplicación de las etapas de

stress – relajación y que se correlacionan con características y propiedades del conjunto substrato/recubrimiento. Debe mencionarse que si bien estos parámetros pueden dar idea de la protección anticorrosiva de un recubrimiento, su utilización sólo puede llevarse a cabo de forma comparativa entre sistemas, cuando todos ellos presentan un mismo tipo de respuesta electroquímica. Como criterio para establecer que la respuesta electroquímica es la misma se establece que la respuesta de impedancia en un ensayo EIS puede ser modelizada con el mismo tipo de circuito equivalente. En la Tabla 3.16 se resumen dichos parámetros:

Tabla 3.16. Parámetros, definición y efectos sobre características y propiedades del conjunto recubrimiento/metal.

		Definición	Efectos predominantes
Parámetros	$ Z _{\max} (\Omega)$	Máximo valor de impedancia que el sistema alcanza en los diferentes ciclos	Estado inicial del recubrimiento
	$ Z _{\min} (\Omega)$	Mínimo valor de impedancia que el sistema alcanza en los diferentes ciclos	Permeabilidad del recubrimiento
	N	Número de órdenes de magnitud que varía el módulo de la impedancia con los ciclos aplicados.	Permeabilidad y adherencia del recubrimiento
	$\Delta Z^*(\Omega)$	Variación de la impedancia con los ciclos aplicados	Permeabilidad y adherencia del recubrimiento
	$E_{\max} (V)$	Máximo valor del potencial de circuito abierto	Adherencia y permeabilidad
	$E_{\min} (V)$	Mínimo valor del potencial de circuito abierto	Adherencia y permeabilidad
	$\Delta E(V)$	Variación total del potencial producido con los ciclos	Actividad en la interfase
	Tipo de grafico	Evolución del potencial de relajación con el tiempo	Adherencia y Actividad en la interfase

- $|Z|_{\max}$, y $|Z|_{\min}$: dan una idea del estado inicial del recubrimiento y de la permeabilidad del mismo. Cuanto mayor sea el valor de $|Z|_{\min}$ menor será la permeabilidad de la pintura. El valor máximo de la impedancia sólo da información inicial acerca de la permeabilidad inicial que, por ejemplo, depende fuertemente del espesor de la pintura y no de sus propiedades anticorrosivas.
- ΔZ^* y N: mínimas variaciones de estos parámetros ponen de manifiesto una baja degradación de la pintura con el transcurso del ensayo y una mejor calidad del recubrimiento conforme su valor se minimice.
- $E_{\max} (V)$ y $E_{\min} (V)$: indican como de deteriorada esta la pintura deteriorada, cuanto más negativos sean mayor será su deterioro.

- $\Delta E(V)$: cuantifica la existencia de actividad en la interfase. Un alto valor de este parámetro refleja peores características protectoras del recubrimiento.
- Tipo de gráfico de relajación de potencial: ya se ha descrito anteriormente.

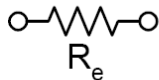
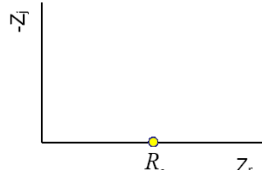
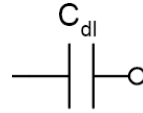
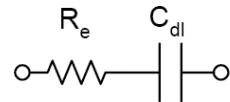
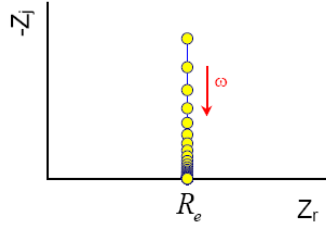
3.2.3.3.2 Modelización con circuito equivalente.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan técnicas electroquímicas tales como EIS y ACET, la información obtenida de los ensayos (espectros de impedancia) suele ser modelizada mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que representan los procesos físicos y/o químicos que tienen lugar en el sistema recubrimiento/metal objeto de estudio. La elección de circuito equivalente requiere el conocimiento de múltiples aspectos, tanto teóricos como experimentales y es una de las etapas más importantes en el proceso de interpretación de los resultados de impedancia^{28,29}. Los elementos más importantes que se pueden utilizar a la hora confeccionar circuitos con los que modelizar se muestran en la siguiente tabla:

²⁸ J. R. Macdonald, J. schoonman y A.P. Lehn. J. Electroanal. Chem., 131, p. 77, 1982.

²⁹ D.C. Siñverman. Corrosión, 47 (2), p. 87, 1991.

Tabla 3.17. Elementos del circuito equivalente.

		Característica	Símbolo	Expresión de impedancia
Elemento	Resistencia	Oposición que encuentra la corriente eléctrica durante su recorrido	R	 <p>Circuito</p> $Z_{resistor} = Z_{re} + j Z_{im} = R + j 0 = R$ 
	Capacitancia	Acumulación de especies cargadas	C	 <p>Circuito</p> $Z_{capacitor} = Z_{re} + j Z_{im} = 0 + j [-1 / (2 \pi f C)]$ $= j [-1 / (2 \pi f C)]$  $Z = Z_{re} + j Z_{im} = R_e + j [-1 / (2 \pi f C)]$ $= R_e - j / (\omega C)$ $j = \sqrt{-1}$ 
	Inductancia	Deposición de capa pasiva	L	$j\omega t$
	Warburg	Modeliza difusión linear semi-infinita	W	$\frac{1}{[Y_0(j\omega)^{1/2}]}$
	CPE	Elemento de fase constante. Variedad de elementos	Q	$\frac{1}{[Y_0(j\omega)^n]}$ <p>$n=0 \rightarrow$ desviación del comportamiento ideal</p> <p>$n=1 \rightarrow$ comportamiento ideal \rightarrow CPE = C</p>

La resistencia del electrolito en la celda electroquímica es un ejemplo de una resistencia en electroquímica. La resistencia de una columna de electrolito, o de un alambre, puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad (16)$$

donde L es la longitud de la columna o alambre, A es el área de la sección transversal, y ρ (ohm-cm) es la resistividad del material de electrolito o alambre.

Un ejemplo de un condensador es un metal recubierto con un recubrimiento impermeable, inmerso en un electrolito (siendo R_s la resistencia del electrolito). El sustrato metálico es una parte del condensador, la solución electrolítica es el otro plato y el recubrimiento impermeable, separación de los dos platos, es el dieléctrico del condensador. Otro ejemplo, en términos electroquímicos, es la capacitancia de la doble capa de un metal en un electrolito. De nuevo, el electrodo metálico es una placa del condensador; el electrolito conductor es la otra. En este caso, sin embargo, el dieléctrico es una capa de agua muy fina, sólo una o dos moléculas de espesor, que separa los dos platos. La capacitancia se puede calcular teniendo en cuenta las dimensiones del condensador y la naturaleza del material de separación de los platos.

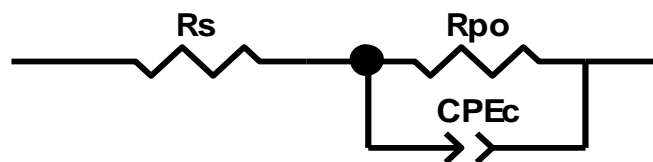
$$C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{t} \quad (17)$$

Donde C es la capacitancia en faradios, A es el área de la placa, ϵ es la constante dieléctrica de material de la separación de las placas, y t es el espesor del material; ϵ_0 es $8,85 \times 10^{-14}$ faradios/cm. Debido a que la constante dieléctrica de doble capa es tan delgada, la capacitancia de doble capa puede ser bastante alta: 10 a 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. O si el recubrimiento es bastante grueso en comparación (tal vez 50 micras), la capacitancia de un revestimiento será 0.001 mF/cm^2 o 1 nF/cm^2 .

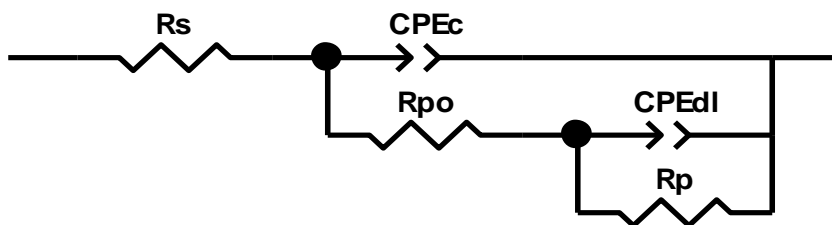
CAPÍTULO 3.

Los circuitos equivalentes ayudan a entender de una forma más sencilla los procesos complicados que ocurren en un sistema, pero hay infinidad de circuitos equivalentes que reproducen espectros de impedancia idénticos. Esto significa que es difícil elegir el modelo "correcto" para un espectro de datos. El conocer el sistema físico que se está midiendo y justificar su comportamiento es fundamental para poder elegir el mejor modelo de circuito.

Si inicialmente se dispone de un recubrimiento inalterado tras las etapas del ACET y en el que el efecto barrera es tan elevado que no ha penetrado el electrolito a través del mismo, el circuito empleado para modelizar el espectro puede ser el mostrado en la Figura 4.35 a), se dice que el comportamiento del sistema es puramente capacitivo. Los recubrimientos que se ajustan al modelo de dos constantes de tiempo (Figura 4.35 b)) serán aquellos para los que puede existir efecto barrera del recubrimiento y actividad en la interfase metal-recubrimiento, y en los que el electrolito tiene acceso a la interfase a través del recubrimiento pero sin llegar a formarse una capa de óxido. Por último, los recubrimientos que se ajustan al modelo de tres constantes son aquellos con peores propiedades dado que el electrolito tiene acceso a la interfase a través del recubrimiento y, en consecuencia, se ha formado una capa de óxido (Figura 4.35 c)).



a)



b)

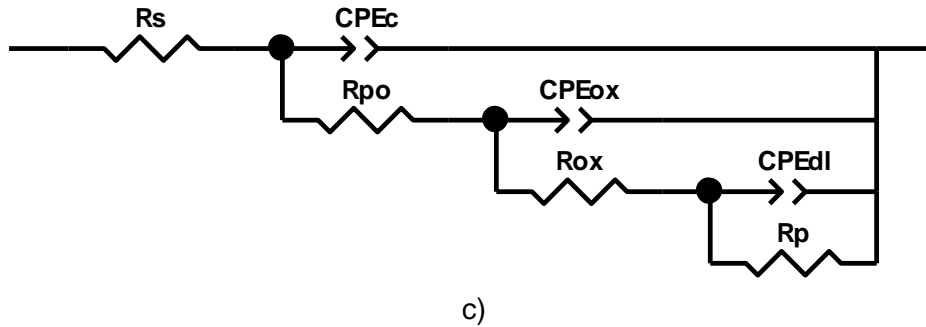


Figura 3.35. Circuito eléctrico equivalentes para sistemas con una (a), dos (b) y tres (c) constantes de tiempo.

Los circuitos equivalente mostrados en la Figura 3.35 son no ideales, así se utilizan elementos de fase constantes (CPE) en lugar de capacitores ideales (C), esto se debe a que los sistemas metal/recubrimiento muestran numerosas imperfecciones como pueden ser inhomogeneidades, rugosidad y heterogeneidades, porosidad del electrodo, variaciones de la composición del recubrimiento, reacciones de adsorción lenta o distribución no uniforme de potencial y corriente que hacen que no se comporten de forma ideal (dos placas conductoras paralelas separadas por un dieléctrico). El elemento CPE actúa como un distribuidor de impedancia³⁰.

Al emplear CPE en lugar de capacitores, los softwares disponibles en el mercado como el Z-View, ofrecen un valor de capacitancia resultado del ajuste, que sin embargo, no es exactamente la capacitancia (conocida como efectiva) debido a que el uso de CPE introduce errores. Esto es especialmente cierto en el caso de los parámetros de la interfase (Cdl). Al ajustar el circuito equivalente con CPE, la capacitancia obtenida viene acompañada de un valor denominado “n”, el cual es el exponente de la ecuación dada por Brug y colaboradores para la impedancia de un CPE.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (18)$$

³⁰ Javier Molina Castellanos. Estudio del efecto del pretratamiento superficial y el pigmento en la resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos en polvo sobre acero. Tesis Doctoral, Universidad Jaume I de Castellón (2015).

CAPÍTULO 3.

Donde Z_{CPE} es la impedancia del CPE, Y_0 es un parámetro con unidades s^n/Ω (es la capacitancia obtenida mediante el software), j es el número imaginario “j” ($j=(-1)^{1/2}$) y, ω es la frecuencia angular ($\omega=2\pi f$, siendo f la frecuencia). El parámetro “n” da una idea de la desviación del CPE con respecto a la capacitancia ideal (donde $n=1$), así cuando n es 1, el CPE se comporta como una capacitancia, mientras que cuando es 0 lo hace como un resistor (más distribución de capacitancia).

Debido la desviación de valores de la capacitancia ajustada con respecto la capacitancia efectiva (sistema ideal), algunos autores propusieron ecuaciones para calcular la capacitancia efectiva (C_{dl}) mediante el valor del ajuste (Y_0) y los valores de n y frecuencia angular. Esta relación fue propuesta por primera vez por E. Van Westing³¹.

$$C_{dl} = \frac{Y_0 \cdot \omega^{n-1}}{\sin \frac{\pi n}{2}} \quad (19)$$

Posteriormente, Mansfeld y Hsu³², propusieron una nueva ecuación, como la apropiada para una conexión paralela de CPE con resistencia

$$C_{dl} = Y_0 (\omega''_{max})^{n-1} \quad (20)$$

Donde ω''_{max} es la frecuencia del máximo en la representación $-Z''$ (impedancia imaginaria) frente ω (frecuencia angular). A fin de saber qué ecuación de todas las propuestas para calcular la relación entre C_{dl} e Y_0 , Jovic³³ estudió el uso de las más importantes, llegando a la conclusión que la propuesta por Mansfeld y Hsu era la más apropiada.

A parte, las diferencias entre Y_0 y C_{dl} pueden ser significantes dependiendo de los valores de frecuencia y n . Así, se recomienda el uso de la

³¹ E. Van Westing, “Determination of coating performance with impedance measurements”, Tesis doctoral, Technical University of Delft, Delft (1992).

³² C.H. Hsu, F. Mansfeld, Corrosion, 57 (2001) 747.

³³ V.D. Jovic, “Determination of the correct value of C_{dl} from the impedance results fitted by the commercially available software”, Gamry Instruments Inc. (2003).

ecuación anterior cuando los valores de n están muy por debajo de 1, lo cual supondría el uso de esta ecuación para calcular los valores de capacitancia de la interfase efectivos (C_{dl}) ya que en el caso del recubrimiento los valores de n suelen ser muy cercanos a 1. También en el caso de los sistemas aplicados por cataforesis los valores de n suelen ser muy próximos a 1, tanto en recubrimiento como en interfase. Por lo que el uso de dicha ecuación no se hace necesario, entendiendo los valores dados por el software como iguales a los reales obtenidos por dicha ecuación (la necesidad de uso esta ecuación tiene mucha importancia cuando se pretende obtener cuantitativamente parámetros del sistema como el espesor de capas de anodizado en aleaciones de aluminio o la constante dieléctrica de materiales de baja constante dieléctrica). En esta Tesis doctoral se decide mostrar los valores de CPE_{dl} acompañados de los valores “ n ” encontrados.

La modelización del circuito equivalente y el estudio de la evolución de los valores de los diferentes componentes eléctricos con los ciclos de estrés aplicados permiten cuantificar algunas propiedades de los recubrimientos analizados. En la Tabla 4.18 se muestran los parámetros visualizados en los circuitos de la Figura 3.35 y qué interpretación tienen en el sistema recubrimiento/metal:

CAPÍTULO 3.

Tabla 3.18. Descripción e identificación de las muestras. Componentes eléctricos y su significado.

		Parámetros	Definición	Efectos en la pintura
		Rs	Resistencia del electrolito	----
Constantes	1	Rpo	Resistencia al poro	Degradación por aumento de porosidad
		CPEc	Capacitancia del recubrimiento	Absorción de agua
	2	Rpo	Resistencia al poro	Degradación por aumento de porosidad
		CPEc	Capacitancia del recubrimiento	Absorción de agua
	3	Rp	Resistencia a la polarización	Corrosión en la interfase
		CPEdl	Capacitancia de la doble capa	Deslaminación
		Rpo	Resistencia al poro	Degradación por aumento de porosidad
		CPEc	Capacitancia del recubrimiento	Absorción de agua
	3	Rox	Resistencia capa óxido	Tendencia a la formación de capa de óxido
		CPEox	Capacitancia capa de óxido	Crecimiento de la capa de óxido
		Rp	Resistencia a la polarización	Corrosión en la interfase
		CPEdl	Capacitancia de la doble capa	Deslaminación

Si se desea estudiar el conjunto del sistema formado por un metal recubierto donde el electrolito no ha llegado a alcanzar la interfase se debería emplear el circuito eléctrico conocido como Circuito Randles (Figura 3.36), de una sola constante de tiempo, el cual utiliza dos resistencias y un capacitor:

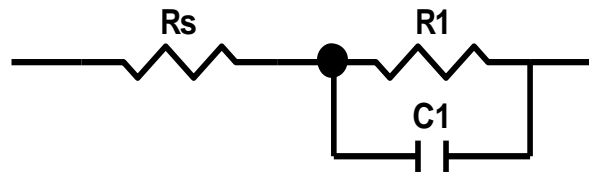


Figura 3.36. Circuito Randles.

Siendo,

- R_s la resistencia de la solución electrolítica entre la punta del electrodo de referencia y la superficie del recubrimiento, también conocida como resistencia no compensada (R_u). En general su valor es de sólo unos pocos Ohms si la concentración de sal en el electrolito es un pequeño porcentaje.
- C_1 puede representar la capacitancia del recubrimiento y ser caracterizada por la expresión del capacitor $C = (\epsilon) \cdot (\epsilon_0) \cdot (A) / t (\approx 1\text{nF}/\text{cm}^2)$ o ser asociada, en el caso del metal desnudo corroyéndose, con la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de la interfaz metal/electrolito (Es generalmente entre 10 y 100 mF/cm^2).
- R_1 puede ser asociada con la resistencia del recubrimiento ($R = \rho \cdot L / A$) o con la resistencia de polarización (R_p), en el primer y segundo ejemplo, respectivamente.

Los elementos pasivos del circuito equivalente más utilizado en la gran parte de los casos para representar los espectros de impedancia obtenidos para metales recubiertos con sustancias orgánicas o polímeros que se encuentran expuestos a un medio agresivo, es decir, el circuito mostrado en la Figura 3.35 b)^{34,35,25} o representado esquemáticamente en la Figura 3.37³⁶:

³⁴ D. Loveday, P. Peterson, B.T. Rodgers, JCT Coatings Tech. 1 (2004) 88-93.

³⁵ F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, Corros. Sci. 22 (1982) 455-471.

³⁶ A. Jiménez-Morales, J.A. García-Ureña, J.C. Galván. Técnicas Electroquímicas aplicadas al estudio de superficies en "Ciencia e ingeniería de superficie de los materiales metálicos". Coordinadores: Alfonso J. Vázquez y J.J. de Damborenea, Ediciones CSIC, Colección Textos Universitarios, No 31, 425-451, Madrid 2000. ISBN: 84-00-07920-5

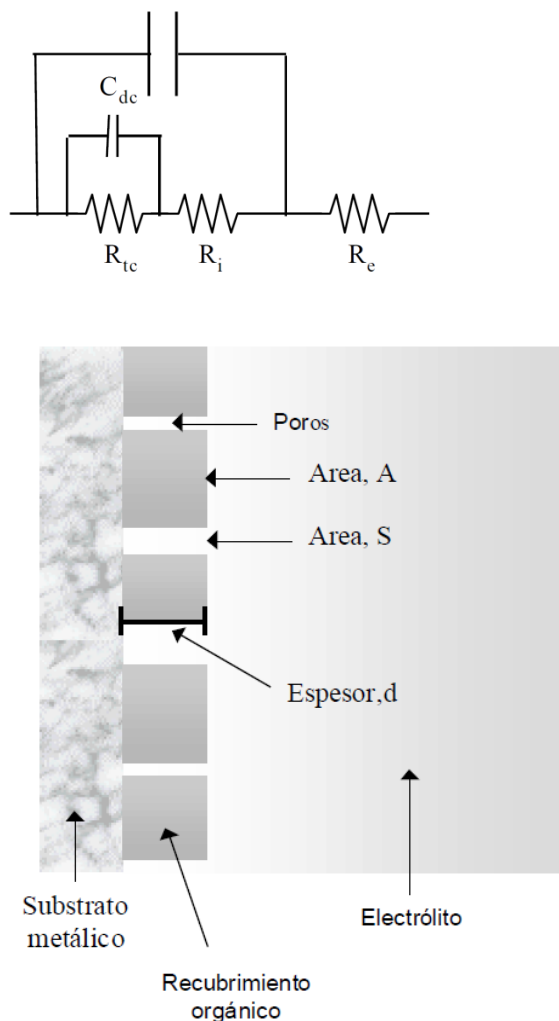


Figura 3.37. Representación esquematizada del sistema metal/pintura en contacto con un medio acuoso y circuito equivalente propuesto.

- R_s : resistencia del electrolito al flujo de corriente. En el estudio de recubrimientos orgánicos y empleando un potenciostato de 3 electrodos (electrodo de trabajo, contraelectrodo y de referencia) y concentración de electrolito de 3.5% en peso, este valor es constante y despreciable frente al resto de los valores.
- R_{po} : medida de la porosidad y deterioro del recubrimiento. Este parámetro se relaciona habitualmente con el número de poros y canales perpendiculares a la superficie del sustrato a través de los cuales el electrolito alcanza la interfaz metal- recubrimiento. Aunque R_{po} puede aumentar con el tiempo de inmersión, probablemente debido a la obstrucción de los poros por los productos de corrosión, normalmente decrece. Algunos autores han distinguido tres regiones en la tendencia dependiente del tiempo de R_{po} . Así,

inicialmente decrece muy rápido, después despacio (mostrando una meseta o plateau) y posteriormente rápido de nuevo, coincidiendo con la aparición de un segundo semicírculo en el espectro de EIS. La meseta se explica asumiendo que el número de canales formados es prácticamente constante.

- C_c : capacitancia del recubrimiento, y puede emplearse como una medida de la permeabilidad del recubrimiento al electrolito. Este parámetro viene dado por la ecuación:

$$C_c = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad (25)$$

Donde, ε es la constante dieléctrica del recubrimiento, ε_0 es la constante dieléctrica del vacío ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), A el área del recubrimiento expuesta al electrolito y d es el espesor del recubrimiento. C_c variará normalmente con la absorción de electrolito, debido a que la constante dieléctrica del agua es aproximadamente 20 veces mayor que la de un recubrimiento típico (conforme aumenta el tiempo aumenta ε por la entrada de electrolito en el recubrimiento).

Habitualmente C_c aumenta en la etapa inicial de exposición, mostrándose así como una medida de la absorción de agua, esta etapa indica la entrada del electrolito a través de los microporos del recubrimiento (área superficial del mismo). Etapa controlada por la ley de difusión de Fick. No se produce la entrada de iones como el Cl^- debido a que su coeficiente de difusión ($4.7 \cdot 10^{-12}$ cm^2/s) es un orden de magnitud menor que el del agua ($3.16 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s). En una segunda etapa, aparece C_c constante, notando que el recubrimiento está saturado de electrolito. Indica la entrada de agua e iones por los macroporos. Cuando el sistema metal/recubrimiento se ha expuesto durante un largo periodo de tiempo se puede relacionar con la delaminación y el deterioro del sistema ya que los macroporos han alcanzado la interfase, y con ellos el electrolito.

- R_p y C_{dl} son dos parámetros empleados para determinar la delaminación del recubrimiento y la actividad corrosiva que tiene lugar en la interfase. Sólo pueden ser calculados adecuadamente cuando se observan por lo menos dos

CAPÍTULO 3.

constantes de tiempo en el espectro. R_p está asociada a la transferencia de carga existente en la superficie del sustrato metálico y suele disminuir conforme avanza el tiempo, aunque depende de numerosos factores como la pasivación del sustrato.

- Cdl es una medida del área de sustrato delaminada. La tendencia del parámetro Cdl es muy compleja, y sus cambios de valor pueden ser asociados a la competición entre dos procesos opuestos como son, por un lado la delaminación y por otro la acumulación de productos de corrosión en la interfase. Este parámetro aumenta conforme el agua se introduce y extiende en la interfase y conforme el área delaminada aumenta. Por otro lado, el valor disminuye conforme la acumulación de productos de corrosión en la interfase disminuye el área del condensador de la doble capa. Por lo tanto, un cambio de tendencia de Cdl dependerá de qué factor es el dominante en el proceso de corrosión. Sin embargo, cabe destacar que tanto un aumento como un descenso de este valor son resultado del desarrollo de procesos de corrosión en la superficie del sustrato metal, mientras que cuando Cdl es constante indica que la interfase del sistema es estable.

Por último, en el caso de utilizar el circuito de tres constantes de tiempo mostrado en la Figura 3.35 c), aparte de los elementos pasivos descritos en el modelo de dos constantes habría que añadir los componentes asociados con la formación de una capa de óxido. R_{ox} y CPE_{ox} son dos parámetros empleados para determinar la evolución de los productos de corrosión formados en la interfase. La variación de CPE_{ox} puede estar relacionada con el aumento del espesor de la capa de óxido.

Es importante resaltar que, estos productos de corrosión formados, no siempre son estables en el tiempo ya que pueden disolverse nuevamente en el medio para generar complejos con otras especies activas en la interfase.

3.3 Índice de Tablas

Tabla 3.1. Composición química del acero CRS utilizado.....	59
Tabla 3.2. Composición química del acero BHRS utilizado.	59
Tabla 3.3. Propiedades mecánicas del acero CRS utilizado.....	60
Tabla 3.4. Propiedades mecánicas del acero BHRS utilizado.....	60
Tabla 3.5. Propiedades físicas de la resina epoxi Epikote 1001x75.....	62
Tabla 3.6. Propiedades físicas de la resina alquídica Synolac 7503x60.	63
Tabla 3.7. Descripción de los aditivos utilizados.	64
Tabla 3.8. Composición en peso (%) y propiedades del sistema alquídico.....	66
Tabla 3.9. Composición en peso (%) y propiedades del sistema epoxi- poliamida.....	67
Tabla 3.10. Tiempo de servicio requerido en función del sector.	78
Tabla 3.11. Condiciones del ensayo según ASTM B-117.	79
Tabla 3.12. Clasificación según ASTM B-3359.	84
Tabla 3.13. Clasificación adherencia en la cruz (ASTM D 1654-B y D 714.....	85
Tabla 3.14. Clasificación oxidación en la incisión (ASTM D 1654-92-A).	86
Tabla 3.15. Clasificación y patrones de la oxidación en la muestra (ASTM B- 610-01).....	88
Tabla 3.16. Parámetros, definición y efectos sobre características y propiedades del conjunto recubrimiento/metal.	112
Tabla 3.17. Elementos del circuito equivalente.	114
Tabla 3.18. Descripción e identificación de las muestras. Componentes eléctricos y su significado.....	120

3.4 Índice de Figuras

Figura 3.1. Estructura de la resina Epikote 1001x75.....	61
Figura 3.2. Estructura de la resina Synolac 7503X60.	62
Figura 3.3. Diagrama E vs Log (i): Curvas de Tafel.	70
Figura 3.4. Equipo de medida: potencióstato – galvanostato.....	71
Figura 3.5. Celda Electroquímica individual.....	72
Figura 3.6. Celda Electroquímica individual en vertical.	73
Figura 3.7. Solapamiento de la muestra M0358 a tiempo 0h (negra), 4h (verde) y 24h (azul).....	73
Figura 3.8. Microscopio electrónico de Leica-Zeiss LEO modelo 440.....	76
Figura 3.9. Exterior de la cámara de niebla salina (SSC-400).....	78
Figura 3.10. Interior de la cámara de niebla salina (SSC-400).....	80
Figura 3.11. Incisión afectada mínimamente (izquierda) y muy afectada (derecha).....	81
Figura 3.12. Adherencia por corte por enrejado (Cross-Cut,CC).	83
Figura 3.13. Área afectada sobre la incisión (izquierda) y cinta adhesiva eliminada (derecha).....	85
Figura 3.14. Corrosión en la incisión.	86
Figura 3.15. Oxidación en el panel sin recubrir: 0.1%, (izquierda) y 16% (derecha).....	87
Figura 3.16. Oxidación en el panel sin recubrir: 33%, (izquierda) y 50% (derecha).....	87
Figura 3.17. Etapas de la técnica ACET.	89

Figura 3.18. Ángulo de fase de 0°	92
Figura 3.19. Ángulo de fase de 90°	92
Figura 3.20. Diagrama de Argand de la impedancia.....	94
Figura 3.21. Grafico de Bode.....	95
Figura 3.22. Diagrama de Nyquist.....	96
Figura 3.23. Medida EIS inicial.....	97
Figura 3.24. Relajación de potencial. Salida iones, reacciones de corrosión, estabilización de la doble capa.....	97
Figura 3.25. Polarización catódica.....	98
Figura 3.26. No producción de reacción catódica.....	100
Figura 3.27. Producción de reacción catódica.....	101
Figura 3.28. Evolución del potencial de relajación con el tiempo para sistemas Tipo C.....	101
Figura 3.29. Evolución del potencial de relajación con el tiempo para sistemas Tipo D.....	102
Figura 3.30. Montaje de 4 celdas (izquierda) y montaje módulo sobre equipo electroquímico (derecha).....	103
Figura 3.31. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist (b) para un recubrimiento que se no degrada con la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	105
Figura 3.32. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist (b) para un recubrimiento que se degrada ligeramente con la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	107

CAPÍTULO 3.

Figura 3.33. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist (b) para un recubrimiento que se degrada con la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)).	108
Figura 3.34. Grafico Bode (a) y Grafico de Nyquist y su ampliación (b)) para un recubrimiento que forma óxido en la interfase recubrimiento/meta tras la aplicación de la técnica ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)).	110
Figura 3.35. Circuito eléctrico equivalentes para sistemas con una (a), dos (b) y tres (c) constantes de tiempo.	117
Figura 3.36. Circuito Randles.	121
Figura 3.37. Representación esquematizada del sistema metal/pintura en contacto con un medio acuoso y circuito equivalente propuesto.	122

CAPÍTULO 4. Estudio de los pigmentos inhibidores de la corrosión

4.1	DISOLUCIONES DE EXTRACTO DE PIGMENTO	138
4.2	ENSAYO DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA	139
4.3	ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE PASIVACIÓN	151
4.4	ENSAYO DE EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL.....	155
4.5	ESTUDIO MORFOLÓGICO MEDIANTE SEM Y EDX.....	161
4.6	CONCLUSIONES	171
4.7	ÍNDICE DE TABLAS.....	173
4.8	ÍNDICE DE FIGURAS	173

Los pigmentos son ingredientes clave en la formulación de un recubrimiento. Se trata de sustancias sólidas e insolubles de materiales orgánicos o inorgánicos dispersas en la resina para proporcionar una función específica. Por ejemplo, conseguir una coloración determinada, enmascarar colores previos ya que tienen un gran poder cubriente, mejorar la resistencia mecánica y química de la película y su adherencia, reducir el brillo, modificar la fluidez y las características de aplicación de la película; y en particular mejorar las propiedades de la pintura relacionadas con la exposición al medio (durabilidad o envejecimiento) y aumentar la resistencia a la corrosión del sustrato en el cual se aplique la pintura.

El objetivo del presente capítulo es estudiar el mecanismo de acción del pigmento inhibidor de fosfato de zinc (A), del pigmento a base de fosfato de zinc y molibdeno con tratamiento organofílico (B) y del pigmento libre de zinc (C). Para ello, en primer lugar se caracteriza electroquímicamente un extracto de cada uno de ellos mediante ensayos de polarización potenciodinámica o voltametría de barrido lineal (LSV) y ensayos de potencial de circuito abierto (OCP). A continuación se caracterizará morfológicamente la capa de óxido creada en los sustratos de acero laminado en frío (CRS) y acero granallado laminado en caliente (BHRS) en contacto y sin contacto con los extractos.

Para la caracterización electroquímica se utiliza una disolución de cloruro sódico al 3.5% en peso (electrolito) conteniendo una concentración determinada de pigmento A, B y C en contacto con los sustratos. Los ensayos que se utilizan son la técnica LSV y el registro del OCP. Esta metodología experimental, junto con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitirá tener mayor información acerca del mecanismo de actuación de los pigmentos.

4.1. Disoluciones de extracto de pigmento

La concentración de pigmento que hay en cada extracto se determina mediante pesada del residuo seco de una extracción de 50 cm³ de la disolución preparada a base de 5 gramos de cada pigmento en 250 mg de agua destilada y tras agitación y filtrado. En la Tabla 4.1 se encuentran las concentraciones que hay en cada extracto.

Tabla 4.1. Concentración del extracto de pigmento.

Extracto	Disolución de Extracto	Valor Concentración
Referencia/Control	Electrolito	0 mg/ 100 ml
A	Electrolito + A	3,2 mg/ 100 ml
B	Electrolito + B	32,25 mg/ 100 ml
C	Electrolito + C	15,50 mg/ 100 ml

El primer estudio se realiza a un extracto de forma individual, en contacto con el sustrato metálico objeto de caracterización. Los ensayos se llevan a cabo tras un contacto con la disolución de 0, 8 y 24 h para cada uno de los extractos de pigmento utilizados. Se tomará como muestra de control o referencia en cuanto a disolución aquella que no posee pigmento alguno (solo electrolito). Por esta razón se representa en cada gráfica la curva de polarización para la chapa sin recubrir de acero laminado en frío (CRS) o acero granallado laminado en caliente (BHRS).

Siguiendo la misma metodología, se realiza un registro del potencial de circuito abierto frente al tiempo de inmersión, siendo el máximo valor 24 horas.

Por último, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), se estudia la superficie del sustrato después de 24 horas de contacto con las disoluciones para establecer el mecanismo de acción del pigmento.

4.2. Ensayo de Polarización potenciodinámica.

En las Figura 4.1 y 4.2 se muestran los diagramas de polarización de la muestra de referencia y de las muestras con pigmento anticorrosivo en contacto con sustrato de acero tipo CRS y sobre acero tipo BHRS, respectivamente. Se aplica un potencial externo entre -0.3 V y +0.3 V respecto al potencial de corrosión. En cada una de las curvas se observa el comportamiento del sustrato cuando actúa como cátodo (potenciales más negativos que su potencial de corrosión), y cuando actúa como ánodo (potenciales más positivos que su potencial de corrosión).

La Figura 4.1 a) refleja como la pendiente de la rama anódica es muy vertical a tiempo 0 horas, indicativo de que el proceso de corrosión está controlado por activación. La densidad de corriente al potencial de corrosión se sitúa próxima a $0,31\text{mA/cm}^2$, reduciéndose el valor de la intensidad de corriente un orden de magnitud (de $3\mu\text{A}$ a $0,1\mu\text{A}$) conforme el tiempo de inmersión aumenta de 0 a 8 horas posiblemente como resultado de la formación de una capa de óxido sobre la superficie metálica. Esta reducción va acompañada de un desplazamiento de las curvas de polarización hacia potenciales catódicos (valores más negativos). El aumento de tiempo de exposición a 24 horas no produce cambios en los valores del potencial de corrosión. Estos valores de potencial de corrosión son posteriormente corroborados por el ensayo de potencial de circuito abierto.

La Figura 4.1 b), c) y d) pone de manifiesto como al adicionar pigmento A, B y C, respectivamente, a la disolución control se produce un cambio en la pendiente de la rama anódica conforme transcurre el tiempo de inmersión del sustrato. Se observa una tendencia a la pasivación del sustrato, es decir, aumentos en el sobrepotencial anódico se traducen en menores incrementos de la intensidad registrada. Este fenómeno puede indicar que el sustrato empieza a estar pasivado.

La Tabla 4.2 muestra los valores de los potenciales de corrosión versus Ag/AgCl (0.1976 mV vs. SHE) en función del tiempo para el sustrato tipo CRS

CAPÍTULO 4.

en contacto cada uno de los extractos preparados, observándose que los cambios significativos ocurren en las primeras 8 horas de contacto.

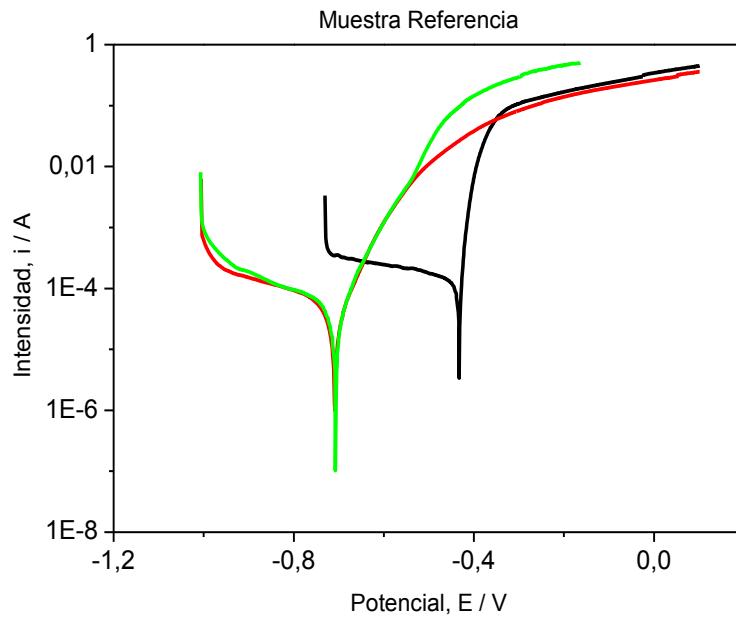
Tabla 4.2. Potenciales de corrosión (vs SCE) en función del tiempo de inmersión de las disoluciones sobre sustrato CRS.

Tiempo	Electrolito	Electrolito + Pigmento A	Electrolito + Pigmento B	Electrolito + Pigmento C
0 h	-432,6 mV	-416,6 mV	-471,6 mV	-466,6 mV
8 h	-710,6 mV	-710,6 mV	-693,6 mV	-695,6 mV
24 h	-734,6 mV	-713,6 mV	-698,6 mV	-641,6 mV

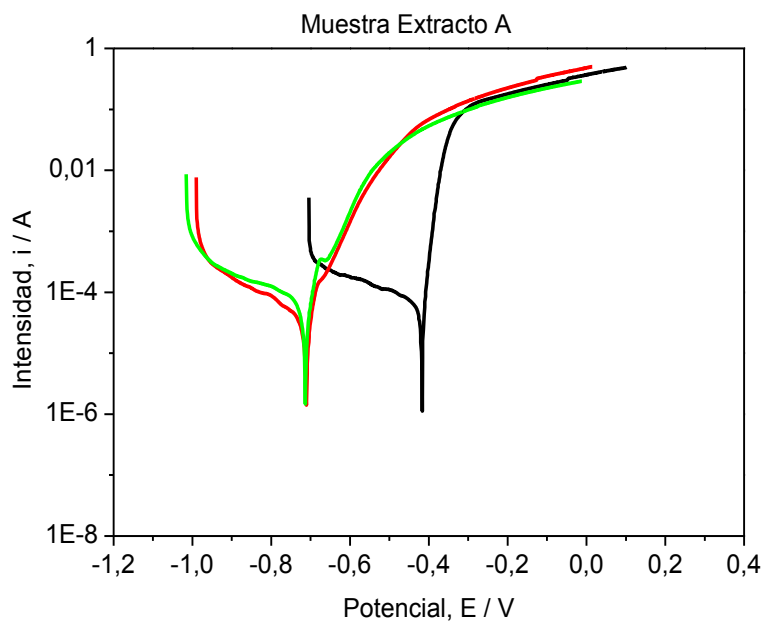
El mecanismo de inhibición del pigmento C cambia durante el tiempo de inmersión. La rama anódica se desplaza hacia menores densidades de corriente a tiempo 8 horas con respecto a la muestra de referencia mientras que la rama catódica no sufre cambio significativo. Este cambio muestra la inhibición anódica como acción dominante durante el tiempo de inmersión de 0 a 8 horas. Sin embargo, el E_{corr} se mueve hacia valores más positivos después de 24 horas de inmersión comparado con la muestra inmersa durante 8 horas, lo que vendría a indicar que se ha formado otra nueva capa derivada de la reorganización de los iones del pigmento en la interfase. Complementariamente, la rama catódica se desplaza hacia pendientes menores mientras que la rama anódica muestra una pendiente similar a la de las 0 horas. Esto indica la inhibición catódica como acción dominante del pigmento C a largo tiempo de inmersión. La gran eficiencia que muestra este pigmento anticorrosivo se basa en su composición química y en sus características físicas¹. El diseño de su composición química consiste en el efecto sinérgico que existe entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Su contenido inorgánico actúa sobre el ánodo y cátodo y, el tratamiento orgánico de su superficie reduce la aglomeración de las partículas haciendo que la interfase pigmento/resina sea mejorada con lo que la dificultad del agua y electrolito a alcanzar la interfase se ve aumentada. En cuanto a sus

¹ J. J. Gracenea*, R. March†, J. J. Suay, M. J. Gimeno, S. Chamorro, E. Oro, P. Pérez, F. Requeijo. A new generation of zinc free anticorrosive pigments.

características físicas², su pequeño y esférico tamaño de partícula así como su especial velocidad de distribución de tamaño de partícula (partículas elementales $\leq 1 \mu\text{m}$ que forman agregados $\approx 1-1.5 \mu\text{m}$ y aglomerados hasta $10 \mu\text{m}$) aumentan dicha eficiencia.

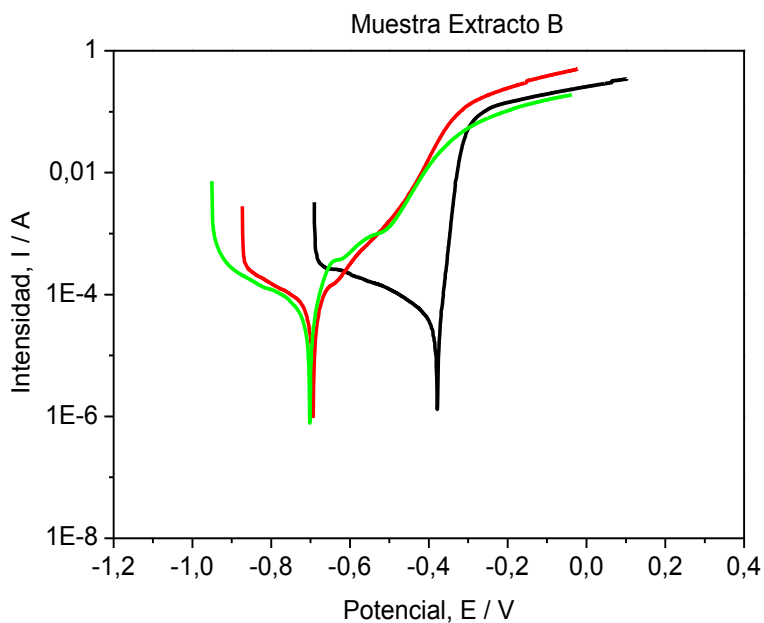


a)

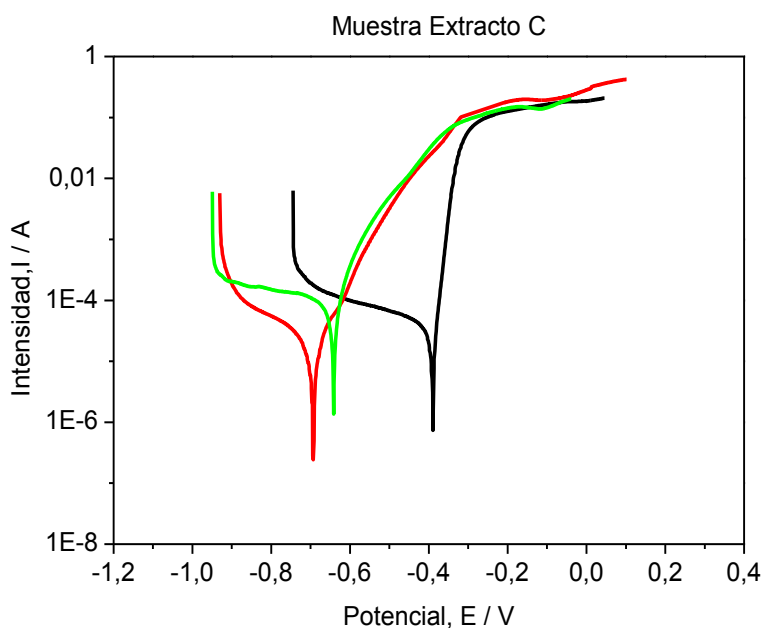


b)

² Patrícia Pérez Mashou (Anticorrosive Coatings Technician – Coatings, Nubiola). COATINGS FORMULATING AGAINST CORROSION: in Nubirox from Nubiola you have found the suitable solution.



c)



d)

Figura 4.1. Curvas de polarización del sustrato CRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h(-), 8h(-) y 24h(-).

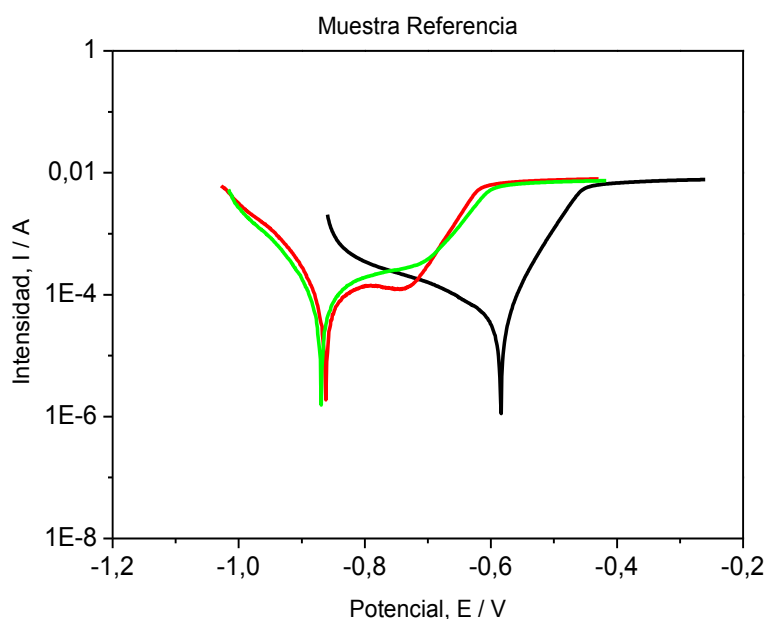
En la Figura 4.2 se muestran los voltagramas para las disoluciones en contacto con el sustrato de acero granallado laminado en caliente (BHRS) y se observa una gran diferencia entre las ramas anódicas. El desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos conforme aumenta el tiempo de contacto del sustrato no se considera prevalente sobre el cambio en

las ramas anódicas ya que la muestra de referencia ya muestra ese comportamiento. La formación de una capa de óxido, como posteriormente confirmarán los ensayos de microscopía electrónica de barrido, está teniendo lugar. Las intensidades de corrosión son aproximadamente de $1 \mu\text{A}$ para este sustrato, lo que equivale a una densidad de corriente de $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, para cualquiera de los pigmentos utilizados.

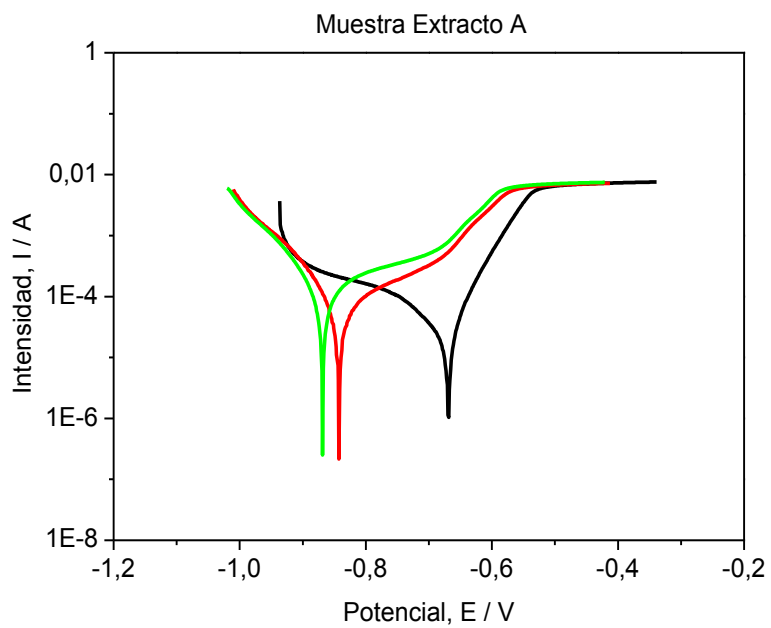
La Tabla 4.3 muestra los valores de los potenciales de corrosión versus Ag/AgCl en función del tiempo para el sustrato tipo BHRS en contacto cada uno de los extractos preparados. Para el caso del pigmento B los saltos de potencial entre los distintos tiempos de ensayo son menores además de observarse un mayor dominio de pasividad que en el resto de muestras.

Tabla 4.3. Potenciales de corrosión en función del tiempo de inmersión de las disoluciones sobre sustrato BHRS.

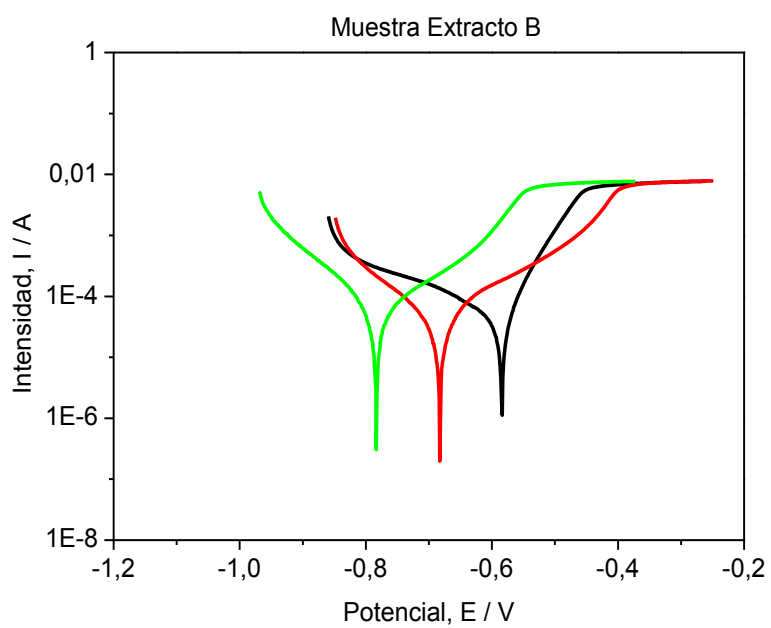
Tiempo	Electrolito	Electrolito + Pigmento A	Electrolito + Pigmento B	Electrolito + Pigmento C
0 h	-583,6 mV	-668,6 mV	-584,6 mV	-568,6 mV
8 h	-862,6 mV	-843,6 mV	-683,6 mV	-816,6 mV
24 h	-869,6 mV	-868,6 mV	-783,6 mV	-844,6 mV



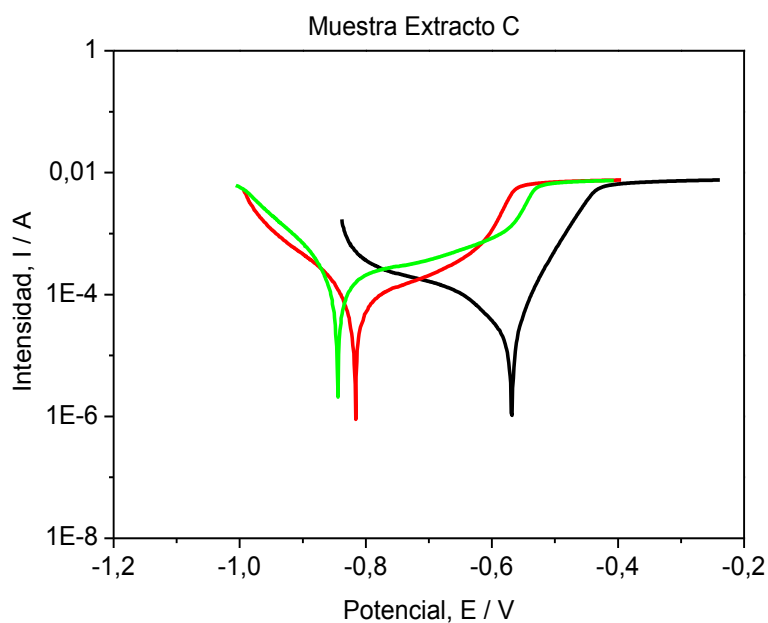
a)



b)



c)

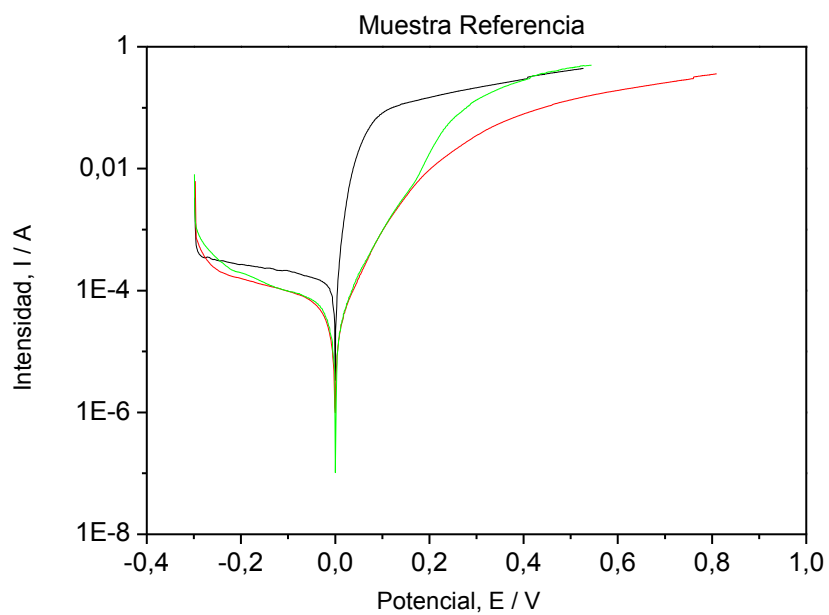


d)

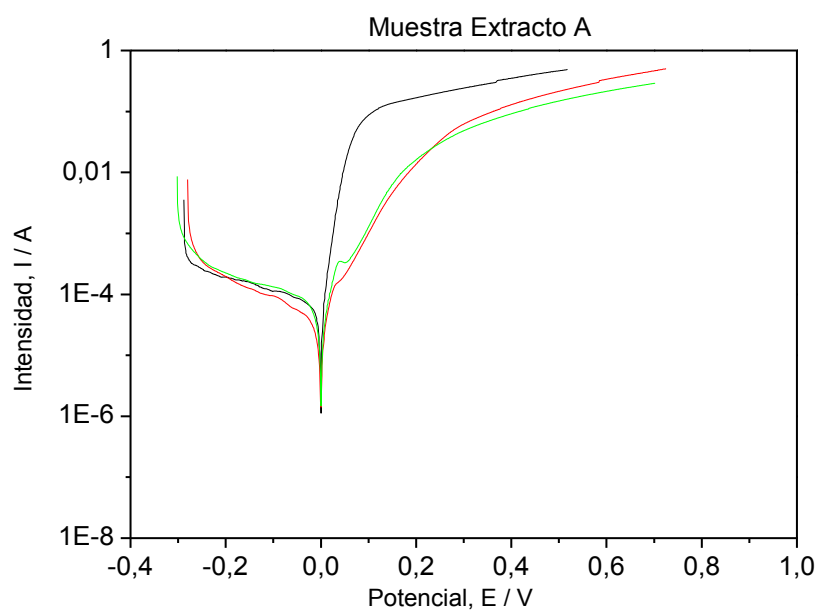
Figura 4.2. Curvas de polarización del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h(-), 8h(-) y 24h(-).

La Figura 4.3 y 4.4 resulta ilustrativa de los resultados obtenidos en la superposición de las anteriores curvas de polarización, referenciándose a un mismo potencial e intensidad, con el fin de observar el efecto que los pigmentos ejercen sobre las ramas anódicas y catódicas tras los distintos tiempos de exposición del sustrato de acero laminado en frío (CRS) y de acero granallado laminado en caliente (BHRS), respectivamente.

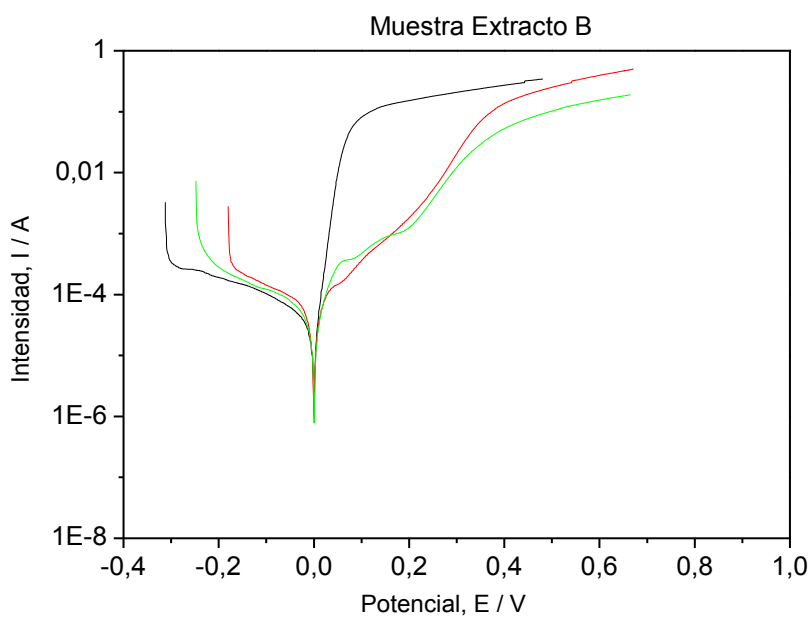
En la Figura 4.3 puede observarse como los pigmentos A y B ejercen mayor efecto sobre la rama anódica que sobre la catódica en comparación con la muestra de Referencia, ya que para un mismo valor de potencial el cambio de intensidad que sufre conforme el tiempo de inmersión pasa de 0 a 8 horas es más significativo. En el caso del pigmento C, se observa que para valores cercanos al potencial de corrosión, el efecto es tanto en la rama anódica como catódica.



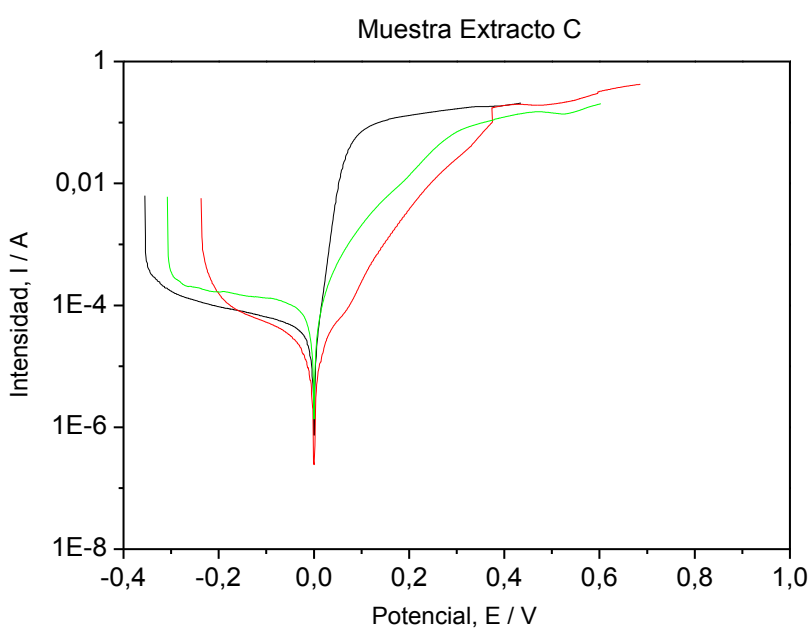
a)



b)



c)



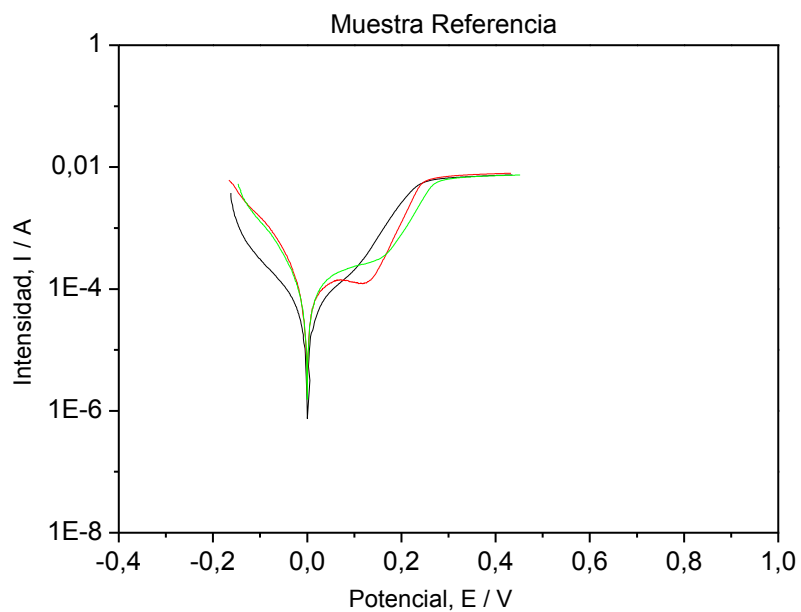
d)

Figura 4.3. Superposición de las curvas de polarización del sustrato CRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h (-), 8h (-) y 24h (-).

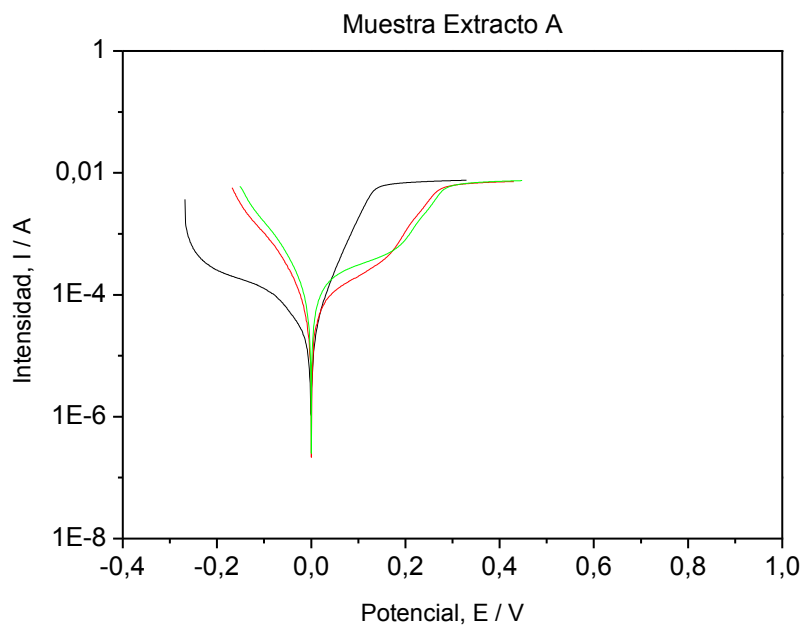
En la Figura 4.4 puede observarse como los pigmentos ejercen mayor efecto sobre la rama anódica que sobre la catódica en comparación con la muestra de Referencia, ya que para un mismo valor de potencial el cambio de intensidad que sufre conforme el tiempo de inmersión pasa de 0 a 8 horas es más significativo. En el caso del pigmento C, se observa también un ligero

CAPÍTULO 4.

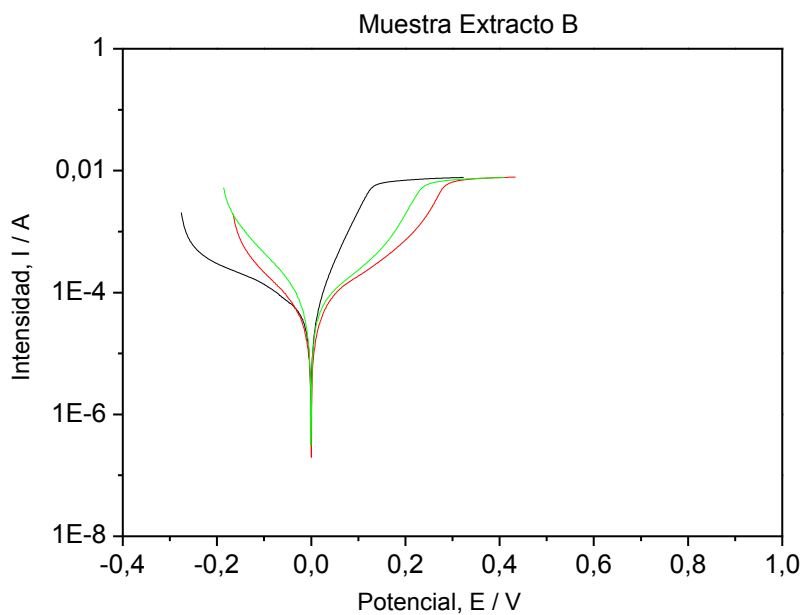
cambio en las ramas catódicas cuando el tiempo de inmersión aumenta de 8 a 24 horas.



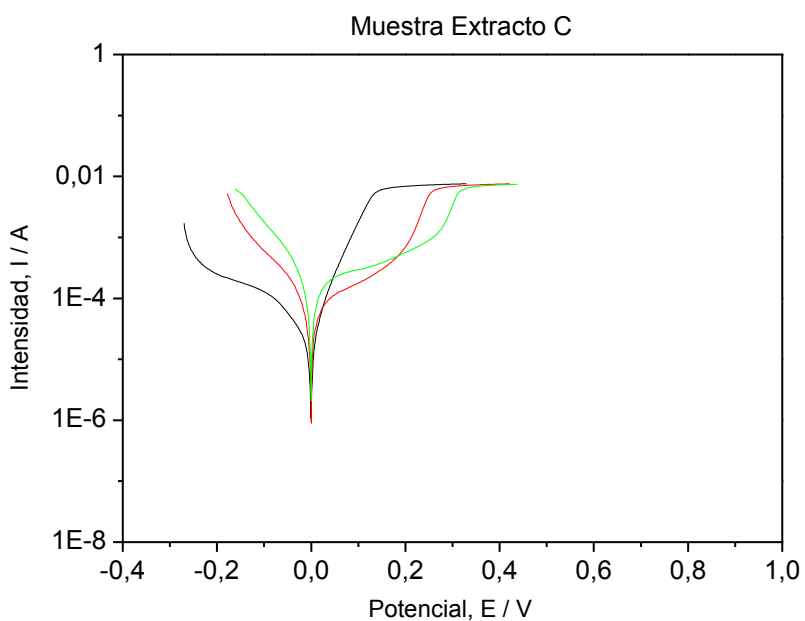
a)



b)



c)



d)

Figura 4.4. Superposición de las curvas de polarización del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h (-), 8h (-) y 24h (-).

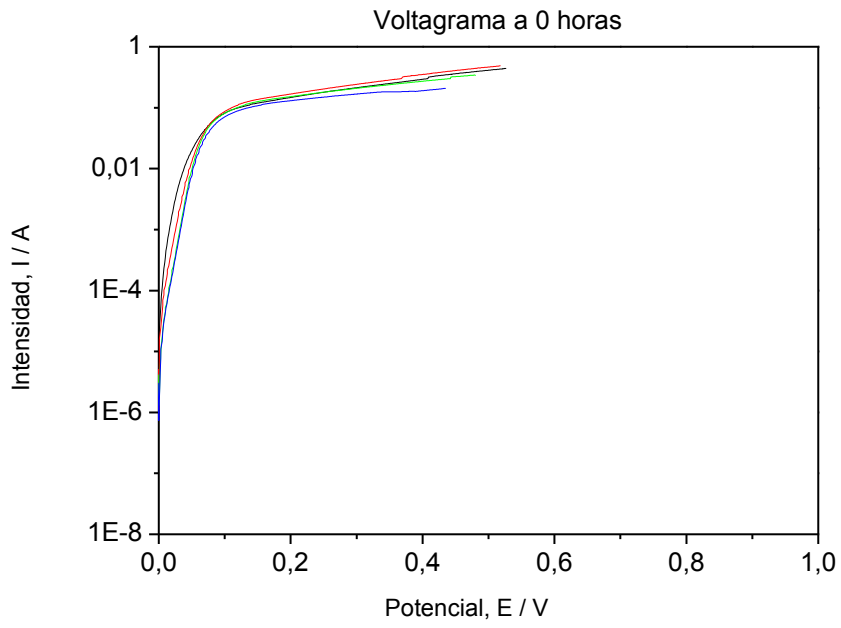
Todos los pigmentos utilizados muestran capacidad de pasivación del sustrato aunque a velocidades diferentes. El efecto pasivante se observa como un cambio de pendientes en la rama anódica, esto es, una tendencia a menores pendientes, con lo que aumentos en el sobrepotencial anódico se

traducirán en menores incrementos de la intensidad registrada tal y como el proceso de pasivación tenga lugar.

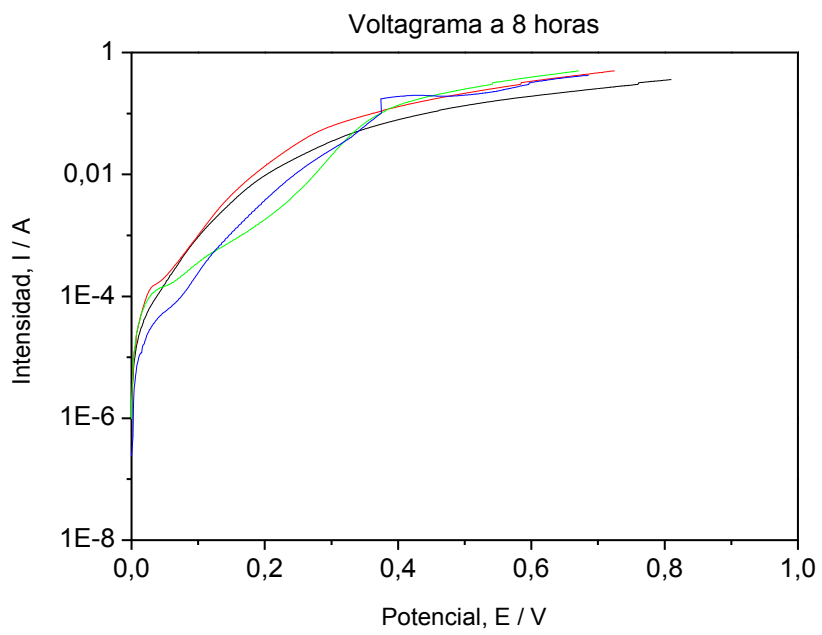
4.3. Análisis comparativo de la capacidad de pasivación

El estudio comparativo de la capacidad pasivante que cada uno de los pigmentos muestra, se lleva a cabo por comparación de las pendientes de las ramas anódicas para los distintos tiempos de exposición de los dos sustratos a cada una de las disoluciones extracto. El mejor pigmento será aquel que genere capas pasivantes al menor tiempo posible y de forma estable con el tiempo, esto es, el efecto pasivante debe preservarse o aumentar con el tiempo.

La Figura 4.5 resulta ilustrativa de la formación de capas pasivantes durante las polarizaciones sobre sustrato de acero al carbono laminado en frío (CRS). Dicha figura refleja que a tiempo 0 horas no se observa fenómeno alguno de pasivación (altos aumentos de intensidad conforme aumenta la polarización) es más, existe intensa actividad anódica. A tiempo 8h se observa un efecto pasivante muy claro para cada uno de los pigmentos si bien en distinta intensidad. El pigmento C presenta la mayor pasivación a potenciales más cercanos al OCP con una clara disminución de la pendiente de la curva anódica frente a la Referencia así como la aparición de distintos procesos complejos en la pasivación, especialmente a bajos sobrepotenciales. La evolución del B también refleja la capacidad de pasivación de este pigmento que aunque es a potenciales ligeramente superiores al del C, es mucho más estable en barrido potenciodinámico. El pigmento A sólo consigue mostrar un proceso de pasivación a bajos sobrepotenciales anódicos similar al B, replicando después el comportamiento de la Referencia. Por último, tras 24 horas de inmersión se pueden observar como la muestra con pigmento B es la que conserva su capa pasiva, existe un dominio de pasividad en el intervalo de 0.2 voltios, lo que equivale a decir que éste se extiende desde el potencial de corrosión (-695,5 mV vs Ag/AgCl) hasta -507,6 mV vs Ag/AgCl). Sin embargo, el pigmento C se muestra más activo.



a)



b)

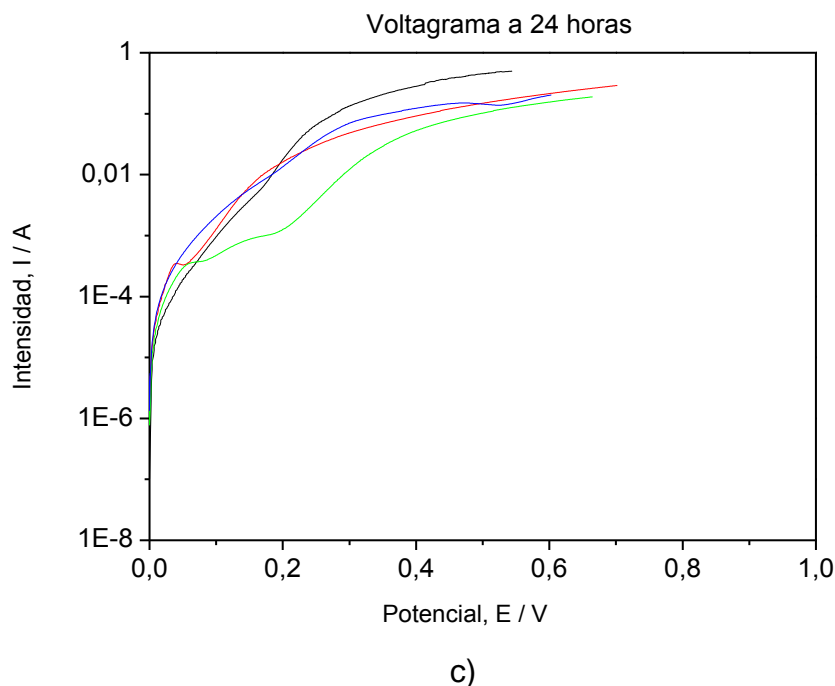
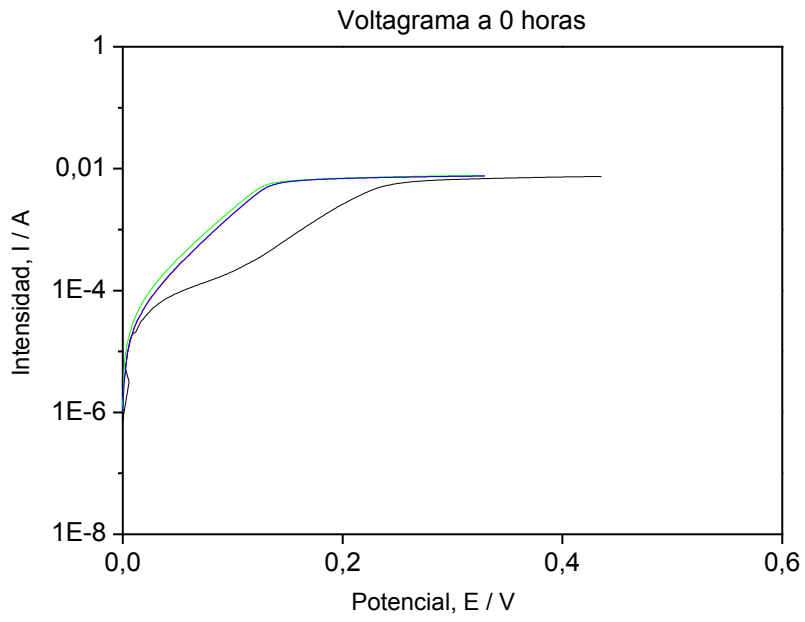
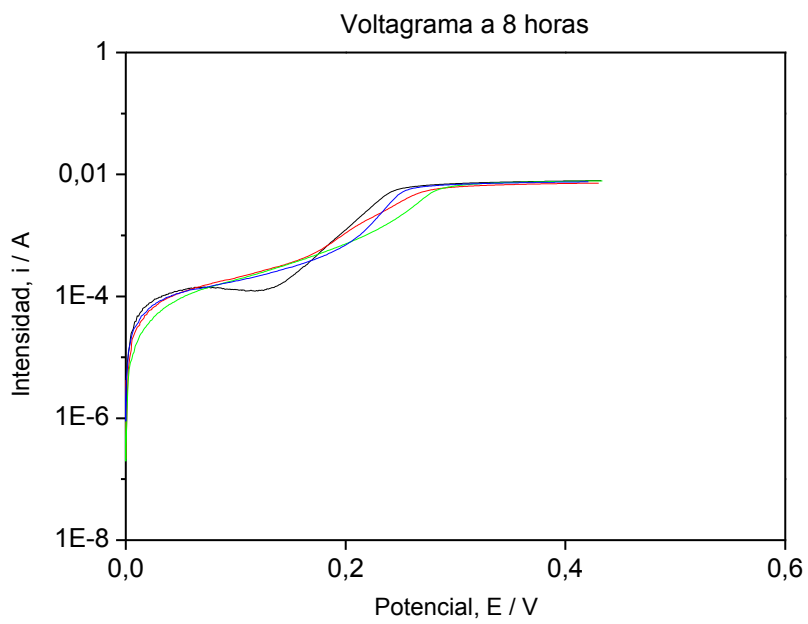


Figura 4.5. Ramas anódicas de las curvas de polarización a 0h (a), 8h (b) y 24h (c) del sustrato CRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-).

La Figura 4.6 resulta ilustrativa de la formación de capas pasivantes durante las polarizaciones sobre sustrato de acero granallado laminado en caliente (BHRS). En dicha figura se puede observar que a 0 horas el sustrato está activo y el proceso de corrosión se inicia en todas las muestras aunque la capa de óxido se forma más rápido en la muestra de Referencia. Cuando se representan las ramas anódicas de la polarización tras 8 horas de inmersión, se pueden observar como los pigmentos empiezan a ejercer efecto, siendo más notorio el del pigmento B y, la estabilidad de la capa formada por los pigmentos B y C es más duradera (la intensidad se mantiene constante por más que aumente el potencial). Tras 24 horas de contacto en disoluciones extracto, la estabilidad de la capa pasiva formada sigue permaneciendo para cualquiera de los pigmentos.



a)



b)

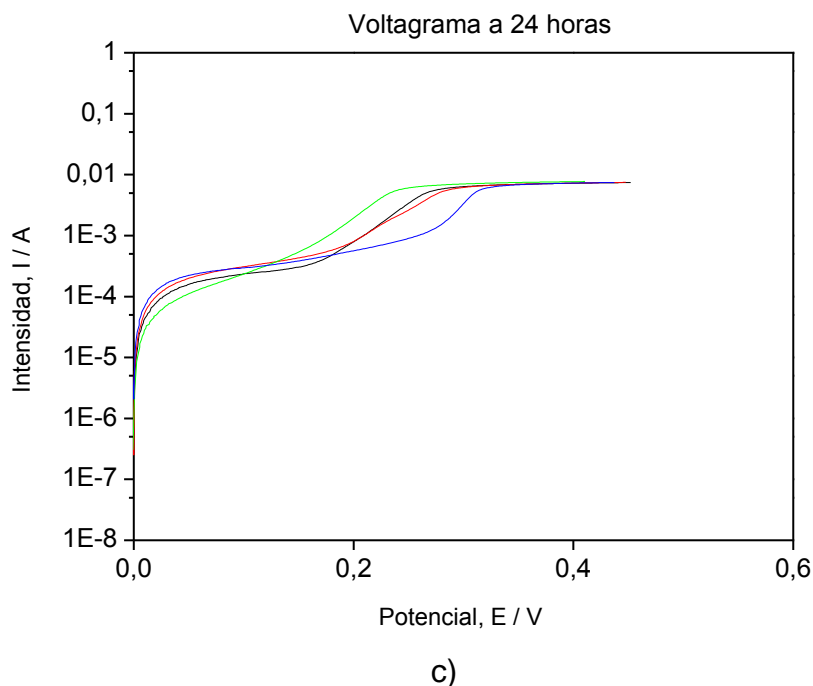


Figura 4.6. Ramas anódicas de las curvas de polarización a 0h (a), 8h (b) y 24h (c) del sustrato BHRs en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-).

4.4. Ensayo de evolución del potencial con el tiempo

Para la realización de este ensayo se utiliza un equipo potenciostato-galvanostato en control potenciostático (modelo Zennium modificado) detallado en la Figura 3.4 del Capítulo 3. Materiales y métodos y una celda de tres electrodos mostrada en la Figura 3.5 del mismo capítulo, siendo el área de trabajo 9.62 cm^2 y seleccionando como electrodo de referencia el electrodo Ag/AgCl y como contraelectrodo un electrodo de platino.

Los diagramas de OCP pueden ser divididos en tres partes principales: la primera región es de duración 20 minutos aproximadamente y el OCP disminuye drásticamente. El OCP disminuye paulatinamente en la región 2 y finalmente, alcanza un valor constante en la región 3 (tiempo de inmersión mayor a 8 horas para sustrato tipo CRS y mayor a 6 horas para sustrato tipo BHRs). La caída de potencial en la región 1 es más notoria en el caso del

sustrato tipo BHRS (líneas discontinuas). Este fenómeno sería indicativo de que este sustrato es más activo³.

La Figura 4.7 refleja la evolución en los valores del potencial de circuito abierto (OCP vs Ag/AgCl) con el tiempo de inmersión de la muestra control sobre el sustrato tipo CRS y en el tipo BHRS. Los valores de potencial se igualan para tiempos superiores a 11 horas (OCP \approx -510 mV y -0.515 mV para el sustrato CRS y BHRS, respectivamente), es decir que la cinética de formación de capa de óxido es igual de estable para los dos sustratos.

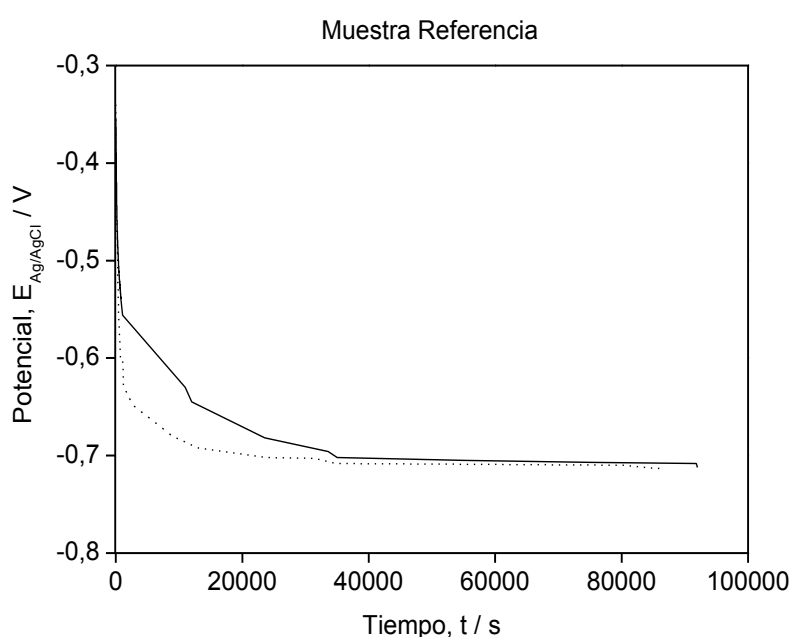


Figura 4.7. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (...) en función del tiempo de inmersión en electrolito (Referencia).

La Figura 4.8 refleja la evolución en los valores del potencial de circuito abierto (OCP vs Ag/AgCl) con el tiempo de inmersión de la muestra con extracto A sobre el sustrato tipo CRS y en el tipo BHRS. A tiempos cortos, la cinética de formación de capa sobre sustrato BHRS en contacto con pigmento A es menor que la formada sobre el sustrato CRS, a tiempos intermedios se invierte este comportamiento y a tiempos de inmersión de 20 horas aproximadamente, el pigmento A se comporta de igual modo en los dos sustratos.

³ M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, Corros. Sci. 23 (1983) 317–329.

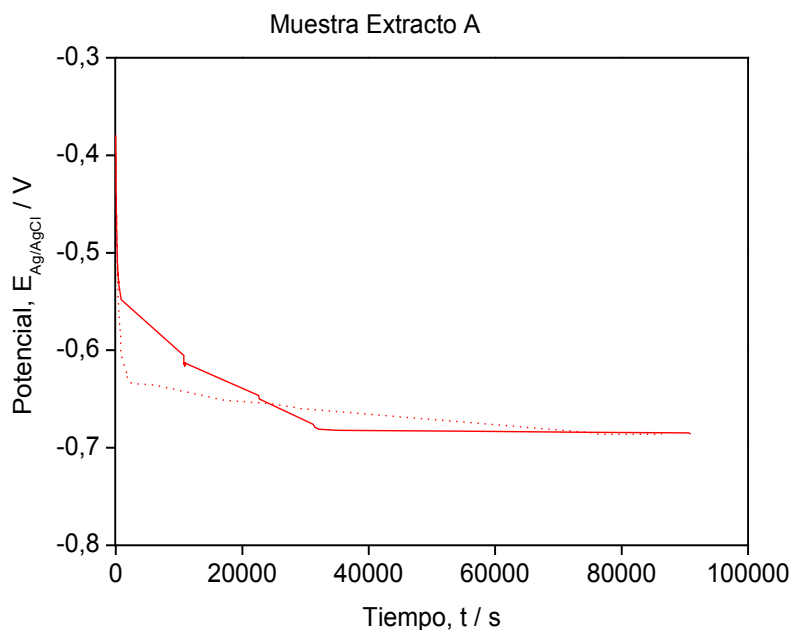


Figura 4.8. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (···) en función del tiempo de inmersión en extracto A.

La Figura 4.9 refleja la evolución en los valores del potencial de circuito abierto (OCP vs Ag/AgCl) con el tiempo de inmersión de la muestra con extracto B sobre el sustrato tipo CRS y en el tipo BHRS. Diferencias más significativas y, a lo largo de todo el periodo de inmersión, se observan para el pigmento B. La cinética de formación de la capa de óxido es más rápida en el sustrato BHRS que en CRS ya que la evolución del potencial es más negativa para el mismo tiempo.

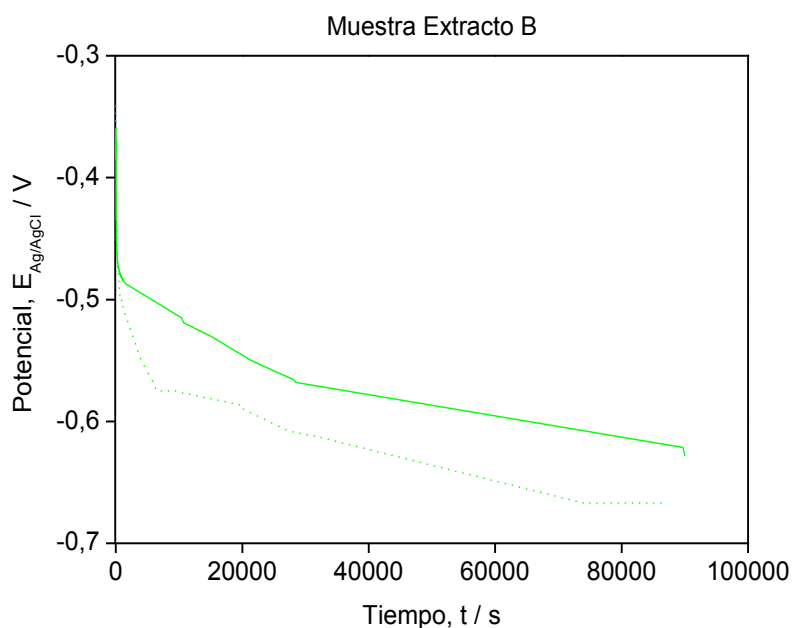


Figura 4.9. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (-...) en función del tiempo de inmersión en extracto B.

La Figura 4.10 refleja la evolución en los valores del potencial de circuito abierto (OCP vs Ag/AgCl) con el tiempo de inmersión de la muestra con extracto C sobre el sustrato tipo CRS y en el tipo BHRS. BHRS. A tiempos cortos, la velocidad de corrosión del sustrato BHRS con el mencionado pigmento es mayor que la del sustrato CRS, a tiempos intermedios se invierte este comportamiento y a tiempos de inmersión de 20 horas aproximadamente, el efecto es similar en los dos sustratos.

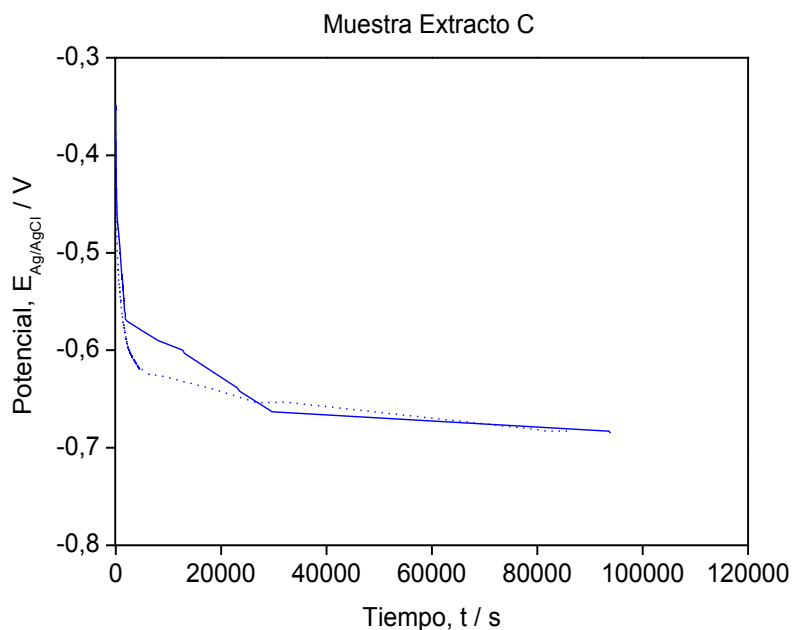


Figura 4.10. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (···) en función del tiempo de inmersión en extracto C.

Complementariamente, se hace una comparativa de la evolución del potencial de cada uno de los extracto de disolución en un sustrato determinado. La Figura 4.11 y 4.12 muestran como la evolución del OCP del pigmento B durante 24 horas de inmersión da lugar a los valores mayores de potencial, seguidamente se situaría la del pigmento C. Las variaciones más positivas de los valores de OCP indican que los sustratos en contacto con pigmento tienen una función de inhibición más efectiva⁴.

El menor comportamiento inhibitor del pigmento A (evolución hacia valores más negativos) está relacionado con su baja solubilidad en condiciones neutras. El efecto del fosfato de zinc y molibdeno (pigmento B) se debe principalmente al comportamiento de los aniones molibdatos (MoO_4^{-2}), los cuales actúan como efectivos inhibidores anódicos^{5,6}. La inhibición mostrada por el pigmento C es intermedia a la de los dos anteriores pigmentos.

⁴ F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, *Dyes and Pigments* 109 (2014) 189-199.

⁵ A. Forsgren, *Corros. Control Through Org. Coatings*. (2006).

⁶ T. Kodama, J.R. Ambrose, EFFECT OF MOLYBDATE ION ON THE REPASSIVATION KINETICS OF IRON IN SOLUTIONS CONTAINING CHLORIDE IONS., *Corrosion*. 33 (1977) 155-161.

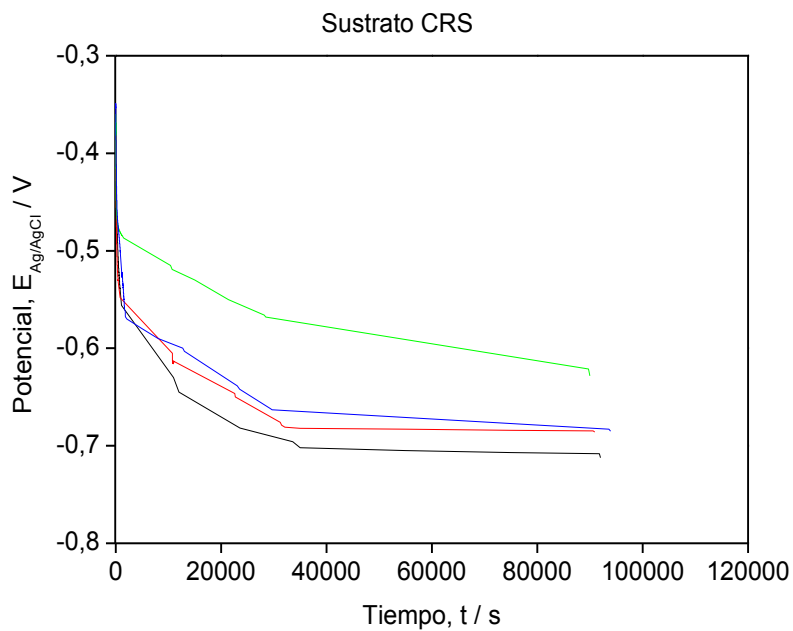


Figura 4.11. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-).

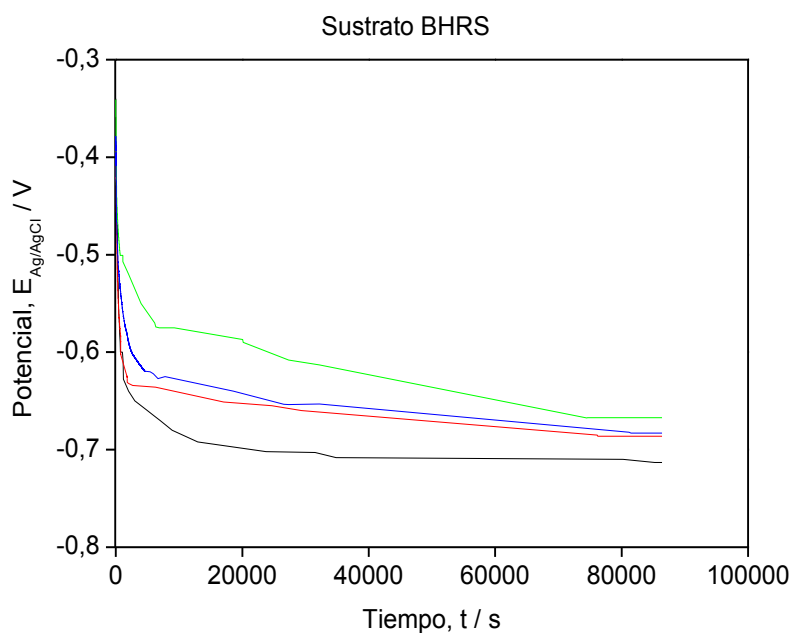


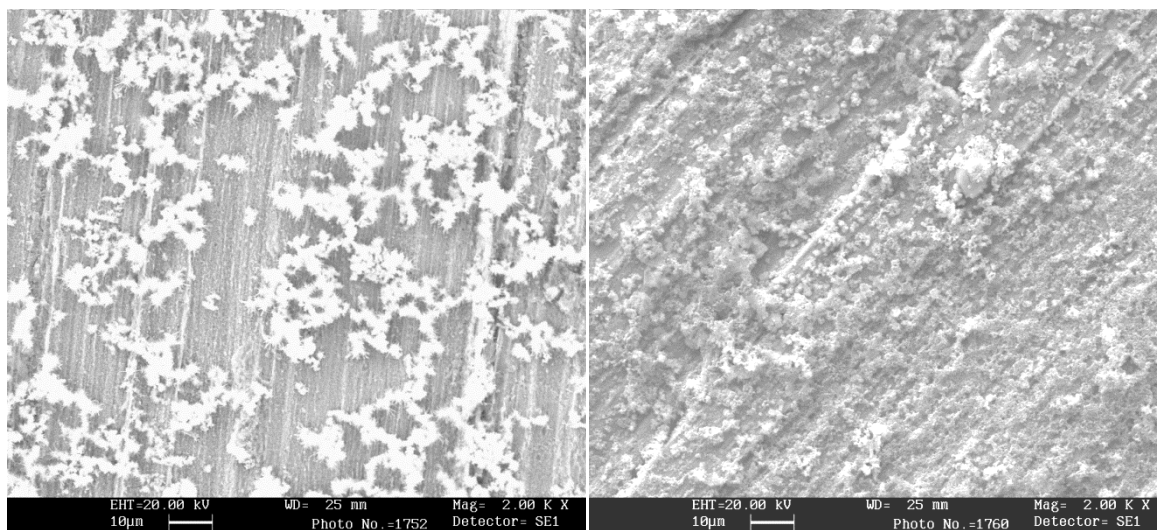
Figura 4.12. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-).

4.5. Estudio morfológico mediante SEM y EDX

Para conocer si los pigmentos ejercen efecto inhibitor y determinar el mecanismo de acción, se realiza a parte del estudio de evolución del potencial de corrosión frente al tiempo (OCP vs t), una caracterización de los sustratos de acero laminado en frío (CRS) y de acero granallado laminado en caliente (BHRS) en contacto con los extractos de pigmento mediante ensayos de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis EDX.

Los ensayos de caracterización morfológica realizados en la Tesis doctoral son llevados a cabo mediante los equipos que los descritos en el Capítulo anterior (Figura 3.11). El procedimiento experimental se basa en poner en contacto el sustrato metálico (tipo CRS y BHRS) con los extracto preparados (Tabla 4.1) durante 24 horas y analizar su comportamiento morfológico para observar la naturaleza química del compuesto formado en la superficie que favorece la pasivación y por consiguiente la disminución de la velocidad de corrosión.

La Figura 4.13 muestra la morfología a 2000X de los productos de corrosión formados sobre la superficie de acero al carbono laminado en frío (CRS) después de 24 horas de exposición a las disoluciones extracto. Como se observa en la figura, la capa formada sobre las muestras expuestas a extracto de pigmento, tiene distinta morfología a los óxidos de hierro característicos de los productos de corrosión, reflejada en las muestra en contacto con disolución control (Figura 4.13 a).



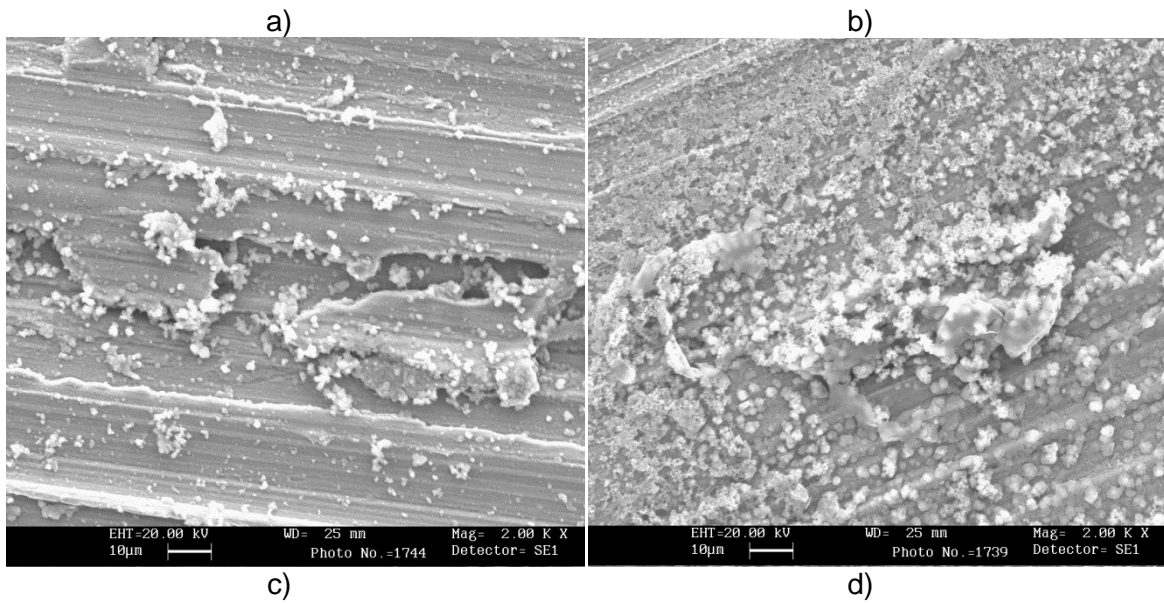
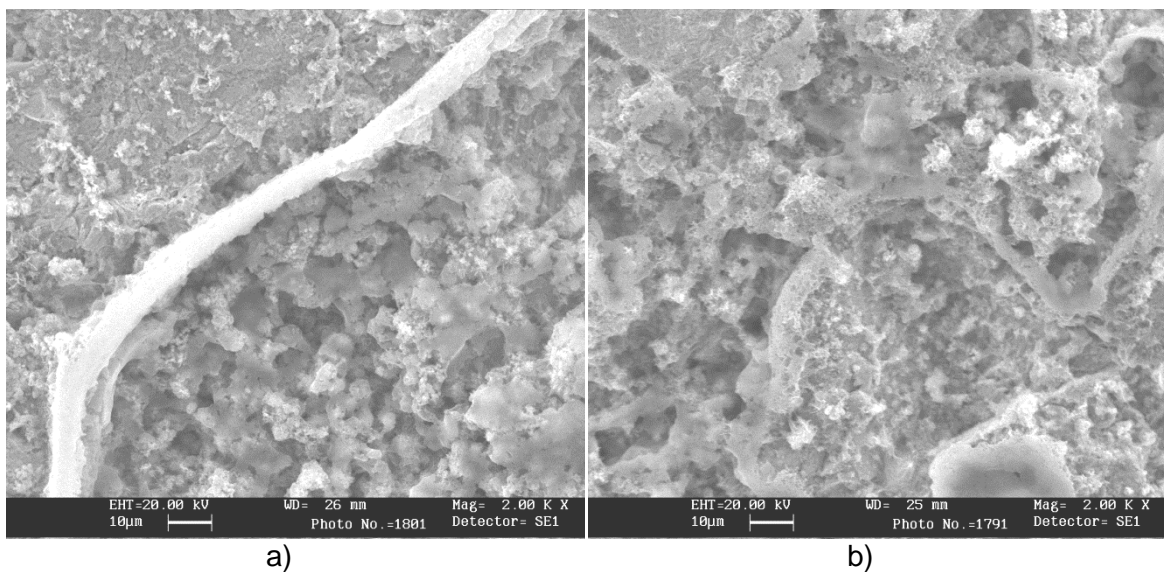


Figura 4.13. Fotografía SEM del sustrato CRS tras 24 horas de contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d).

La Figura 4.14 muestra la morfología a 2000X de los productos de corrosión formados sobre la superficie de acero granallado laminado en caliente después de 24 horas de exposición a las disoluciones extracto. Como se observa en la figura, la capa formada sobre las muestras expuestas a extracto de pigmento, tiene distinta morfología a los óxidos de hierro característicos de los productos de corrosión, reflejada en las muestra en contacto con disolución control (Figura 4.14 a).



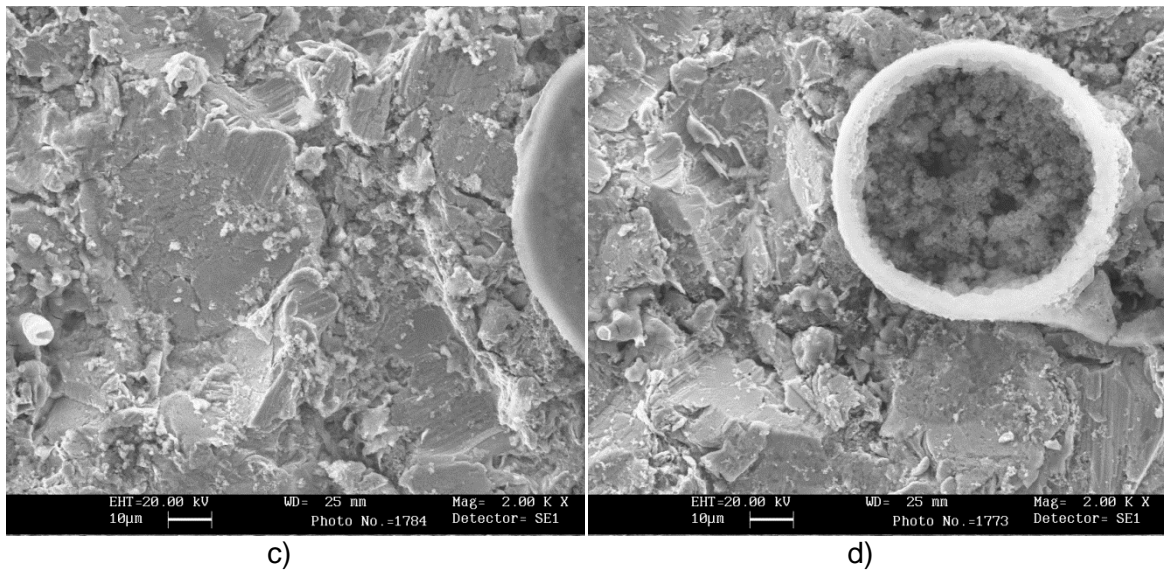
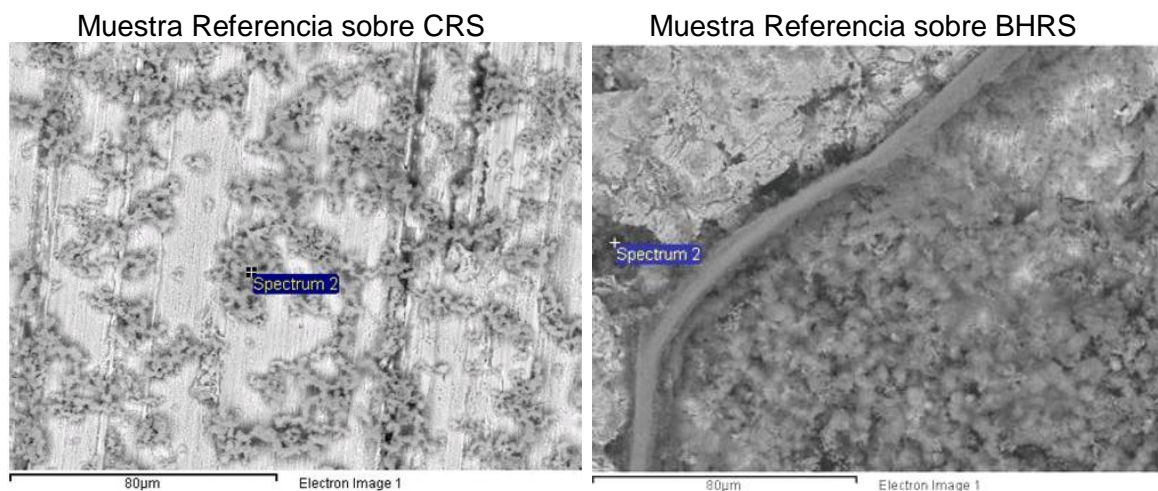


Figura 4.14. Fotografía SEM del sustrato BHRs tras 24 horas de contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d).

La Figura 4.15 muestra las imágenes a 5000X correspondientes a la superficie de acero tipo CRS (a) y tipo BHRs (b) tras la inmersión en la disolución control. Queda reflejada en las imágenes como el sustrato tipo CRS se caracteriza mayoritariamente por poseer oxígeno y hierro. En cambio, en el sustrato tipo BHRs puede observarse presencia de aluminio, esta señal es más intensa que la mostrada por los otros dos elementos. Las partículas de aluminio, dada su no homogénea distribución a lo largo de superficie ensayada, se cree que pueden deberse a las partículas de alúmina utilizadas en el granallado y no a la formación de una capa pasiva de óxido de aluminio.



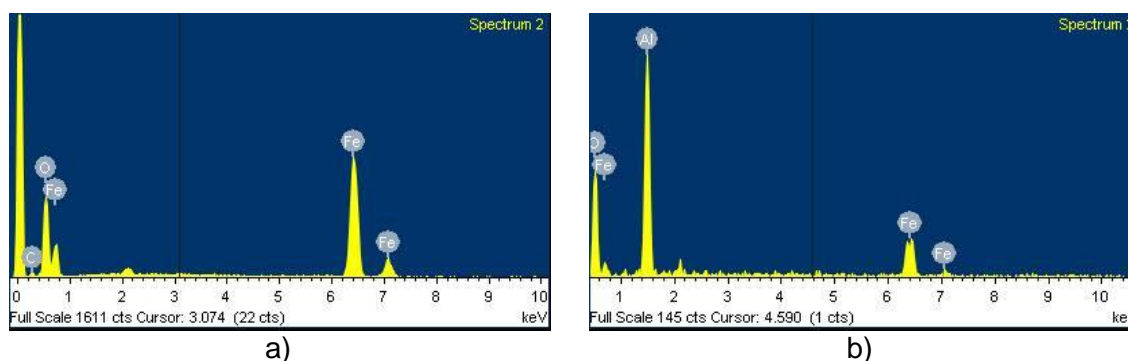


Figura 4.15. Caracterización por SEM del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra de referencia.

La Tabla 4.4 detalla la composición elemental obtenida por EDX de la capa superficial formada sobre las superficies metálicas después de su exposición a la disolución control. Los resultados indican que la superficie fue cubierta mayoritariamente el compuesto (Fe_2O_3), lo cual confirma la actividad de la interfase en la formación de los productos de corrosión que se observó en las técnicas electroquímicas.

Tabla 4.4. Resultados EDX para micrografías de Figura 4.15 (Muestra Referencia).

		Peso (%)	
		CRS	BHRS
		Spectrum 1	Spectrum 1
Elemento	C	4.42	---
	O	27.01	42.66
	Fe	68.58	22.49
	Al	---	34.85

La Figura 4.16 muestra las imágenes a 5000X correspondientes a la superficie de acero tipo CRS (a) y tipo BHRS (b) tras la inmersión en la disolución de extracto A. Hay una pequeña cantidad de Na (peso atómico: 23 g/mol) y Cl (peso atómico: 35.5 g/mol) proveniente del electrolito utilizado, que da lugar a la formación de cristales de NaCl.

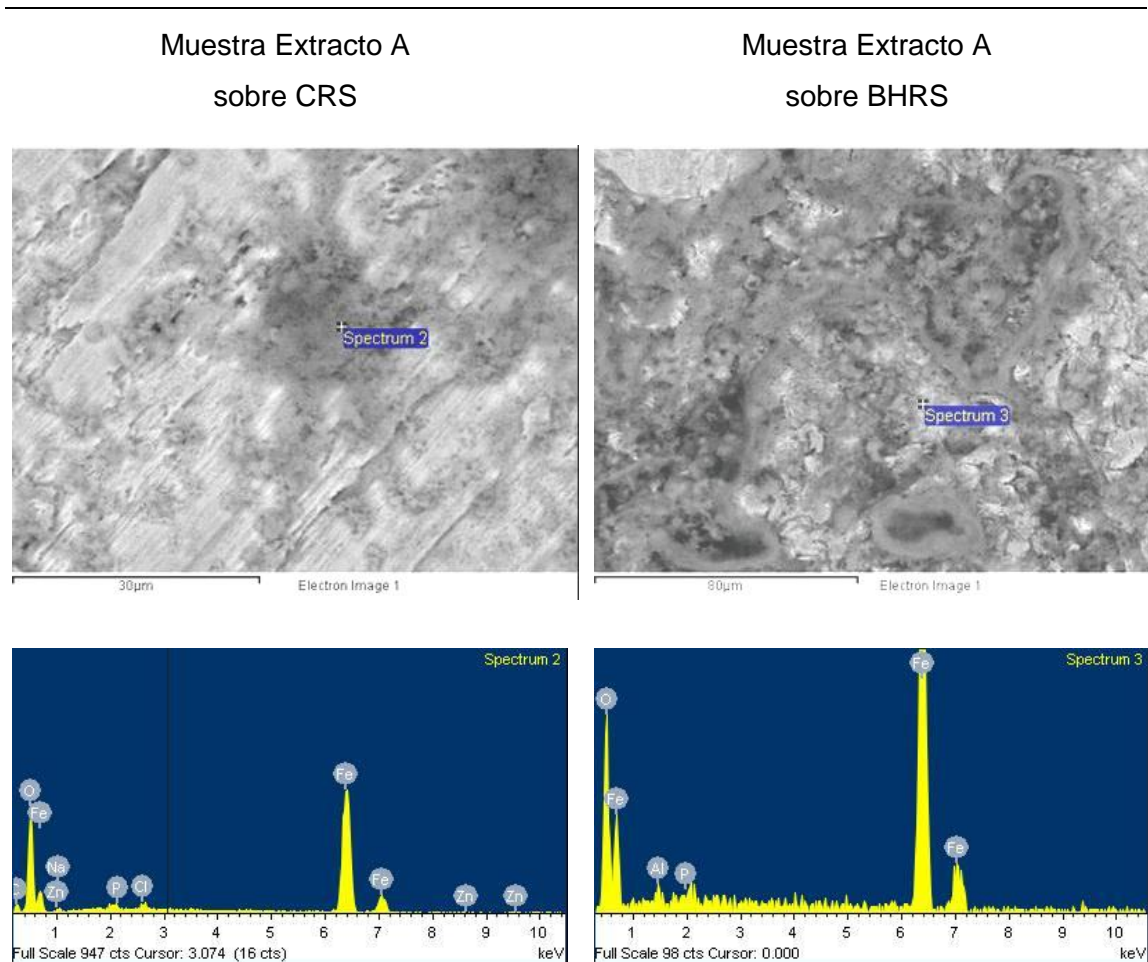


Figura 4.16. Caracterización del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra extracto A.

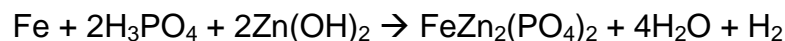
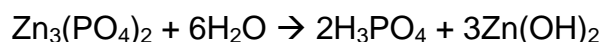
La Tabla 4.5 detalla la composición elemental obtenida por EDX de la capa superficial formada sobre la superficie metálica después de su exposición a extracto A. Los resultados indican la presencia de especies como Zn y P, las cuales podrían relacionarse con la adsorción o precipitación de complejos de zinc y fosfato sobre la superficie causantes de la acción inhibitoria de este pigmento, además del compuesto Fe_2O_3 .

Tabla 4.5. Resultados EDX para micrografías de Figura 4.16 (Muestra Extracto A).

		Peso (%)			
		CRS		BHRS	
		Spectrum 1	Spectrum 3	Spectrum 3	Spectrum 4
Elemento	C	7,37	6.14	---	---
	Al	---	---	1.23	---
	O	28,64	19.91	28.85	26.25
	Na	1.28	---	---	---
	P	0,26	0.02	0.58	0.52
	Cl	0,94	---	---	---
	Fe	61,61	73,72	75,50	73,23
	Zn	0,10	0,26	---	---

En la bibliografía consultada se han encontrado distintas propuestas sobre el mecanismo de acción del pigmento fosfato de zinc, que comprenden desde una inhibición catódica^{7,8}, como anódica^{9,10,11} o de barrera^{12,13}.

Según lo observado a partir de los ensayos realizados, y corroborando lo el mecanismo de acción que propone B. Boonchom y colaboradores¹⁴, el complejo inhibidor que forma el Zn y el P sería:



⁷ H.F. Clay, J.H. Cox, Journal of the Oil and Colour Chemists Association. 56 (1973) 13.

⁸ Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowsky, Br. Corros. J. 4 (1969) 271.

⁹ S.W. Dean Jr, R. Derby, G. Von Dem Bussche, Materials performance. 20 (1981) 47-51.

¹⁰ C. Robu, N. Orban, G. Varga, Polymer Paints Colour Journal. 177 (1987) 566-569.

¹¹ L. Chromy, E. Kamińska, Progress in Organic Coatings. 18 (1990) 319-324.

¹² B. del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, L.S. Hernández, Progress in Organic Coatings. 33 (1998) 28-35.

¹³ M. Beiro, A. Collazo, M. Izquierdo, X.R. Nóvoa, C. Pérez, Progress in Organic Coatings. 46 (2003) 97-106.

¹⁴ B. Boonchom, R. Baitahe, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn, Kinetics and Thermodynamics of Zinc Phosphate Hydrate Synthesized by a Simple Route in Aqueous and Acetone Media, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 3571–3576.

CAPÍTULO 4.

Con el transcurso del tiempo, el fosfato de zinc libera iones fosfato, los cuales reaccionan con el acero, en presencia de oxígeno disuelto y forman una película de fosfatación y también una capa protectora en la superficie de metal, reduciendo la velocidad de corrosión mediante el aumento de la polarización anódica.

La Figura 4.17 muestra las imágenes a 5000X correspondientes a la superficie de acero tipo CRS (a) y tipo BHRS (b) tras la inmersión en la disolución de extracto B.

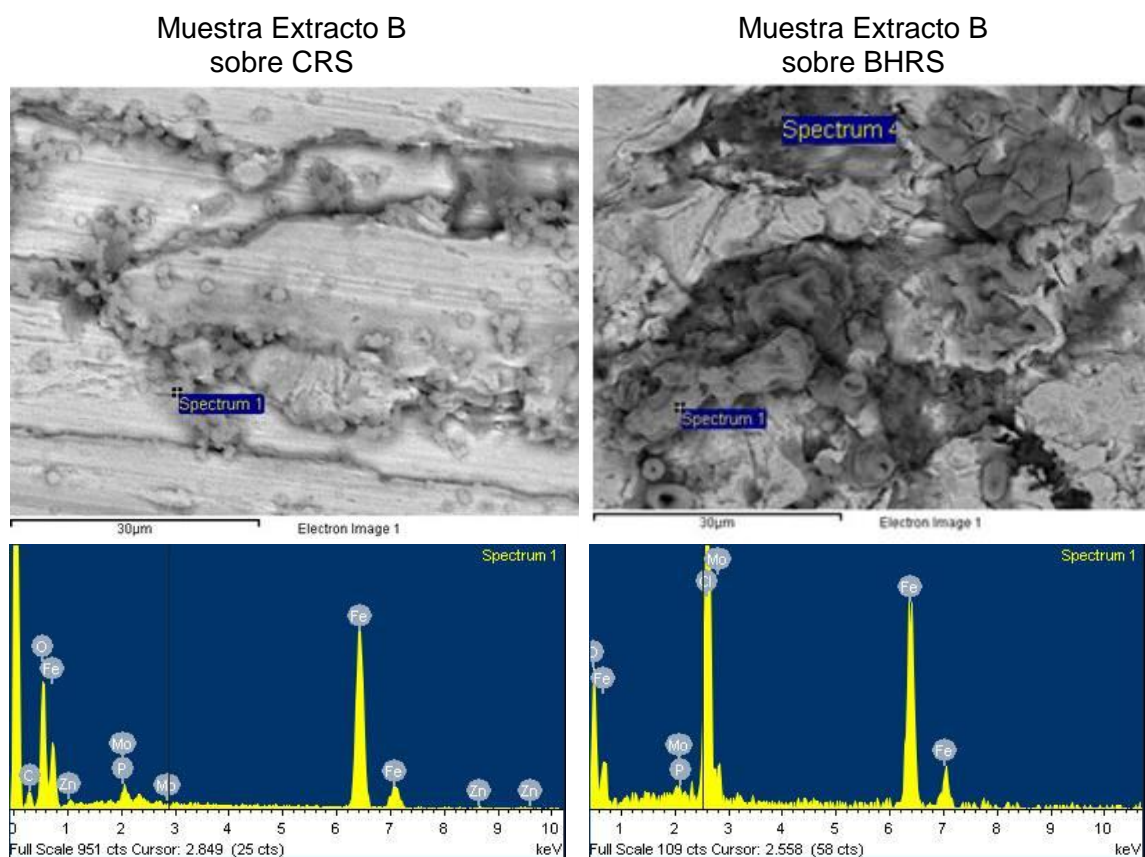


Figura 4.17. Caracterización del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra extracto B.

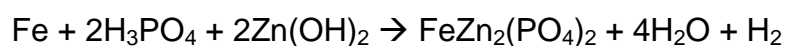
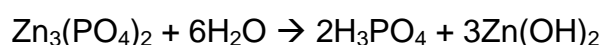
La Tabla 4.6 detalla la composición elemental obtenida por EDX de la capa superficial formada sobre la superficie metálica después de su exposición a extracto B. Los resultados indican la presencia de especies como Zn y P, elementos que actúan reorganizando las especies activas del pigmento en la superficie y formando un complejo insoluble pasivante inhibidor de la corrosión (al igual que sucedía con las muestras en contacto con extracto A). Además, se observa la presencia de molibdeno (Mo) en la capa protectora a pesar de que

está en baja concentración en la composición química del pigmento y resulta difícil su detección por esta técnica. Este componente facilita la formación de compuestos intermedios de forma muy rápida al llegar a la interfase.

Tabla 4.6. Resultados EDX para micrografías de Figura 4.17 (Muestra Extracto B).

		Peso (%)			
		CRS		BHRS	
		Spectrum 1	Spectrum 3	Spectrum 1	Spectrum 4
Elemento	C	11,03	6,39	---	20,06
	Al	---	---	---	0,84
	O	28,12	20,67	27,68	27,96
	P	1,17	0,21	0,07	0,31
	Cl	---	---	26,08	---
	Fe	56,30	69,61	46,01	50,00
	Mo	2,35	3,11	0,29	---
	Zn	1,04	---	---	0,83

Al igual que sucedía con el anterior pigmento, el complejo inhibidor que forma el Zn y el P, según los ensayos efectuados y la bibliografía consultada podría estar formado por el siguiente mecanismo de acción¹⁴:



En paralelo a la formación de este complejo insoluble, el molibdato de zinc generará aniones MoO_4^{2-} los cuáles interaccionan con el Fe del sustrato rápidamente para formar pequeñas cantidades de sales insolubles también capaces de pasivar el metal¹⁵ y de esta forma favorecer la inhibición frente a la corrosión.

¹⁵ R. Romagnoli, V.F. Vetere, Corros. Rev. 13 (1995) 45-64.

CAPÍTULO 4.

La Figura 4.18 muestra las imágenes a 5000X correspondientes a la superficie de acero tipo CRS (a) y tipo BHRS (b) tras la inmersión en la disolución de extracto C.

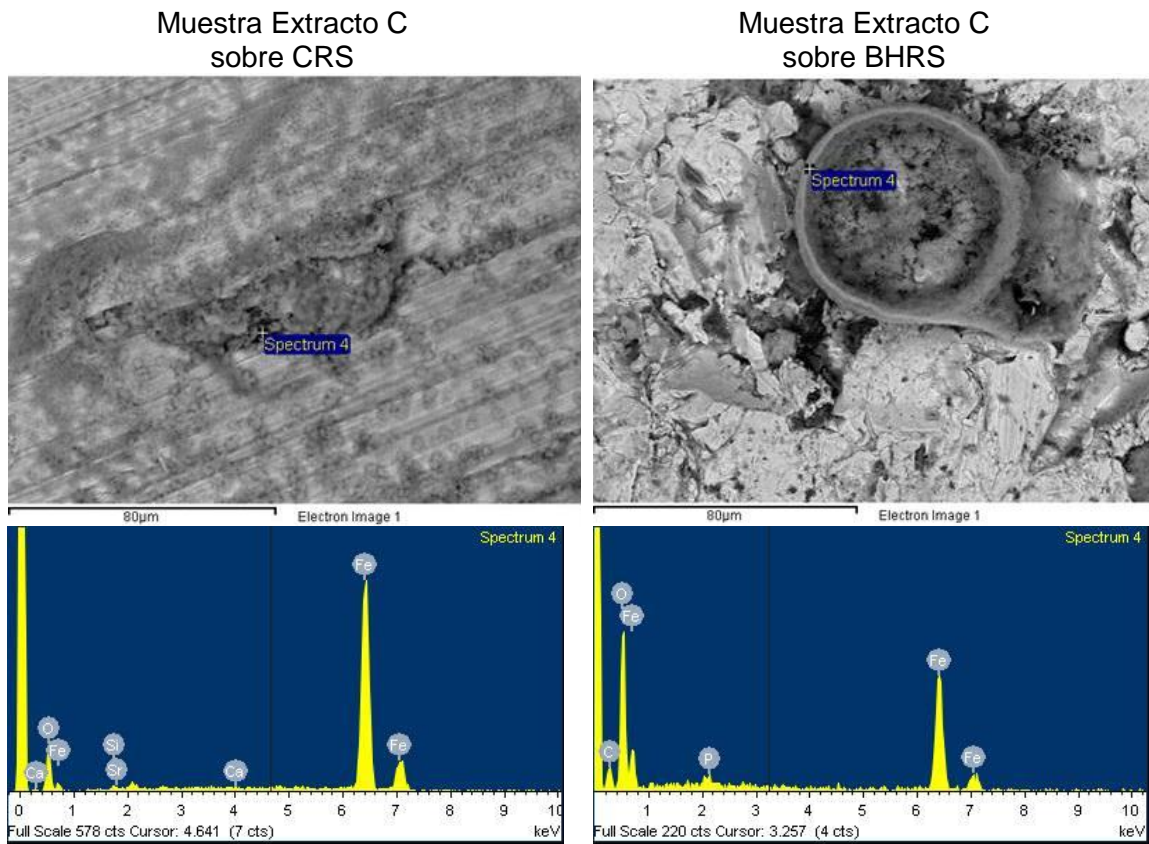


Figura 4.18. Caracterización del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra extracto C.

La Tabla 4.7 detalla la composición elemental obtenida por EDX de la capa superficial formada sobre la superficie metálica después de su exposición a extracto C. Los resultados indican la presencia de especies como Sr, Ca y Si, estos dos últimos elementos más claramente sobre el sustrato tipo CRS, los cuales forman un complejo insoluble inhibidor de la corrosión.

Tabla 4.7. Resultados EDX para micrografías de Figura 4.18 (Muestra Extracto C).

		Peso (%)				
		CRS		BHRS		
		Spectrum 4	Spectrum 3	Spectrum 2	Spectrum 4	Spectrum 5
Elemento	C	---	8,77	21,28	14,99	---
	Al	---	---	25,14	---	---
	O	10,14	23,73	48,01	39,82	7,52
	P		0,07	---	0,26	---
	Fe	89,24	67,26	5,67	44,94	92,48
	Si	0,51	---	---	---	---
	Ca	0,07	---	---	---	---
	Sr	0,18	0,17	---	---	---

El Ca y Si proviene del mineral wollastonita (CaSiO_3) utilizado para el soporte del pigmento C. Se trata de un mineral acicular del grupo VIII de los silicatos según la clasificación de Strunz que fue descubierto por el químico inglés Sir W. H. Wollaston (1766 - 1828). Su estructura compuesta por tetraedros de SiO_4 están dispuestos en cadenas con una periodicidad de aproximadamente 730 pm equivalente a 3 unidades de SiO_4 . Los iones de calcio se encuentran en un entorno octaédrico rodeados de 6 átomos de oxígeno.

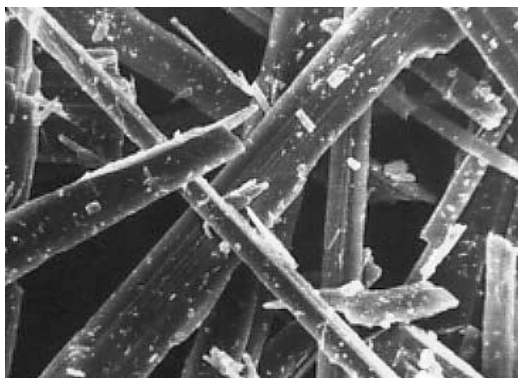


Figura 4.19. Microestructura de la wollastonita.

El mecanismo de inhibición de este pigmento se debe a que el contenido inorgánico que tiene su composición química trabaja tanto sobre el ánodo y como sobre el cátodo. La precipitación de complejos insolubles de calcio, estroncio y fosfatos de hierro sobre el ánodo reduce la migración de cationes de hierro mientras que en el cátodo se produce la precipitación de hidróxidos de calcio y estroncio que hacen que el paso del oxígeno sea más difícil¹⁶.

4.6. Conclusiones

Ensayos potenciodinámicos efectuadas a diferentes tiempos de inmersión (0h, 8h y 24h), registros de potencial de corrosión frente al tiempo y análisis microestructural son las técnicas usadas para estudiar el poder inhibitor de los pigmentos anticorrosivos A, B y C así como determinar el mecanismo de actuación de los mencionados pigmentos sobre acero al carbono laminado en frío (cold rolled steel, CRS) y sobre granallado laminado en caliente (blasted hot rolled steel, BHRS). Las siguientes conclusiones pueden extraerse de estos ensayos:

- ❖ Los voltagramas obtenidos entre los extractos de pigmentos a evaluar y la muestra de referencia (electrolito) sobre los dos sustratos confirman un efecto inhibitor de la corrosión de los pigmentos estudiados.

- ❖ La clasificación anticorrosiva de los pigmentos puede estimarse en función de su capacidad de pasivación anódica. Esto es, cuanto mayor sea esta

¹⁶ J. J. Gracenea, R. March, J. J. Suay, M. J. Gimeno, S. Chamorro, E. Oro, P. Pérez, F. Requeijo, A new generation of zinc free anticorrosive pigments. European Coatings JOURNAL.

pasivación y aparezca en menores tiempos mejores serán las propiedades anticorrosivas ofrecidas por los pigmentos. De acuerdo al criterio de clasificación anticorrosiva establecido, el orden decreciente de la misma sobre sustrato de acero laminado en frío (CRS) será:

B = C > A > Referencia (0 horas)

C > B > A > Referencia (8 horas)

B > C > A > Referencia (24 horas)

De esta clasificación se puede decir que el B es el más pasivante confiriendo mayor estabilidad a las capas que forma el sustrato metálico. Para el caso del sustrato de acero laminado en calientes (BHR) la clasificación será:

Referencia > B = C = A (0 horas)

Referencia > B > C = A (8 horas)

B ≥ C > A > Referencia (24 horas)

La estabilidad de las capas formadas cuando el pigmento anticorrosivo es B o C aumenta con el tiempo de contacto y es muy superior a las formadas con el pigmento A (la intensidad se mantiene constante por más que se aumente el potencial).

- ❖ Los resultados de las polarizaciones también revelan que los pigmentos A y B actúan sobre la reacción anódica, en cambio, el pigmento C podría inhibir las reacciones anódicas y catódicas. El mecanismo de acción inhibidora de este último pigmento cambia durante el tiempo de inmersión. A corto tiempo reduce la velocidad de reacción anódica más que la catódica y se desplaza hacia valores más negativos sin embargo, el pigmento disminuye la velocidad de reacción catódica a largo tiempo y el potencial de corrosión se mueve hacia valores más positivos.
- ❖ La evolución del OCP ilustra como los pigmentos pueden mejorar la cinética de formación de la capa de óxido sobre el sustrato, siendo esta menor

cuando el sustrato es acero laminado en frío (CRS). Los OCP se mueven hacia valores más positivos en comparación con la muestra de referencia. Una disminución en su tendencia es observada conforme transcurre el tiempo de inmersión. La mayor acción inhibitoria del B podría ser atribuida a su mayor solubilidad, lo cual afecta a su habilidad de precipitar una capa protectora y/o su potencial para formar una capa compacta de productos de corrosión.

- ❖ La microscopía electrónica de barrido (SEM) sirvió para determinar el mecanismo de acción de los pigmentos anticorrosivos. Los sustratos fueron puestos en contacto 24 horas a la disolución de referencia y a las disoluciones con extracto de pigmento mostrando la formación una capa de distinta morfología a los óxidos de hierro característicos de los productos de corrosión. Además, el análisis por EDX reflejó la presencia de Zn y P en los pigmentos A y B lo que indica la reorganización de las especies activas del pigmento en la superficie, formando un complejo insoluble pasivante inhibitor de la corrosión ($\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$). Para el caso del pigmento B también se detectó la presencia de Mo en la capa formada. El mecanismo de los pigmentos A y B es atribuido a la sinergia entre el efecto blindaje y las funciones de fosfatación del fosfato de zinc. En el análisis EDX de los sustratos en contacto con el extracto con pigmento C se detectó Sr, Ca y Si los cuales forman un complejo insoluble inhibitor de la corrosión. La precipitación de complejos insolubles de calcio, estroncio y fosfatos de hierro sobre el ánodo reduce la migración de cationes de hierro mientras que en el cátodo se produce la precipitación de hidróxidos de calcio y estroncio que hacen que el paso del oxígeno sea más difícil.

4.7. Índice de Tablas

Tabla 4.1. Concentración del extracto de pigmento.	132
Tabla 4.2. Potenciales de corrosión (vs SCE) en función del tiempo de inmersión de las disoluciones sobre sustrato CRS.	134
Tabla 4.3. Potenciales de corrosión en función del tiempo de inmersión de las disoluciones sobre sustrato BHRS.	137
Tabla 4.4. Resultados EDX para micrografías de Figura 4.15 (Muestra Referencia).....	157
Tabla 4.5.Resultados EDX para micrografías de Figura 4.16 (Muestra Extracto A).....	159
Tabla 4.6.Resultados EDX para micrografías de Figura 4.17 (Muestra Extracto B).....	161
Tabla 4.7. Resultados EDX para micrografías de Figura 4.18 (Muestra Extracto C).	163

4.8. Índice de Figuras

Figura 4.1. Curvas de polarización del sustrato CRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h(-), 8h(-) y 24h(-).....	136
Figura 4.2. Curvas de polarización del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h(-), 8h(-) y 24h(-).....	139
Figura 4.3. Superposición de las curvas de polarización del sustrato CRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h (-), 8h (-) y 24h (-).	141

CAPÍTULO 4.

- Figura 4.4. Superposición de las curvas de polarización del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d) a tiempos de 0h (-), 8h (-) y 24h (-). 143
- Figura 4.5. Ramas anódicas de las curvas de polarización a 0h (a), 8h (b) y 24h (c) del sustrato CRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-)..... 146
- Figura 4.6. Ramas anódicas de las curvas de polarización a 0h (a), 8h (b) y 24h (c) del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-)..... 148
- Figura 4.7. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (···) en función del tiempo de inmersión en electrolito (Referencia). 149
- Figura 4.8. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (···) en función del tiempo de inmersión en extracto A. 150
- Figura 4.9. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (···) en función del tiempo de inmersión en extracto B. 151
- Figura 4.10. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS (-) y BHRS (···) en función del tiempo de inmersión en extracto C. 152
- Figura 4.11. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato CRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-)..... 153
- Figura 4.12. Evolución del potencial de circuito abierto (OCP) del sustrato BHRS en contacto con la disolución control (-) y los extractos de pigmento A (-), B (-) y C (-). 153
- Figura 4.13. Fotografía SEM del sustrato CRS tras 24 horas de contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d)..... 155
- Figura 4.14. Fotografía SEM del sustrato BHRS tras 24 horas de contacto con la disolución control (a) y los extractos de pigmento A (b), B (c) y C (d). 156

Figura 4.15. Caracterización por SEM del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra de referencia.....	157
Figura 4.16. Caracterización del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra extracto A.	158
Figura 4.17. Caracterización del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra extracto B.	160
Figura 4.18. Caracterización del sustrato CRS (a) y BHRS (b) tras 24 horas de contacto con la muestra extracto C.	162
Figura 4.19. Microestructura de la wollastonita.	164

CAPÍTULO 5. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 micrómetros de espesor

5.1	COMPORTAMIENTO EN CÁMARA DE NIEBLA SALINA NEUTRA	174
5.1.1.	<i>Fotos del estado final del recubrimiento</i>	<i>176</i>
5.1.2.	<i>Comparativa de los paneles ensayados</i>	<i>193</i>
5.2	EVALUACIÓN MEDIANTE TÉCNICA ELECTROQUÍMICA CÍCLICA ACELERADA.....	199
5.2.1	<i>Diagramas de Bode, Nyquist y Relajación de potencial</i>	<i>200</i>
5.2.2	<i>Modelización de los espectros de impedancia.....</i>	<i>231</i>
5.3	COMPARATIVA ENTRE PANELES POR NSS Y ACET	258
5.4	CORRELACIÓN ENTRE NSS Y ACET	262
5.5	CONCLUSIONES	272
5.6	ÍNDICE DE TABLAS.....	274
5.7	ÍNDICE DE FIGURAS	276

Este capítulo trata el estudio de las propiedades anticorrosivas de las formulaciones de pintura aplicadas a 30 micras de espesor de película seca desarrolladas a partir de la incorporación de los tres pigmentos comerciales conocidos como A, B y C a la resina alquídica con el objetivo de evaluar y caracterizar su comportamiento anticorrosivo. El estudio se realiza en primer lugar mediante ensayos acelerados "convencionales" como son los de resistencia a cámara de niebla salina neutra (NSS) y en segundo lugar, empleando ensayos electroquímicos acelerados, en concreto la técnica ACET. Por medio de estas dos vías se obtendrán resultados cuantitativos sobre prestaciones anticorrosivas de las pinturas. Finalmente se intentará establecer una correlación entre ambas técnicas. La finalidad última del ensayo será conocer los resultados de niebla salina NSS utilizando para ello la técnica ACET con el consiguiente ahorro de tiempo.

5.1 Comportamiento en cámara de niebla salina neutra

Para llevar a cabo el ensayo de cámara de niebla salina neutra (NSS) se dispone de 3 réplicas de 10 sistemas de pintura aplicados sobre sustrato de acero al carbono laminado en frío (CRS), un total de 30 paneles pintados. En la Tabla 5.1 se referencian todas las muestras ensayadas con su código, espesor de película seca encontrado y una breve descripción de la composición del recubrimiento.

Tabla 5.1. Referencia y espesores de las muestras para ensayo de NSS.

Código	Nº Probeta	Espesor min - max (μm)	Descripción
M0387	4	39 - 41	Panel formulado sin pigmento anticorrosivo (Referencia)
	5	38 - 42	
	6	39 - 45	
M0391	4	38 - 41	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 3%
	5	39 - 42	
	6	40 - 42	
M0393	4	41 - 42	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5%
	5	39 - 44	
	6	39 - 43	
M0389	4	39 - 44	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 6%
	5	40 - 48	
	6	42 - 47	
M0395	4	37 - 44	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 3%
	5	36 - 42	
	6	38 - 43	
M0407	4	39 - 41	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5%
	5	41 - 43	
	6	39 - 43	
M0397	4	39 - 41	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 6%
	5	39 - 42	
	6	41 - 44	
M0399	4	39 - 41	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 3%
	5	37 - 39	
	6	36 - 43	
M0403	4	39 - 41	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5%
	5	41 - 44	
	6	40 - 43	
M0405	4	39 - 42	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 6%
	5	39 - 44	
	6	39 - 45	

Las muestras se someten a un ensayo acelerado tradicional de niebla salina siguiendo la norma ASTM B-117 en una cámara de niebla salina, modelo SSC-400, bajo las condiciones indicadas en la Tabla 3.11 del Capítulo 3. Materiales y métodos. Previamente a su introducción en cámara se les realiza una incisión en forma de línea (anchura: 0,1 mm - longitud: 6,5 mm) a fin de dejar al descubierto el sustrato metálico. También en el apartado mencionado se detalla la metodología seguida para la evaluación de la oxidación en la incisión (mm de oxidación), oxidación en la muestra desnuda (% superficie oxidada), adherencia en la incisión (% superficie desadherida) y adherencia en el recubrimiento (% superficie desadherida CC). El valor de protección anticorrosiva es una combinación de los resultados de oxidación y de adherencia. Este parámetro no está estandarizado, es un parámetro interno de carácter experimental que define y utiliza la empresa colaboradora del proyecto para la comparación entre paneles. Por su experiencia como fabricantes de pigmentos, a la hora de calcular el parámetro global de protección anticorrosiva dan más peso a los valores de oxidación en los que el pigmento suele tener más efecto, que en los de adherencia. En concreto dan un peso de un 80% a la protección anticorrosiva y un 20% a la adherencia ya que consigue una mejor correlación con el conocimiento que poseen del comportamiento en servicio de los pigmentos. Este parámetro viene definido por la expresión matemática:

$$\text{VALORACION GLOBAL} = 0.8 \times \text{Valoración Oxidación} + 0.2 \times \text{Valoración Adherencia} \quad [1]$$

donde

Valoración Oxidación = (Clasificación 0-10 Oxidación en el panel ASTM D610 + Clasificación 0—10 Oxidación en la incisión ASTM D1654)/2

Valoración Adherencia = (Clasificación 0-10 Adherencia en la incisión ASTM D1654 + Clasificación 0-10 Adherencia Cross cut ASTM D1654)/2

En las tablas de resultados se indica que los parámetros aptos son aquellos que tienen una clasificación superior a 5 (color verde). Por encima de 8 (color azul) los efectos de esos parámetros son insignificantes, y por debajo de 5 (rojo) tienen un gran peso. Además, se considera que los valores son

coincidentes entre replicas cuando las diferencias en las clasificaciones obtenidas por aplicación de las normas ASTM son inferiores a 1 orden.

Se introducen tres réplicas por sistema recubrimiento/metal en la cámara y se evalúan los parámetros mencionados al tiempo al cual todas las muestras evaluadas presentan avance de la corrosión igual o superior a 1.0 mm a un lado de la incisión. Los resultados de cada una de las muestras en cuanto a su comportamiento a niebla salina se incorporan a continuación gracias a una tabla donde se muestran los parámetros mm de óxido, % superficie oxidada, % superficie desadherida y % superficie desadherida CC, con sus respectivas clasificaciones según norma a ASTM para cada una de las replicas ensayadas.

5.1.1 Fotos del estado final del recubrimiento

Para cada muestra se presenta a continuación una fotografía que refleja el estado superficial a un tiempo de evaluación de 454 horas, únicamente para la réplica más representativa del comportamiento del recubrimiento alquídico ensayado (muestras al 0% (Referencia), 3, 4.5 y 6% de pigmento). Adicionalmente, se detalla en una tabla los resultados cuantitativos de los parámetros mm de óxido, % superficie oxidada, % superficie desadherida y % superficie desadherida CC, con sus respectivas clasificaciones según norma a ASTM para cada una de las replicas ensayadas.

5.1.1.1 Panel sin pigmento anticorrosivo

La Figura 5.1 presenta el resultado de la muestra del recubrimiento de referencia (sin pigmento) a las 454 horas. Se puede observar claramente el gran avance de la corrosión a partir de la incisión, con un valor medio de 11 mm de oxidación. Este óxido formado da lugar a una interpretación compleja de la adherencia, ya que es capaz en parte de mantener la pintura adherida tras el ensayo de adherencia en la incisión. Aunque se presenta un valor del 33% de pérdida de adherencia, este valor no es totalmente representativo ya la pintura no está adherida al metal sino a los productos de corrosión. Este hecho se ve corroborado por el resultado que se obtiene del ensayo de corte por enrejado, donde se observa que el recubrimiento se ha desprendido totalmente a lo largo

de los bordes de las incisiones y en distintas partes de los cuadrados; la delaminación en el panel es del 100%, lo cual indica la mala adherencia que existe entre el recubrimiento y el sustrato metálico cuando no se incorpora pigmento anticorrosivo. La formación de productos de corrosión, como óxidos e hidróxidos de hierro e iones OH^- , debajo del recubrimiento puede ser responsable de la disminución de la adherencia del recubrimiento¹. Finalmente, se puede observar en la parte inferior de la figura como el área oxidada en la chapa es pequeña (<10%).



Figura 5.1. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

¹ R.M. Souto, D.J. Scantlebury, Prog. Org. Coat. 53 (2005) 63–70.

CAPÍTULO 5.

Tabla 5.2. Resultados del panel de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Sin pigmento anticorrosivo		
	Código	M0387-4	M0387-5	M0387-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	13	10	10
	ASTM D 1654-91 (A)	2	3	3
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	4G	5G	5G
	% superficie oxidada	10,00	3,00	3,00
	ASTM D 610-01	4	5	5
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	50	25	25
	ASTM D 1654-92 (B)	2	4	4
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	0B	0B	0B
	% superficie desadherida	100	100	100
	ASTM D 1654-91 (B)	0	0	0

Como se refleja en la Tabla 5.2, los resultados son bastante coincidentes en las tres réplicas evaluadas excepto en el parámetro oxidación en el panel donde existen diferencias entre la primera (10%) y las dos restantes muestras (3%) así como en la adherencia en la incisión, donde la réplica 4 presenta un valor del 50% de superficie desadherida y las otras dos réplicas del 25%.

5.1.1.2 Panel con pigmento anticorrosivo A al 3%

La Figura 5.2 y Tabla 5.3 referidos al comportamiento del recubrimiento con pigmento A muestran como los milímetros de óxido medidos a partir de la incisión han disminuido de forma significativa respecto a la muestra control. La incorporación de fosfato de zinc en el recubrimiento disminuye la corrosión iniciada desde la incisión^{2, 3} y, como se ha conseguido disminuir la superficie oxidada, <0.10%. Este resultado es debido al mecanismo de protección del pigmento que se asocia a los efectos de barrera^{3,4,5}.

² Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang, F. Wang, Corros. Sci. 51 (2009) 371–379.

³ A. Sakhri, F.X. Perrin, E. Aragon, S. Lamouric, A. Benaboura, Corros. Sci. 52 (2010) 901–909.

⁴ B. del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, L.S. Hernández, Progress in Organic Coatings 33 (1998) 28–35

⁵ B. Rossenbeck, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, G. Grundmeier, Corrosion Science 48 (2006) 3703–3715

En cuanto a la deslaminación en el panel y a partir de la incisión, los datos muestran que ambas son elevadas ($\approx 90\%$ en ambos casos) lo cual indica que la adherencia entre el recubrimiento y el metal es bastante baja. El pigmento forma una delgada capa inorgánica sobre la superficie metálica que puede afectar a la adhesión del recubrimiento al metal y la resistencia a corrosión⁶.



Figura 5.2. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

⁶ G. Grundmeier, B. Rossenbeck, K.J. Roschmann, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, Corros. Sci. 48 (2006) 3716–3730.

CAPÍTULO 5.

Tabla 5.3. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento A al 3%		
	Código	M0391-4	M0391-5	M0391-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	2,5	2,5	4,5
	ASTM D 1654-91 (A)	6	6	5
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	8G	8G	8G
	% superficie oxidada	0,10	0,10	0,10
	ASTM D 610-01	8	8	8
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	90	90	90
	ASTM D 1654-92 (B)	0	0	0
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	0B	0B	0B
	% superficie desadherida	80	80	100
	ASTM D 1654-91 (B)	0	0	0

Como se refleja en la Tabla 5.3, los resultados son coincidentes en las dos primeras réplicas evaluadas (M0391-4 y M0391-5), presentando la tercera un comportamiento peor tanto en la oxidación en la incisión como en la adherencia en el panel.

5.1.1.3 Panel con pigmento anticorrosivo A al 4.5%

La Figura 5.3 muestra como este recubrimiento tiene un avance de la corrosión a partir de la incisión de valor medio menor a 5 mm. Adicionalmente, muestra una mala adherencia al sustrato metálico ya que el recubrimiento se ha desprendido totalmente a lo largo de los bordes de las incisiones y en distintas partes de los cuadrados. Así, la deslaminación media en el panel es casi del 100%. Complementariamente trata de un recubrimiento que ha perdido más de un 80% de adherencia tras la aplicación de la cinta adhesiva sobre la incisión, por lo que se puede concluir que la adherencia es mala.

El mayor efecto beneficioso que produce este pigmento es en el parámetro superficie oxidada, ya que el valor medido es menor de 0.03% (Tabla 5.4). Se trata de un pigmento que mejora la protección del sustrato al ser incorporado a la formulación de referencia. El avance de la corrosión a

partir de la incisión se puede considerar como apto ya que su valor medio es menor a 5 mm.



Figura 5.3. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% (Réplica 4) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Tabla 5.4. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento A al 4.5%		
	Código	M0393-4	M0393-5	M0393-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	3,5	5	4
	ASTM D 1654-91 (A)	5	5	5
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	9G	10
	% superficie oxidada	0,00	0,03	0,00
	ASTM D 610-01	10	9	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	80	90	90
	ASTM D 1654-92 (B)	0	0	0
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	0B	0B	0B
	% superficie desadherida	100	100	65
	ASTM D 1654-91 (B)	0	0	1

Como se refleja en la Tabla 5.4, los resultados son bastante coincidentes en las tres réplicas evaluadas excepto en el parámetro oxidación en el panel

CAPÍTULO 5.

donde existen diferencias entre la segunda (0.03%) y las dos restantes muestras (0%) así como en la adherencia en el panel, donde la réplica 4 y 5 presentan un valor del 100% (desprendimiento total del recubrimiento) y la otra réplica del 65%.

5.1.1.4 Panel con pigmento anticorrosivo A al 6%

Como se puede observar en la Figura 5.4 y en la Tabla 5.5 este recubrimiento muestra una clara mejoría de las propiedades anticorrosivas respecto la formulación de referencia. Todos los parámetros evaluados disminuyen su valor y aumentan el dato de clasificación según normas ASTM con respecto a las anteriores formulaciones estudiadas. Estas diferencias son especialmente significativas en lo que se refiere a los datos de oxidación en el panel y adherencia.



Figura 5.4. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Estudio de propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 μm .

Tabla 5.5. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento A al 6%		
	Código	M0389-4	M0389-5	M0389-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	3,5	4,5	3
	ASTM D 1654-91 (A)	5	5	6
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	10	10
	% superficie oxidada	0,00	0,00	0,00
	ASTM D 610-01	10	10	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	80	80	80
	ASTM D 1654-92 (B)	0	0	0
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	0B	1B	0B
	% superficie desadherida	70	35	70
	ASTM D 1654-91 (B)	1	3	1

Como se refleja en la Tabla 5.5, los resultados son bastante coincidentes en las tres réplicas evaluadas excepto en el parámetro oxidación en la incisión donde existen diferencias entre la clasificación de la primera y segunda replica (Clasificación = 5) y la restante, M0389-6 así como en la adherencia en el panel, donde la réplica 4 y 6 presentan un valor del 75% (desprendimiento total del recubrimiento) y la otra réplica del 35%.

5.1.1.5 Panel con pigmento anticorrosivo B al 3%

Tal y como se puede observar en la Figura 5.5 y Tabla 5.6 el pigmento B actúa de forma efectiva en la protección anticorrosiva del recubrimiento desde las primeras incorporaciones. No hay apenas avance de la corrosión a partir de la incisión, el valor medio es 2.2 mm. Del mismo modo que sucedía cuando se incorporaba pigmento anticorrosivo A, el valor de porcentaje de superficie oxidada se reduce con respecto a la formulación de referencia, se trata de inhibidores que actúan sobre la superficie metálica favorablemente.

El ensayo de cross-cut visualizado en la parte superior izquierda de la Figura 5.5 indica que el recubrimiento se ha desprendido sólo ligeramente del sustrato metálico, mostrando una adherencia buena entre los mismos. La

CAPÍTULO 5.

adición de pigmentos inhibidores de la corrosión con relativa alta solubilidad como el B no sólo mejora la fuerza de adhesión en húmedo, sino también mejorar la fuerza de adhesión en seco. Parece ser que la humedad de la atmósfera podría desempeñar un papel importante cuando se mide la fuerza de adhesión en seco. El vapor de agua puede penetrar a través del recubrimiento y puede disolver parcialmente los pigmentos, dando lugar a la formación de una fina capa de fosfato sobre la superficie del metal, la cual sería responsable de la mejora en la fuerza de adhesión en seco. Naderi y Attar⁷ encontraron un comportamiento similar cuando investigaron el pigmento de segunda generación conocido como fosfato de aluminio de zinc en resina epoxy y observaron un aumento de la fuerza de adhesión en comparación con la obtenida mediante el uso de fosfato de zinc.

Por otro lado, el valor de pérdida de adherencia es del 70% tras la aplicación de la cinta adhesiva sobre la incisión, por lo que el fallo por adherencia una vez efectuado el defecto y sometido al ensayo de cámara de niebla salina es relativamente grande.



Figura 5.5. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

⁷ R. Naderi, M.M. Attar, Corros. Sci. 52 (2010) 1291–1296.

Estudio de propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 µm.

Tabla 5.6. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento B al 3%		
	Código	M0395-4	M0395-5	M0395-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	2,5	2	2
	ASTM D 1654-91 (A)	6	7	7
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	10	10
	% superficie oxidada	0,00	0,00	0,00
	ASTM D 610-01	10	10	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	70	70	70
	ASTM D 1654-92 (B)	1	1	1
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	4B	1B	4B
	% superficie desadherida	1	35	1
	ASTM D 1654-91 (B)	9	3	9

Como se refleja en la Tabla 5.6, los resultados son bastante coincidentes en las tres réplicas evaluadas excepto en el parámetro oxidación en la incisión donde existen diferencias entre la clasificación de la primera réplica (Clasificación = 6) y las dos restantes (Clasificación = 7) así como en la adherencia en el panel, donde la réplica 4 y 6 presentan un valor del 1% (sin desprendimiento del recubrimiento) y la otra réplica del 35%.

5.1.1.6 Panel con pigmento anticorrosivo B al 4.5%

Tal y como se observa en la Figura 5.6 o en la Tabla 5.7 los parámetros de oxidación y adherencia evaluados tras el ensayo de niebla salina se ven mejorados cuando se aumenta el porcentaje de pigmento B. El desprendimiento del recubrimiento es mínimo (porcentaje medio desprendido = 3), al avance de la corrosión se le otorga una clasificación de 7 con respecto a 10, que es la máxima, y el porcentaje de superficie oxidada sigue siendo nulo (0%).



Figura 5.6. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% (Réplica 6) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Tabla 5.7. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento B al 4.5%		
	Código	M0407-4	M0407-5	M0407-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	1,5	1,5	2
	ASTM D 1654-91 (A)	7	7	7
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	10	10
	% superficie oxidada	0,00	0,00	0,00
	ASTM D 610-01	10	10	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	90	90	80
	ASTM D 1654-92 (B)	0	0	0
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	3B	4B	4B
	% superficie desadherida	5	1	2
	ASTM D 1654-91 (B)	7	9	8

Como se refleja en la Tabla 5.7, los resultados son bastante coincidentes en las tres réplicas evaluadas excepto en el adherencia en el panel, donde la réplica 4 presenta un valor del 5%, la réplica 5 del 1% y la restante del 2%, similares valores pero clasificaciones ASTM diferentes.

5.1.1.7 Panel con pigmento anticorrosivo B al 6%

La Figura 5.7 y la Tabla 5.8 se refleja el buen comportamiento del panel con pigmento anticorrosivo B al 6% (el comportamiento del recubrimiento sigue mejorando con la adición del pigmento), ya que la oxidación en la incisión es menor a 2 mm, no existe área oxidada tras la eliminación del recubrimiento (parte inferior de la fotografía), y la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato metálico se considera muy buena (solo se desprende un 15%).



Figura 5.7. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

CAPÍTULO 5.

Tabla 5.8. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento B al 6%		
	Código	M0397-4	M0397-5	M0397-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	1,5	1	2
	ASTM D 1654-91 (A)	7	8	7
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	10	10
	% superficie oxidada	0,00%	0,00%	0,00%
	ASTM D 610-01	10	10	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	70	70	70
	ASTM D 1654-92 (B)	1	1	1
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	4B	2B	2B
	% superficie desadherida	1	15	30
	ASTM D 1654-91 (B)	9	5	4

Como se refleja en la Tabla 5.8, los resultados son coincidentes en las tres réplicas evaluadas, excepto en el parámetro oxidación en la incisión donde existen diferencias entre la clasificación de la primera y última réplica (Clasificación = 7) y la réplica 5 (Clasificación = 8) así como en la adherencia en el panel, donde la réplica 4 presentan un valor del 1% (apenas desprendimiento del recubrimiento) y las otras dos réplicas del 15 y 30% (el recubrimiento se ha desprendido parcialmente a lo largo de los bordes de las incisiones y/o en distintas partes de los cuadrados).

5.1.1.8 Panel con pigmento anticorrosivo C al 3%

La Figura 5.8 y la Tabla 5.9 muestran el comportamiento del recubrimiento con el nuevo tipo de pigmento anticorrosivo, observándose por un lado que los milímetros de óxido medidos a partir de la incisión son bajos, menores a 3 mm en las tres réplicas. Sin embargo, el porcentaje de área oxidada en los paneles es la mayor de las medidas hasta el momento, entre 0.10-0.30% (igual o superior a la muestra sin pigmento, referencia). El porcentaje de área afectada tras efectuar el ensayo de cross-cut muestra que el recubrimiento sólo se ha desprendido parcialmente a en distintas partes de

los cuadrados. Finalmente, el área deslaminada tras la aplicación de la cinta adhesiva sobre la incisión se sigue manteniendo alta y entorno al 70%.



Figura 5.8. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Tabla 5.9. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento C al 3%		
	Código	M0399-4	M0399-5	M0399-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	3	3	3
	ASTM D 1654-91 (A)	6	6	6
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	7G	8G	8G
	% superficie oxidada	0,30%	0,10%	0,10%
	ASTM D 610-01	7	8	8
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	70	70	70
	ASTM D 1654-92 (B)	1	1	1
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	2B	2B	3B
	% superficie desadherida	20	15	5
	ASTM D 1654-91 (B)	5	5	7

Como se refleja en la Tabla 5.9, los resultados son coincidentes en las tres réplicas evaluadas, excepto en el parámetro oxidación en el panel

CAPÍTULO 5.

(diferencias de un orden en las clasificaciones ASTM obtenidas) así como en la adherencia en el panel, donde la réplica 4 y 5 presentan un valor del 20% (desprendimiento parcialmente del recubrimiento a lo largo de los bordes de las incisiones y/o en distintas partes de los cuadrados) y la réplica 6 muestra desprendimiento ligero del recubrimiento (5%).

5.1.1.9 Panel con pigmento anticorrosivo C al 4.5%

La Figura 5.9 y la Tabla 5.10 muestran como los milímetros de óxido medidos a partir de la incisión han disminuido de forma significativa respecto a la muestra control pero no con respecto a los paneles con un 3% de este pigmento. Lo mismo sucede con los resultados obtenidos sobre adherencia.

Por otro lado, el recubrimiento con C al 4,5% tiene un comportamiento similar al encontrado con el B en cuanto a la mejora experimentada en oxidación respecto a la referencia.



Figura 5.9. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Estudio de propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 μm .

Tabla 5.10. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento C al 4.5%		
	Código	M0403-4	M0403-5	M0403-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	2,5	3	4,5
	ASTM D 1654-91 (A)	6	6	5
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	9G	10
	% superficie oxidada	0,00	0,03	0,00
	ASTM D 610-01	10	9	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	70	80	80
	ASTM D 1654-92 (B)	1	0	0
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	2B	4B	4B
	% superficie desadherida	20	1	1
	ASTM D 1654-91 (B)	5	9	9

Como se refleja en la Tabla 5.10, los resultados no son coincidentes en gran medida entre las tres réplicas evaluadas. El parámetro oxidación en la incisión o adherencia en la incisión presenta el mismo valor de clasificación ASTM para dos replicas y 1 punto inferior para la tercera. Para el caso del porcentaje de superficie oxidada, las diferencias entre resultados obtenidos no son significativas pero el otorgar un valor de clasificación hace que si lo sean. De igual modo ocurre con el parámetro adherencia en el panel (la réplica 4 presenta un desprendimiento del 20% y las otras dos réplicas del 1%).

5.1.1.10 Panel con pigmento anticorrosivo C al 6%

La Figura 5.10 y la Tabla 5.11 revelan como el avance de la corrosión sigue siendo de la misma magnitud que en el caso de la adición al 3 y 4.5%. Por otro lado, si que se consigue evitar el fenómeno de superficie oxidada y se observa una mejoría de los resultados de adherencia evaluados tras el ensayo de niebla salina cuando se aumenta el porcentaje de pigmento C.



Figura 5.10. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Tabla 5.11. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% después de 454 horas de cámara de niebla salina.

	Panel	Pigmento C al 6%		
	Código	M0405-4	M0405-5	M0405-6
Oxidación en la incisión	mm óxido	3,5	3,5	5
	ASTM D 1654-91 (A)	5	5	5
Oxidación en el panel	ASTM D 610-018	10	10	10
	% superficie oxidada	0,00	0,00	0,00
	ASTM D 610-01	10	10	10
Adherencia en la incisión	%superficie desadherida	70	70	70
	ASTM D 1654-92 (B)	1	1	1
Adherencia en el panel (cross-cut)	ASTM B-3359	4B	4B	2B
	% superficie desadherida	1	1	20
	ASTM D 1654-91 (B)	9	9	5

Como se refleja en la Tabla 5.11, los resultados son altamente coincidentes en las tres réplicas evaluadas, excepto en el parámetro adherencia en el panel, donde la réplica 4 y 5 muestran desprendimiento ligero del recubrimiento (1%) y la réplica 6 un valor del 20% (desprendimiento

parcialmente del recubrimiento a lo largo de los bordes de las incisiones y/o en distintas partes de los cuadrados).

5.1.2 Comparativa de los paneles ensayados

A continuación, se muestra la tabla 5.12 confeccionada a partir de los resultados de las tres réplicas ensayadas y para cada uno de los parámetros de oxidación y adherencia calculados (se muestran los valores medios y la desviación típica obtenida).

A partir de estos resultados se puede observar cómo influyen cada uno de los pigmentos y su porcentaje en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos. En cuanto a la oxidación se observa que los milímetros de óxido medidos en la incisión disminuyen drásticamente al incorporar cualquiera de los pigmentos anticorrosivos a la formulación de referencia, siendo el menor valor de avance de corrosión el obtenido para los paneles formulados con B al 6%. De igual modo, el área oxidada en el panel (%) se reduce en comparación con la de referencia, mostrando todos los recubrimientos pigmentados una mejora significativa en este parámetro (el pigmento no obstante que menos mejoras incorpora es el C 3%).

En cuanto a lo que a adherencia se refiere, los valores de porcentaje de área delaminada en el panel se reducen considerablemente cuando cualquiera de los pigmentos anticorrosivos es incorporado a la formulación, de forma más significativa cuando el pigmento es B o C. Por otro lado, la pérdida de adherencia en la incisión de la muestra de referencia es la menor de todas (33% de desprendimiento) debido a un problema en la obtención de este parámetro ya que el óxido formado sobre el metal durante el proceso de corrosión (ver Figura 5.1), hace que se adhiera la pintura sobre él y no sobre la superficie metálica, y la fuerza aplicada en el ensayo no es suficiente para desadherir la pintura del óxido, o éste de la superficie del metal.

Tabla 5.12. Comparativa de los parámetros medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento y con pigmento anticorrosivo obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina (agua destilada con 5% de NaCl en peso).

		Oxidación en la incisión (mm) (ASTM D 1654-92-A)	Oxidación en el panel (%) (ASTM B-610-01)	Ranking Oxidación *	Adherencia en la incisión (%) (ASTM D 1654-92-B)	Adherencia en el panel (%) (ASTM B-3359)	Ranking Adherencia*	Protección anticorrosiva Ranking Global *
Pigmento	REFERENCIA	11.0±1.7	5.00±4.04	4±1	33±14	100±0	2±1	3±1
	Pigmento A 3%	3.2±1.2	0.10±0.00	7±0	90±0	87±12	0±0	5±0
	Pigmento A 4.5%	4.2±0.8	0.00±0.00	7±0	87±6	88±20	0±0	6±0
	Pigmento A 6%	3.7±0.8	0.00±0.00	8±0	80±0	58±20	1±1	6±0
	Pigmento B 3%	2.2±0.3	0.00±0.00	8±0	70±0	12±20	4±2	7±0
	Pigmento B 4.5%	1.7±0.3	0.00±0.00	9±0	87±6	3±2	4±1	8±0
	Pigmento B 6%	1.5±0.5	0.00±0.00	9±0	70±0	15±15	4±1	8±0
	Pigmento C 3%	3.0±0.0	0.20±0.12	7±0	70±0	13±8	3±1	6±0
	Pigmento C 4.5%	3.3±1.0	0.00±0.00	8±0	77±6	7±11	4±1	7±0
	Pigmento C 6%	4.0±0.9	0.00±0.00	8±0	70±0	7±11	4±1	7±0

*Evaluación no normalizada.

A partir de los siguientes gráficos de barras se discute la clasificación según norma ASTM de la oxidación, adherencia y protección global obtenida para cada formulación.

De este modo, la Figura 5.11 muestra la valoración de la oxidación, que tiene en cuenta el valor de la clasificación de la oxidación en el panel según norma ASTM D610 y el valor de la oxidación en la incisión según norma ASTM D1654, las cuales van del 0 al 10, siendo 10 la mejor puntuación. Se observa perfectamente como la adición de cualquiera de los pigmentos mejora claramente la resistencia a la oxidación respecto a la referencia y como el pigmento B, a cualquiera de los tres porcentajes estudiados, favorece más significativamente la inhibición de la oxidación cuando es incorporado. Seguidamente, se situaría el pigmento C y por último, el A. Las mejoras en protección contra la oxidación con el porcentaje de pigmento son claras en el también caso del A, no siéndolo en el caso del C, aunque sí que se observan mejoras al pasar de porcentajes adicionados del 3% a superiores.

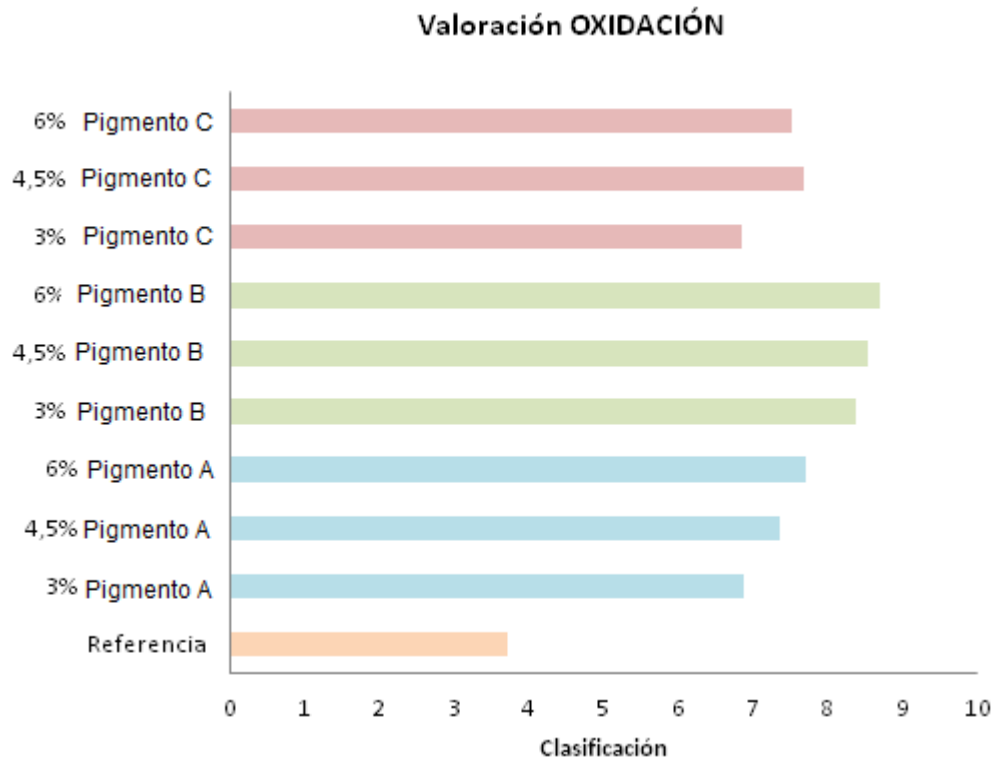


Figura 5.11. Valoración de la oxidación de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento (banda naranja) y con pigmento anticorrosivo (A: banda azul, B: banda verde y C: banda rosa) obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina.

La valoración de la adherencia basada en la clasificación otorgada por la norma ASTM D1654 queda representada en la Figura 5.12. La peor valoración de adherencia es la otorgada por el pigmento A, incluso por debajo de la referencia, y eso es debido a la contribución negativa del parámetro superficie afectada tras el ensayo de corte por enrejado (> 58%). Los otros dos pigmentos presentan clasificación de la adherencia entre 3 y 4, dando mejores resultados el C, siendo el mejor valor cuando es adicionado al 6% con una clasificación de 4,3. Los valores de adherencia mejoran con el aumento de pigmento de forma clara en el caso del C. Para el B esta evolución no es tan evidente.

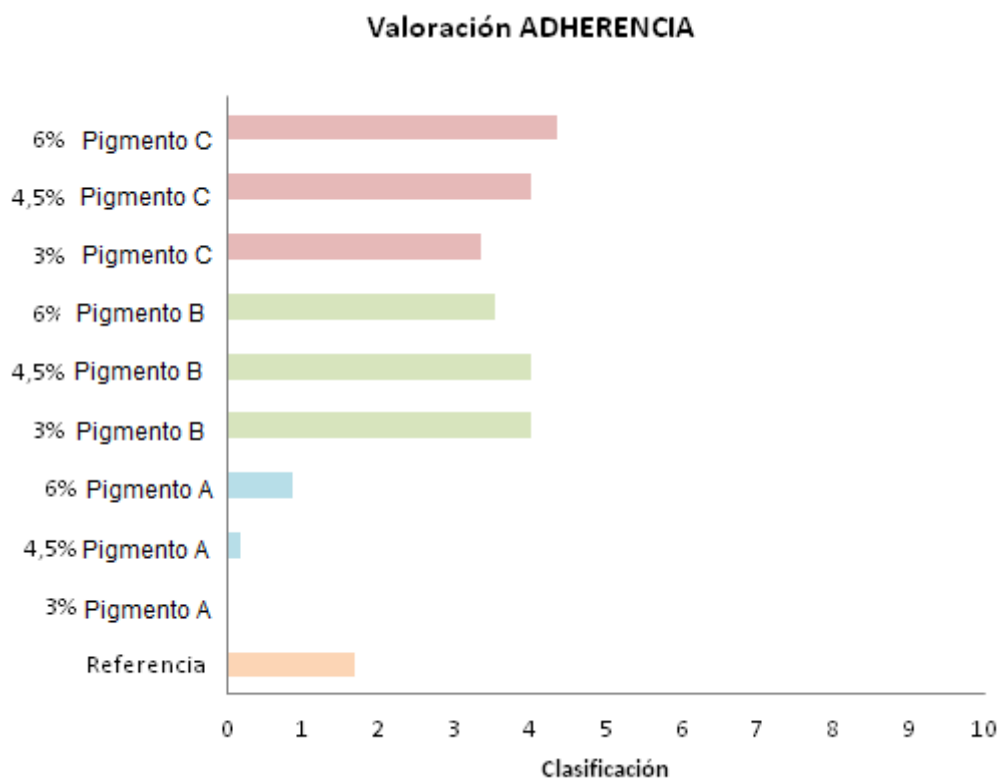


Figura 5.12. Valoración de la adherencia de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento (banda naranja) y con pigmento anticorrosivo (A: banda azul, B: banda verde y C: banda rosa) obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina.

Por último, las mejores prestaciones anticorrosivas, mayor valor de la protección global (Figura 5.13), vienen dadas por el recubrimiento alquídico con pigmento anticorrosivo B que mejora su grado de protección a medida que aumenta el porcentaje adicionado de pigmento a la formulación de referencia, siendo el peor la formulación de referencia. El pigmento A es el que, generalmente, peor protección ofrece entre los recubrimientos pigmentados, siendo el inhibidor C el que presenta un comportamiento intermedio entre el de los dos pigmentos mencionados. En todos los casos se observa que una mayor adición de pigmento lleva aparejada una clara mejora en la valoración global de protección anticorrosiva.

Los tres pigmentos evaluados tienen un efecto positivo en la formulación de referencia, conduciendo a reducir la oxidación en la incisión, la superficie oxidada y la delaminación en el panel para todas las concentraciones

CAPÍTULO 5.

consideradas, siendo este último efecto más notorio en el caso del pigmento B y C debido a su menor tamaño de partícula⁸.

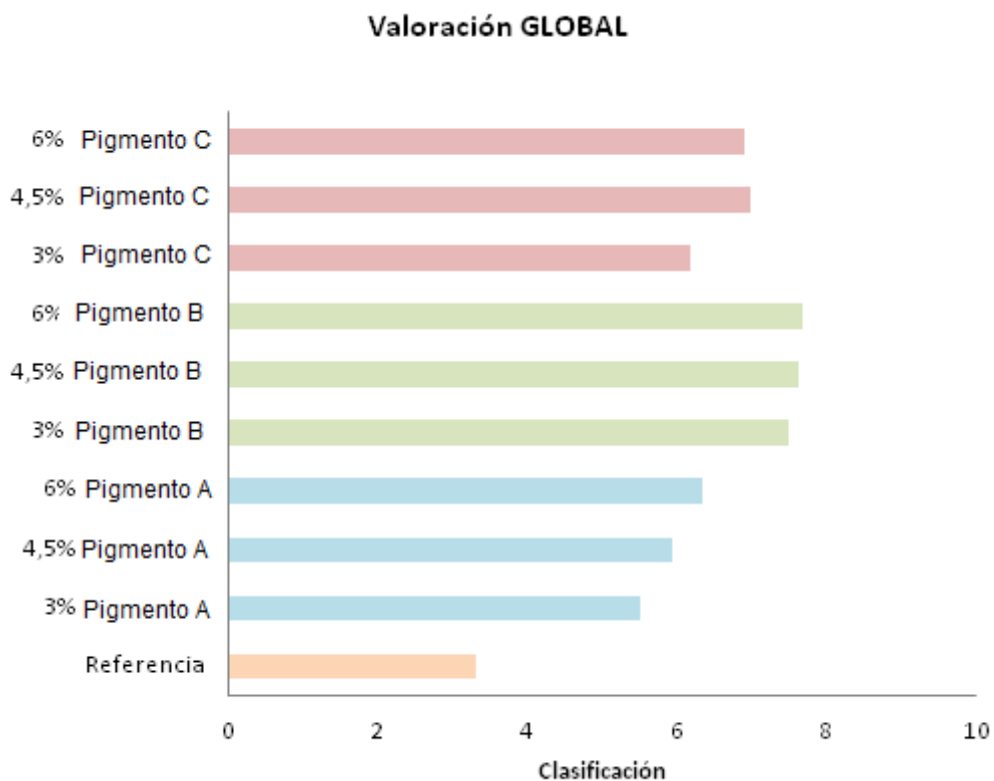


Figura 5.13. Valoración global de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento (banda naranja) y con pigmento anticorrosivo (A: banda azul, B: banda verde y C: banda rosa) obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina.

⁸ L.S. Hernández, G. García, C. López, B. del Amo, R. Romagnoli, Surf. Coat. Int. J.O.C.C.A. 81 (1998) 19.

5.2 Evaluación mediante técnica electroquímica cíclica acelerada

En la Tabla 5.13 se referencian todos los paneles ensayados mediante el ensayo electroquímico cíclico acelerado (ACET) con su código, espesor de película seca encontrado y una breve descripción de la composición del recubrimiento. Se utilizan 3 réplicas de cada uno de los 10 sistemas de pintura aplicados sobre sustrato CRS, un total de 30 paneles pintados.

Tabla 5.13. Referencia y espesores de las muestras para el ensayo ACET.

Código	Nº Probeta	Espesor min - max (μm)	Descripción
M0387	1	38 - 40	Panel formulado sin pigmento anticorrosivo (Referencia)
	2	39 - 42	
	3	38 - 44	
M0391	1	37 - 40	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 3%
	2	39 - 41	
	3	40 - 43	
M0393	1	39 - 43	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5%
	2	41 - 45	
	3	39 - 42	
M0389	1	40 - 46	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 6%
	2	41 - 46	
	3	41 - 46	
M0395	1	36 - 47	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 3%
	2	36 - 41	
	3	36 - 41	
M0407	1	40 - 44	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5%
	2	39 - 42	
	3	39 - 42	
M0397	1	40 - 42	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 6%
	2	40 - 43	
	3	41 - 43	
M0399	1	37 - 40	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 3%
	2	36 - 39	
	3	38 - 41	
M0403	1	41 - 42	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5%
	2	40 - 43	
	3	41 - 43	
M0405	1	39 - 44	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 6%
	2	40 - 45	
	3	39 - 42	

Para la realización de este ensayo se utilizan de 3 réplicas de cada uno de los sistemas recubrimiento/metal. La técnica ACET se realiza bajo la norma UNE EN ISO 17463-1:2014 utilizando un equipo potenciostato-galvanostato (modelo Zennium modificado) en control potenciostático y al potencial libre de corrosión (ver Figuras 3.4 y 3.5 del Capítulo 3. Materiales y métodos).

Una vez programado el equipo electroquímico (ver condiciones de trabajo en el apartado de materiales y métodos) y efectuados los ensayos, la adquisición de los datos de medida es automática.

Se presenta a continuación (punto 5.2.1), y para cada uno de los recubrimientos los diagramas de Bode y de Nyquist (espectros de impedancia obtenidos de las medidas EIS) y de relajación de potencial (evolución del potencial frente al tiempo) organizados según el tipo de pigmento anticorrosivo y porcentaje adicionado. Adicionalmente se recoge para cada uno de los pigmentos una tabla resumen con parámetros electroquímicos comentados en la Tabla 3.16 del Capítulo 3. Materiales y métodos.

De acuerdo a la bibliografía, el ensayo EIS proporciona información detallada acerca del comportamiento anticorrosivo de un recubrimiento aplicado sobre una superficie metálica y expuesta a una solución corrosiva^{9,10}, los gráficos de relajación de potencial con el tiempo facilitan por su parte información sobre la interfase, que fenómenos ocurren y con qué intensidad¹¹.

5.2.1 Diagramas de Bode, Nyquist y Relajación de potencial

Se muestra el diagrama de Bode, de Nyquist y la evolución del potencial de relajación con el tiempo para la réplica más representativa del comportamiento electroquímico de cada uno de los recubrimientos ensayados. Se entiende como réplica representativa aquella que muestra el comportamiento más repetido (esto es de al menos dos de las tres muestras).

⁹ Ahmad YH, Hassan WMI. Corrosion inhibition of steel in hydrochloric acid solution using a triazole derivative: electrochemical and computational studies. *Int J Electrochem Sci* 2012;7:12456-69.

¹⁰ Kosec T, Merl D, Milošev I. Impedance and XPS study of benzotriazole films formed on copper, copper-zinc alloys and zinc in chloride solution. *Corros Sci* 2008;50:1987-97.

¹¹ M.T. Rodríguez, J.J. Gracenea, S.J. García, J.J. Saura, J.J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 50(2004) 123–131.

En la mayor parte de los casos el comportamiento cualitativo ha sido muy similar en las tres réplicas y se han obtenido valores de impedancia en función de la frecuencia muy similares. Como se ha mencionado se muestran los ensayos de recubrimientos alquídicos pigmentados con 0, 3, 4.5 y 6% de inhibidor de la corrosión. Adicionalmente se muestra además de una tabla con los parámetros electroquímicos ya mencionados. Recordar que en todas las muestras se ha utilizado la misma área de ensayo y que los datos que se muestran no han sido normalizados a la citada área.

5.2.1.1 Panel sin pigmento anticorrosivo

En primer lugar se presenta en la Figura 5.14 el gráfico de Bode y en la Figura 5.15 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra de referencia y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los grandes cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico del recubrimiento de referencia. Así mientras que en el ciclo 0 se observa un recubrimiento con comportamiento prácticamente capacitivo (una línea de pendiente 45° en el módulo de la impedancia, altos valores del ángulo de desfase hasta bajas frecuencias y un gran arco en el gráfico de Nyquist), conforme el número de ciclos aumenta se observa la aparición de una segunda constante de tiempo en la respuesta de los recubrimientos. Este proceso va acompañado de una reducción notable de los valores del módulo de la impedancia (esta reducción es tanto más notable cuanto mayor sea el número de ciclos aplicado), todo ello debido a la degradación del recubrimiento por los ciclos de polarización^{12,13}. Se trata por tanto, de un recubrimiento fácilmente degradable y que posibilita la entrada de iones y/o electrolito a través de él, así como la activación de la interfase recubrimiento/metal. La activación de la interfase puede dar lugar a la aparición de iones hidroxilo en las zonas

¹² J.J. Suay, M.T. Rodríguez, K.A. Razzaq, J.J. Carpio, J.J. Saura, Prog. Org. Coat. 46 (2003) 121–129.

¹³ Q. Le Thu, G. Beirwagen, S. Touzain, Prog. Org. Coat. 42 (2001) 179–187.

CAPÍTULO 5.

catódicas con la consiguiente deslaminación de la pintura¹⁴, así como a la aparición de capas de pasivación de mayor o menor adherencia¹⁵.

El valor del módulo de impedancia y la evolución del ángulo de fase van disminuyendo y empeorando a medida que se sigue aplicando las etapas del ACET, el sistema se sigue degradando cada vez más y las especies activas hacen que la formación de productos de corrosión tenga lugar sobre la superficie metálica. Este hecho puede deducirse claramente de la variación que sufre el ángulo de fase con los ciclos de estrés, el cual cae paulatinamente y es en el ciclo 6 (línea amarilla) cuando se observan tres relajaciones la primera de ellas (altas frecuencias) relacionada con el recubrimiento, la segunda de ellas (frecuencias intermedias) relacionada con la posible formación de una capa de óxido en la interfase recubrimiento/metal y la última (bajas frecuencias) posiblemente referida a fenómenos de transferencia de carga.

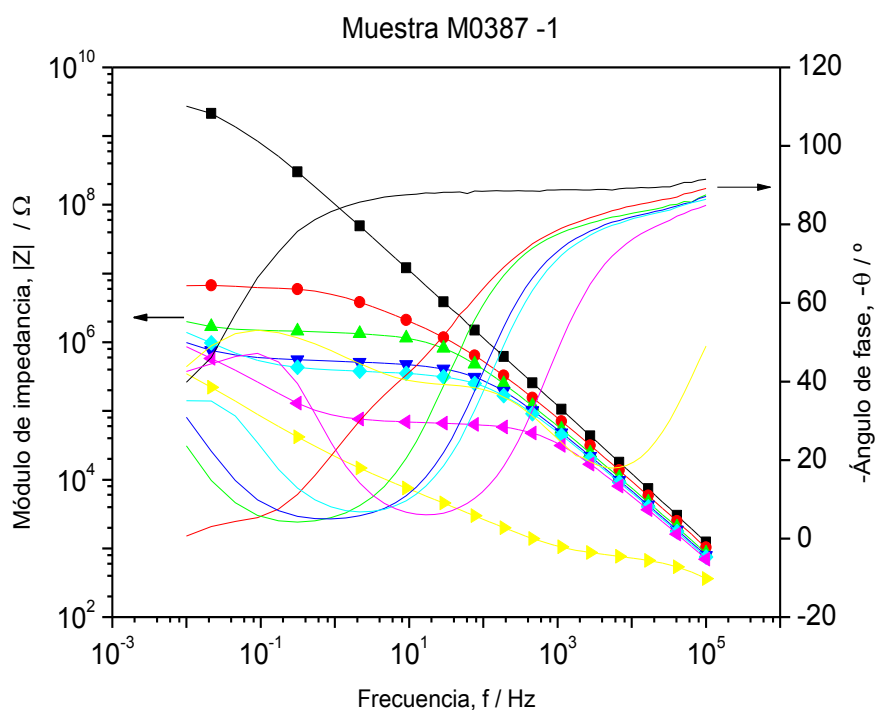


Figura 5.14. Diagrama de Bode del panel M0387-1 de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◀) y 6(▶)).

¹⁴ M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, Corros. Sci. 23 (1983) 317–329.

¹⁵ R. Naderi, MM. Attar, MH. Moayed, Prog. Org. Coat. 50 (2004)162–165.

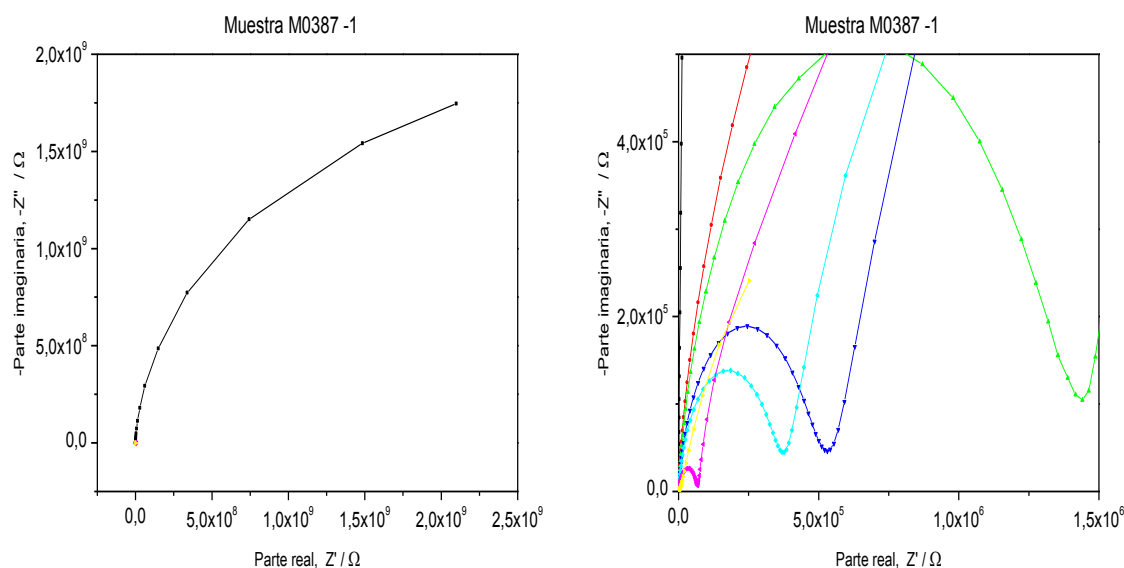


Figura 5.15. Diagrama de Nyquist del panel M0387-1 de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◀) y 6(▶)) y su ampliación.

Por otro lado, en la Figura 5.16 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar dos relajaciones en todos los ciclos de polarización. La primera relajación a tiempos inferiores a 100 segundos y en torno a -0.9 V , representativa de la finalización de la reacción de hidrólisis del agua que estaba teniendo lugar durante la polarización¹⁶ y, la segunda relajación a tiempo mayores e inacabada, relacionada con la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento y la formación de nuevas doble capas¹⁷.

¹⁶ H. Leidheisser Jr., W. Wendy, L. Igefolt, Prog. Org. Coat. 11 (1983) 19.

¹⁷ S.J. García, J. Suay, Prog. Org. Coat. 57 (3) (2006) 273–281.

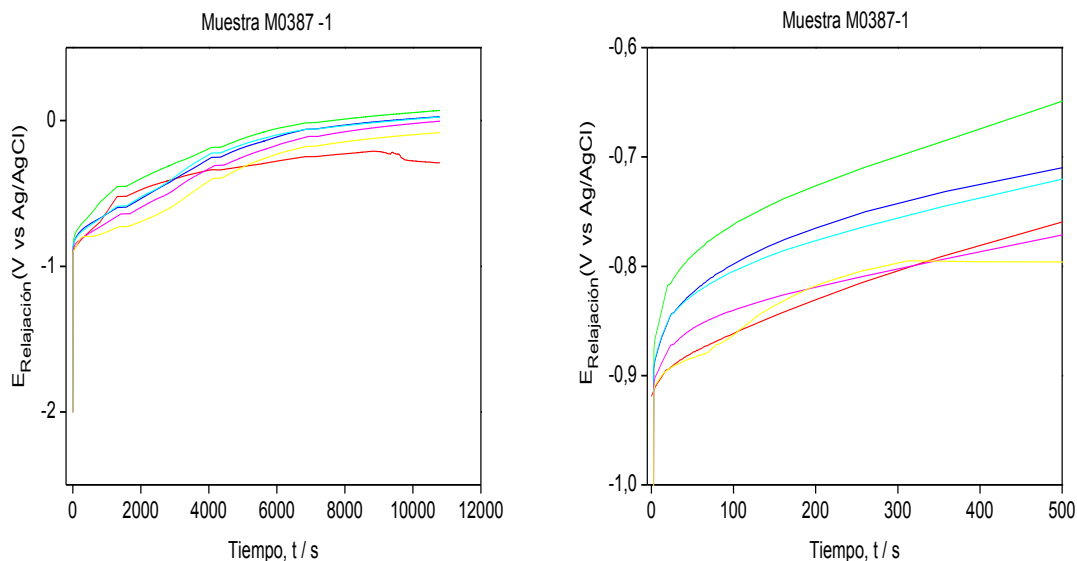


Figura 5.16. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0387-1 de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

El hecho de la aparición de la primera relajación referida a la hidrólisis del agua implica la existencia del electrolito en la interfase recubrimiento/metal, así como la no adherencia del recubrimiento al sustrato metálico. Ambos aspectos hacen referencia a un recubrimiento de baja protección anticorrosiva (permeabilidad al electrolito y baja adherencia). Se observa además que los valores de potencial van cambiando entre ciclos con una tendencia descendiente entre los ciclos 2 al 6, que puede ser indicativo de la pérdida de propiedades dieléctricas por parte del recubrimiento.

5.2.1.2 Panel con pigmento anticorrosivo A al 3%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.17 el gráfico de Bode y en la Figura 5.18 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo A al 3% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

En el diagrama de Bode se muestra una pequeña variación en los valores del módulo de impedancia y de la evolución del ángulo de fase conforme las

etapas del ACET se van sucediendo. Se observa que el ángulo de desfase tiene valores superiores a los encontrados en la muestra de referencia en particular tal y como la frecuencia del ensayo va disminuyendo. Por otro lado, el mayor valor del módulo de impedancia a bajas frecuencias ($|Z|_{\text{min}}$) junto con la menor variación que experimenta el módulo de la impedancia y el ángulo de desfase con las polarizaciones y relajaciones aplicadas, en comparación con la muestra de referencia, implica una mejoría en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento. Esta mejora puede venir motivada por un aumento de las propiedades barrera^{18, 19} y/o formación de una capa adherente sobre el metal^{20,21} con los ciclos aplicados al añadir un 3% de pigmento anticorrosivo A.

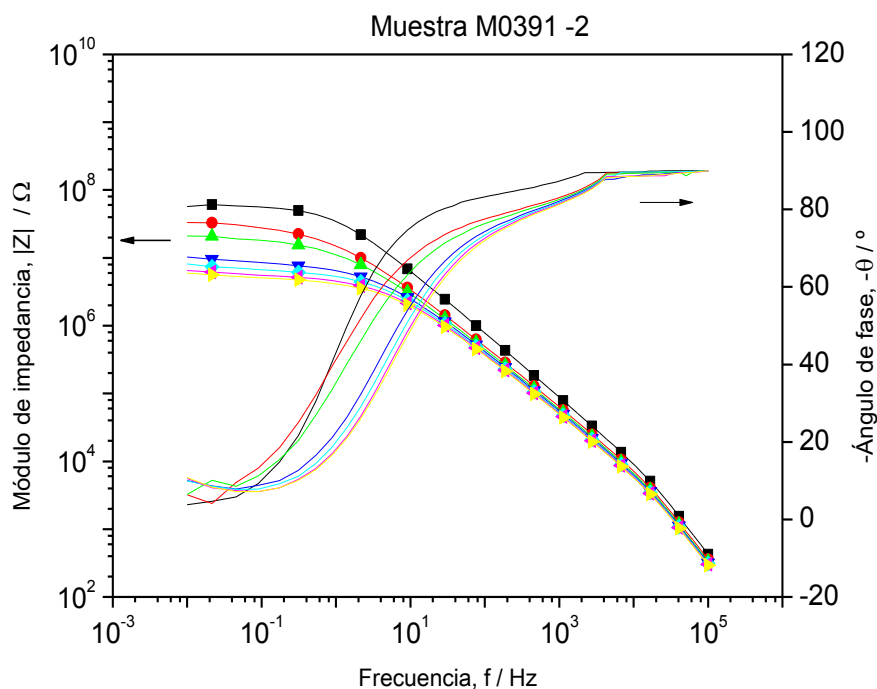


Figura 5.17. Diagrama de Bode del panel M0391-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)).

¹⁸ M. Beiro, A. Callazo, M. Izquierdo, X.R. Nova, C. Perez, Prog. Org. Coat. 46 (2003) 97-106.

¹⁹ A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kasemi, Surf. Coat. Technol. 113 (1999) 36.

²⁰ G. Adrian, A. Bittner, J. Coat. Technol., 58 (1986), p. 59.

²¹ R. Romagnoli, V.F. Vetere, Corrosion, 51 (1995), p. 116.

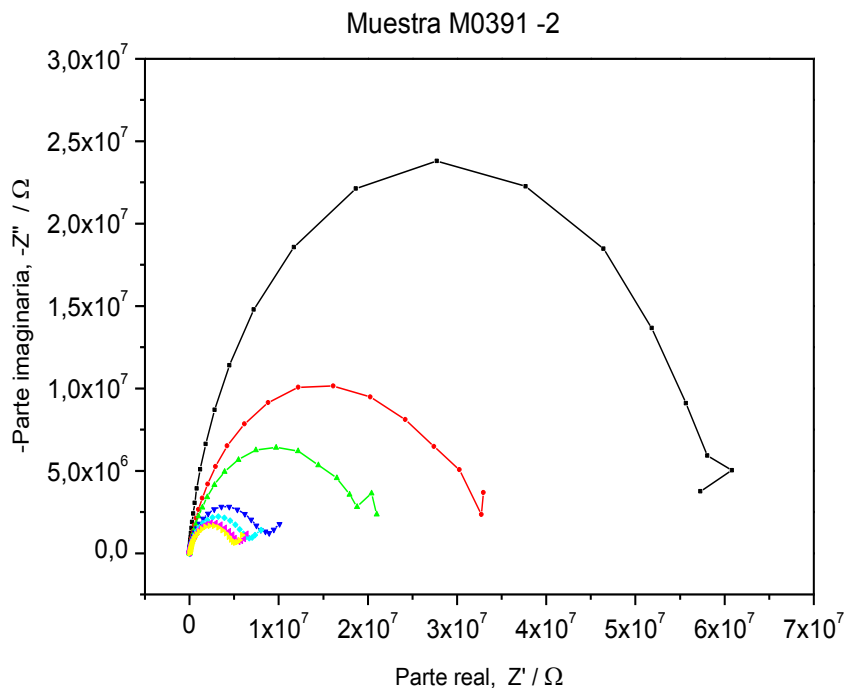


Figura 5.18. Diagrama de Nyquist del panel M0391-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◀) y 6(▶)).

El comportamiento electroquímico de esta muestra podría ser considerado por muchos autores como el que corresponde a un circuito equivalente de una sola constante de tiempo. En nuestro caso, observamos la evolución del potencial de relajación para dilucidar a qué tipo de respuesta se corresponde la evolución de la impedancia.

En la Figura 5.19 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales entorno a -0.5/-0.6V correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado al menos de forma local.

Bajo este punto de vista la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera

asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

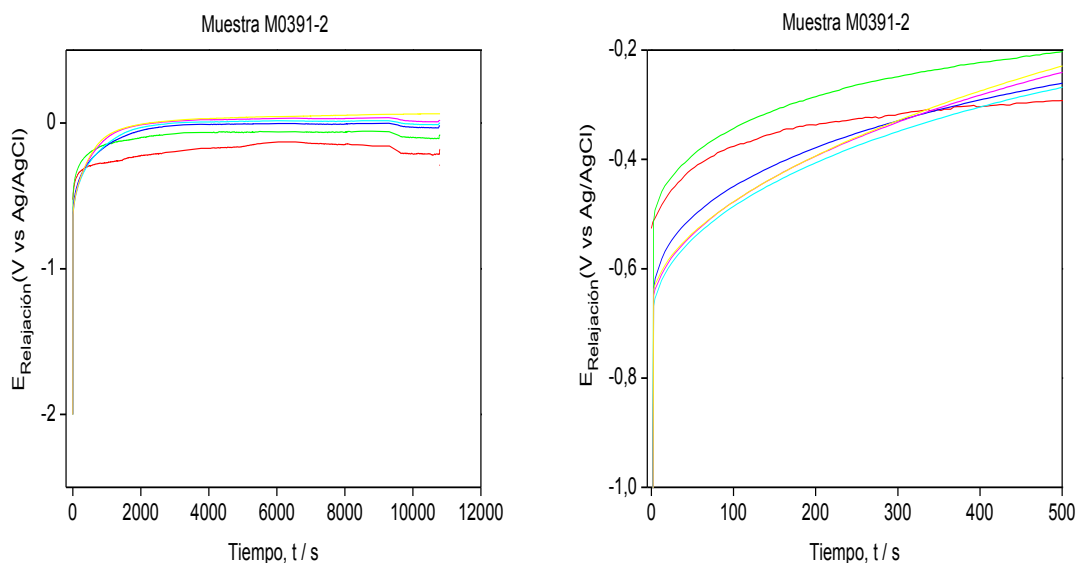


Figura 5.19. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0391-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◆) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.3 Panel con pigmento anticorrosivo A al 4.5%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.20 el gráfico de Bode y en la Figura 5.21 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo A al 4.5% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los pequeños cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. Los valores del módulo de impedancia y la evolución del ángulo de fase cambian ligeramente conforme las etapas del ACET se van sucediendo. Se observa que el ángulo de desfase tiene valores superiores a los encontrados en la muestra de referencia y en la muestra con pigmento A al 3% y, en particular tal y como la frecuencia del ensayo va disminuyendo. El

valor más negativo del ángulo de fase de la muestra con pigmento A al 4.5% indica una mayor eficiencia inhibidora de este pigmento a este porcentaje²². Por otro lado, el mayor valor del módulo de impedancia (valor mínimo alcanzado en cualquiera de los ciclos) a bajas frecuencias ($|Z|_{\min}$) junto con la menor variación que experimenta el módulo de la impedancia y el ángulo de desfase con las polarizaciones y relajaciones aplicadas, en comparación con las anteriores muestras mencionadas, implica una mejoría en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento y en su capacidad de no degradar con los ciclos aplicados al añadir un 4.5% de pigmento anticorrosivo A²³.

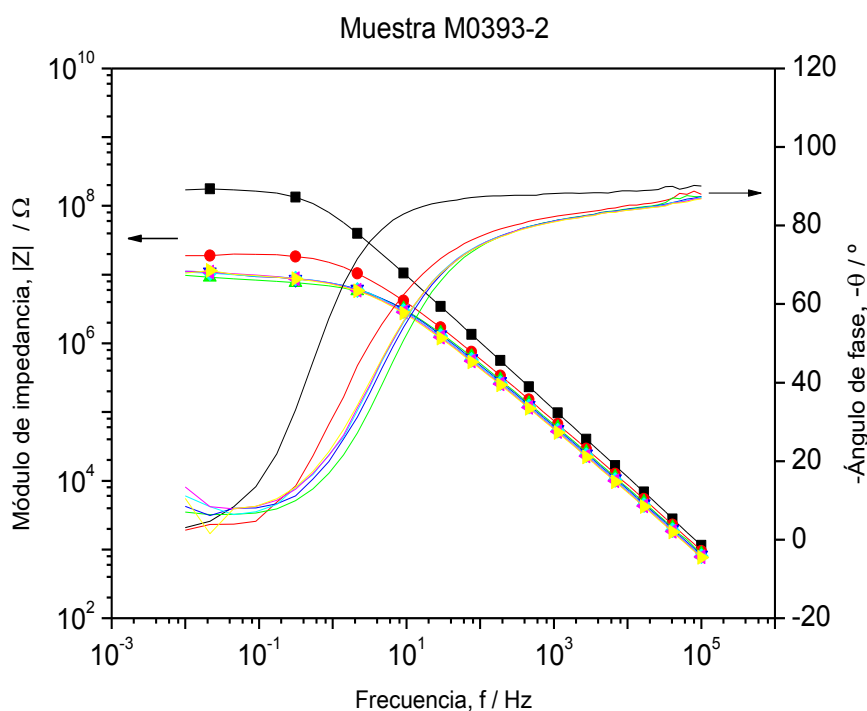


Figura 5.20. Diagrama de Bode del panel M0393-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◄) y 6 (►)).

En el diagrama de Nyquist se observa un único semicírculo que alcanza similar valor en la escala de impedancias a partir del ciclo 1, por lo que la degradación se detiene en ese momento y la adherencia se mejora con respecto al porcentaje adicionado del 3%.

²² E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Prog. Org. Coat. Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1155–1162.

²³ J.J. Gracenea, J.J. Suay, M.J. Gimeno, Int. Paint Coat. Mag. (January) (2011) 8–17.

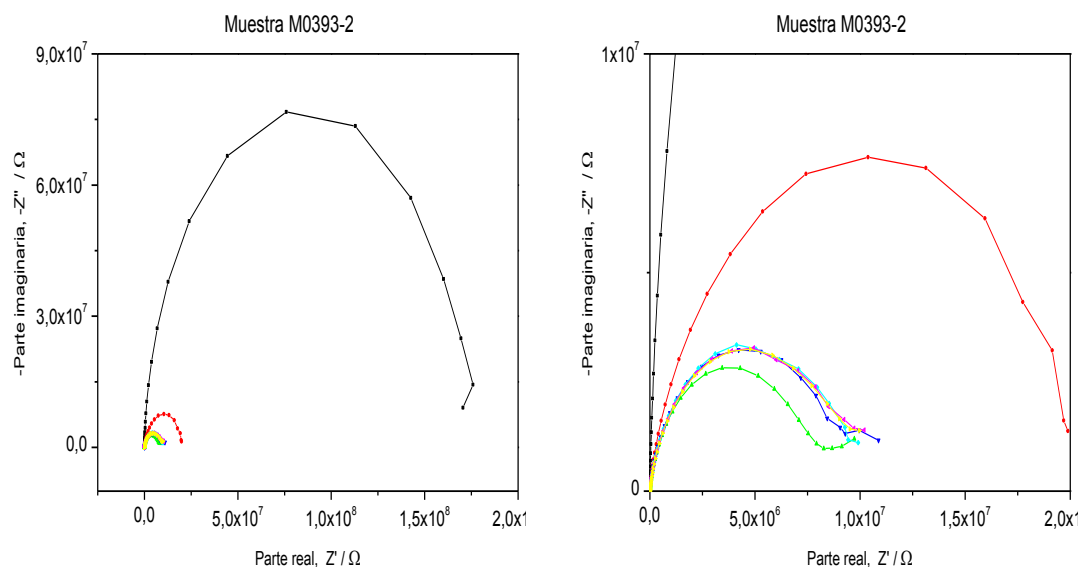


Figura 5.21. Diagrama de Nyquist del panel M0393-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◀) y 6(▶)) y su ampliación.

El comportamiento electroquímico de esta muestra podría ser considerado por muchos autores como el que corresponde a un circuito equivalente de una sola constante de tiempo. En nuestro caso, observamos la evolución del potencial de relajación para dilucidar a qué tipo de respuesta se corresponde la evolución de la impedancia.

En la Figura 4.22 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales entorno a -0.6V correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. Esta segunda relajación llega a observarse en el ciclo 6 (línea rosa) a tiempos de aproximadamente 7.000 segundos. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado al menos de forma local.

Bajo este punto de vista la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera

asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

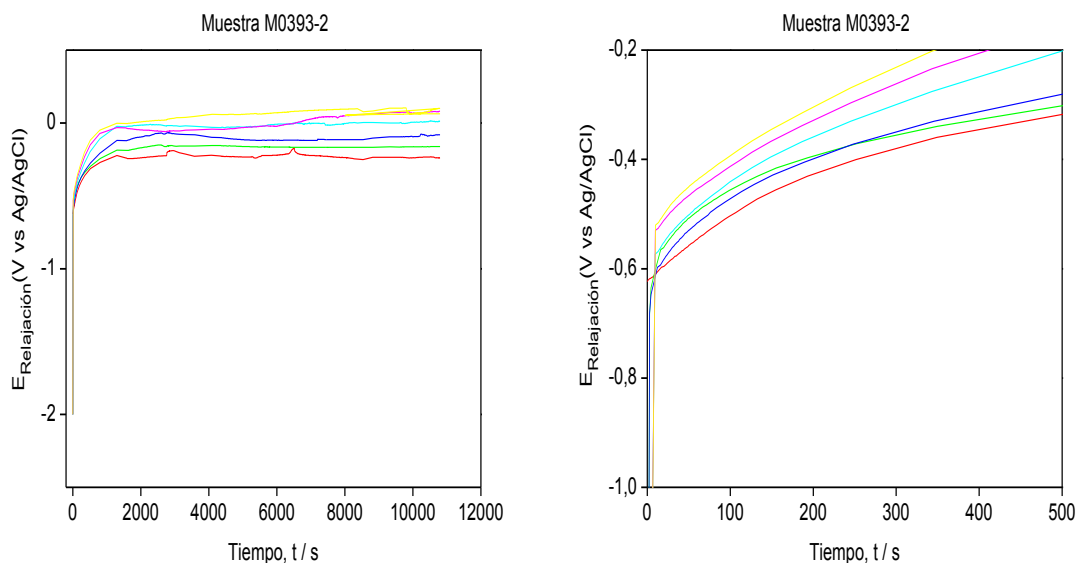


Figura 5.22. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0393-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.4 Panel con pigmento anticorrosivo A al 6%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.23 el gráfico de Bode y en la Figura 5.24 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo A al 3% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los cambios significativos que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. El módulo de impedancia va disminuyendo conforme las etapas catódicas son aplicadas hasta alcanzar un valor mínimo próximo a $E6\Omega$ y el cambio de pendiente del valor de la fase tiene lugar a frecuencias cada vez más elevadas, lo cual implica que la interfase empieza a activarse a tiempos más cortos. En el diagrama de Nyquist (Figura 5.23) se muestra la formación de un segundo semicírculo cada vez a frecuencias más altas (la frecuencia

aumenta hacia la parte izquierda del gráficos). La evidencia de la existencia de dos relajaciones de forma clara, está indicando daño en el recubrimiento y actividad en la interfase por presencia del electrolito, debido a fallos de permeabilidad y/o adherencia.

El comportamiento anticorrosivo de esta muestra es superior al de la muestra de referencia. Sin embargo, los valores del módulo de impedancia y la evolución del ángulo de fase experimentan una gran caída conforme las etapas del ACET se van sucediendo en comparación con las muestras pigmentadas con un 3 y 4.5%, lo cual puede estar relacionado con la formación de un sistema de capilaridad entre el pigmento y las partículas²⁴.

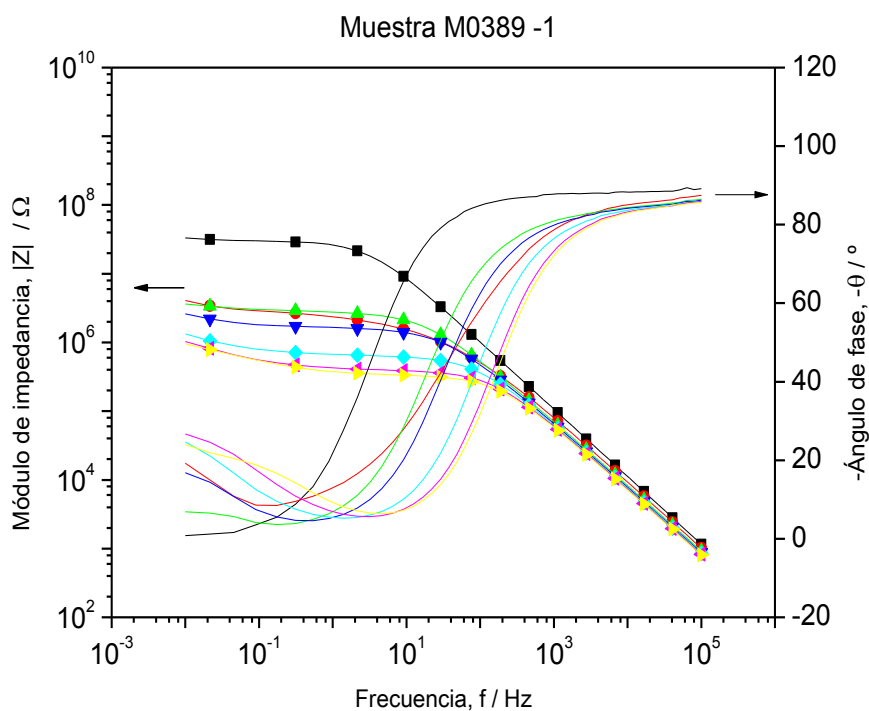


Figura 5.23. Diagrama de Bode del panel M0389-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (◀)).

²⁴ F.M. Geenen, "Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements", Pasmans Offsetdrukkerij B.V., 's-Gravenhage, 1991, p. 30.

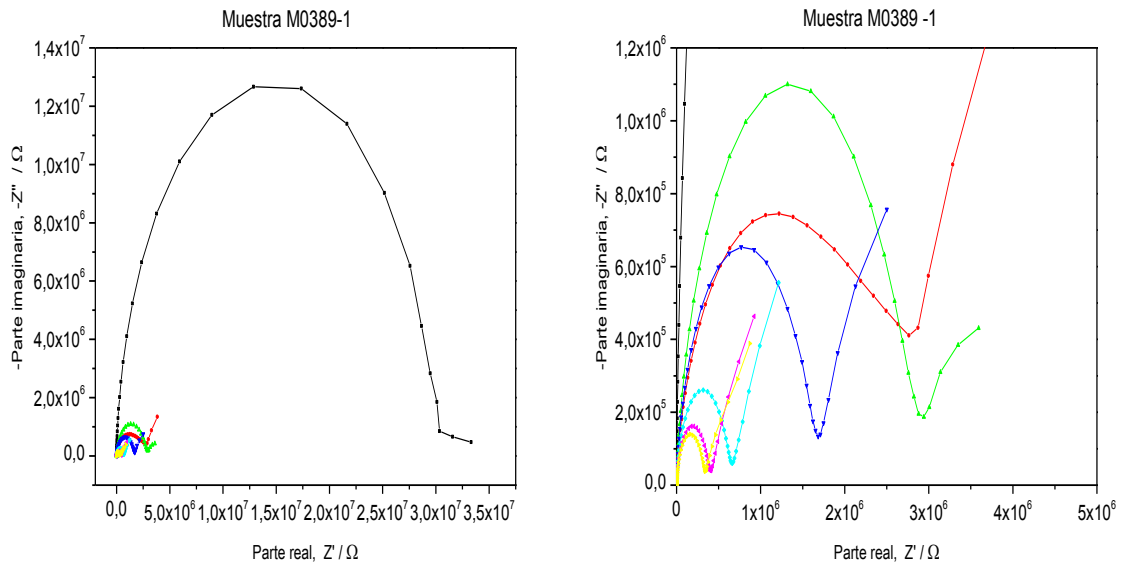


Figura 5.24. Diagrama de Nyquist del panel M0389-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◆) y 6(▶)) y su ampliación.

En la Figura 5.25 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta dos relajaciones, siendo la primera de ellas a cortos tiempos y potenciales en torno a -0,8 / -0.9V correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis y la segunda a potenciales mayores, relacionada con el movimiento y salida de iones y electrolito/hidrógeno a través de la película. El recubrimiento fue dañado progresivamente y la adherencia empieza a verse afectada por la entrada de electrolito y/o especies activas, lo cual da lugar a delaminación en el recubrimiento.

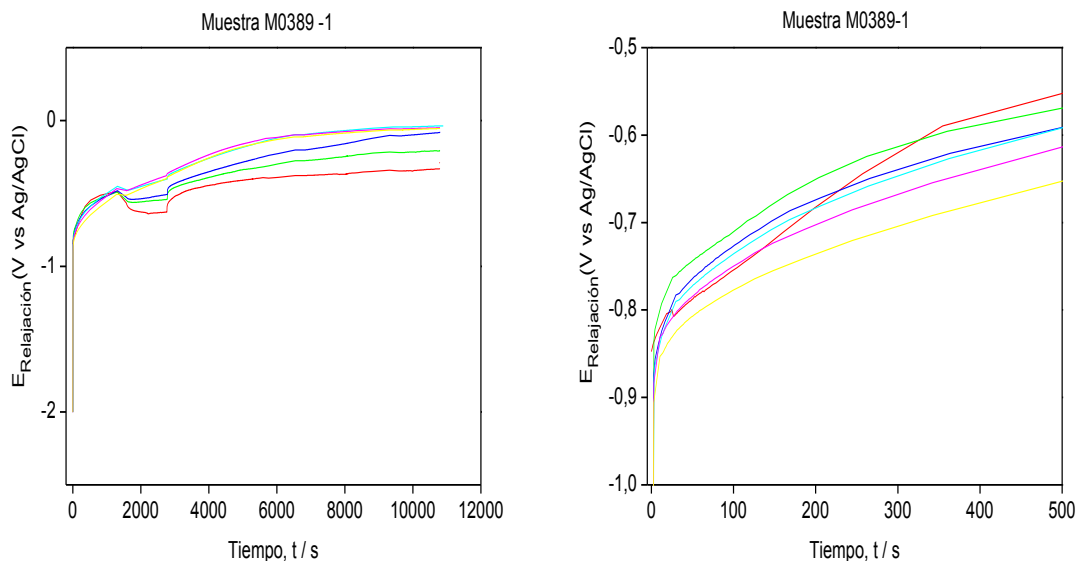


Figura 5.25. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0389-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.5 Panel con pigmento anticorrosivo B al 3%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.26 el gráfico de Bode y en la Figura 5.27 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo B al 3% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los mínimos cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos tras el primer ciclo del ACET. La estabilidad de los valores de impedancia y ángulo de fase son indicativo de que el grado de protección anticorrosiva de la formulación con pigmento anticorrosivo B al 3% se mantiene alto y constante con el transcurso del ensayo ACET. No se aprecia pérdida de permeabilidad ni de adherencia, lo cual puede estar relacionado con el pequeño tamaño de partícula que presenta este pigmento, haciendo más uniforme la distribución dentro de la resina, bloqueando los defectos en la pintura e incrementando su eficiencia⁸.

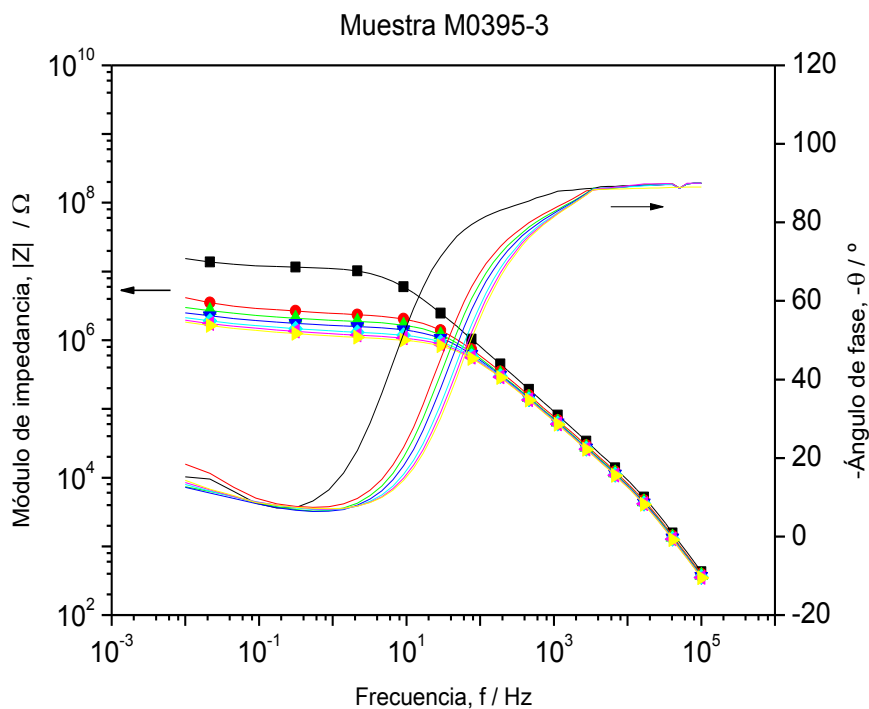


Figura 5.26. Diagrama de Bode del panel M0395-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)).

La entrada de agua a través del recubrimiento es en la mayoría de los casos inevitable, activando ligeramente la interfase, como puede deducirse del diagrama de Nyquist, donde un segundo semicírculo se forma como prueba de ello y separado en frecuencia.

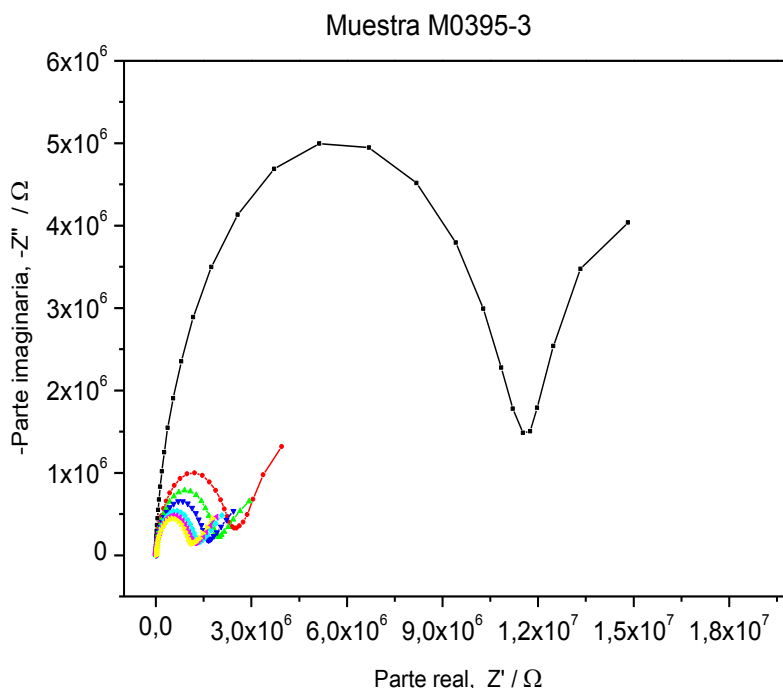


Figura 5.27. Diagrama de Nyquist del panel M0395-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◀) y 6(▶)).

En la Figura 5.28 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales en torno a $-0,5\text{V}$ correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación a tiempos muy superiores a los utilizados aquí, posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase, actividad en la misma y que el recubrimiento ha delaminado al menos de forma local.

Bajo este punto de vista la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

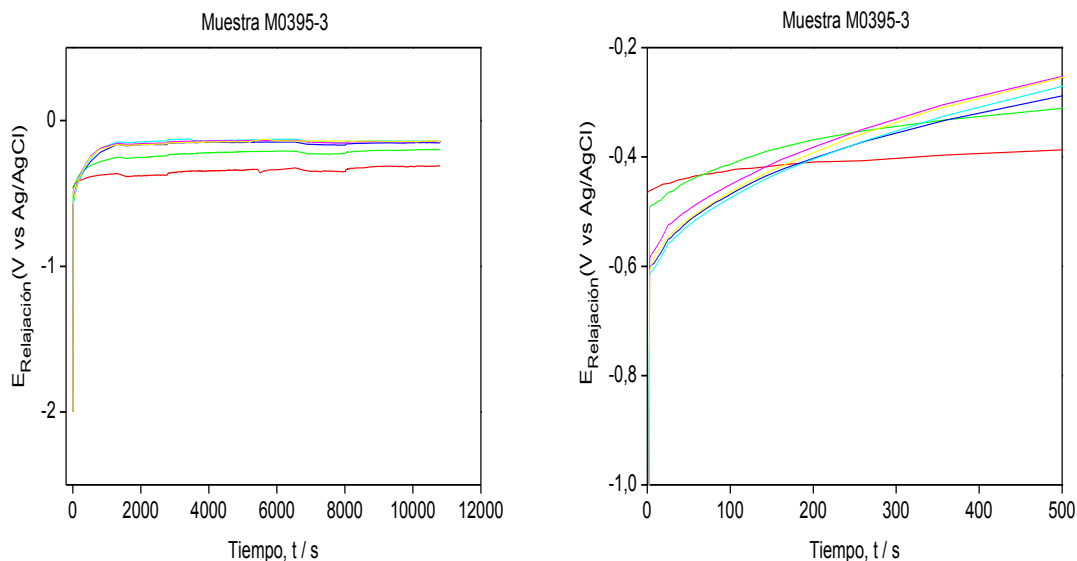


Figura 5.28. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0395-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.6 Panel con pigmento anticorrosivo B al 4.5%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.29 el gráfico de Bode y en la Figura 5.30 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo B al 4.5% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los grandes cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. Así mientras que en el ciclo 0 los valores de impedancia se encuentran próximos a $10^8 \Omega$, conforme el número de ciclos aumenta se observa la aparición clara de una segunda constante de tiempo en la respuesta de los recubrimientos así como una reducción notable de los valores del módulo de la impedancia (hasta $4 \cdot 10^6 \Omega$ tras la tercera polarización). Se trata por tanto, de un recubrimiento fácilmente degradable y que posibilita la entrada de iones y/o electrolito a través de él, así como la activación de la interfase.

En cuanto al ángulo de fase se observa que sus valores van en descenso cada vez a frecuencias mayores y en la última polarización, la evolución de la fase está indicando la formación de una posible capa de óxido a consecuencia de que el metal empieza a corroerse. Estos resultados indican que el recubrimiento presenta alta porosidad.

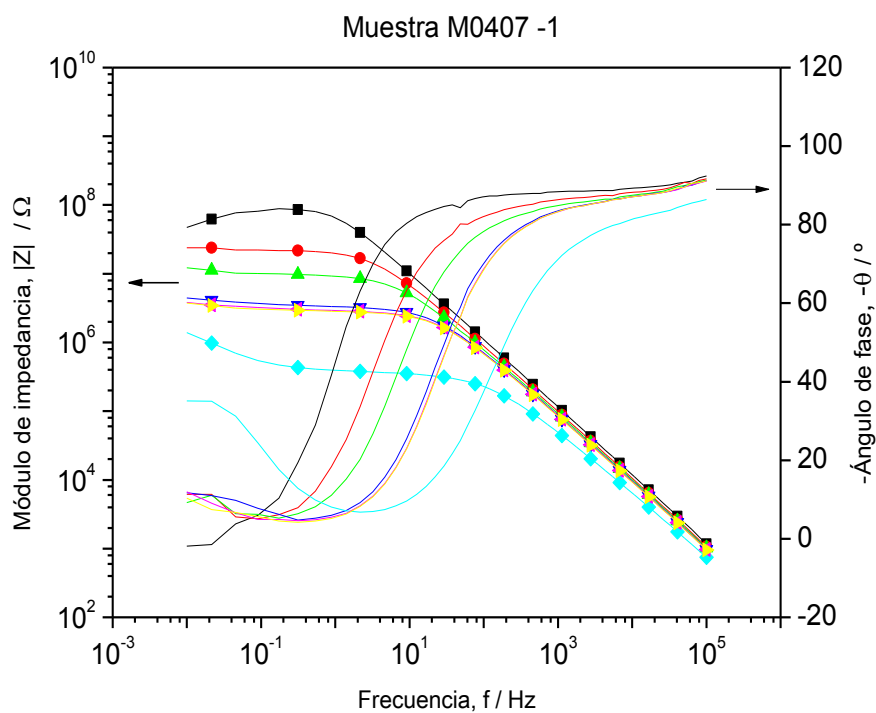


Figura 5.29. Diagrama de Bode del panel M0407-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)).

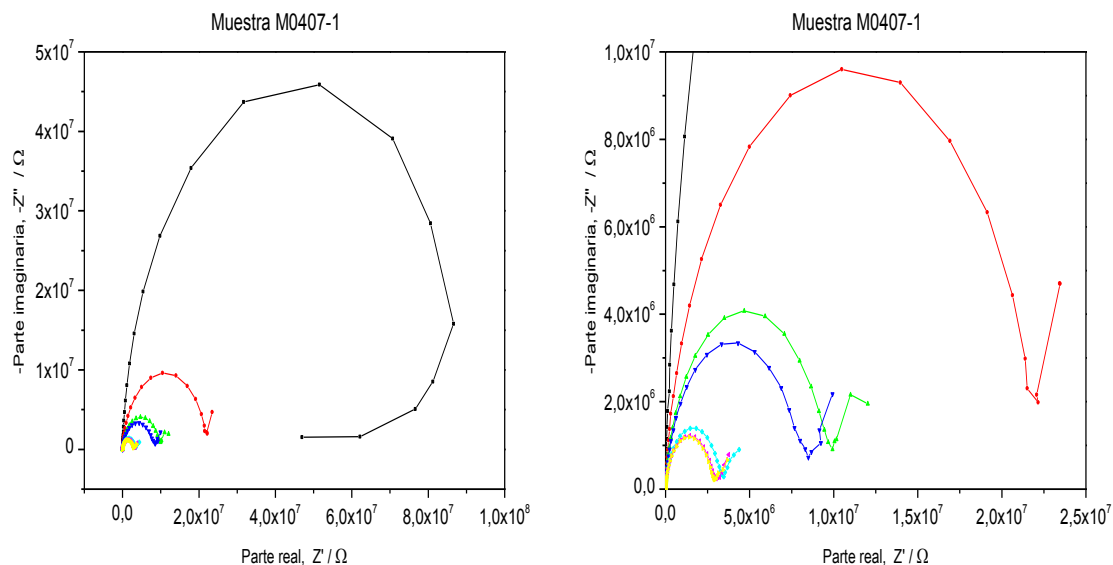


Figura 5.30. Diagrama de Nyquist del panel M0407-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◆) y 6(◆)) y su ampliación.

En la Figura 5.31 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales en torno a $-0,6V$ correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado. Además, la gran variación entre los potenciales máximo y mínimo revela que la adherencia del recubrimiento al metal ha empeorado y que presenta pérdida de propiedades dieléctricas.

Bajo este punto de vista la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

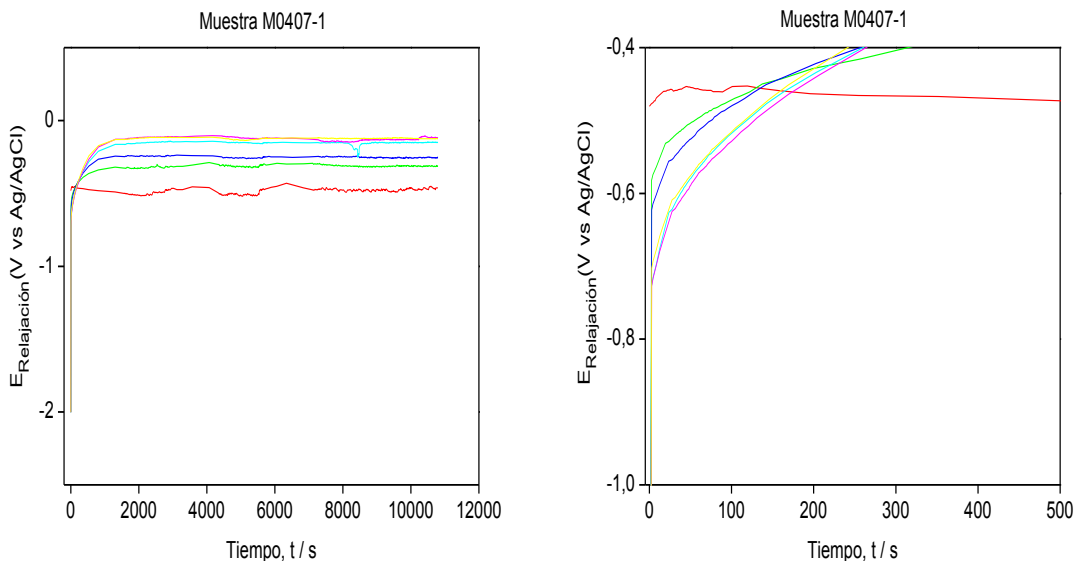


Figura 5.31. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0407-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.7 Panel con pigmento anticorrosivo B al 6%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.31 el gráfico de Bode y en la Figura 5.32 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo B al 6% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los mínimos cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. Los valores de impedancia se mantienen elevados y el ángulo de fase en torno a -90° hasta frecuencias intermedias conforme el número de ciclos aplicados aumenta. Se observa que el ángulo de desfase tiene valores superiores a los encontrados en la muestra de referencia y en las muestras con pigmento A al 3% y al 4.5%, en particular tal y como la frecuencia del ensayo va disminuyendo. Se trata por tanto, de un recubrimiento apenas degradado y no facilitando la entrada de electrolito y agua a su través.

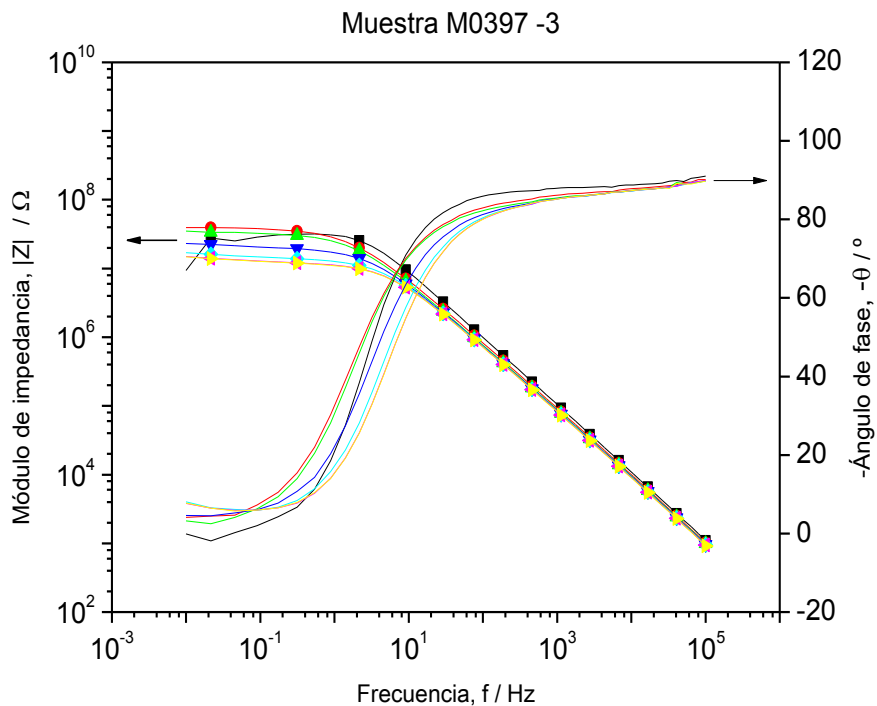


Figura 5.32. Diagrama de Bode del panel M0397-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).

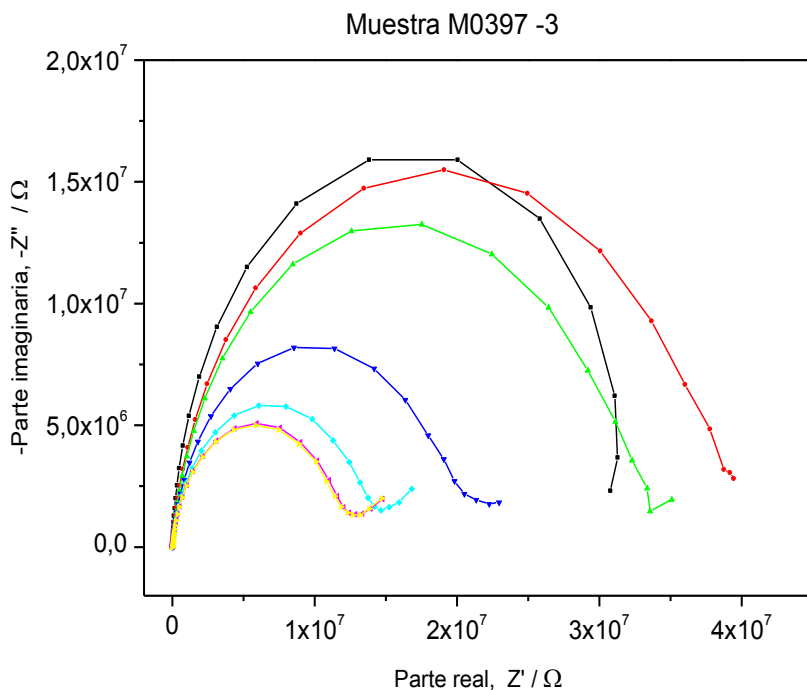


Figura 5.33. Diagrama de Nyquist del panel M0397-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).

En la Figura 5.34 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales en torno a $-0,4 / -0,5\text{V}$ correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado al menos de forma local.

Bajo este punto de vista la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

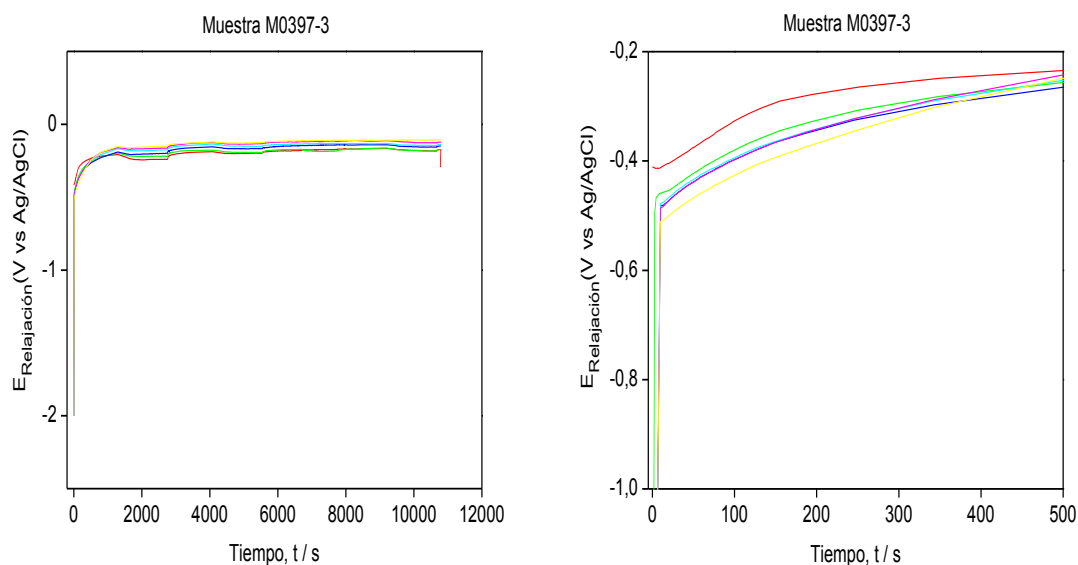


Figura 5.34. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0397-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

Se trata de un recubrimiento con prestaciones anticorrosivas superiores a las del recubrimiento con 3 y 4.5% de pigmento, ya que no solo presenta menor degradación sino porque se observa que los valores de potencial no cambian

significativamente entre los ciclos, lo cual puede estar relacionado con las mayores propiedades dieléctricas por parte del recubrimiento²⁵.

5.2.1.8 Panel con pigmento anticorrosivo C al 3%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.35 el gráfico de Bode y en la Figura 5.36 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo C al 3% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los grandes cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. El módulo de impedancia cae bruscamente, la evolución decreciente del ángulo de fase se desplaza hacia frecuencias mayores y la aparición de dos semicircunferencias separadas en frecuencias se aprecian más significativamente cuanto mayor es el número de ciclos aplicados. La evolución de los espectros de impedancia cambia radicalmente a partir del ciclo 4, donde incluso se observa una tercera constante de tiempo relacionada con la formación de una capa de óxido. Se trata por tanto, de un recubrimiento permeable, fácilmente degradable y que posibilita la entrada de iones y/o electrolito a través de él, así como la activación de la interfase.

²⁵ M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea and J.J. Suay, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1993–1999.

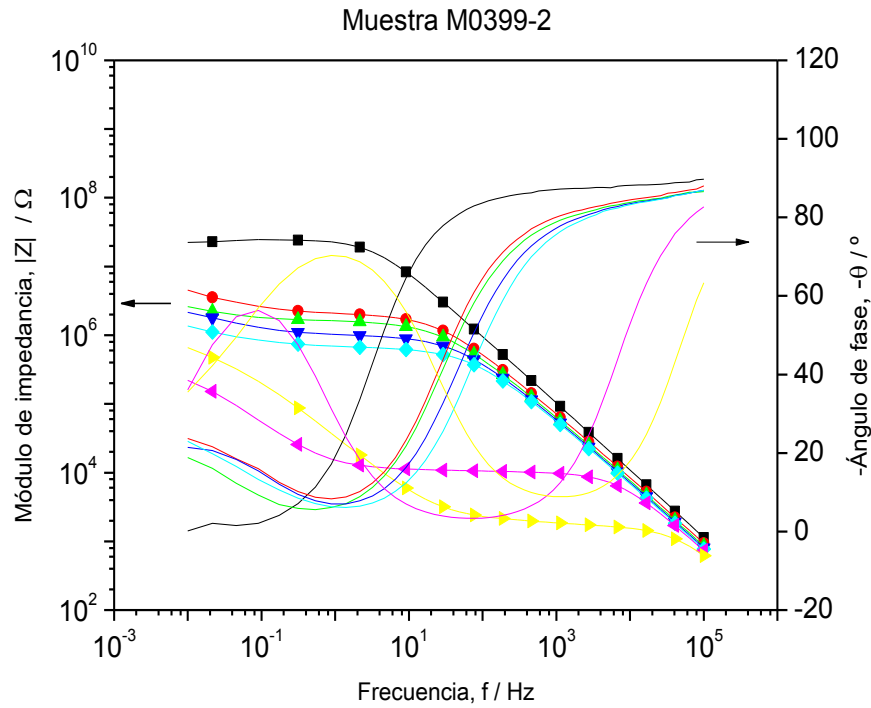


Figura 5.35. Diagrama de Bode del panel M0399-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).

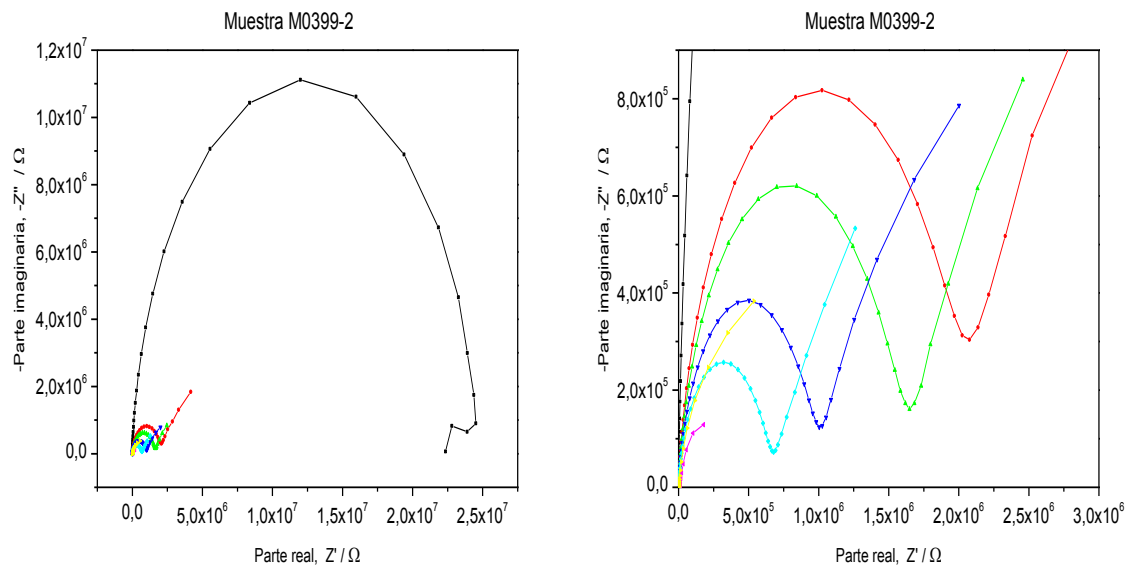


Figura 5.36. Diagrama de Nyquist del panel M0399-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

En la Figura 5.37 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del

CAPÍTULO 5.

potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales en torno a $-0,8 / -0.9V$ correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. Tras la polarización cuarta y quinta además se observa como el tiempo que se invierte en la primera relajación es mayor que en las anteriores, y que la segunda relajación ocurre a potenciales menores a consecuencia de la aparición de la capa de óxido que obliga a reestructurar la interfase.

La existencia de las dos relajaciones (la primera asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal) implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado. Además, la variación de los valores de potencial entre ciclos con una tendencia descendiente entre los ciclos 2 al 6 puede ser indicativo de la pérdida de propiedades dieléctricas por parte del recubrimiento.

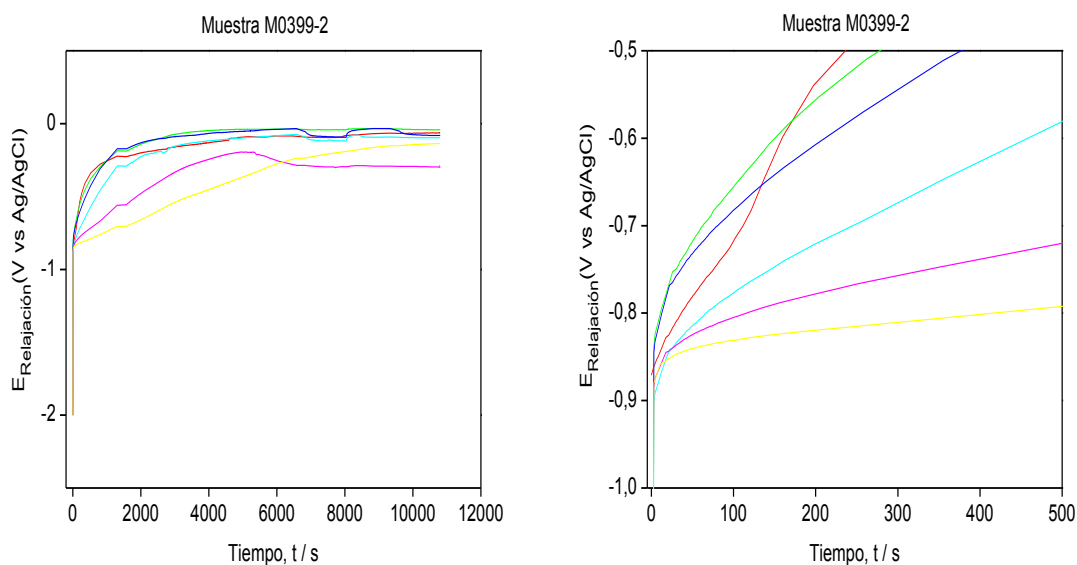


Figura 5.37. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0399-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.9 Panel con pigmento anticorrosivo C al 4.5%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.38 el gráfico de Bode y en la Figura 5.39 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento

anticorrosivo C al 4.5% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los grandes cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. El módulo de la impedancia disminuye rápidamente conforme los ciclos de polarización son repetidos, del mismo modo, la tendencia del ángulo de fase hacia valores próximos a cero sucede a frecuencias cada vez más elevadas. Sin embargo, en comparación con la muestra de referencia, implica una mejora en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento. Se trata por tanto, de un recubrimiento permeable, fácilmente degradable y que posibilita la entrada de iones y/o electrolito a través de él, así como la activación de la interfase.

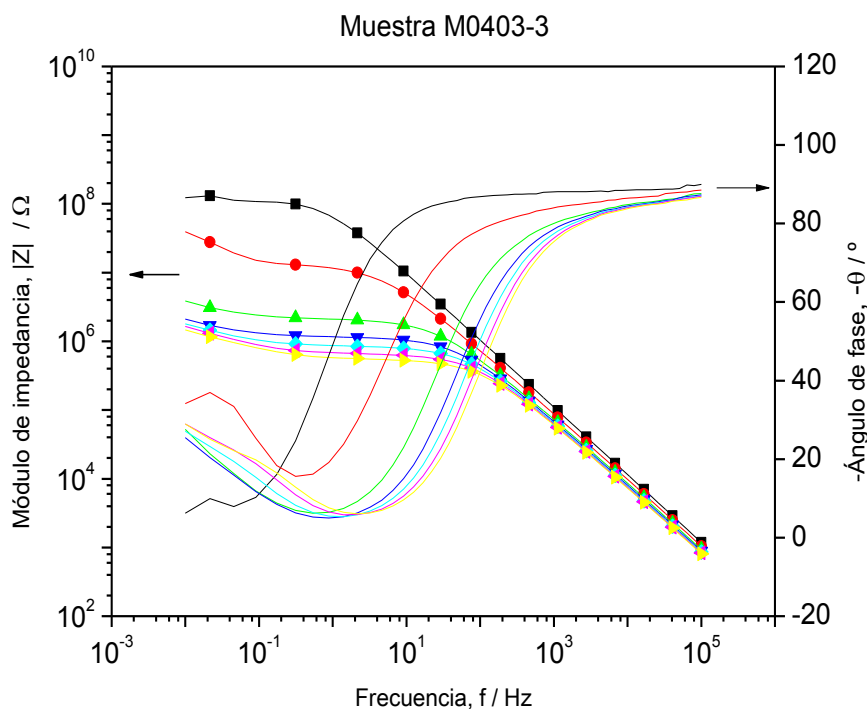


Figura 5.38. Diagrama de Bode del panel M0403-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).

Dos constantes de tiempo son claramente diferenciadas en el diagrama de Nyquist. El primer semicírculo, relacionado con el recubrimiento, se

CAPÍTULO 5.

desplaza cada vez hacia frecuencias más altas: es más fácil que el electrolito atraviese los canales de los poros y alcance la interfase, se trata de un recubrimiento altamente poroso donde la resistencia de los poros es tan baja que la constante de tiempo de recubrimiento aumenta muy rápido. El semicírculo situado a bajas y medias frecuencias (parte derecha del diagrama) se identifica con la actividad electroquímica en la superficie metálica expuesta a electrolito. Este electrolito no da lugar a la formación de la capa de óxido que se veía anteriormente a ciclos altos cuando la adición era del 3%.

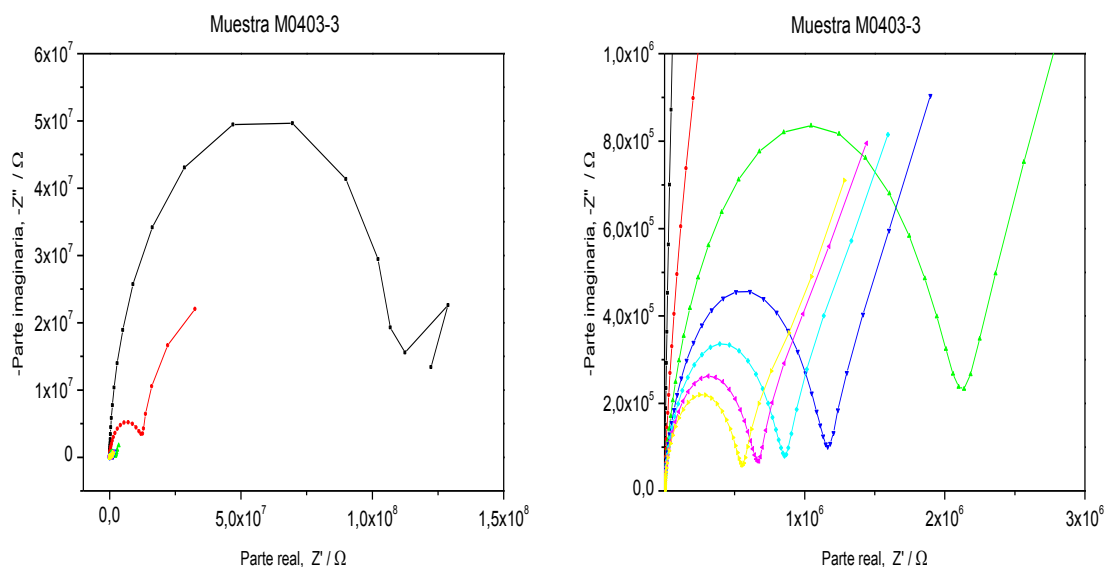


Figura 5.39. Diagrama de Nyquist del panel M0403-3 de 30 micras con pigmento anticorrosivo C al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◆) y 6(▶)) y su ampliación.

En la Figura 5.40 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales en torno a $-0,8 / -0.9V$ correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado.

Bajo este punto de vista y observando los diagramas de Bode y Nyquist, la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

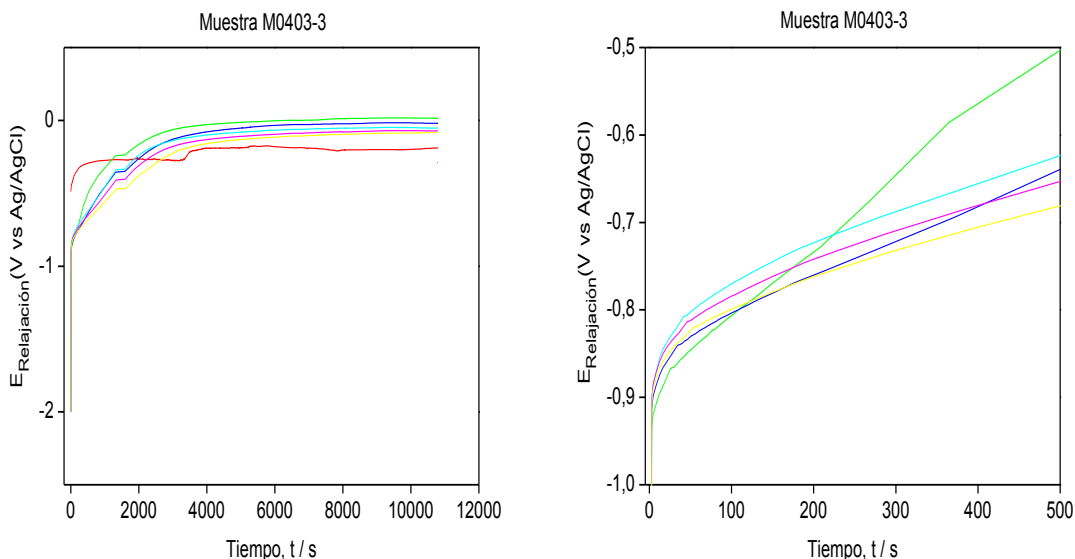


Figura 5.40. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0403-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◆) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.1.10 Panel con pigmento anticorrosivo C al 6%

En primer lugar se presenta en la Figura 5.41 el gráfico de Bode y en la Figura 5.42 el gráfico de Nyquist relativos a la muestra con pigmento anticorrosivo C al 6% y para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en estas figuras los grandes cambios que las polarizaciones y relajaciones de potencial provocan en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos. Los módulos de impedancia de los espectros de impedancia ofrecidos por las medidas EIS disminuyen y, el ángulo de fase tiende a caer a frecuencias más elevadas y es próximo a 0° a medias y bajas frecuencias, conforme transcurre el tiempo del ensayo ACET. Sin embargo, se observa una

mejoría en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento (mayores valores de módulos de impedancia a bajas frecuencias y mayores ángulos de fase²⁶) y en su menor capacidad de degradación (menor variación de los anteriores parámetros) con los ciclos aplicados en comparación con las muestras pigmentadas al 3 y 4.5 %.

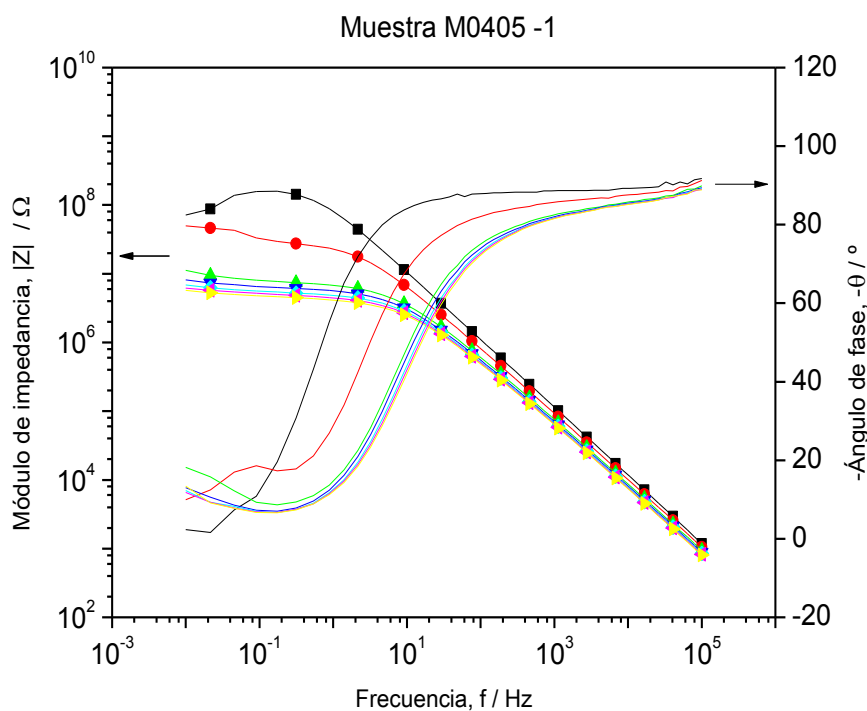


Figura 5.41. Diagrama de Bode del panel M0405-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◆) y 6(▲)).

La degradación del recubrimiento, la cual es debida a la acumulación de iones cloruro en la interfase recubrimiento/metal, conduce al desarrollo de corrosión en esta muestra. Este proceso es caracterizado por la presencia de la constante de tiempo $(R_p)/(CPE_{dl})$ a bajas frecuencias (Figura 5.42), que representa la transferencia de carga y la capacidad de doble capa en la superficie del metal.

Se visualizan claramente dos constantes de tiempo separadas en frecuencia a partir de la primera polarización catódica, la primera relacionada con el recubrimiento y la segunda, comentada anteriormente, con la interfase.

²⁶ R. Naderi, M.M. Attar, J. Appl. Electrochem. 39 (2009) 2353–2358.

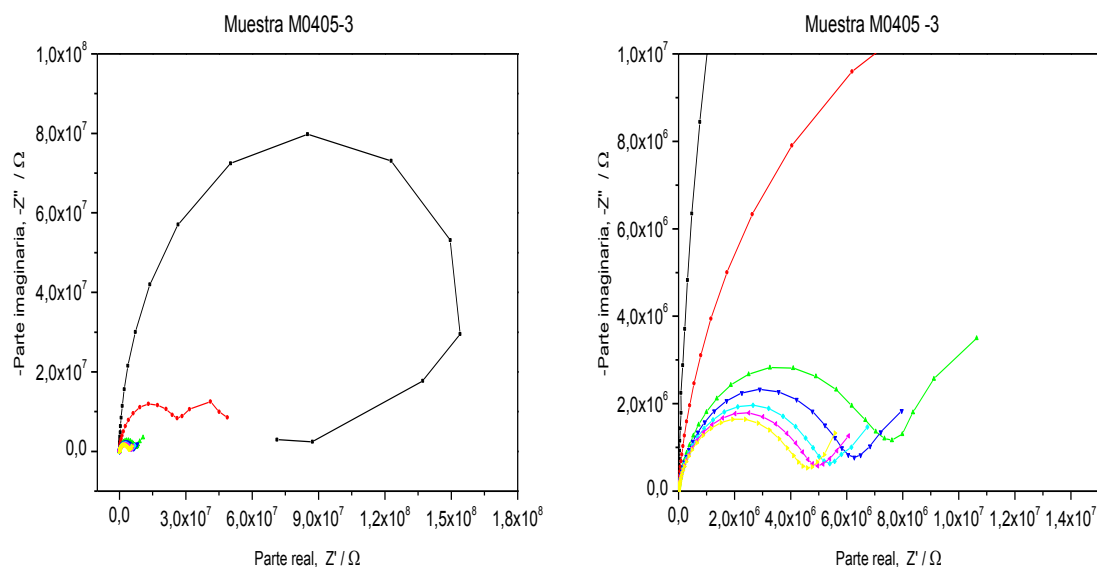


Figura 5.42. Diagrama de Nyquist del panel M0405-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◆) y 6 (▶)) y su ampliación.

En la Figura 5.43 se presentan los resultados del ensayo de relajación de potencial con el tiempo y para cada uno de los ciclos. En la evolución del potencial se pueden observar que esta formulación presenta una primera relajación a cortos tiempos y potenciales en torno a $-0,6\text{V}$ correspondiente a una parada de la reacción de hidrólisis, y a partir de ella una segunda relajación posiblemente debida a la salida de iones/hidrógeno del recubrimiento. La existencia de las dos relajaciones implica necesariamente que hay presencia de electrolito en la interfase y que el recubrimiento ha delaminado al menos de forma local, aunque la pequeña variación de los potenciales entre los ciclos es indicativa de buenas propiedades dieléctricas.

Bajo este punto de vista la evolución de la impedancia con la frecuencia podría interpretarse como un proceso con dos constantes de tiempo, la primera asociada al recubrimiento y la segunda a procesos de transferencia en la interfase recubrimiento/metal.

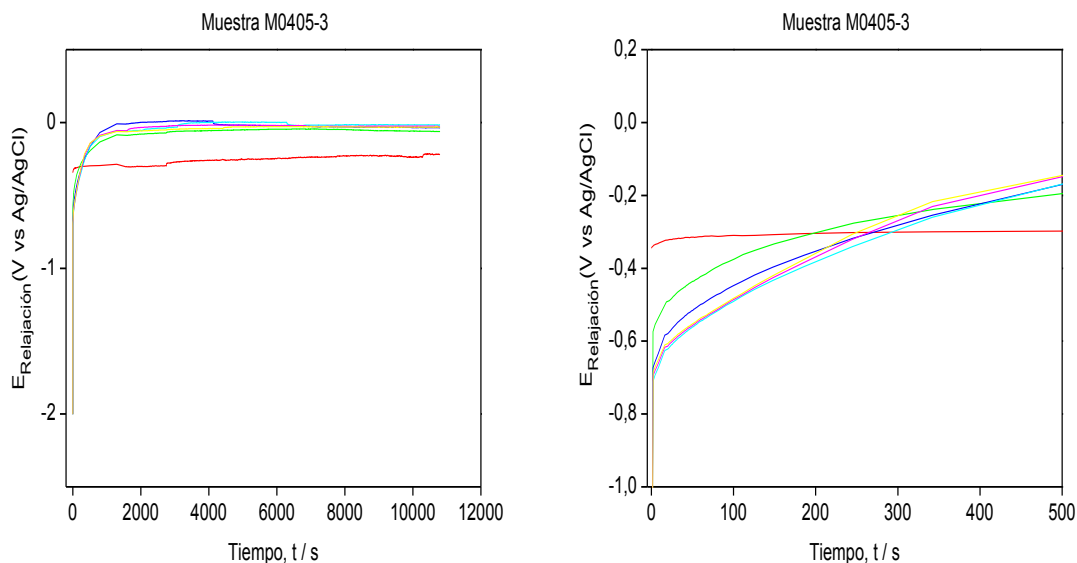


Figura 5.43. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0405-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) y 6 (▶)) y su ampliación.

5.2.2 Modelización de los espectros de impedancia

Para realizar una evaluación cuantitativa los resultados obtenidos y un análisis más detallado de su evolución a lo largo de la aplicación del ensayo ACET, es necesaria la modelización de los sistemas formulados mediante un circuito equivalente. La adecuada elección de este/estos circuito/s es una etapa crítica en el proceso de análisis e interpretación de los espectros de impedancia ya que, como se ha comentado anteriormente, éste circuito debe reflejar los procesos físico y/o químicos que tienen lugar en el sistema objeto de estudio de la manera más fielmente posible.

Para elegir el circuito equivalente debe conocerse el número de constantes de tiempo (τ) que intervienen en el proceso de corrosión, las cuales vienen reflejadas en los diagramas de Bode y de Nyquist y verificadas, según nuestra experiencia, en los gráficos de evolución del potencial de relajación. De este modo y tomando los espectros de impedancia como representativos del comportamiento electroquímico de cada una de las formulaciones ensayadas,

se procede a la tabulación del número de constantes observadas para cada ciclo y al ajuste de los mismos a los circuitos eléctricos equivalentes.

La modelización se lleva a cabo mediante la herramienta informática conocida como software *Z-View* y configurando los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 5.44.

Tabla 5.14. Número de constantes de tiempo para cada sistema en cada ciclo de ensayo.

		Descripción	Ciclo						
			0	1	2	3	4	5	6
Código	M0387-1	Panel formulado sin pigmento anticorrosivo (Referencia).	1τ	2τ	2τ	2τ	2τ	3τ	3τ
	M0391-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 3%.	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0393-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5%.	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0389-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo A al 6%.	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0395-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 3%	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0407-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5%	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0397-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo B al 6%	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0399-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 3%	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	3τ	3τ
	M0403-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5%	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ
	M0405-1	Panel formulado con pigmento anticorrosivo C al 6%	1τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ	2τ

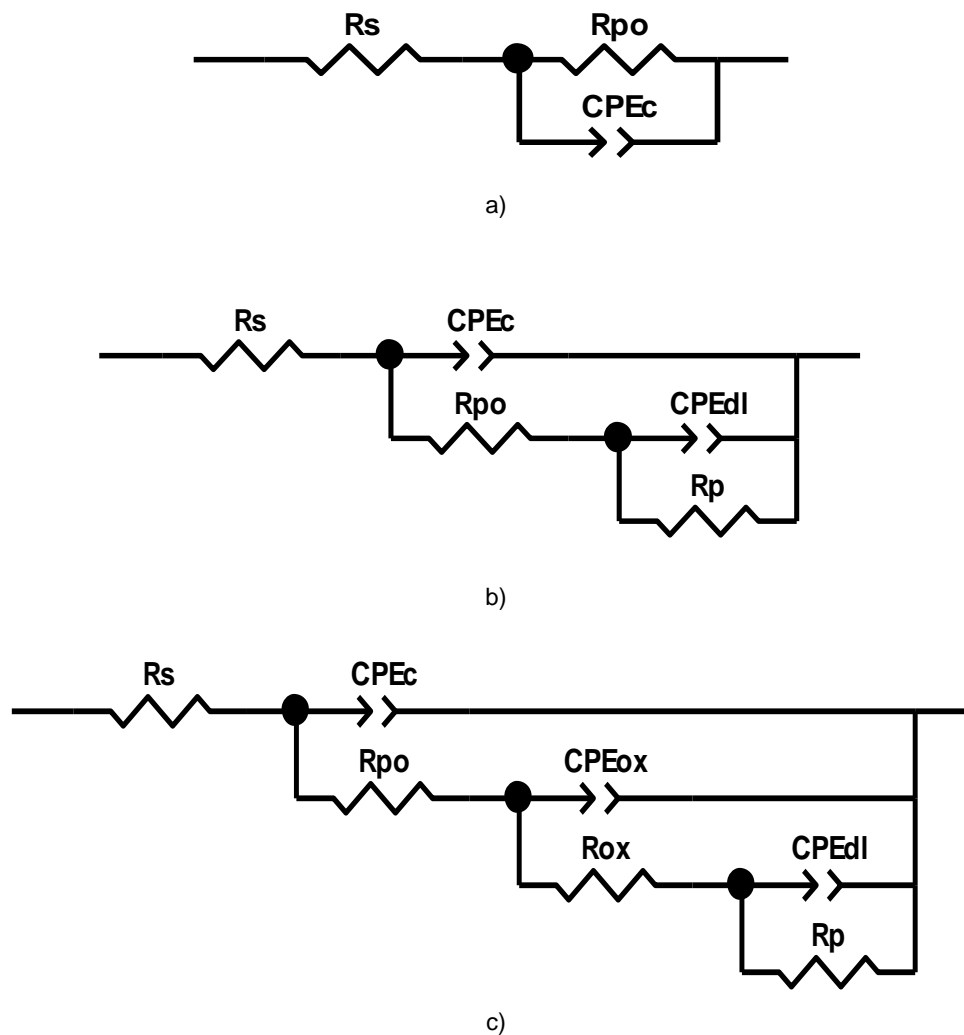


Figura 5.44. Circuito eléctrico equivalentes para sistemas con una (a)²⁷, dos (b)^{28,18,29} y tres (c) constantes de tiempo.

En las siguientes figuras se muestran la evolución de los valores de los elementos pasivos con los ciclos de polarización aplicados para el panel de referencia comparado con cada uno de los pigmentos anticorrosivos adicionados al 3, 4.5 y 6% a dicha formulación. Un ejemplo del buen ajuste existe entre los resultados experimentales y el modelo es mostrado en la figura 5.45.

²⁷ K. Kowalczyk, Kinga Łuczka, Barbara Grzmil and Tadeusz Szychaj, Progress in Organic Coatings 74 (2012) 151–157.

²⁸ R. Naderi and M.M. Attar, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 830–835.

²⁹ S. Feliu, J.C. Galvan and M. Morcillo, Progress in Organic Coatings, 17 (1989) 143 – 153.

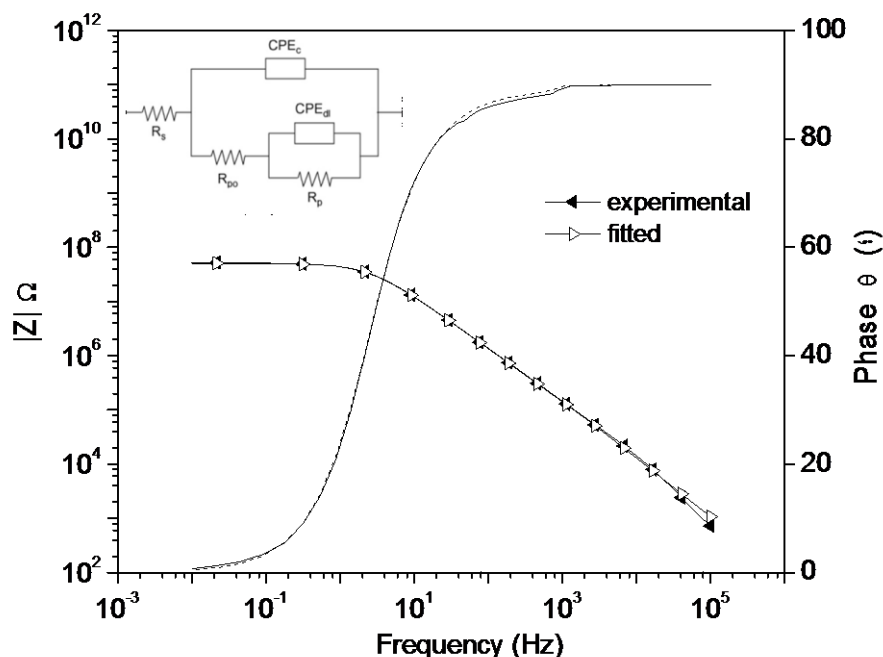


Figura 5.45. Resultados experimentales y modelizados para el recubrimiento alquídico de 60 micras con pigmento B 6%,

5.2.2.1 Comparativa panel sin pigmento anticorrosivo vs. panel con Pigmento A

En primer lugar se presenta en la Figura 5.46 la evolución de la resistencia al poro, R_{po} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de A para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y el ensayo de relajación de potencial (el referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en esta figura como el panel de referencia presenta valores en descenso de resistencia al poro hasta el ciclo 3, lo cual se atribuye con un aumento de la porosidad y deterioro del recubrimiento. Estos fenómenos pueden ser asignados a la penetración del electrolito NaCl a través de los defectos del recubrimiento³⁰. Del ciclo 3 al ciclo 5, el valor de R_{po} es estable a consecuencia de la acumulación paulatina de productos de óxido en los

³⁰ R.E Touhsaent, H Leidheiser, Corrosion, 32 (2) (1976), p. 69.

CAPÍTULO 5.

canales de los poros. Finalmente, el valor vuelve a disminuir debido a la formación de una capa de óxido.

Los recubrimientos con pigmento anticorrosivo A muestran mayor resistencia en comparación con la muestra de referencia a partir del ciclo 1, lo cual puede ser debido a la acción de los pigmentos a bloquear los poros existentes al reaccionar con el agua y especies presentes en el electrolito y formar productos. Esto da pie a concluir que el fosfato de zinc mejora las propiedades barrera del recubrimiento cuando se aplica el ensayo ACET. Los mayores valores de resistencia al poro en la muestra de referencia en los primeros ciclos pueden ser asimilados a una menor permeabilidad del recubrimiento referencia inicialmente por su mayor contenido en resina.

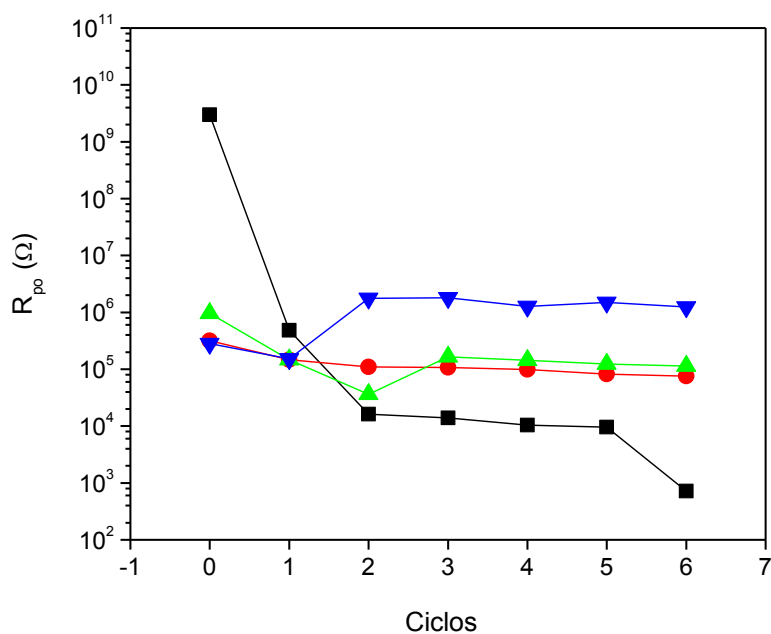


Figura 5.46. Evolución de la Resistencia al poro, R_{po} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).

En la Figura 5.47 se muestra la evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de A para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura como los mayores valores de CPE_c , relacionados con la absorción de agua en el recubrimiento, corresponden a la muestra sin pigmento (ciclo 0 y 1), pero posteriormente, la absorción por parte de los recubrimientos pigmentados aumenta ligeramente conforme el contenido en pigmento también lo hace, lo cual puede ser debido a la solubilidad que presenta el pigmento y a la apertura por tanto de espacios para el agua.

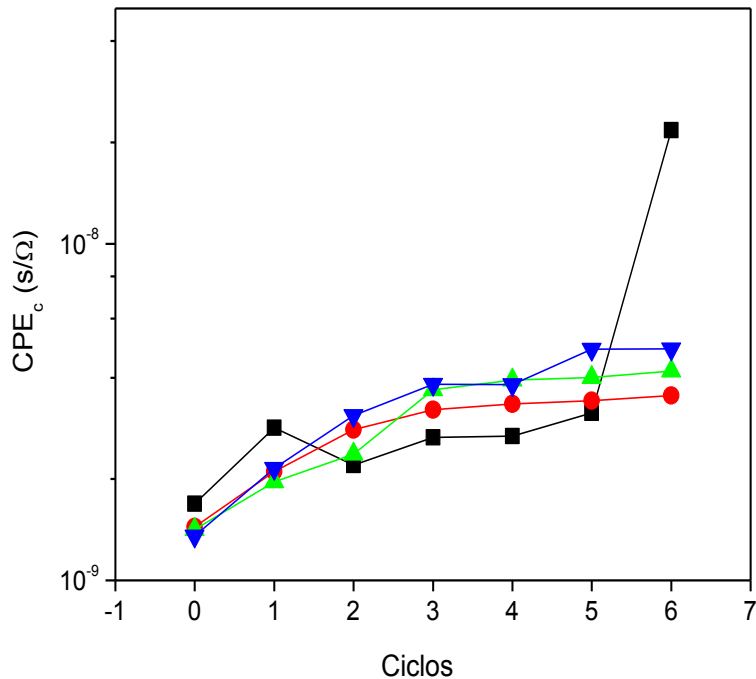


Figura 5.47. Evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).

En la Figura 5.48 se muestra la evolución de la resistencia a la polarización, R_p , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de A para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que la resistencia a la polarización presenta valores más altos para las muestras con fosfato de zinc que para el recubrimiento no pigmentado, esto puede ser debido al mecanismo de taponamiento del fosfato de zinc³¹. Cuando los poros se taponan, el área activa se reduce, la

³¹ John Sinko, Prog. Org. Coat. 42 (2001) 267.

probabilidad de formación de enlaces entre el recubrimiento y la capa de óxido es mayor y la probabilidad de deslaminación menor (la evolución de CPE_{dl} corrobora este efecto). Por otro lado, destacar la tendencia descendente en la evolución de R_p vinculada a la degradación del recubrimiento, posiblemente debido a la solubilización del pigmento que facilita la absorción de agua y por lo tanto la entrada de especies activas en la interfase dando lugar a procesos corrosivos.

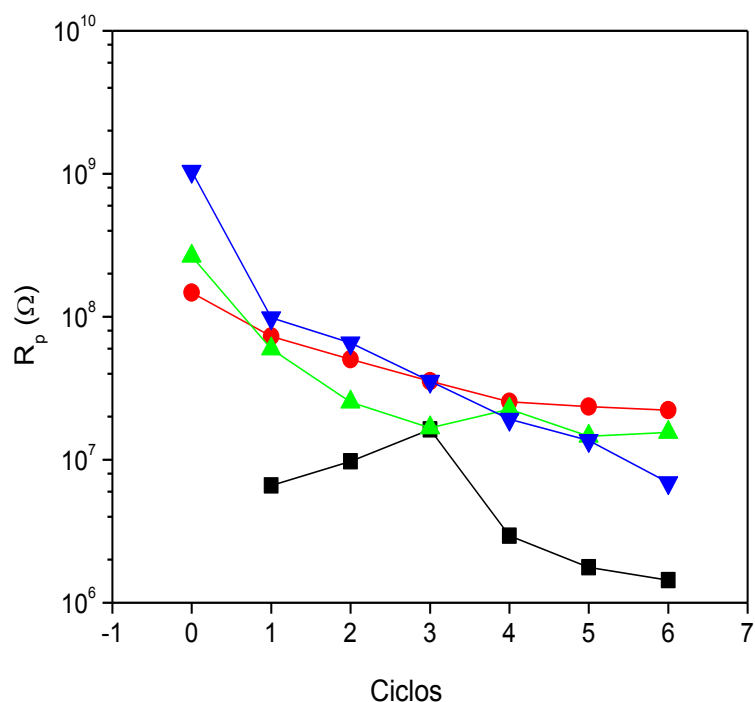


Figura 5.48. Evolución de la Resistencia a la polarización, R_p vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).

En la Figura 5.49 se muestra la evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de A para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que los valores de CPE_{dl} de la muestra de referencia son mayores a los de las muestras pigmentadas, lo cual puede ser debido nuevamente al taponamiento de los poros por parte del fosfato de zinc. El fosfato de zinc se hidroliza ligeramente y penetra hasta alcanzar la superficie, taponando los poros de la superficie de la capa de óxido³¹ y mejorando la

propiedad de barrera de dicha capa³². Por otro lado, la tendencia creciente del parámetro CPE_{dl} , conforme los ciclos son aplicados, asociada con que las especies activas se introducen y se extienden en la interfase provocando un aumento en el área delaminada. La muestra con A al 3% es la que presenta menor área deslaminada de todos los paneles ensayados.

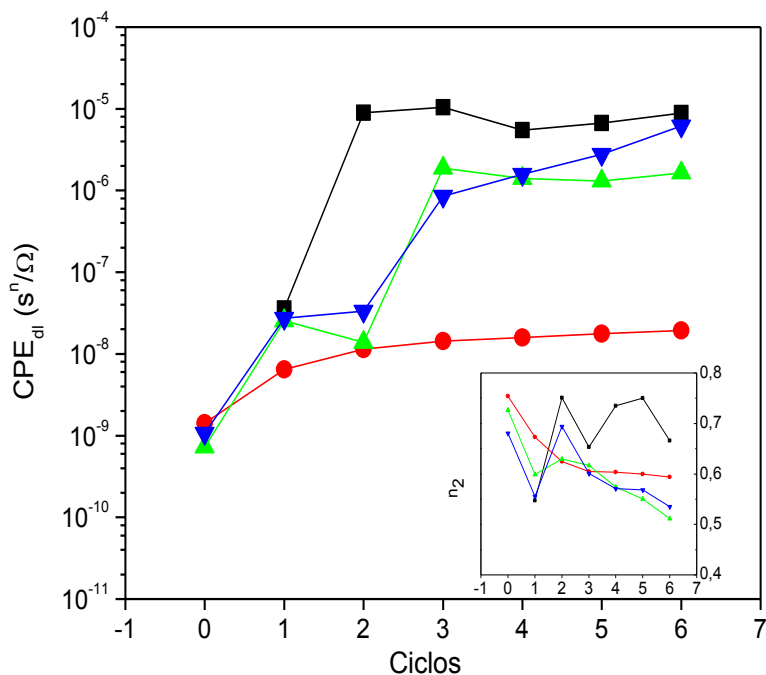


Figura 5.49. Evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).

Finalmente, en la figuras 5.50 y 5.51 se muestran las evoluciones de la resistencia de la capa de óxido, R_{ox} , y del elemento CPE de la capa de óxido, CPE_{ox} , para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencia para la muestra de referencia, ya que la modelización del ciclo 5 y 6 se realiza con un circuito equivalente de tres constantes de tiempo.

Se observa en estas figuras la tendencia decreciente de la R_{ox} , indicativa de la menor resistencia de esta capa conforme los ciclos son aplicados así como, la

³² M. Mahdavian and M.M. Attar, Progress in Organic Coatings 53 (2005) 191–194.

CAPÍTULO 5.

tendencia creciente del elemento CPE_{ox} atribuido con el espesor de la capa. Se necesitan más valores para poder concluir sobre la evolución de estos asociada a la inestabilidad de la capa de óxido formada y las de CPE_{ox} a una variación en el grosor de la misma.

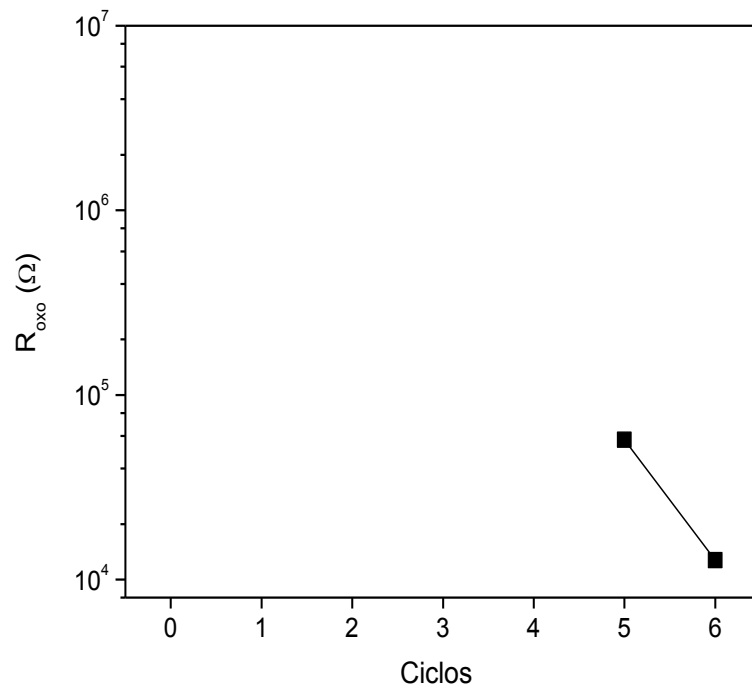


Figura 5.50. Evolución de la Resistencia capa óxido, R_{oxo} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor sin pigmento anticorrosivo: Referencia (■).

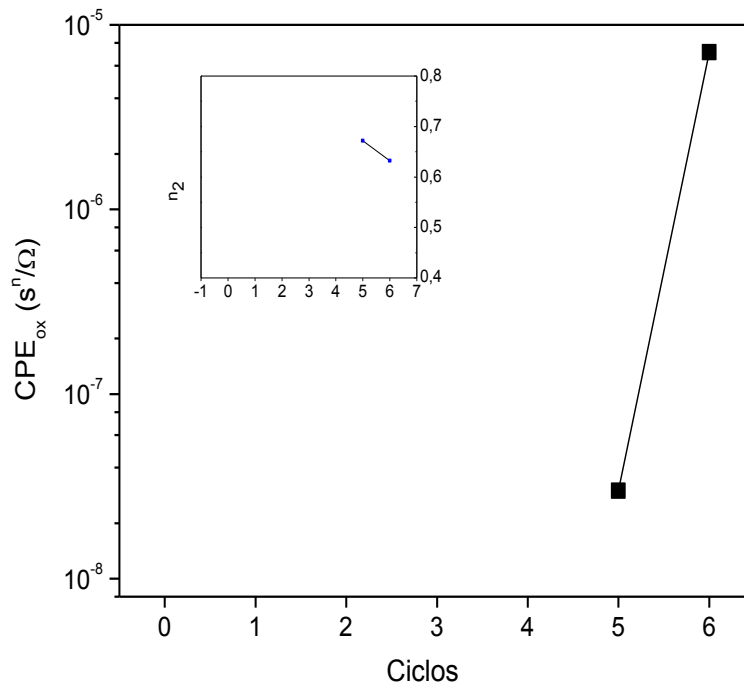


Figura 5.51. Evolución del elemento CPE capa óxido, CPE_{ox} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor sin pigmento anticorrosivo: Referencia (■).

Seguidamente, se muestra la tabulación de los parámetros electroquímicos más importantes obtenidos del ensayo ACET para la muestra de referencia y las formulaciones con pigmento A y, que se correlacionan con el comportamiento descrito en las anteriores figuras.

Tabla 5.15. Parámetros electroquímicos más importantes extraídos del ensayo ACET (-2V) a paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo A al 3%, 4.5 y 6%.

		Panel											
		Sin pigmento anticorrosivo			Pigmento A al 3%			Pigmento A al 4.5%			Pigmento A al 6%		
Parámetros	Código	M0387-1	M0387-2	M0387-3	M0391-1	M0391-2	M0391-3	M0393-1	M0393-2	M0393-3	M0389-1	M0389-2	M0389-3
	Espesor (µm)	38 - 40	39 - 42	38 - 44	37 - 40	39 - 41	40 - 43	39 - 43	41 - 45	39 - 42	40 - 46	41 - 46	41 - 46
	Z max (Ω)	2,7E+09	2,0E+07	3,2E+08	3,0E+08	6,1E+07	2,5E+07	4,2E+07	1,8E+08	4,9E+08	3,3E+07	5,8E+08	1,6E+09
	Z min (Ω)	3,5E+05	1,9E+04	6,1E+07	5,2E+07	6,0E+06	5,9E+06	6,2E+05	9,8E+06	3,4E+07	9,5E+05	1,4E+07	3,7E+05
	ΔZ *	41,3	41,2	8,5	8,9	13,0	8,4	24,0	15,2	13,4	20,5	18,5	39,5
	N	3,89	3	0,72	0,76	1,01	0,62	1,83	1,26	1,16	1,54	1,62	3,63
	E _{max} (V)	0,07	0,04	-0,05	0,32	0,06	0,04	0,00	0,10	0,25	-0,04	0,24	0,01
	E _{min} (V)	-0,29	-0,41	-0,11	0,01	-0,18	-0,09	-0,20	-0,24	0,06	-0,33	-0,04	-0,46
	ΔE (V)	0,36	0,45	0,06	0,30	0,25	0,12	0,20	0,34	0,20	0,29	0,27	0,46

Tabla 5.16. Parámetros electroquímicos medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo A al 3%, 4.5 y 6%.

		Panel			
		Sin pigmento anticorrosivo	Pigmento A al 3%	Pigmento A al 4.5%	Pigmento A al 6%
Parámetros	Código	M0387	M0391	M0393	M0389
	Espesor (µm)	38 - 44	39 - 43	39 - 46	36 - 47
	Z max (Ω)	1,4E+09	1,3E+08	2,4E+08	7,4E+08
	Z min (Ω)	1,8E+05	2,1E+07	1,5E+07	5,1E+06
	ΔZ *	41,25	10,10	17,53	26,17
	N	3,45	0,80	1,42	2,26
	E _{max} (V)	0,06	0,14	0,12	0,07
	E _{min} (V)	-0,35	-0,09	-0,13	-0,28
	ΔE (V)	0,41	0,22	0,25	0,34
	Tipo de Grafico	C	B	B	B

En primer lugar para analizar los resultados electroquímicos a partir de tablas resumen como la que se ha suministrado, hay que realizar un estudio detallado del proceso electroquímico que se observa. Una herramienta que se puede utilizar en este tipo de estudio es la modelización de resultados de impedancia con circuitos equivalentes.

Los circuitos de una constante de tiempo describen recubrimientos inalterados y en los que el efecto barrera del recubrimiento es muy elevado y no ha penetrado el electrolito a su través. Los recubrimientos que se ajustan al modelo de dos constantes de tiempo son aquellos para los que puede existir efecto barrera del recubrimiento y actividad en la interfase metal-recubrimiento, y en los que el electrolito tiene acceso a la interfase a través del recubrimiento pero sin llegar a formarse una capa de óxido. Por último, los recubrimientos que se ajustan al modelo de tres constantes son aquellos con peores propiedades dado que el electrolito tiene acceso a la interfase a través del recubrimiento y, en consecuencia, se ha formado una capa de óxido. La combinación de circuitos equivalentes conforme las etapas del ACET se suceden da lugar a recubrimientos de bajas prestaciones anticorrosivas.

En concreto se observa que en el caso de utilizar el pigmento anticorrosivo A el circuito equivalente utilizado ha sido el mismo para los tres porcentajes ensayados, un circuito equivalente con dos constantes de tiempo. Mientras que para la muestra de referencia se produce la evolución de 1 constante a 2 constantes y 3 constantes para ciclos intermedios y finales, respectivamente, lo cual de por sí ya indica una baja protección anticorrosiva. Este hecho determina que la muestra que peor se comporta es directamente la de referencia con respecto a las pigmentadas. Aunque la dispersión de datos es elevada en el caso de la muestra de referencia y con el pigmento A al 6%, se observa que los valores de $|Z|_{\min}$ mayores se encuentran en la muestra con un 3% de pigmento ($2,1\text{E}+07 \pm 2,7\text{E}+07$), mientras que su valor más bajo se da en la referencia ($1,8\text{E}+05 \pm 2,3\text{E}+05$). Por otro lado y en lo que respecta al parámetro $|\Delta Z|^*$ que indica la variación experimentada por los valores de impedancia a baja frecuencia con los ciclos de polarización más relajación, sus mayores valores se dan en la muestra referencia y con adiciones del 6%.

Estos resultados coinciden con los ya discutidos a partir de la modelización donde se observaba que la adición del pigmento A alta permeabilidad mejoraba de forma significativa las propiedades anticorrosivas ofrecidas por la muestra de referencia, sobre todo las propiedades barrera. La degradación del recubrimiento de referencia posibilita que aumente la permeabilidad y que las especies reactivas consigan llegar hasta la interfase recubrimiento/metal provocando finalmente la formación de una capa de óxido sobre la superficie metálica ofreciendo de este modo, las peores propiedades anticorrosivas. Sin embargo, las muestras pigmentadas presentan mayores valores de la resistencia del poro (R_{po}) a lo largo del tiempo acompañados de mayores y más estables tendencias de la resistencia a la polarización (R_p) y menores del elemento de fase contante de la doble capa (CPE_{dl}), indicativo de mejores prestaciones anticorrosivas. La muestra pigmentada con un 3% de A es la menor activación presenta en la interfase y menor área delaminada.

En cuanto a los datos de potencial de relajación indicar en primer lugar que todas las muestras parecen seguir un mismo tipo de evolución del potencial con dos posibles relajaciones. En cuanto a los valores de potencial máximo, mínimo y su variación, con los ciclos, destaca los datos encontrados en la muestra de referencia que pese a la elevada dispersión, presenta bajos valores de potencial mínimo y altos valores de variación de potencial en comparación a las muestras pigmentadas. Tal y como se ha explicado en el capítulo experimental en lo referido al significado físico de la evolución del potencial con el tiempo, la explicación de este fenómeno puede venir dado por la pérdida de propiedades dieléctricas por parte del recubrimiento no pigmentado con la aplicación de los ciclos. Este hecho podría ser indicativo de menores propiedades anticorrosivas del recubrimiento no pigmentado.

5.2.2.2 Comparativa panel sin pigmento anticorrosivo vs. panel con Pigmento B

En primer lugar se presenta en la Figura 5.52 la evolución de la resistencia al poro, R_{po} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de B para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial (el

referenciado como ciclo 0 es el EIS previo a la primera polarización, mientras que del 1 al 6 hacen referencia a los aplicados después de cada polarización).

Se observa en esta figura los recubrimientos con pigmento anticorrosivo B muestran mayor y más estable evolución de la resistencia al poro en comparación con la muestra de referencia, siendo este hecho indicativo de la mejoría en las propiedades barrera debido a la presencia del pigmento²⁵. La muestra de referencia, presenta una clara tendencia descendente de esta resistencia y significativamente más acusada, que pueden ser atribuidos a su porosidad y deterioro; como se ha mencionado y representado en las figuras 5.50 y 5.51, esta porosidad hace que se forme una capa de óxido sobre la superficie metálica, la cual va creciendo la capa. Destacar, que el panel formulado con un 6% de B presenta superiores valores de R_{po} y una evolución bastante constante con los ciclos, lo cual va asociado a una menor porosidad y deterioro del recubrimiento con los ciclos. Seguidamente estaría el recubrimiento al 4.5% y en último lugar el recubrimiento con un 3%.

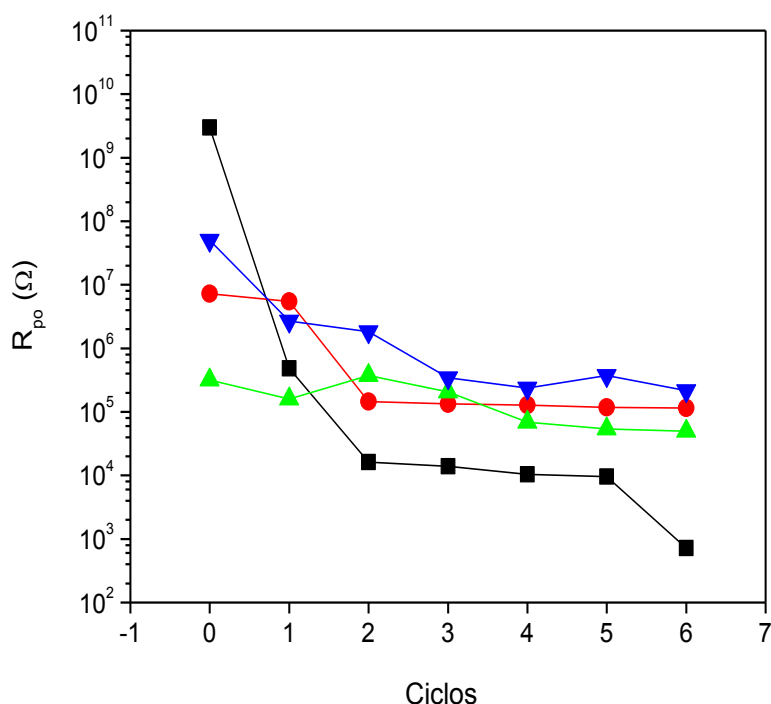


Figura 5.52. Evolución de la Resistencia al poro, R_{po} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).

CAPÍTULO 5.

En la Figura 5.53 se muestra la evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de B para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura la mayor absorción de agua por parte de la muestra sin pigmento sobre todo al final del ensayo aunque la tendencia es similar y próxima en todas ellas.

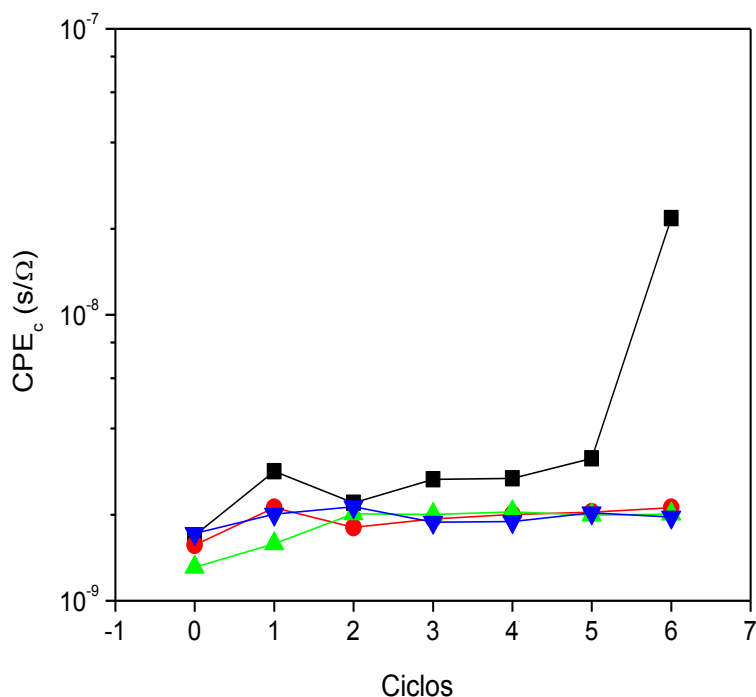


Figura 5.53. Evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo:

Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).

En la Figura 5.54 se muestra la evolución de la resistencia a la polarización, R_p , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de B para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que la resistencia a la polarización presenta valores más altos y constantes para las muestras con B que para el panel sin pigmento, indicativo de la acción inhibidora del pigmento en el

recubrimiento^{4,21,33}. El anión de molibdato, especie activa inhibidora, es el responsable de la formación de una capa protectora que es pasivante³⁴. Los valores más estables se encuentran para el recubrimiento pigmentado con un 6%.

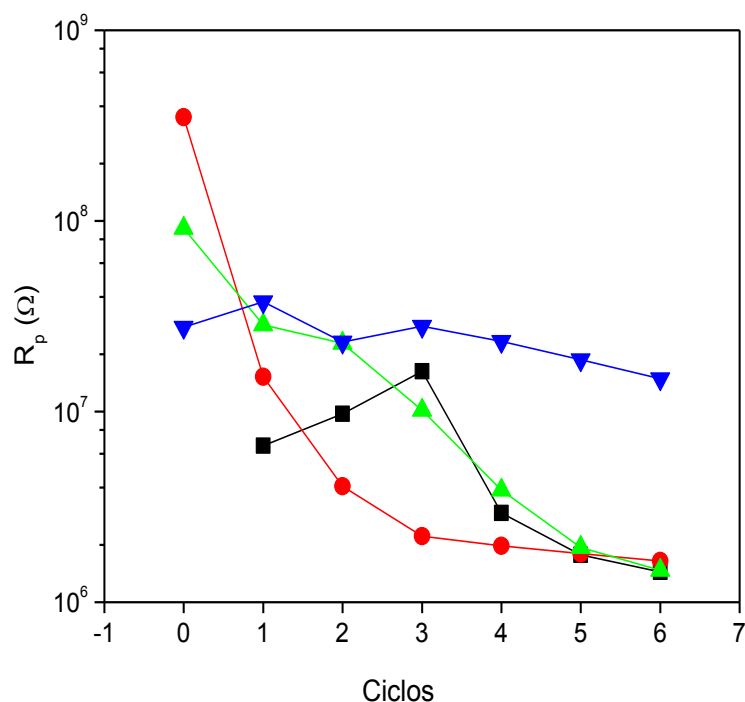


Figura 5.54. Evolución de la Resistencia a la polarización, R_p vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).

En la Figura 5.55 se muestra la evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de B para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que los valores de CPE_{dl} de la muestra de referencia son mayores a los de las muestras pigmentadas debido al mecanismo de taponamiento de los poros, al igual que sucedía con el pigmento A. La tendencia a la delaminación del recubrimiento se ve altamente reducida cuando se trabaja con este pigmento. La no variación de los valores de este parámetro

³³ I.M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii, Corros. Sci. 45 (2003) 777–788.

³⁴ J.R. Ambrose, Corrosion, 34 (1) (19 78), pp. 27–31.

CAPÍTULO 5.

para el panel pigmentado con un 6% indican cierta acción inhibitora por parte del pigmento, hipótesis que se corrobora con la evolución más estable y los mayores valores del parámetro R_p , y una mayor ausencia de procesos corrosivos en la superficie metálica.

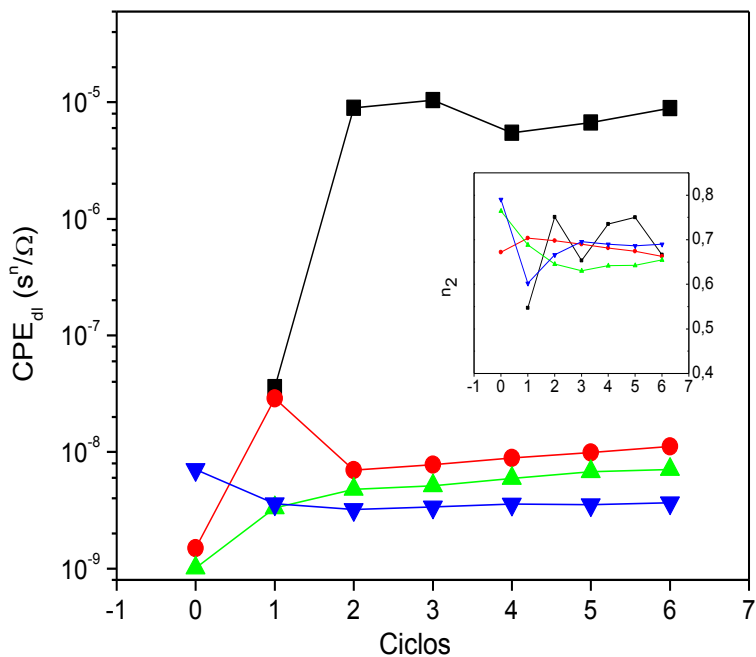


Figura 5.55. Evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).

Seguidamente, se muestra la tabulación de los parámetros electroquímicos más importantes obtenidos de este ensayo para la muestra de referencia y las formulaciones con pigmento B y, que se correlacionan con el comportamiento descrito en las anteriores figuras.

Estudio de propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 30 μm .

Tabla 5.17. Parámetros electroquímicos más importantes extraídos del ensayo ACET (-2V) a paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo B al 3%, 4.5 y 6%.

		Panel											
		Sin pigmento anticorrosivo			Pigmento B al 3%			Pigmento B al 4.5%			Pigmento B al 6%		
Parámetros	Código	M0387-1	M0387-2	M0387-3	M0395-1	M0395-2	M0395-3	M0407-1	M0407-2	M0407-3	M0397-1	M0397-2	M0397-3
	Espesor (μm)	38 - 40	39 - 42	38 - 44	36 - 47	36 - 41	36 - 41	40 - 44	39 - 42	39 - 42	40 - 42	40 - 43	41 - 43
	Z max (Ω)	2,7E+09	2,0E+07	3,2E+08	8,0E+08	7,4E+06	1,5E+07	7,7E+07	8,4E+07	7,7E+07	1,4E+07	1,9E+08	4,0E+07
	Z min (Ω)	3,5E+05	1,9E+04	6,1E+07	2,8E+06	2,5E+06	1,8E+06	3,7E+06	1,0E+06	3,9E+05	2,4E+06	3,2E+07	1,5E+07
	ΔZ *	41,3	41,2	8,5	27,5	6,8	12,9	16,7	24,1	29,1	10,7	9,5	5,6
	N	3,89	3,00	0,72	2,45	0,47	0,92	1,31	1,91	2,29	0,76	0,78	0,43
	E _{max} (V)	0,07	0,04	-0,05	0,13	-0,14	-0,12	-0,12	0,02	-0,11	-0,05	-0,35	-0,11
	E _{min} (V)	-0,29	-0,41	-0,11	-0,26	-0,31	-0,24	-0,46	-0,23	-0,2	-0,1	-0,5	-0,17
	ΔE (V)	0,36	0,45	0,06	0,39	0,17	0,12	0,34	0,25	0,09	0,04	0,16	0,07

Tabla 5.18. Parámetros electroquímicos medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo A al 3%, 4.5 y 6%.

		Panel			
		Sin pigmento anticorrosivo	Pigmento B al 3%	Pigmento B al 4.5%	Pigmento B al 6%
Parámetros	Código	M0387	M0395	M0407	M0397
	Espesor (μm)	38 - 44	36 - 44	39 - 42	40 - 43
	Z max (Ω)	1,4E+09	2,7E+08	7,9E+07	8,1E+07
	Z min (Ω)	1,8E+05	2,4E+06	1,7E+06	1,6E+07
	ΔZ *	41,25	15,73	23,30	8,60
	N	3,45	1,28	1,84	0,66
	E _{max} (V)	0,06	-0,04	-0,07	-0,17
	E _{min} (V)	-0,35	-0,27	-0,30	-0,26
	ΔE (V)	0,41	0,23	0,23	0,09
Tipo de Grafico	C	B	B	B	

En primer lugar para analizar los resultados electroquímicos a partir de tablas resumen como la que se ha suministrado, hay que realizar un estudio detallado del proceso electroquímico que se observa. Este estudio se hace a partir de los resultados obtenidos tras la modelización de los espectros de impedancia con circuitos equivalentes. Recordar que los recubrimientos ajustados a un circuito de una sola constante presentan mejor comportamiento anticorrosivo que los ajustados con dos o con tres constantes.

En concreto se observa que en el caso de utilizar el pigmento anticorrosivo B el circuito equivalente utilizado ha sido el mismo para los tres porcentajes ensayados, un circuito equivalente con dos constantes de tiempo. Mientras que para la muestra de referencia se produce la evolución de 1 constante (ciclo 0) a 2 constantes y 3 constantes para ciclos intermedios y finales, respetivamente, lo cual de por sí ya indica una baja protección anticorrosiva. La muestra que peor se comporta es directamente la de referencia con respecto a las pigmentadas. Los mayores valores de $|Z|_{\min}$ se encuentran en la muestra con un 6% de pigmento ($1,67 \pm 1,5E+07$), mientras que su valor más bajo se da en la referencia ($1,8E+05 \pm 2,3E+05$). Por otro lado y en lo que respecta al parámetro $|\Delta Z|^*$, que indica la variación experimentada por los valores de impedancia a baja frecuencia con los ciclos de polarización más relajación y es una medida de la degradación sufrida por el recubrimiento, sus menores valores se dan en la muestra con adición del 6%. Los módulos de impedancia medios de las muestras pigmentadas con un 3 y 4.5% de pigmento B son similares y presentan un comportamiento intermedio entre los dos recubrimientos mencionados anteriormente.

Estos resultados coinciden con los ya discutidos a partir de la discusión efectuada a partir de la modelización de los resultados donde se observaba que la adición del pigmento B mejoraba de forma significativa las propiedades anticorrosivas ofrecidas por la muestra de referencia, sobre todo las propiedades barrera. La alta permeabilidad del recubrimiento de referencia hace que la formación de una capa de óxido tenga lugar sobre la superficie metálica y que se le otorgue las peores propiedades anticorrosivas. Sin embargo, las muestras pigmentadas presentan mayores valores de la

evolución de la resistencia del poro (R_{po}) acompañados de mayores y más estables tendencias de la resistencia a la polarización (R_p) y menores del elemento de fase contante de la doble capa (CPE_{dl}), indicativo de mejores prestaciones anticorrosivas, siendo la muestra pigmentada con un 6% de B la que menor activación presenta en la interfase y menor área delaminada.

En cuanto a los datos de potencial de relajación y tipo de gráfico, resaltar los comportamientos totalmente opuestos que se encuentran de la muestra de referencia y de la muestra con Pigmento B al 6%. El recubrimiento sin pigmento anticorrosivo está degradado desde el principio (tras la primera polarización) como así indica la categorización tipo C además de presentar gran variación entre potenciales máximo y mínimo a consecuencia de la presencia de especies activas en la interfase, por el contrario, esta variación es mínima en el caso del recubrimiento pigmentado debido al efecto inhibitor del mismo. Los datos de potencial tabulados para las muestras con 3 y 4.5% de pigmento B se encuentran en el mismo rango e indican una adherencia buena entre la pintura y el metal, siendo ésta inferior a la mostrada cuando el mayor porcentaje de pigmento estudiado es adicionado (6%).

5.2.2.3 Comparativa panel sin pigmento anticorrosivo vs. panel con Pigmento C

En la Figura 5.56 se muestra la evolución de la resistencia a la polarización, R_p , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de C para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que la resistencia al poro presenta valores muy similares entre las muestras con Pigmento C y el recubrimiento no pigmentado para los primeros ciclos del ensayo ACET. Los mayores valores de R_{po} a partir del ciclo 3 hacen que el comportamiento anticorrosivo del panel con 6% de C sea superior al del resto de los paneles ensayados, mejorando ligeramente las propiedades barrera.

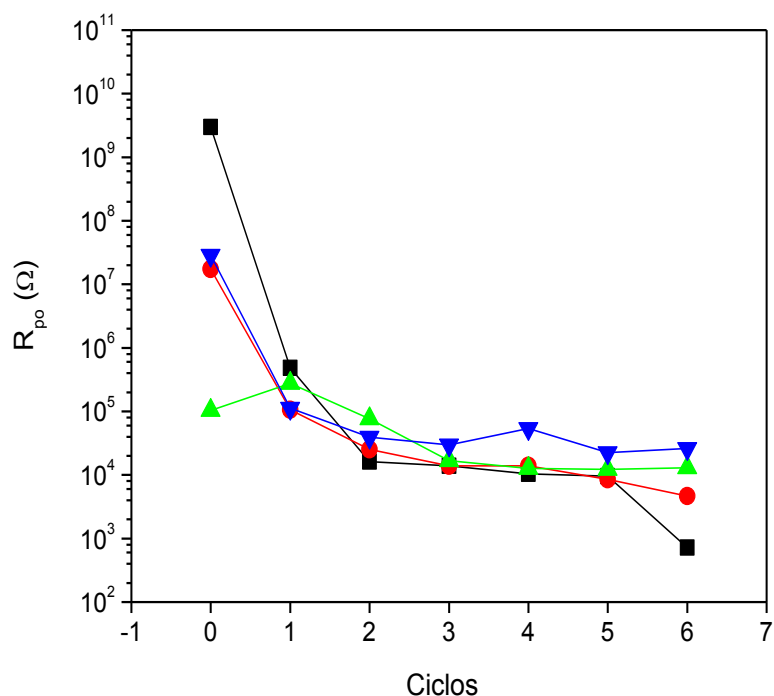


Figura 5.56. Evolución de la Resistencia al poro, R_{po} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).

En la Figura 5.57 se muestra la evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de C para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura como la mayor absorción de agua corresponde a la muestra con un 4.5% de pigmento anticorrosivo, seguida de la muestra con un 3%. Esta última muestra tiene un comportamiento similar al de la muestra sin pigmento anticorrosivo. La mayor absorción conforme el contenido en pigmento también lo hace puede ser debida a la solubilidad que presenta el pigmento y a la apertura por tanto de espacios para el agua. Sin embargo, cuando el porcentaje adicionado corresponde con el máximo estudiado (6%), lo que ocurre es que los poros se saturan debido a la reacción pigmento/agua y el recubrimiento no es capaz de absorber más agua por lo que la evolución de CPE_c es estable con los ciclos de polarización.

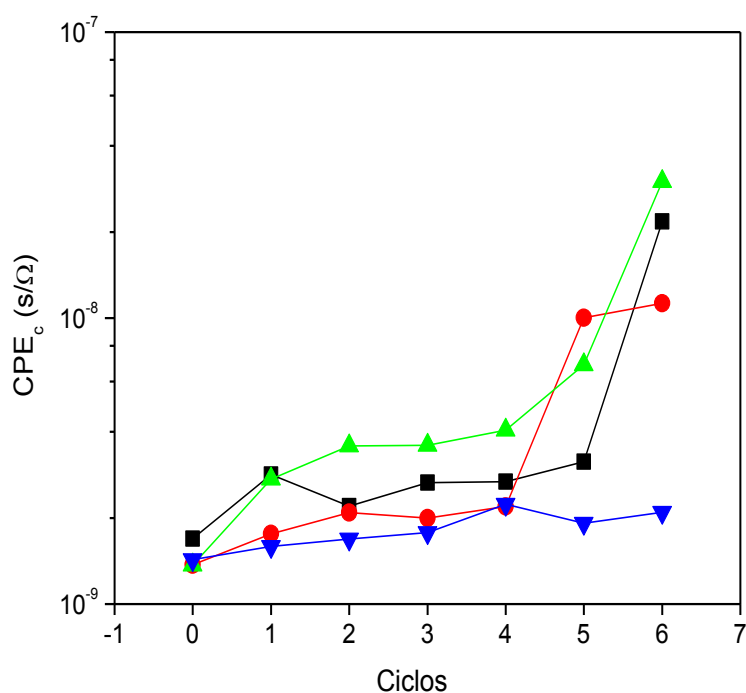


Figura 5.57. Evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).

En la Figura 5.58 se muestra la evolución de la resistencia de la capa de óxido, R_{ox} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3% de Pigmento C para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura los menores valores de R_{ox} obtenidos para la muestra con 3% de pigmento pero una evolución más estable en comparación con los de la muestra de referencia, por lo que la capa de óxido formada en la interfase es más estable.

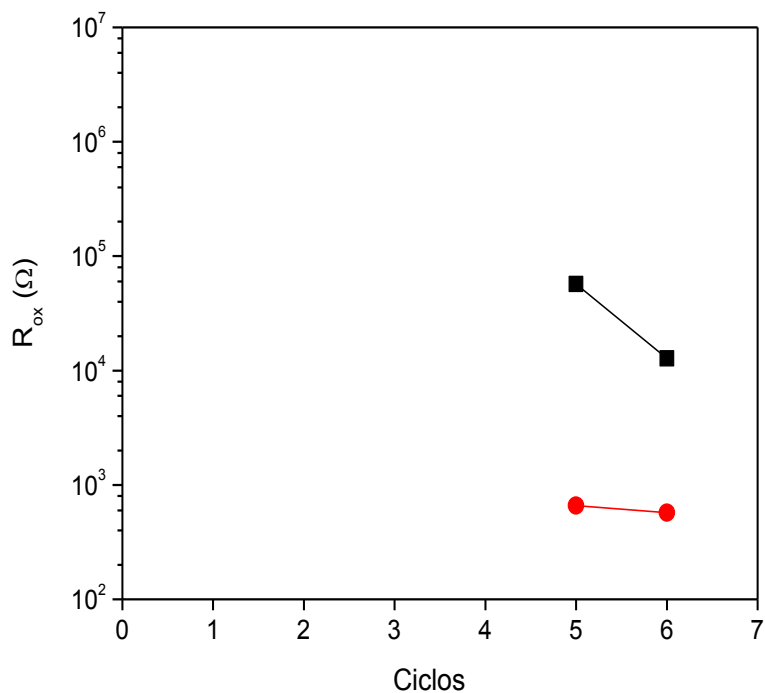


Figura 5.58. Evolución de la Resistencia capa óxido, R_{ox} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●).

En la Figura 5.59 se muestra la evolución del elemento CPE de la capa de óxido, CPE_{ox} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3% de Pigmento C para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura los mayores aunque más estables valores del parámetro CPE_{ox} , para la muestra pigmentada con 3% de Pigmento C indicativo de que el grosor de la capa de óxido formada se mantiene constante, hecho que no ocurre en el caso de la muestra de referencia.

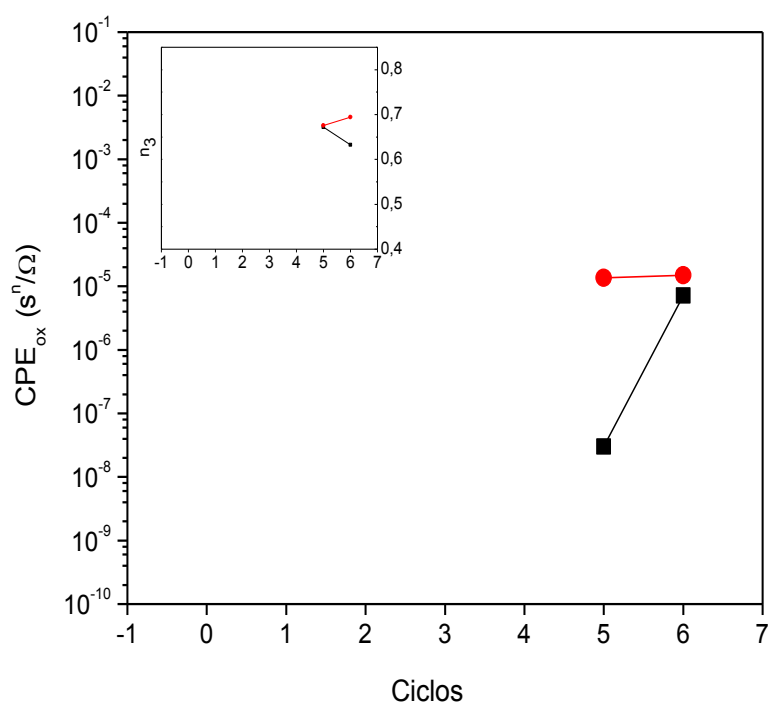


Figura 5.59. Evolución del elemento CPE capa óxido, CPE_{ox} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●).

En la Figura 5.60 se muestra la evolución de la resistencia a la polarización, R_p , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de Pigmento C para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que la resistencia a la polarización presenta valores más altos y estables para la muestras con Pigmento C al 6% indicativo de menor actividad en la interfase³⁵. La tendencia de R_p a disminuir conforme los ciclos de polarización van sucediéndose indica se produce procesos corrosivos.

³⁵ M.J. Gimeno, S. Chamorro, R. March, E. Oró, P. Pérez, J. Gracenea and J. Suay, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 2024–2030.

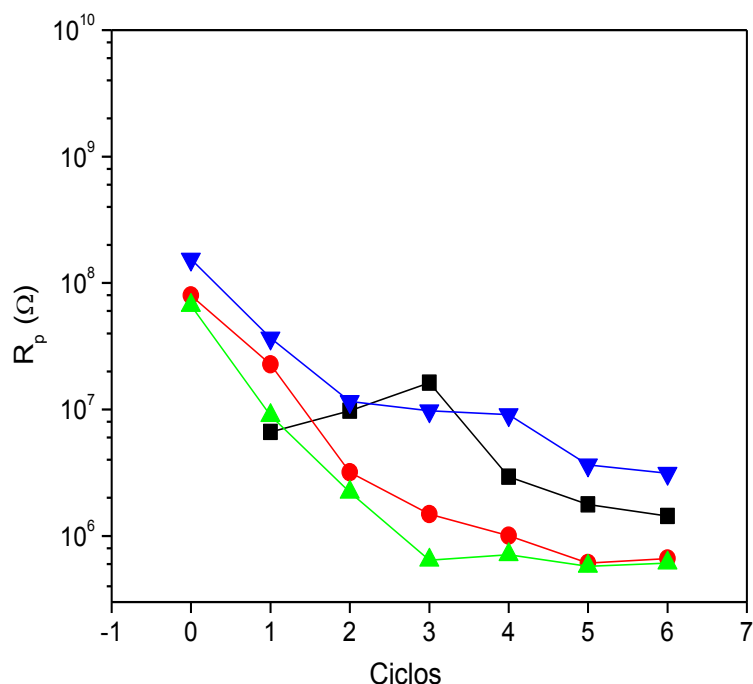


Figura 5.60. Evolución de la Resistencia a la polarización, R_p vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).

En la Figura 5.61 se muestra la evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} , relativos a la muestra sin pigmento anticorrosivo y a la muestra pigmentada al 3, 4,5 y 6% de Pigmento C para cada uno de los EIS aplicados después de las polarizaciones y ensayo de relajación de potencial.

Se observa en esta figura que los valores de CPE_{dl} de la muestra de referencia y de la muestra pigmentada al 4.5% son similares y mayores a los de las muestras pigmentadas al 3 y 6%, lo cual se traduce en una mayor área delaminada. La tendencia a aumentar de este parámetro, junto con la disminución en la evolución de R_p conforme los ciclos del ACET son aplicados, puede ser debido a una mayor probabilidad de penetración de iones Cl^- , los cuales posibilitan la delaminación³⁶.

³⁶ M. Mahdavian A. and M.M. Attar, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4645–4648.

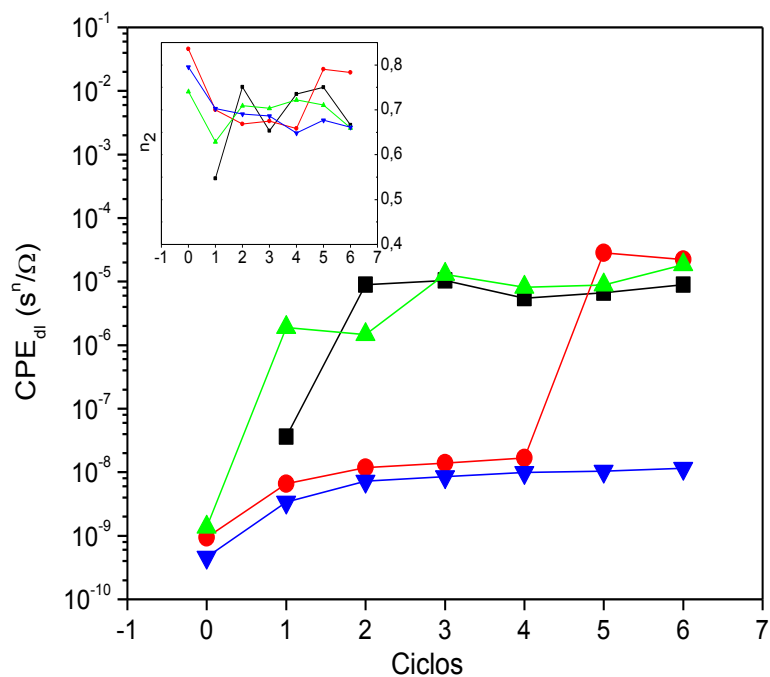


Figura 5.61. Evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).

Seguidamente, se muestra la tabulación de los parámetros electroquímicos más importantes obtenidos de este ensayo para la muestra de referencia y las formulaciones con Pigmento C y, que se correlacionan con el comportamiento descrito en las anteriores figuras.

Tabla 5.19. Parámetros electroquímicos más importantes extraídos del ensayo ACET (-2V) a paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo C al 3%, 4.5 y 6%.

		Panel											
		Sin pigmento anticorrosivo			Pigmento C al 3%			Pigmento C al 4.5%			Pigmento C al 6%		
Parámetros	Código	M0387-1	M0387-2	M0387-3	M0399-1	M0399-2	M0399-3	M0403-1	M0403-2	M0403-3	M0405-1	M0405-2	M0405-3
	Esesor (µm)	38 - 40	39 - 42	38 - 44	37 - 40	36 - 39	38 - 41	41 - 42	40 - 43	41 - 43	39 - 44	40 - 45	39 - 42
	Z max (Ω)	2,7E+09	2,0E+07	3,2E+08	1,2E+08	2,4E+07	9,3E+07	5,2E+08	2,0E+07	1,3E+08	1,2E+07	1,2E+08	1,4E+08
	Z min (Ω)	3,5E+05	1,9E+04	6,1E+07	4,8E+04	2,2E+05	1,8E+06	3,1E+04	1,1E+05	1,5E+06	2,5E+04	3,3E+06	5,7E+06
	ΔZ *	41,3	41,2	8,5	42,1	27,6	21,4	48,5	30,8	24,0	37,7	19,4	17,0
	N	3,89	3,00	0,72	3,40	2,04	1,71	4,23	2,25	1,95	2,66	1,57	1,38
	E _{max} (V)	0,07	0,04	-0,05	-0,03	-0,04	-0,06	-0,32	-0,04	0,01	-0,07	-0,09	-0,02
	E _{min} (V)	-0,29	-0,41	-0,11	-0,53	-0,3	-0,4	-0,37	-0,39	-0,19	-0,41	-0,6	-0,22
	ΔE (V)	0,36	0,45	0,06	0,50	0,26	0,34	0,05	0,36	0,20	0,34	0,51	0,2

Tabla 5.20. Parámetros electroquímicos medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo C al 3%, 4.5 y 6%.

		Panel			
		Sin pigmento anticorrosivo	Pigmento C al 3%	Pigmento C al 4.5%	Pigmento C al 6%
Parámetros	Código	M0387	M0399	M0403	M0405
	Esesor (µm)	38 - 44	36 - 41	40 - 43	39 - 45
	Z max (Ω)	1,4E+09	7,9E+07	7,5E+07	1,3E+08
	Z min (Ω)	1,8E+05	6,9E+05	8,1E+05	4,5E+06
	ΔZ *	41,25	30,37	27,40	18,20
	N	3,45	2,38	2,10	1,48
	E _{max} (V)	0,06	-0,04	-0,02	-0,06
	E _{min} (V)	-0,35	-0,41	-0,29	-0,41
	ΔE (V)	0,41	0,37	0,28	0,36
	Tipo de Grafico	C	C	C	B

Tal y como se ha efectuado en los apartados anteriores, para analizar los resultados electroquímicos a partir de tablas 5.19 y 5.20 se debe realizar un estudio en profundidad del proceso electroquímico que se observa en cada muestra, es decir, se debe observar la evolución de los espectros de impedancia a partir de su modelización con circuitos equivalentes.

En concreto se observa que en el caso de utilizar el pigmento anticorrosivo 302 el circuito equivalente utilizado ha sido el mismo para los porcentajes de pigmento del 4.5 y 6%, un circuito equivalente con dos constantes de tiempo. Mientras que para la muestra pigmentada al 3% y para la muestra de referencia se produce la evolución de 2 a 3 constantes y de 1 a 2 y 3 constantes para ciclo inicial, intermedios y finales, respetivamente, lo cual de por sí ya indica una menor protección anticorrosiva. El mayor número de constantes requeridas para efectuar el ajuste de los espectros de impedancia de la muestra de referencia al circuito equivalente, seguidos de los de la muestra con un 3% de C concluyen unas peores propiedades frente a corrosión que el resto.

Los mayores valores de $|Z|_{\min}$ se encuentran en la muestra con un 6% de pigmento ($4,5+06 \pm 1,7E+06$), mientras que su valor más bajo se da en la referencia ($1,8E+05 \pm 2,3E+05$). Por otro lado y en lo que respecta al parámetro $|\Delta Z|^*$, el cual se asocia con la degradación que sufre el recubrimiento con los ciclos de estrés aplicados, indica que la menor variación es la experimentada por la muestra con adición del 6%. Es por ello y junto con lo mencionado en el anterior párrafo, que el pigmento C al 6% es el que mejor comportamiento anticorrosivo presenta, en cuanto a permeabilidad y degradación se refiere.

Estos resultados coinciden con los ya discutidos a partir de la discusión efectuada a partir de la modelización de los resultados donde se observaba que la adición del pigmento C mejoraba de forma ligeramente significativa las propiedades anticorrosivas ofrecidas por la muestra de referencia. La alta permeabilidad del recubrimiento de referencia hace que la formación de una capa de óxido tenga lugar sobre la superficie metálica y que se le otorgue las peores propiedades anticorrosivas. Sin embargo, la muestra pigmentada con

un 6% de PVC presenta mayores valores de la resistencia del poro (R_{po}) a partir del ciclo 3 acompañados de una tendencia mucho más estable y con menores valores del elemento de fase constante del recubrimiento (CPE_c). En lo que respecta a la interfase, los mayores valores de la resistencia a la polarización (R_p), aunque en descenso, acompañados de los menores y más estables del elemento de fase contante de la doble capa (CPE_{dl}) indican que este recubrimiento presenta la que menor presencia de especies activas en la interfase y menor área delaminada.

Atendiendo al tipo de evolución del potencial de relajación con el tiempo, se podría confirmar que el recubrimiento con pigmento C al 6% presenta alta adherencia al sustrato y previene la entrada del electrolito en mayor medida que el resto de recubrimientos ensayados. A igualdad de categoría de tipo de grafico (C), la muestra sin pigmento anticorrosivo presenta mayor variación entre potenciales máximo y mínimo por lo que la existencia de mayor número de especies activas en la interfase es superior a las de las muestras con 3 y 4.5% y por tanto, peor comportamiento anticorrosivo.

5.3 Comparativa entre paneles ensayados por NSS y ACET

Después de efectuar los ensayos de resistencia a corrosión mediante cámara de niebla salina y los ensayos electroquímicos utilizando la técnica ACET es conveniente realizar una comparativa del comportamiento de los sistemas evaluados con el fin de valorar y correlacionar los resultados obtenidos por ambas técnicas.

La evolución del comportamiento de resistencia a corrosión y sus diferencias entre recubrimientos establecen una categorización en términos de calidad. A medida que se aumenta el porcentaje de pigmento anticorrosivo en la matriz del recubrimiento, se observa una clara mejora en la valoración global de protección anticorrosiva.

Tabla 5.21. Valores de protección anticorrosiva / Ranking global de los recubrimiento alquídicos después de 454 horas de cámara de niebla salina (agua destilada con 5% de NaCl en peso).

		Protección anticorrosiva Ranking Global
Pigmento	REFERENCIA	3±1
	Pigmento A 3%	5±0
	Pigmento A 4.5%	6±0
	Pigmento A 6%	6±0
	Pigmento B 3%	7±0
	Pigmento B 4.5%	8±0
	Pigmento B 6%	8±0
	Pigmento C 3%	6±0
	Pigmento 6%	7±0
	Pigmento C 6%	7±0

Las mejores prestaciones anticorrosivas vendrán dadas por el siguiente orden de clasificación:

Pigmento B > Pigmento C > Pigmento A > Referencia

La adición del 6% de Pigmento A o Pigmento B o Pigmento C provoca un menor avance de la corrosión medido en milímetros de óxido y/o menor porcentaje de área delaminada en el panel. Respecto al pigmento A y C, el porcentaje del 3% de PVC es el que otorga menor avance de corrosión (3.2 y 3 mm, respectivamente). Sin embargo, son los únicos porcentajes que no inhiben completamente el área oxidada sobre el metal (0.1-0.2% superficie atacada). La muestra de referencia destaca por su elevado valor de mm de óxido en la incisión (11 mm).

Del mismo modo, también se puede hablar de una mayor o menor calidad de los sistemas anticorrosivos a partir de la evolución de los espectros de impedancia y de la tendencia de los elementos pasivos obtenidos tras la modelización con circuito equivalente. Los diagramas de Bode y Nyquist así como la evolución del potencial de relajación indican que en los recubrimientos con Pigmento A y con Pigmento B, a cualquiera de los porcentajes adicionados, y en los recubrimientos con 4.5 y 6% de pigmento C se pueden diferenciar dos constantes de tiempo. Sin embargo, para la muestra sin pigmento y para la formulada con pigmento anticorrosivo C al 3% se observa la

CAPÍTULO 5.

evolución de dos a tres constantes de tiempo, indicativo de un peor comportamiento frente a corrosión ya que esta tercera constante se atribuye a la generación de una capa de productos de corrosión sobre el metal; suceso visualizado también en el ensayo de niebla salina.

Recapitulando la evolución de los parámetros atribuidos con las constantes de tiempo, destacar la tendencia decreciente de R_{po} de la muestra de referencia relacionada con un aumento de la porosidad y deterioro del recubrimiento conforme los ciclos de polarización son aplicados en comparación con los recubrimientos pigmentados, mismo fenómeno que se observaba en NSS por el alto resultado del avance de la corrosión y que el parámetro electroquímico $|\Delta Z|^*$ también corrobora (41,25, el mayor valor de todos los analizados). Complementariamente, los mayores valores de R_{po} indican que los pigmentos inhibidores aportan una mejoría de las propiedades barrera de la muestra sin pigmentar. La tendencia del elemento de fase constante del recubrimiento (CPE_c) es a aumentar ligeramente y de forma gradual conforme aumenta los ciclos del ACET (por encima de la muestra de referencia) y está asociada a la solubilidad que presenta el pigmento y a la apertura por tanto de espacios para el agua. Los valores de resistencia a la polarización (R_p) son mayores y los del elemento de fase constante de la doble capa (CPE_{dl}) menores en los recubrimientos pigmentados que en el recubrimiento sin pigmentar, debido al mecanismo de taponamiento de los poros por parte del fosfato de zinc. Cuando los poros se taponan, el área activa se reduce y la probabilidad de deslaminación menor.

La muestra sin pigmento es la que presenta mayor presencia de especies activas en la interfase y mayor tendencia a la delaminación, efecto que también es evidenciado por el tipo de gráfico obtenido tras el registro del potencial de relajación frente al tiempo tras cada uno de los EIS y polarizaciones aplicadas (gráfico Tipo C). Por el contrario, la muestra pigmentada con un 3% de A es la menor activación presenta en la interfase y menor área delaminada, lo cual también viene reflejado también por la menor variación de ΔE y en NSS por el menor valor del avance de la corrosión en comparación con el resto de porcentajes estudiados. Los resultados electroquímicos encontrados en la

muestra pigmentada con un 6% de Pigmento B, donde los menores valores de $|\Delta Z|^*$ acompañados de menores variaciones de ΔE a igualdad de tipo de gráfico de relajación (B), superiores y estables tendencias de R_{po} y R_p y, menor del elemento de fase contante de la doble capa (CPE_{dl}) hacen que se pueda categorizar como el mejor de los recubrimientos con B. A medida que se reduce el %PVC adicionado, el recubrimiento parece ser más permeable y/o menos adherente causando un mayor deterioro. Misma conclusión que se obtenía por NSS, donde el avance de la corrosión complementado por un porcentaje de superficie oxidada nula y menores valores de delaminación en la incisión otorgaban el eficiente efecto de este pigmento al mencionado porcentaje. Similar respuesta electroquímica y por tanto protección anticorrosiva es observada por la adición de un 6% de C (menor valor de $|\Delta Z|^*$ y tipo de gráfico B frente a C para el resto). Destacar el comportamiento de la muestras pigmentada al 4.5 %, ya que es la que mayor absorción de agua presenta (mayores CPE_c) y mayor tendencia a la delaminación (mayores CPE_{dl}). Este comportamiento no es claramente reflejado en NSS, ya que la muestra pigmentada al 4.5% presentaría un comportamiento muy similar a la del 6% y por ACET diríamos que es mucho peor.

Para los recubrimientos que se ajustan a tres constantes de tiempo (Referencia y 3% C), la evolución de R_{ox} y CPE_{ox} pueden estar condicionadas a la formación de la capa de óxido y a la variación de su espesor, la cual es mucho más evidente en el recubrimiento sin pigmentar.

Esta comparativa permite concluir que los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica ACET a los recubrimientos representan claramente una forma muy precisa y más sensible de evaluar su degradación en un tiempo considerablemente inferior comparado con el ensayo de NSS. Es por ello, que se da un paso más y se ve oportuna la búsqueda de un parámetro que ayude a establecer esta correlación.

5.4 Correlación entre NSS y ACET

Con el fin de comparar el grado o nivel de degradación de los sistemas y extender el estudio cuantitativo del comportamiento anticorrosivo de diferentes concentraciones de pigmento anticorrosivo, se introduce un nuevo concepto denominado ΔRp^* , el cuál es una medida relativa de la variación de resistencia a polarización en un recubrimiento durante el ensayo ACET y que se calcula a partir de la ecuación siguiente (1):

$$\Delta Rp^* = \frac{\log R_{pmax} - \log R_{pmin}}{\log R_{pmax}} * 100 \quad (1)$$

donde R_{pmax} y R_{pmin} son los valores de resistencia a polarización máximo y mínimo obtenidos en los ciclos del ACET, respectivamente.

Este parámetro, ΔRp^* , se utiliza para establecer una correlación entre los resultados ACET y la resistencia en cámara de niebla salina lo cual facilitará la interpretación de los resultados y la integración de la técnica ACET dentro de los estándares habituales de evaluación a nivel industrial.

En las Figuras 5.62 a 5.70 se muestra la evolución del parámetro ΔRp^* calculado a partir de la modelización de los espectros de impedancia obtenidos tras aplicación del ensayo ACET y la evolución de los parámetros obtenidos tras 454 horas de exposición a cámara de niebla salina neutra (mm de óxido, % superficie oxidada, % superficie desadherida y % superficie desadherida cross-cut) frente a la concentración de pigmento anticorrosivo en volumen (PVC).

5.4.1 Comparativa panel sin pigmento anticorrosivo vs. panel con Pigmento A

La Tabla 5.22 muestra los valores del parámetro ΔRp^* para cada panel formulado con el Pigmento A. Cuanto más bajos son los valores de ΔRp^* menores variaciones de la resistencia a polarización durante los ciclos por lo que menor nivel de degradación presentará el sistema.

Tabla 5.22. Valores relativos de resistencia a polarización (ΔR_p^*) en un recubrimiento alquídico sin y con Pigmento A durante el ensayo ACET.

		Valores de ΔR_p^*
Pigmento	REFERENCIA	33,24
	Pigmento A 3%	10,88
	Pigmento A 4.5%	16,59
	Pigmento A 6%	16,72

Se observa en la Figura 5.62 la evolución del parámetro ΔR_p^* y los mm de óxido en la incisión y se refleja que la formulación al 3% de PVC presenta las mejores prestaciones anticorrosivas determinadas tanto por vía electroquímica como por ensayo convencional, es la formulación que menor valor de variación relativa de resistencia a polarización presenta así como de avance de la corrosión.

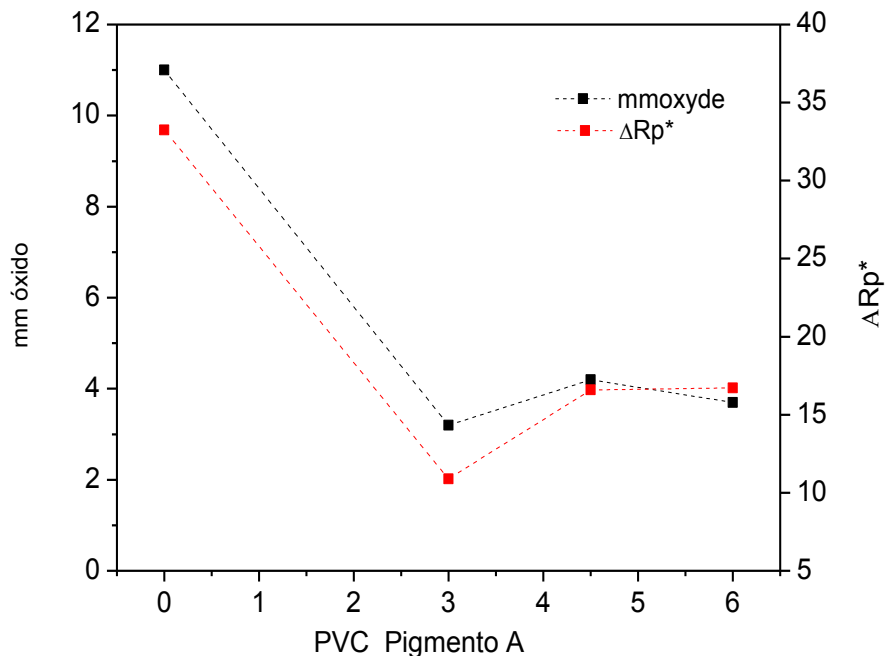


Figura 5.62. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en la incisión vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo A.

CAPÍTULO 5.

Se observa en la Figura 5.63 la evolución del parámetro ΔRp^* y la superficie oxidada y se refleja como la adición de pigmento anticorrosivo reduce significativamente el área oxidada sobre la superficie metálica, pasando de 5% a 0.10% cuando se adiciona un 3% de pigmento, sin embargo, llega a anularse este fenómeno al aumentar la adición a 4.5%.

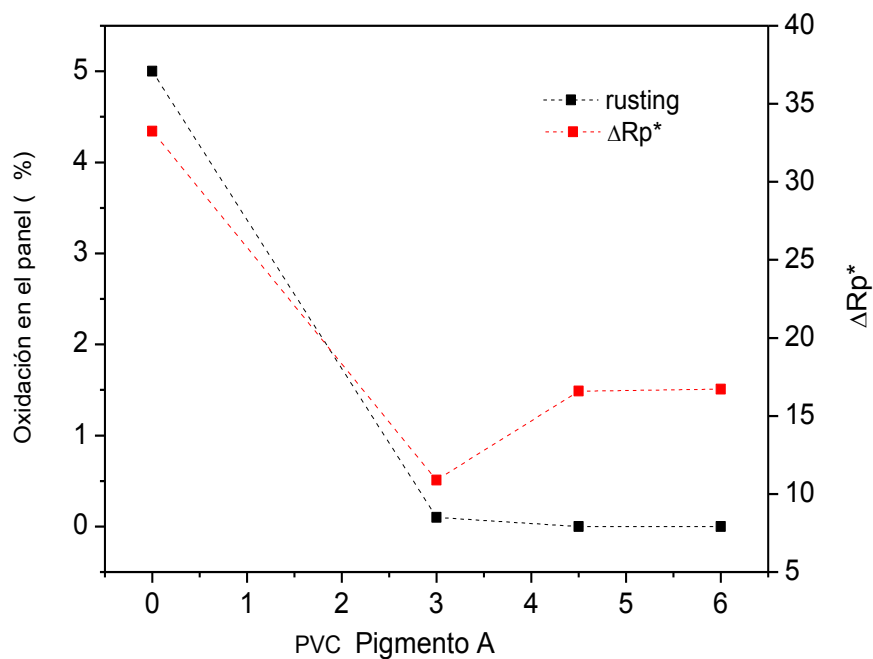


Figura 5.63. Evolución del parámetro ΔRp^* y la oxidación en el panel vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo A.

Se observa en la Figura 5.64 la evolución del parámetro ΔRp^* y el área delaminada a partir de la incisión y en el panel. Sin tener en cuenta el dato de la muestra de referencia, se podría decir que las dos evoluciones obtenidas tras el ensayo de niebla salina son similares e indican que el mayor porcentaje de pigmento (6%) es el que ofrece menor pérdida de adherencia.

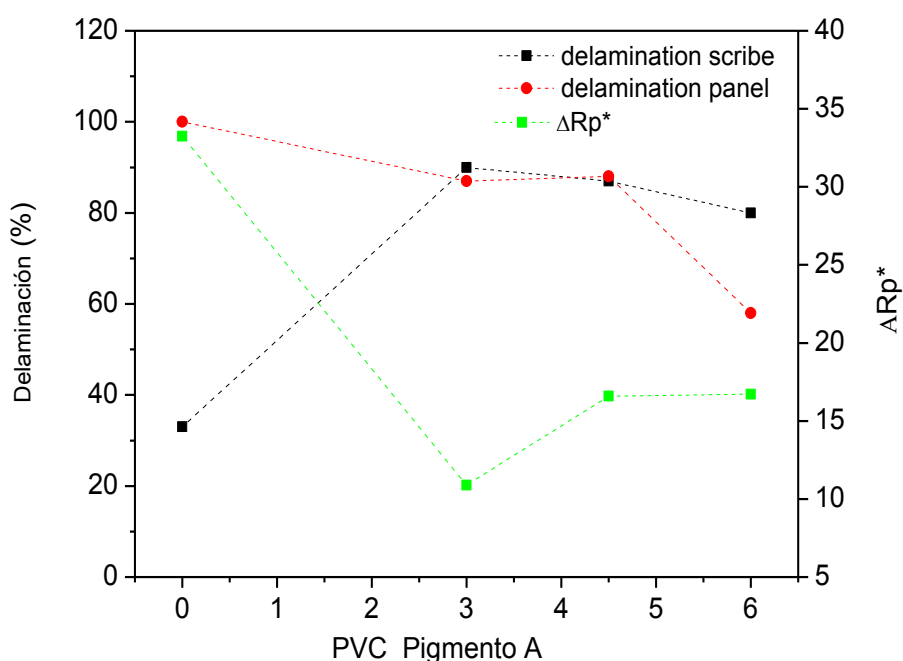


Figura 5.64. Evolución del parámetro ΔR_p^* y delaminación vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo A.

5.4.2 Comparativa panel sin pigmento anticorrosivo vs. panel con Pigmento B

La Tabla 5.23 muestra los valores del parámetro ΔR_p^* para cada panel formulado con el Pigmento B. Cuanto más bajos son los valores de ΔR_p^* menores variaciones de la resistencia a polarización durante los ciclos por lo que menor nivel de degradación presentará el sistema.

Tabla 5.23. Valores relativos de resistencia a polarización (ΔR_p^*) en un recubrimiento alquídico sin y con pigmento B durante el ensayo ACET.

		Valores de ΔR_p^*
Pigmento	REFERENCIA	33,24
	Pigmento B 3%	13,29
	Pigmento B 4.5%	24,25
	Pigmento B 6%	7,27

CAPÍTULO 5.

Se observa en la Figura 5.65 la evolución del parámetro ΔRp^* y los mm de óxido en la incisión y se refleja que la formulación al 6% de PVC presenta las mejores propiedades anticorrosivas determinadas tanto por vía electroquímica como por ensayo convencional.

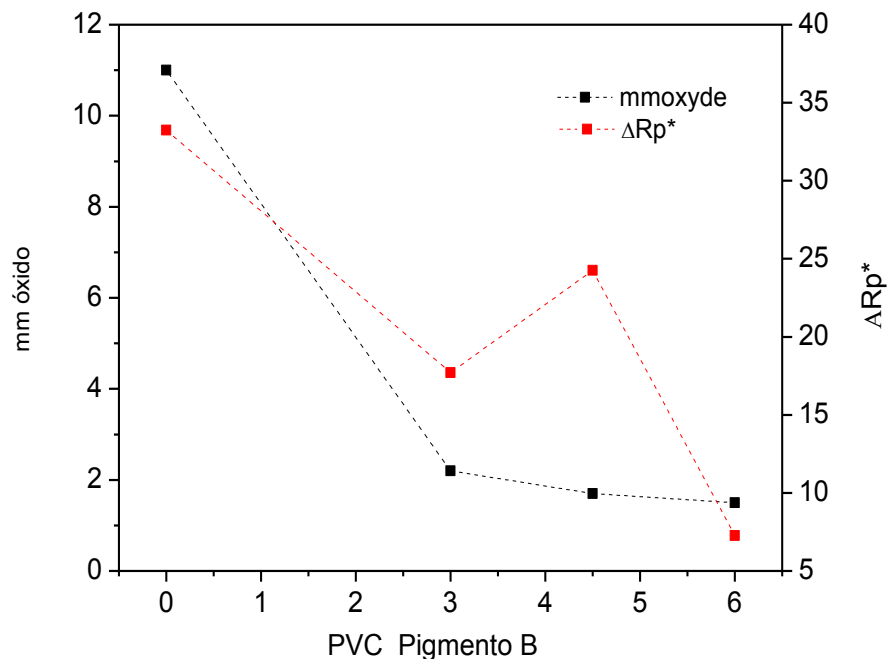


Figura 5.65. Evolución del parámetro ΔRp^* y la oxidación en la incisión vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo B.

Se observa en la Figura 5.66 la evolución del parámetro ΔRp^* y la superficie oxidada y se refleja como cuando al adicionar pigmento anticorrosivo B, después de 454 horas de exposición a niebla salina neutra, la oxidación en el panel es 0%, incluso a bajos porcentajes de pigmento. Esto significa que por más que se incremente el contenido en pigmento, no mejora este fenómeno.

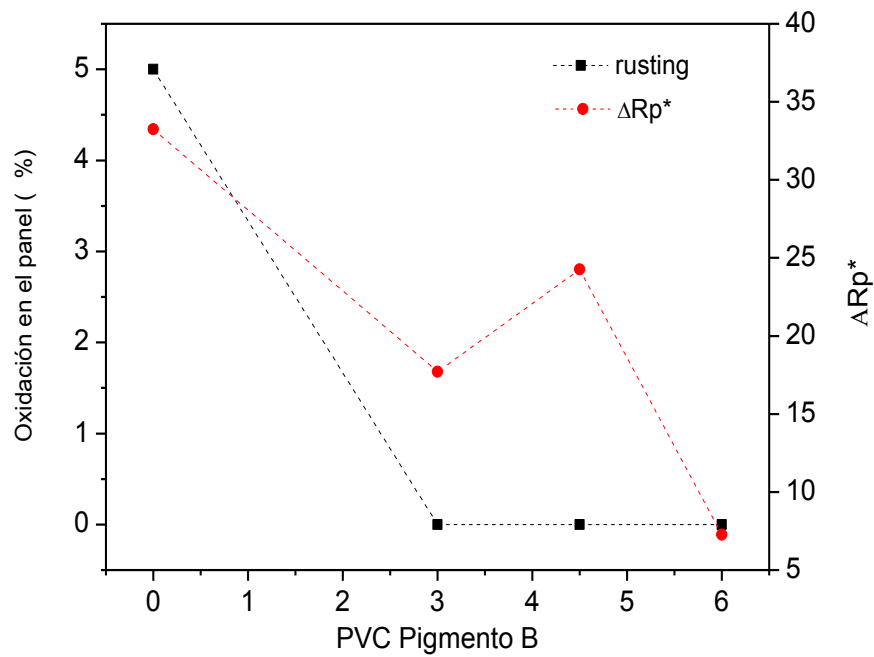


Figura 5.66. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en el panel vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo B.

Se observa en la Figura 5.67 la evolución del parámetro ΔR_p^* y el área delaminada a partir de la incisión y en el panel. Sin tener en cuenta el dato de la muestra de referencia, se podría decir que las dos tendencias coinciden en que el porcentaje del 6% es el que mejor comportamiento presenta.

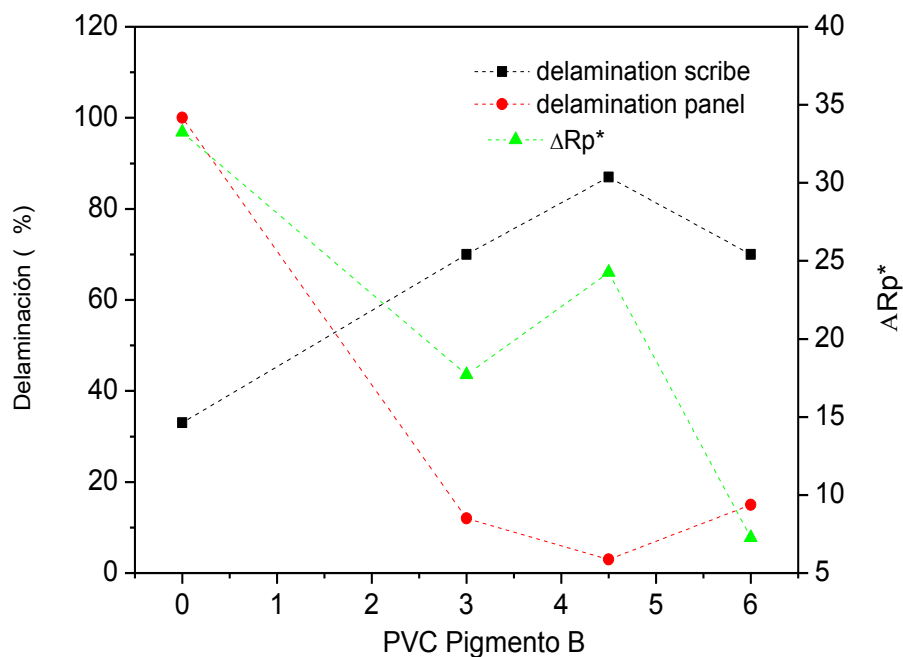


Figura 5.67. Evolución del parámetro ΔR_p^* y delaminación vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo B.

5.4.3 Comparativa panel sin pigmento anticorrosivo vs. panel con Pigmento C

La Tabla 5.24 muestra los valores del parámetro ΔR_p^* para cada panel formulado con el pigmento C. Cuanto más bajos son los valores de ΔR_p^* menores variaciones de la resistencia a polarización durante los ciclos por lo que menor nivel de degradación presentará el sistema.

Tabla 5.24. Valores relativos de resistencia a polarización (ΔR_p^*) en un recubrimiento alquídico sin y con Pigmento C durante el ensayo ACET.

		Valores de ΔR_p^*
Pigmento	REFERENCIA	33,24
	Pigmento C 3%	30,09
	Pigmento C 4,5%	29,54
	Pigmento C 6%	21,33

Se observa en la Figura 5.68 la evolución del parámetro ΔR_p^* y los mm de óxido en la incisión y se refleja que la formulación al 6% de PVC presenta las mejores propiedades anticorrosivas determinadas por vía electroquímica como por ensayo convencional.

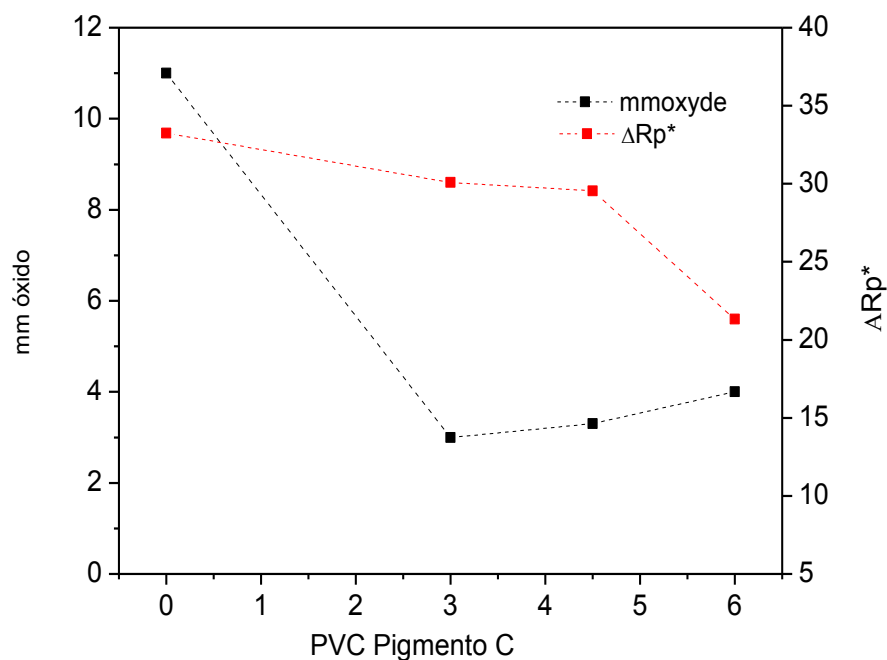


Figura 5.68. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en la incisión vs, PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo C.

Se observa en la Figura 5.69 la evolución del parámetro ΔR_p^* y la superficie oxidada y se refleja como a partir de un 4,5% de PVC adicionado, el valor de oxidación en el panel se reduce a 0%; siendo el porcentaje del 6% el que menor grado de degradación presenta.

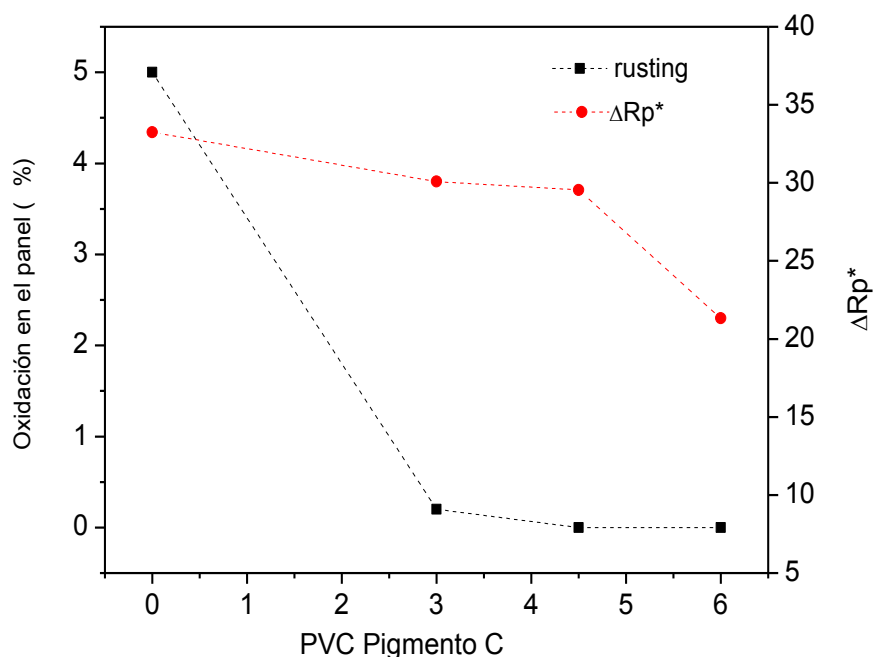


Figura 5.69. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en el panel vs, PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo C.

Se observa en la Figura 5.70 la evolución del parámetro ΔR_p^* y el área delaminada a partir de la incisión y en el panel. Sin tener en cuenta el dato de la muestra de referencia, se podría decir que los valores de adherencia en el panel se ven reducidos con respecto a la formulación sin pigmento, llegando a un valor estable de 7% de pérdida de adherencia a partir de un 4,5% de PVC.

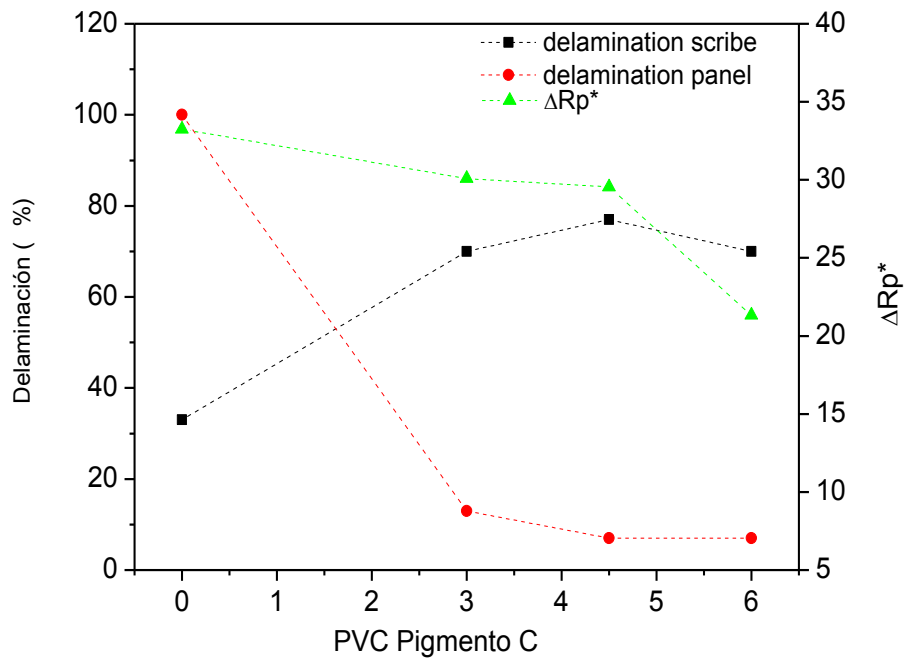


Figura 5.70. Evolución del parámetro ΔR_p^* y delaminación vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo C.

5.5 Conclusiones

- El ensayo de niebla salina neutra (NSS) y el ensayo electroquímico cíclico acelerado (ACET) es usado para investigar, estudiar y caracterizar las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor de película seca sobre acero cold rolled steel (CRS), al cual se le adiciona como pigmentos anticorrosivos el Pigmento A, Pigmento B y Pigmento C a diferentes concentraciones en volumen (3, 4,5 y 6%); componiendo un total de 10 formulaciones diferentes a ensayar.
- Los ensayos se han sido realizados sobre tres réplicas. Los resultados han sido en la mayoría de los casos repetitivos.
- Los resultados experimentales del ensayo de NSS revelan que la adición de cualquiera de los tres pigmentos estudiados mejora considerablemente las prestaciones anticorrosivas de la resina alquídica sin inhibidor (Referencia). El orden de clasificación es el mostrado a continuación:

Pigmento B > Pigmento C > Pigmento A > Referencia

- De entre todos los comportamientos estudiados, el del pigmento B al porcentaje del 6% el que mejor protección ofrece frente ambientes corrosivos. Se trata de un pigmento que previene la extensión de la corrosión bajo el recubrimiento (mm de óxido en la incisión 1,5), protege al sustrato (0% de superficie oxidada) y hace que la adherencia entre el recubrimiento y el metal sea alta (15% de pérdida de adherencia).
- El ensayo ACET pone de manifiesto que la adición de Pigmento A o Pigmento B o Pigmento C mejora las propiedades protectoras del recubrimiento alquídico de 30 micras, siendo el orden de clasificación el detallado seguidamente:

Pigmento B > Pigmento C > Pigmento A > Referencia

- Las mejores prestaciones obtenidas por vía electroquímica son las ofrecidas por el Pigmento B al 6%, Esta formulación aporta una gran estabilidad en la interfase recubrimiento/metal (alto y estable valor de R_p) así como baja delaminación (bajo y estable valor de CPE_{dl}).
- La cuantificación del comportamiento anticorrosivo de los sistemas objeto de estudio se hace a partir también de la evolución de cada parámetro obtenido tras la modelización de los espectros de impedancia a circuitos equivalentes así como del cálculo de las variaciones relativas del componente R_p .
- Un nuevo parámetro fue desarrollado y utilizado con el objetivo de caracterizar las prestaciones anticorrosivas de los recubrimientos, El parámetro ΔR_p^* está basado en la variación de la resistencia a polarización y es calculado a partir del ensayo ACET.

$$\Delta R_p^* = \frac{\log R_{pmax} - \log R_{pmin}}{\log R_{pmax}} * 100 \quad (1)$$

donde R_{pmax} y R_{pmin} son los valores de resistencia a polarización máximo y mínimo obtenidos en los ciclos del ACET, respectivamente, y no lo estados inicial y final del sistema.

- Los resultados de NSS y ACET son correlacionados usando el parámetro ΔR_p^* . Este estudio confirma la existencia de correlación entre ambas técnicas usando un único pigmento. El mejor comportamiento frente a ambientes corrosivos es el ofrecido por la formulación con 6% de Pigmento B, seguido por el Pigmento C y por el Pigmento A. Finalmente se situaría la formulación de referencia.
- El uso de un único parámetro electroquímico como es ΔR_p^* puede ser útil para determinar las propiedades anticorrosivas de una formulación obtenida por la adición de diferentes cantidades de pigmentos anticorrosivos y para obtener una cierta correlación con resultados de resistencia a cámara de niebla salina. Esta correlación solamente es válida cuando se compara el mismo tipo de formulaciones con pigmento.

5.6 Índice de Tablas

Tabla 5.1. Referencia y espesores de las muestras para ensayo de NSS.....	174
Tabla 5.2. Resultados del panel de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	178
Tabla 5.3. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	180
Tabla 5.4. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% después de 454 horas de cámara de niebla salina...	181
Tabla 5.5. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	183
Tabla 5.6. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	185
Tabla 5.7. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% después de 454 horas de cámara de niebla salina...	186
Tabla 5.8. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	188
Tabla 5.9. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% después de 454 horas de cámara de niebla salina.	189
Tabla 5.10. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% después de 454 horas de cámara de niebla salina. .	191
Tabla 5.11. Resultados del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% después de 454 horas de cámara de niebla salina.	192
Tabla 5.12. Comparativa de los parámetros medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento y con pigmento anticorrosivo obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina (agua destilada con 5% de NaCl en peso).	194

Tabla 5.13. Referencia y espesores de las muestras para el ensayo ACET..	199
Tabla 5.14. Número de constantes de tiempo para cada sistema en cada ciclo de ensayo.....	231
Tabla 5.15. Parámetros electroquímicos más importantes extraídos del ensayo ACET (-2V) a paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo A al 3%, 4.5 y 6%.	240
Tabla 5.16. Parámetros electroquímicos medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo A al 3%, 4.5 y 6%.	240
Tabla 5.17. Parámetros electroquímicos más importantes extraídos del ensayo ACET (-2V) a paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo B al 3%, 4.5 y 6%.	247
Tabla 5.18. Parámetros electroquímicos medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo A al 3%, 4.5 y 6%.	247
Tabla 5.19. Parámetros electroquímicos más importantes extraídos del ensayo ACET (-2V) a paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo C al 3%, 4.5 y 6%.	256
Tabla 5.20. Parámetros electroquímicos medios de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento anticorrosivo y con pigmento anticorrosivo C al 3%, 4.5 y 6%.	256
Tabla 5.21. Valores de protección anticorrosiva / Ranking global de los recubrimiento alquídicos después de 454 horas de cámara de niebla salina (agua destilada con 5% de NaCl en peso).	259
Tabla 5.22. Valores relativos de resistencia a polarización (ΔR_p^*) en un recubrimiento alquídico sin y con Ppigmento A durante el ensayo ACET.....	263
Tabla 5.23. Valores relativos de resistencia a polarización (ΔR_p^*) en un recubrimiento alquídico sin y con pigmento B durante el ensayo ACET.	265

Tabla 5.24. Valores relativos de resistencia a polarización (ΔRp^*) en un recubrimiento alquídico sin y con Pigmento C durante el ensayo ACET..... 268

5.7 Índice de Figuras

Figura 5.1. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina. 177

Figura 5.2. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 179

Figura 5.3. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% (Réplica 4) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 181

Figura 5.4. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 182

Figura 5.5. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 184

Figura 5.6. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% (Réplica 6) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 186

Figura 5.7. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 187

Figura 5.8. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina..... 189

Figura 5.9. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	190
Figura 5.10. Aspecto superficial del panel de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% (Réplica 5) después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	192
Figura 5.11. Valoración de la oxidación de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento (banda naranja) y con pigmento anticorrosivo (A: banda azul, B: banda verde y C: banda rosa) obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina.	196
Figura 5.12. Valoración de la adherencia de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento (banda naranja) y con pigmento anticorrosivo (A: banda azul, B: banda verde y C: banda rosa) obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina.....	197
Figura 5.13. Valoración global de los paneles de 30 micras formulados sin pigmento (banda naranja) y con pigmento anticorrosivo (A: banda azul, B: banda verde y C: banda rosa) obtenidos después de 454 horas de cámara de niebla salina.	198
Figura 5.14. Diagrama de Bode del panel M0387-1 de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►))......	202
Figura 5.15. Diagrama de Nyquist del panel M0387-1 de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación.	203
Figura 5.16. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0387-1 de 30 micras formulado sin pigmento anticorrosivo con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación.	204

CAPÍTULO 5.

- Figura 5.17. Diagrama de Bode del panel M0391-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 205
- Figura 5.18. Diagrama de Nyquist del panel M0391-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 206
- Figura 5.19. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0391-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 3% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación. 207
- Figura 5.20. Diagrama de Bode del panel M0393-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 208
- Figura 5.21. Diagrama de Nyquist del panel M0393-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación..... 209
- Figura 5.22. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0393-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 4.5% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación. 210
- Figura 5.23. Diagrama de Bode del panel M0389-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 211
- Figura 5.24. Diagrama de Nyquist del panel M0389-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación..... 212
- Figura 5.25. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0389-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo A al 6% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación. 213

Figura 5.26. Diagrama de Bode del panel M0395-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	214
Figura 5.27. Diagrama de Nyquist del panel M0395-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	215
Figura 5.28. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0395-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 3% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.	216
Figura 5.29. Diagrama de Bode del panel M0407-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	217
Figura 5.30. Diagrama de Nyquist del panel M0407-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.	218
Figura 5.30. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0407-1 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 4.5% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.	219
Figura 5.32. Diagrama de Bode del panel M0397-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	220
Figura 5.33. Diagrama de Nyquist del panel M0397-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)).	220
Figura 5.34. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0397-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo B al 6% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) y 6 (▶)) y su ampliación.	221

CAPÍTULO 5.

Figura 5.35. Diagrama de Bode del panel M0399-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 223

Figura 5.36. Diagrama de Nyquist del panel M0399-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación..... 223

Figura 5.37. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0399-2 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 3% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación. 224

Figura 5.38. Diagrama de Bode del panel M0403-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 225

Figura 5.39. Diagrama de Nyquist del panel M0403-3 de 30 micras con pigmento anticorrosivo C al 4.5% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación..... 226

Figura 5.40. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0403-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 4.5% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación.... 227

Figura 5.41. Diagrama de Bode del panel M0405-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)). 228

Figura 5.42. Diagrama de Nyquist del panel M0405-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% con los ciclos del ACET (ciclo: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación..... 229

Figura 5.43. Evolución del Potencial de Relajación del panel M0405-3 de 30 micras formulado con pigmento anticorrosivo C al 6% con los ciclos del ACET (polarización: 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) y 6 (►)) y su ampliación. 230

Figura 5.44. Circuito eléctrico equivalentes para sistemas con una (a), dos (b) ¹⁶ , y tres (c) constantes de tiempo.....	232
Figura 5.45. Resultados experimentales y modelizados para el recubrimiento alquídico de 60 micras con pigmento B 6%,	233
Figura 5.46. Evolución de la Resistencia al poro, R_{po} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).	234
Figura 5.47. Evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPE_c vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).	235
Figura 5.48. Evolución de la Resistencia a la polarización, R_p vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).	236
Figura 5.49. Evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} vs. el numero de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), A 3% (●), A 4.5% (▲) y A 6% (▼).	237
Figura 5.50. Evolución de la Resistencia capa óxido, R_{ox} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor sin pigmento anticorrosivo: Referencia (■).	238
Figura 5.51. Evolución del elemento CPE capa óxido, CPE_{ox} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor sin pigmento anticorrosivo: Referencia (■).	239
Figura 5.52. Evolución de la Resistencia al poro, R_{po} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes	

CAPÍTULO 5.

contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).	243
Figura 5.53. Evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPEc vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).	244
Figura 5.54. Evolución de la Resistencia a la polarización, Rp vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).	245
Figura 5.55. Evolución del elemento CPE de la doble capa, CPEdl vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), B 3% (●), B 4.5% (▲) y B 6% (▼).	246
Figura 5.56. Evolución de la Resistencia al poro, Rpo vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).	250
Figura 5.57. Evolución del elemento CPE del recubrimiento, CPEc vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).	251
Figura 5.58. Evolución de la Resistencia capa óxido, Rox vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●).	252
Figura 5.59. Evolución del elemento CPE capa óxido, CPEox vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●).	253

Figura 5.60. Evolución de la Resistencia a la polarización, R_p vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).	254
Figura 5.61. Evolución del elemento CPE de la doble capa, CPE_{dl} vs. el número de ciclos para un recubrimiento alquídico de 30 micras de espesor con diferentes contenidos en pigmento anticorrosivo: Referencia (■), C 3% (●), C 4.5% (▲) y C 6% (▼).	255
Figura 5.62. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en la incisión vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo A.	263
Figura 5.63. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en el panel vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo A.	264
Figura 5.64. Evolución del parámetro ΔR_p^* y delaminación vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo A.	265
Figura 5.65. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en la incisión vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo B.	266
Figura 5.66. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en el panel vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo B.	267
Figura 5.67. Evolución del parámetro ΔR_p^* y delaminación vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo B.	268
Figura 5.68. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en la incisión vs, PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo C.	269
Figura 5.69. Evolución del parámetro ΔR_p^* y la oxidación en el panel vs, PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo C.	270
Figura 5.70. Evolución del parámetro ΔR_p^* y delaminación vs. PVC para el recubrimiento alquídico formulado con pigmento anticorrosivo C.	271

CAPÍTULO 6. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos de 60 micrómetros de espesor

6.1	ARTICLE 1: IMPROVEMENT OF THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF AN ALKYD COATING WITH ZINC PHOSPHATE PIGMENTS BY NSS AND ACET	288
6.1.1	<i>Introduction.....</i>	290
6.1.2	<i>Experimental</i>	292
6.1.3	<i>Results and discussion.....</i>	297
6.1.4	<i>Conclusions.....</i>	311
6.2	ARTICLE 2: ZINC FREE PHOSPHOSILICATE IN AN ALKYD COATING. ANTICORROSIVE PROPERTIES ASSESSMENT BY NSS AND ACET.....	315
6.2.1	<i>Introduction.....</i>	316
6.2.2	<i>Experimental</i>	317
6.2.3	<i>Results and discussion.....</i>	322
6.2.4	<i>Conclusions.....</i>	329
6.3	INDEX OF TABLES	329
6.4	INDEX OF FIGURES.....	329

En este capítulo se va a llevar a cabo el estudio de las propiedades anticorrosivas de las formulaciones de pintura alquídica aplicadas a 60 micras de espesor de película seca desarrolladas a partir de la incorporación de los tres pigmentos comerciales conocidos como Nubirox N2, Nubirox 106 y Nubirox 302. La concentración de pigmento en volumen para los tres tipos de pigmento fue del 3, 4.5 y 6%.

El estudio de propiedades anticorrosivas ha sido llevado a cabo con la misma metodología y procedimiento experimental que el realizado en el capítulo anterior para resinas alquídica de 30 micras y siguiendo la misma metodología y procedimiento experimental. Así el estudio se ha realizado en primer lugar mediante ensayos acelerados “convencionales” como son los de resistencia a cámara de niebla salina neutra (NSS) y en segundo lugar, empleando ensayos electroquímicos acelerados, en concreto la técnica ACET.

Los resultados obtenidos de estudio, así como su discusión y las conclusiones derivadas del mismo, se van a presentar en forma de dos publicaciones científicas, lo cual implica que los resultados se presentan de forma mucho más concisa que en el capítulo anterior. La primera publicación titulada “**Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate by NSS and ACET**” aceptada en la revista Progress in Organic Coatings con minor revisión, revista de referencia en el campo con un índice de impacto de 1.84. La segunda publicación que lleva por título “**Zinc free phosphosilicate in an alkyls coating. Anticorrosive properties assessment by NSS and ACET**” se envió a la revista Corrosion Science; con un índice de impacto de 3.615 y encontrándose a fecha de depósito del presente documento en estado de primera revisión.

6.1 Article 1: Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments assessed by NSS and ACET

M. J. Gimeno ^a, M. Puig ^c, S. Chamorro ^a, J. Molina ^c, R. March ^b, E. Oro ^b, P. Pérez ^b, J. J. Gracenea ^c, J. J. Suay ^c

^aMEDICIONES Y CORROSION S. L., Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain.

^bNubiola (Ferro) - C/ Pablo Iglesias, 98-100, 08908 L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona), Spain.

^cPolymers and Advance Materials Research Group (PIMA). University Jaume I. Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain.

*: mariajgimeno@medco.es

ABSTRACT

The effect of the addition of two anticorrosive phosphate pigments, standard zinc phosphate and modified zinc phosphate (zinc molybdenum phosphate modified with a surface treatment) on the corrosion protection of an alkyd coating on steel, has been investigated by means of a traditional accelerated test (salt fog spray test) and an electrochemical technique (accelerated cyclic electrochemical technique). Solvent-based alkyd coatings based on phenolic modified resins were formulated with different anticorrosive pigment concentrations (3%, 4.5% and 6%, expressed as anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume, PVC) and finally characterised. An improvement in the anticorrosive properties is obtained with the addition of both pigments, the coatings formulated with modified zinc phosphate having better performance. Both techniques showed results that can be correlated.

Keywords: Electrochemical test, ACET, corrosion resistance, zinc molybdenum phosphate modified, standard zinc phosphate, alkyd coatings.

6.1.1 Introduction

Alkyd-based coatings are among the most widely used anticorrosion systems because they are one-component curing paints, relatively inexpensive and can be formulated into both solvent-borne and waterborne coatings [1]. The protectiveness of alkyd coatings against corrosion has usually been enhanced by introducing inhibitors such as chromates [2], phosphates [3] and ion exchange pigments [4]. Nowadays, zinc phosphate derivatives are most frequently investigated, since conventional zinc phosphate was the first proposed non-toxic alternative to chromate-based corrosion inhibitors in paint formulations [5].

There are many explanations of the role that the zinc phosphate pigment plays in inhibiting the corrosion in the literature [6–9]. Many researchers agree that the mechanism of inhibition by this pigment is due to the formation of a passive oxide film on the metal surface, known as phosphatisation, as a result of the precipitation of insoluble compounds. This film reduces the rate of electrochemical processes since it can block active areas on the metal surface. Recently, Y. Hao et al. [10] demonstrated that the inhibition mechanism of zinc phosphate pigment in epoxy coating can be attributed to the synergistic effect of shielding and phosphatisation functions.

In recent decades, multiple physical and chemical modifications on zinc phosphate particles have been performed, resulting in novel generations of pigments, which have improved water solubility and corrosion inhibition performance [6,11–13]. Among them, zinc molybdenum phosphate is one of the most investigated due to a potential synergistic effect between phosphate and molybdate ions [14,15]. Several investigations have reported the use of zinc molybdenum phosphate as a non-toxic anticorrosive pigment in epoxy, polyester and acrylic systems [16–18]. Del Amo et al. [18] discussed the performance of different systems (acrylic, alkyd, epoxy and vinyl) where zinc molybdenum phosphate was incorporated using the same concentration for each system. However, zinc molybdenum phosphate in alkyd coatings has not yet been studied in detail.

Electrochemical techniques have become a fundamental tool for the evaluation of the anticorrosive effect of pigments integrated into coating formulations and applied on metal substrates. Although the accuracy of the salt fog spray test remains controversial [1,19], it is also frequently used to complement electrochemical results, partly because its application constitutes the most common procedure performed by coatings manufacturers in coating lifetime prediction. Therefore, finding correlations between the results extracted from distinct characterisation methods deserves the attention of researchers aiming to validate the obtained values, although few studies focusing on this purpose have actually been reported [20,21].

The aim of this paper is to study the inhibitory effect of zinc phosphate and modified zinc phosphate pigments added to an alkyd formulation at different anticorrosive pigment volume concentration in the dry film volume. The formulations were tested on a steel substrate by means of the neutral salt spray test (NSS) and an accelerated cyclic electrochemical test (ACET). The results obtained by both techniques were correlated by means of a parameter based on the relative variations of the polarisation resistance (ΔR_p^*).

6.1.2 Experimental

6.1.2.1 Substrate

Standardised cold rolled steel panels S-46 from Q-Panel (CRS) were used in this study. The sample surface was degreased with acetone and coated with one layer of the paints to be tested.

6.1.2.2 Pigments

The pigments used were a standard zinc phosphate (NUBIOLA Nubirox N2) and a high performance zinc molybdenum phosphate with an organic surface treatment (NUBIOLA Nubirox 106).

6.1.2.3 Coatings

The coatings were applied with an application bar of 150 μm wet film thickness on CRS panels and the thicknesses obtained were $67\pm 3\mu\text{m}$. Prior to testing, the coatings were cured for one week at room temperature. Afterwards they were placed in a oven at 50°C for 24 hours.

Seven solvent based alkyd paints were formulated (Table 6.1), each of them containing an anticorrosive pigment at different dosages: 0% (Reference), 3%, 4.5% and 6%, expressed as anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume. The paint formulas were calculated keeping the same solids volume percentage (45%) and the same PVC/CPVC ratio (0.70) (CPVC being the critical pigment volume concentration) in order to compare the pigment effect at the same free binder volume level.

Table 6.1. Formulations and physical parameters.

	Reference	Nubirox N2 6%	Nubirox 106 6%	Nubirox N2 4.5%	Nubirox 106 4.5%	Nubirox N2 3%	Nubirox 106 3%
Bentone 34, gel 10% in xylene	4.38	4.31	4.38	4.32	4.38	4.34	4.38
Titanium Dioxide RD3	5.09	5.00	5.09	5.02	5.09	5.05	5.09
Anticorrosive pigment	0.00	7.08	6.98	5.33	5.23	3.57	3.49
Calcium Carbonate MIBER A10	18.59	15.20	14.10	16.03	15.22	16.89	16.35
Talc Finntalc M05SL-AW	12.62	10.32	9.57	10.89	10.33	11.47	11.10
Synolac 7503X60	20.36	19.63	21.32	19.81	21.08	20.00	20.84
Nusa 57	0.37	0.38	0.36	0.38	0.36	0.37	0.36
Xylene	17.63	17.47	17.28	17.51	17.37	17.55	17.45
Synolac 7503X60	17.79	17.48	17.78	17.56	17.79	17.62	17.77
Octasoligen 27	0.59	0.58	0.61	0.58	0.60	0.58	0.60
Antiskinning	0.18	0.19	0.18	1.19	0.18	0.19	0.18
Dowanol PM	2.40	2.37	2.36	2.38	2.37	2.38	2.38
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100
PVC	35.58	36.25	33.95	36.08	34.35	35.93	34.78
λ= PVC/CPVC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
%Solids (in volume)	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
%Solids (in weight)	60.63	61.28	60.65	61.62	60.64	60.96	60.64

The base mill was ground with glass balls of 3mm \varnothing in an orbital shaker for 20 minutes to assure a fineness of grinding lower than 20 μm .

6.1.2.4 Testing methods and equipment

6.1.2.4.1 Neutral Salt Spray Test (NSS)

The neutral salt spray test (NSS) was performed according to ASTM B-117[22] in a salt fog chamber 400 SSC (Dycometal) under the conditions of $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, 6.5–7.2 units of pH and a salt fog with 5% (in weight) of sodium chloride water solution. A single vertical scratch of 6.5 cm long and of 0.1 mm wide was made on the coating surface using a carbide-tipped pencil-type tool prior to placing the samples into the chamber. The coated samples were left inside the chamber for 641 hours. After this time of exposure, the three replicates of each

sample were dried for 24 hours at room temperature and “cross cut” [23] adhesion, adhesion at the scribe [24], rusting at the scribe [24] and rusting on the panel [25] were evaluated.

6.1.2.4.1.1 Cross cut adhesion (ASTM B-3359)

Dry coating adhesion to the substrate is measured by performing a cross cut of scribes on the coating until reaching the substrate and applying a standard adhesive tape to remove it.

6.1.2.4.1.2 Adhesion at the scribe (ASTM D 1654-92-B)

The loss of adhesion at the scribe can be related to the cathodic delamination. In this test a standard tape is applied on the scribe, after 24 hours of ambient exposure, to quantify the adhesion loss.

6.1.2.4.1.3 Rusting at the scribe (ASTM D 1654-92-A)

By measuring the millimetres of corrosion at the scribe, it is possible to see the anticorrosive pigment effectiveness in slowing down corrosion. The evaluation consists of removing the coating in one half panel and measuring the rusting in mm from one side of the scribe.

6.1.2.4.1.4 Rusting on the panel (ASTM B-610-01)

In this evaluation the coating is removed from one half of the panel and the percentage of rusted surface is estimated.

The anticorrosive protection value (global ranking) of a coating is an internal parameter of Nubiola (Ferro) and is not standardised. It is a combination of the rusting and adhesion results and it can be defined mathematically as:

$$\text{GLOBAL RANKING} = 0.8 \times \text{Rusting Ranking} + 0.2 \times \text{Adhesion Ranking}$$

[1]

Where:

Rusting Ranking = (Classification 0–10 Rusting on the panel ASTM D610 + Classification 0–10 Rusting at the scribe ASTM D1654)/2

Adhesion Ranking = (Classification 0–10 Adhesion at the scribe ASTM D1654 + Classification 0–10 Adhesion Cross cut ASTM D1654)/2

They found that the ratio 0.8 / 0.2 gave them a better correlation with the simple visual observation of the sample.

6.1.2.4.2 Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)

The accelerated cyclic electrochemical test (ACET) procedure measures the quality of the coating and its adhesion to the substrate by studying the resistance that the system offers to its degradation with cathodic polarisations [16]. The ACET was performed in accordance with UNE-EN ISO 17463 [26]. In this test, the coatings come into contact with the electrolyte and, after an initial characterisation by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), they undergo, under controlled parameters that allow a comparison, six cycles of the following three steps (see Figure 6.1):

Cathodic polarisation (1 Polarisation)

Potential relaxation (2 relaxation time)

Final EIS measurement (3 EISn)

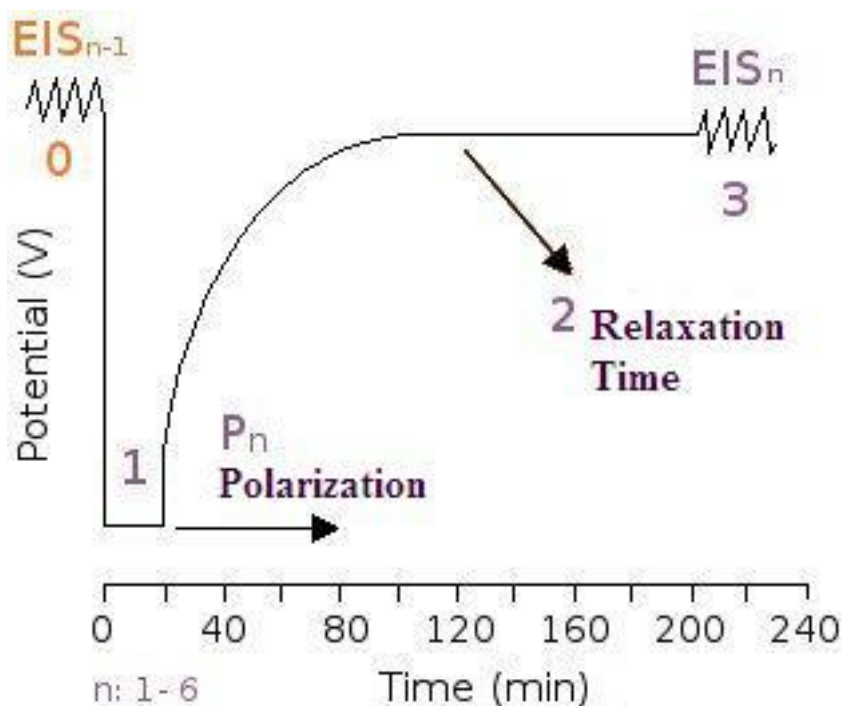


Figure 6.1. ACET test schematic figure versus time.

ACET measurements were performed on a ZAHNER-IM6ex electrochemical workstation. The test was done in a three-electrode corrosion cell, using the bare substrate as a working electrode, a silver/ silver chloride ($E=+0.197$ V saturated vs NHE) reference electrode and a platinum counter electrode. The electrolyte used was a solution of 3.5% NaCl (by weight). The coating exposure area for testing was 9.62 cm^2 . For this study, the EIS tests were carried out over a scanning frequency range from 100000 to 0.01 Hz and the amplitude of the signal was 12.5 mV with respect to the open circuit potential. The cathodic polarisation was carried out for 20 minutes at a constant voltage of a $-2V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ and the stabilisation period (where the open circuit voltage evolution with time is also registered) lasted 180 minutes. The measurements were done on two coated replicas and inside a Faraday cage in order to minimise external interferences on the system. When the results were coincident, one of them was used to represent the Bode plot; in the case of some difference between replicas, a third replica was selected and of the two coincident replicas, one was used for analysis.

The impedance spectra were obtained and analysed using MedCo and Z-view software, respectively. Interpretation of impedance data was done by designing equivalent circuits (as in Fig. 6.2) which are built up from an appropriate combination of simple electrical elements, based on the use of circuits representing the dielectric properties of the layers and the electrochemical processes occurring at the metal/electrolyte interface [27].

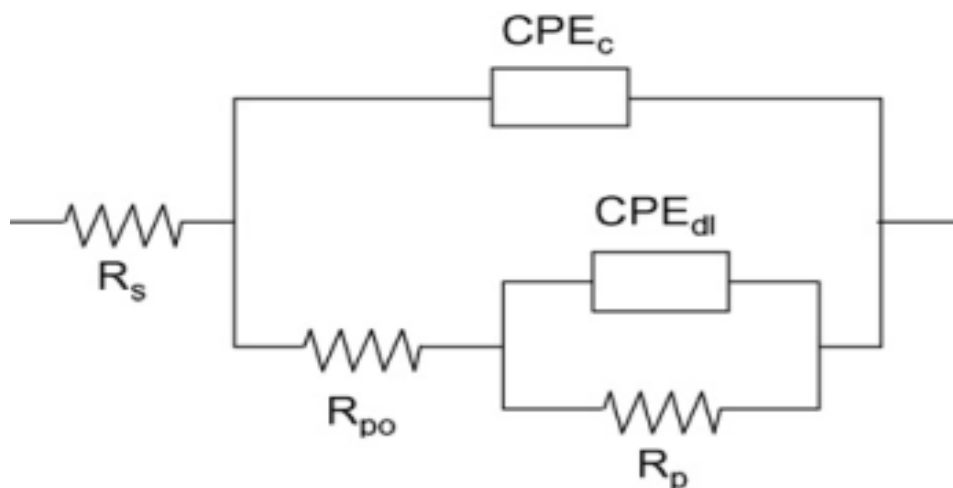


Figure 6.2. Equivalent circuit used to model ACET impedance data where passive parameters (R_s = electrolyte resistance, R_{po} = pore resistance, CPE_c = constant phase element of the coating capacitance, R_p = polarisation resistance and CPE_{dl} = constant phase element of the double layer capacitance).

The first parameters are related to the coating (pore resistance, R_{po} , can be associated to porosity and the deterioration of the coating and constant phase element of the coating capacitance, CPE_c , to the water uptake of coatings) and correspond to processes which occur at high frequencies; the second parameters give information about the interface (R_p can be associated with the polarisation resistance of the interface between the coating and the metal substrate; the constant phase element of the double layer capacitance, CPE_{dl} , can be associated with the disbonding of the coating and onset of corrosion at the interface) and correspond to processes which take place at low frequencies [16].

As mentioned above, the fitting results of the parameters of the equivalent circuit were obtained using the software ZView. The chi-squared parameter (χ^2) of the fit was usually below 0.1. When modelling the equivalent circuit with CPE,

the software gave values of capacitance in units s^n/Ω , together with a parameter known as “n”. When n is close to 1 (ideal capacitor), it can be considered that the values for capacitances given by the software match the effective capacitances (ideal).

6.1.3 Results and discussion

6.1.3.1 Neutral Salt Spray Test (NSS)

Fig. 6.3 shows the image of the alkyd coatings without pigment (Reference) obtained after the exposure of the samples to neutral salt fog into a chamber for 641 hours. The scratched area of the Reference coating presents a considerable delamination, which indicates poor adhesion between the coating and the substrate after the exposure.



Figure 6.3. Photograph of the Reference panel after 641 hours in the salt spray chamber.

Table 6.2 shows the quantitative rusting and adhesion results for the samples tested. Nubirox N2 and Nubirox 106 were added at different anticorrosive pigment volume concentration (PVC). When any of the pigments were added to the Reference formulation, especially in the case of Nubirox 106, a significant decrease in the rusting at the scribe parameter and in the two parameters referring to the adhesion (delamination at the scribe and on the

panel, measured as a maximum value) was seen. According to the global ranking (eq.1), coatings including Nubirox N2 and Nubirox 106 pigments achieved better performance than the Reference coating. These results indicate an increase of the anticorrosive protection because of pigment addition, and a better anticorrosive performance with the content increase of anticorrosive pigment.

Both evaluated pigments have a positive effect in the Reference formulation, leading to reduction in rusting at the scribe and delamination on the panel for all considered concentrations, especially for delamination in the case of Nubirox 106 pigment (delamination at the panel is reduced close to zero). In other studies of epoxy coatings [16] Nubirox 106 also offered very good results. The NSS test confirmed that the alkyd coating containing 6% volume fraction of Nubirox 106 had the best protection ability.

Table 6.2. Results of formulated coatings after exposure for 641 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

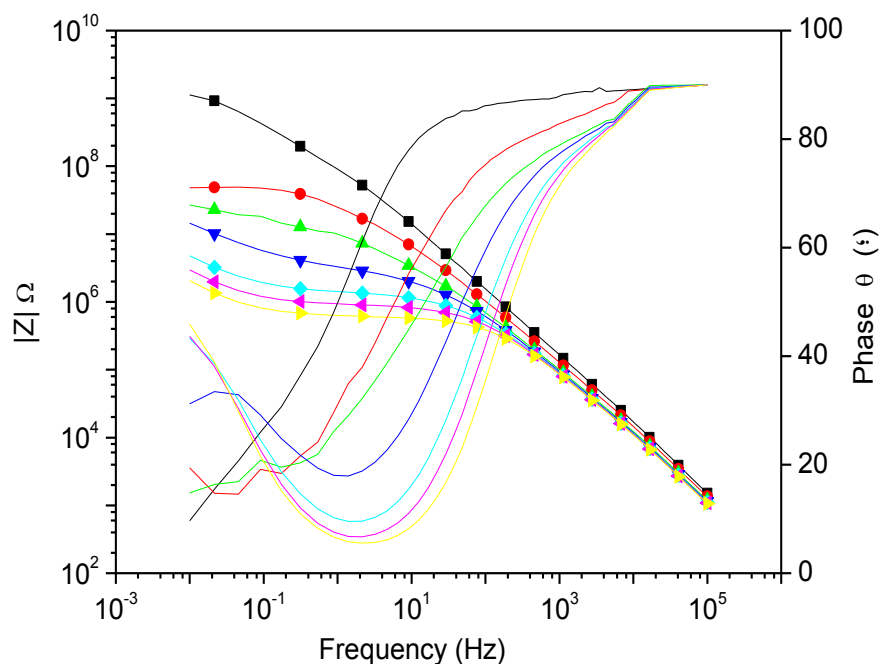
Pigment	Rusting at the scribe (mm) (ASTM D 1654-92-A)	Rusting on the panel (%) (ASTM B-610-01)	Rusting Ranking*	Delamination at the scribe (%) (ASTM D 1654-92-B)	Delamination on the panel (%) (ASTM B-3359)	Adhesion Ranking*	Anticorrosive protection Global Ranking*
REFERENCE	3.5±0.0	0.1±0.00	7±0	100±0	73±46	1±1	5±0
Nubirox N2 3%	2.7±0.3	0.05±0.04	7±0	47±6	57±12	2±0	6±0
Nubirox N2 4.5%	2.5±0.0	0.07±0.05	7±0	40±14	15±7	4±0	7±0
Nubirox N2 6%	2.5±0.0	0.05±0.04	7±0	43±6	35±48	4±3	7±1
Nubirox 106 3%	2.3±0.6	0.05±0.04	8±1	27±15	0±0	7±1	8±0
Nubirox 106 4.5%	2.2±0.3	0.03±0.00	8±0	23±6	1±1	7±0	8±0
Nubirox 106 6%	2.0±0.5	0.03±0.00	8±0	27±6	1±1	7±0	8±0

*non standardised evaluation.

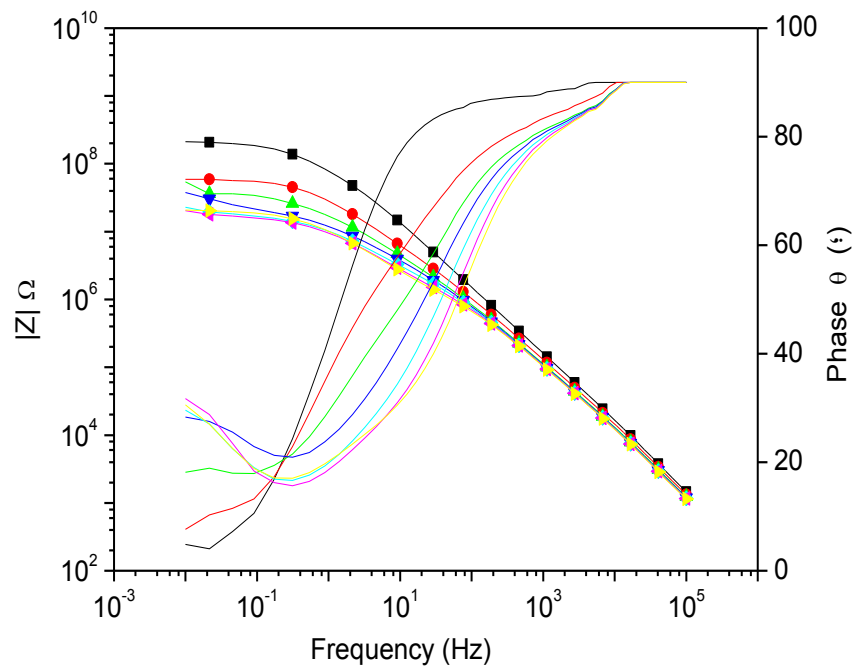
6.1.3.2 Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)

Fig. 6.4 a-c show the Bode plots corresponding to the reference coating, Nubirox N2 and Nubirox 106 coatings at 6% in the alkyd formulations after six cathodic polarisations, respectively.

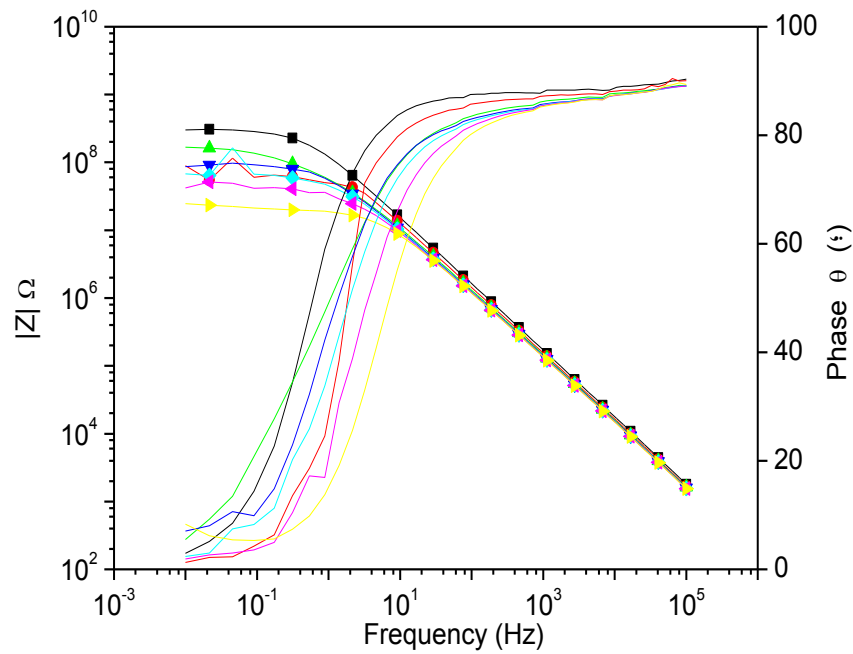
Coatings containing inhibitory pigments exhibited a higher impedance modulus after six polarisation cycles were applied. The variation of the impedance value at low frequency (i.e. 0,1Hz) was reduced during the cycles, when compared to the reference coating. Regarding the frequency sweep, the capacitive behaviour of Nubirox 106 containing coating is more obvious, since the first region of the phase angle line remains constant at around -90° until lower frequency values.



(a)



(b)



(c)

Figure 6.4. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1(●), 2(▲), 3(▼), 4(◆), 5(◀) and 6(▶) for a) Reference; b) Nubirox N2 6% and c) Nubirox 106 6% coating.

The electrical equivalent circuit shown in Fig. 6.2 and the Z-View software were used to fit the impedance data obtained in the ACET test and to model the behaviour of the different coatings with anticorrosive pigments applied onto the steel and in contact with electrolyte. Fig. 6.5 shows the excellent concordance between the experimental results (impedance modulus and phase) and the modelled values over the whole frequency range studied.

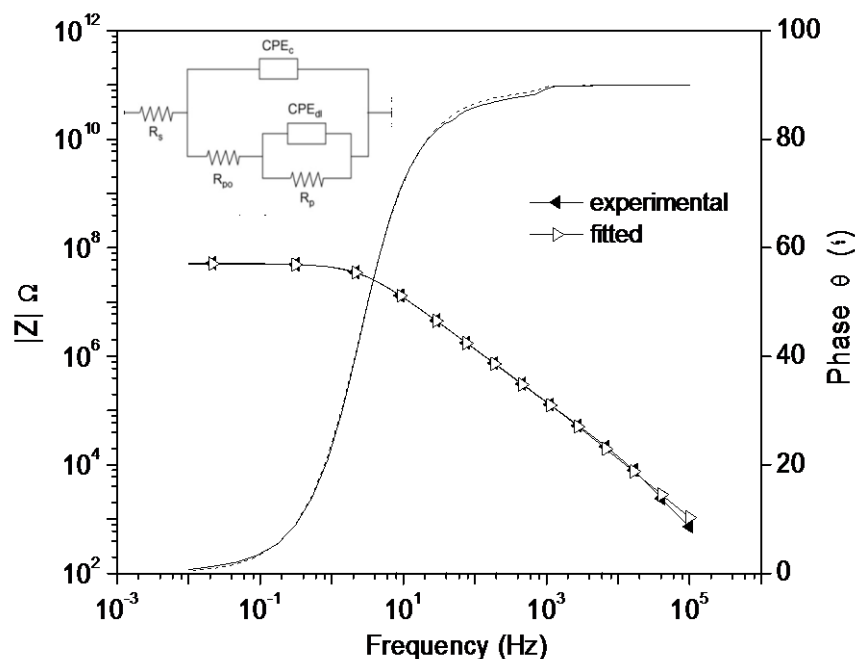


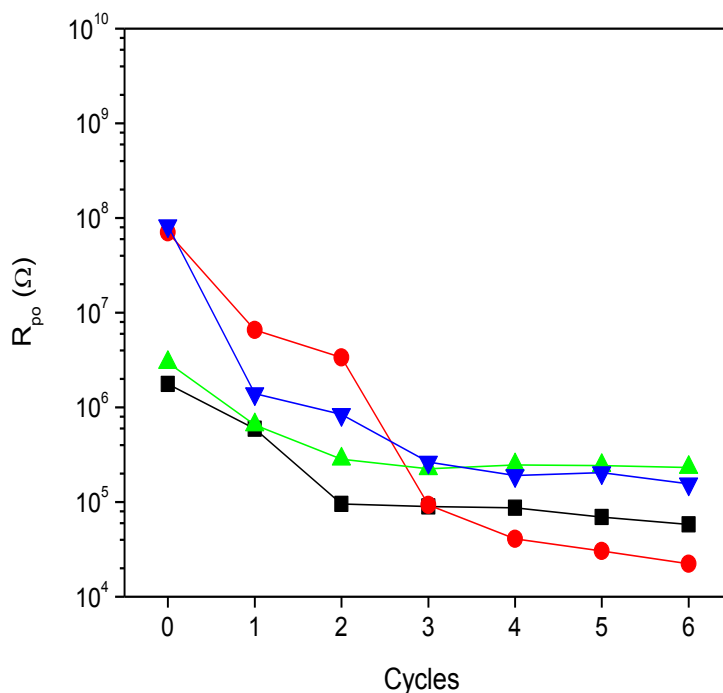
Figure 6.5. Experimental and fitted data of coating with Nubirox 106 6%.

Fig. 6.6 and Fig. 6.7 show the evolution of the equivalent circuit parameters with the polarisation cycles applied to Nubirox N2 and Nubirox 106 coatings, respectively. The results of coating capacitance CPE_c are not shown because they barely present significant variations and do not show any clear tendency in the values with the cycles (the obtained values are between $6 \cdot 10^{-10}$ and $1.4 \cdot 10^{-9}$).

It can be observed that the pore resistance, R_{po} , is higher at cycle 0 for coatings with Nubirox N2 (Fig 6a) in comparison with the reference coating, although its value decreases with the applied polarisation stress probably due to coating degradation. The pigment percentages do not seem to exercise any influence on the CPE_d values, as all coatings show a similar trend (Fig. 6.6c). The increase of CPE_d with the cycles applied can be related to intensification

of the delamination processes. In contrast, the pigment content has a significant effect on the polarisation resistance parameter, its values increase with the pigment content, possibly due to the formation of a passive layer on the substrate surface. It is remarkable that the evolution of R_p remained almost constant during the polarisation cycles for the 6% Nubirox N2 coating indicating high stability of the passive layer formed.

Nubirox 106 does not lead to any significant improvement in the R_{po} values (Fig. 6.7a). In fact, the main effect of the pigment content is on the interphase between the coating and the substrate. The anticorrosion properties of the coating improve when the pigment dose is increased, 6% PVC giving the highest polarisation resistance values (R_p , Fig 6.7b) and the lowest double layer values ($CPEdI$, Fig. 6.7c) that are indicative of high interface stability and reduced coating delamination, respectively. Variation in the values of R_p and $CPEdI$ with the cycles is reduced when the pigment content is increased.



(a)

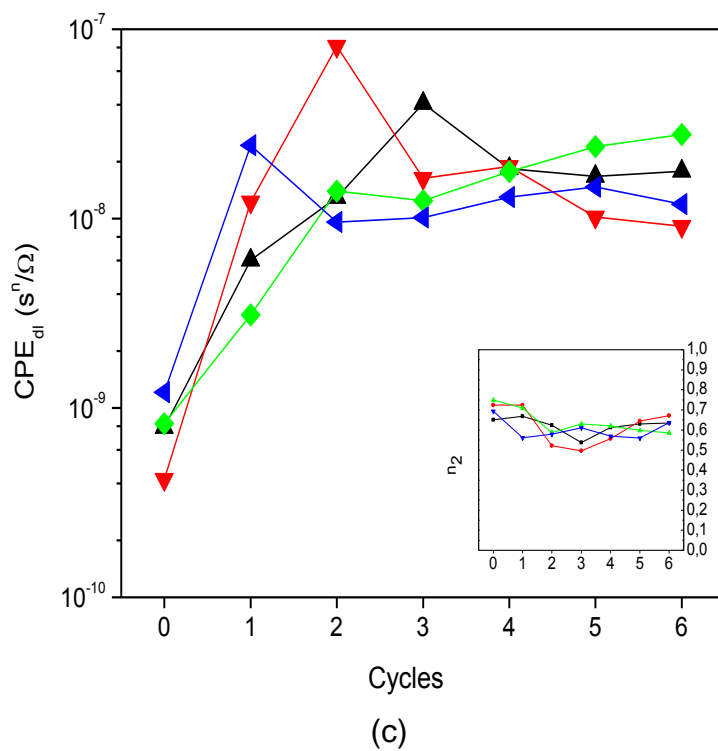
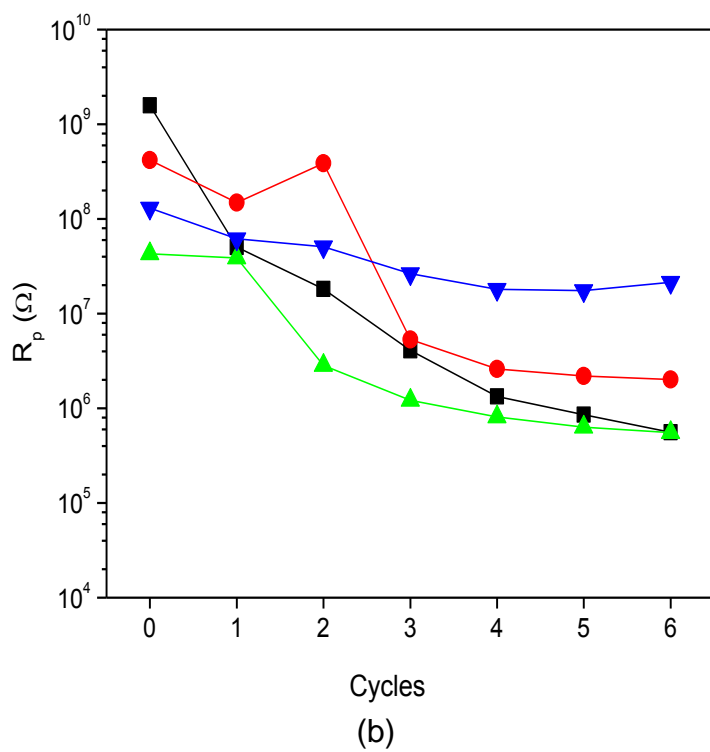
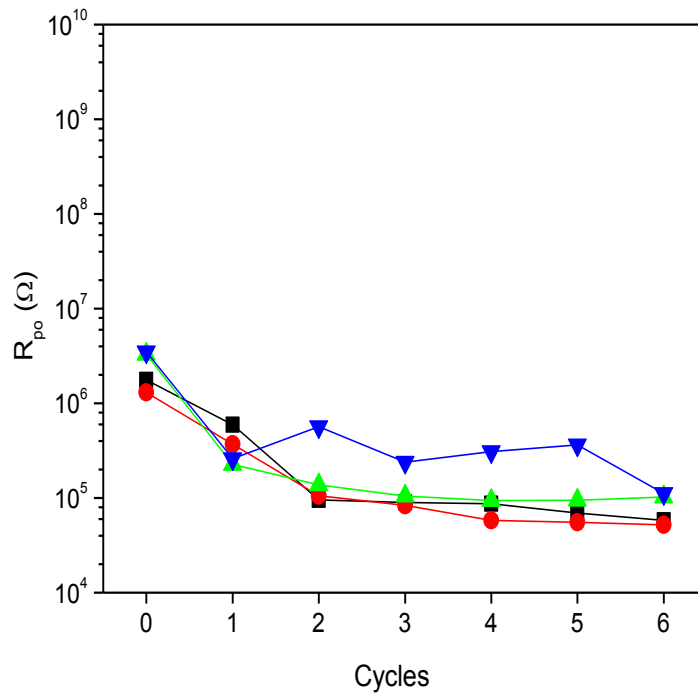
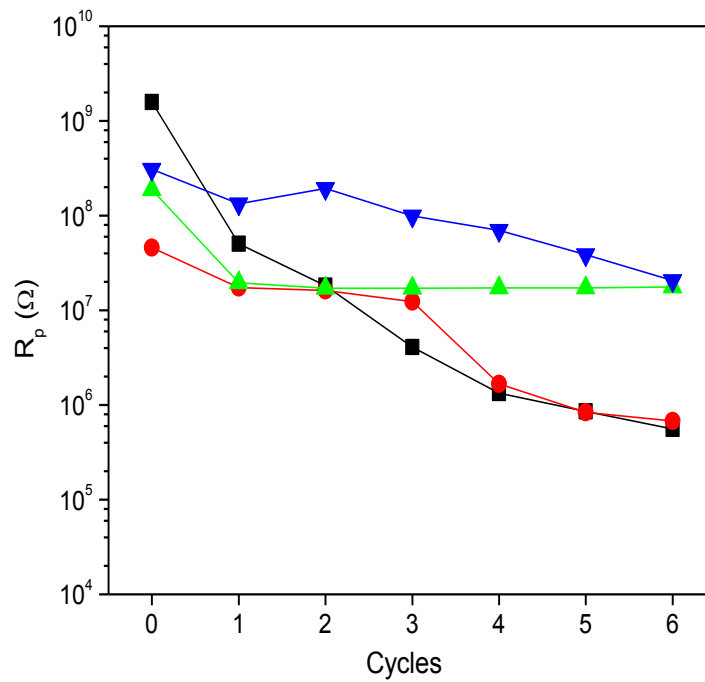


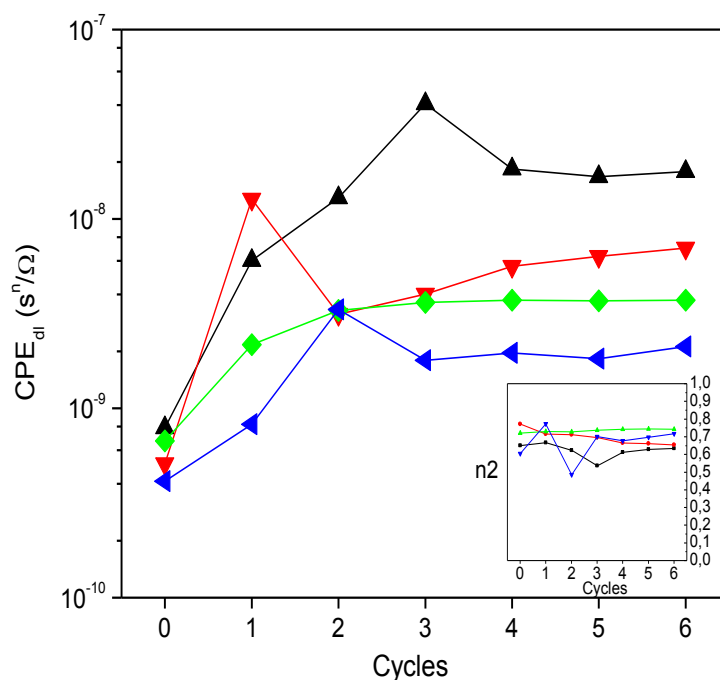
Figure 6.6. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarisation resistance, R_p ; (c) double layer capacitance, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (■), Nubirox N2 3% (●), Nubirox N2 4.5% (▲) and Nubirox N2 6% (▼); applied on cold rolled steel.



(a)



(b)



(c)

Figure 6.7. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarisation resistance, R_p ; (c) double layer capacitance, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (■), Nubirox 106 3% (●), Nubirox 106 4.5% (▲) and Nubirox 106 6% (▼); applied on cold rolled steel.

In order to extend the quantitative study of the anticorrosive behaviour at different anticorrosive pigment concentrations, a new parameter ΔR_p^* was introduced. ΔR_p^* is a relative measurement of the polarisation resistance variation in the coatings during the accelerated cyclic electrochemical test and is calculated from the equation [2]:

$$\Delta R_p^* = \frac{\log R_{pmax} - \log R_{pmin}}{\log R_{pmax}} * 100 \quad [2]$$

where the R_{pmax} and R_{pmin} are the values of polarisation resistance maximum and minimum obtained in the cycles of ACET test, respectively. Thus, a lower ΔR_p^* value means lower variation of the polarisation resistance during the cycles.

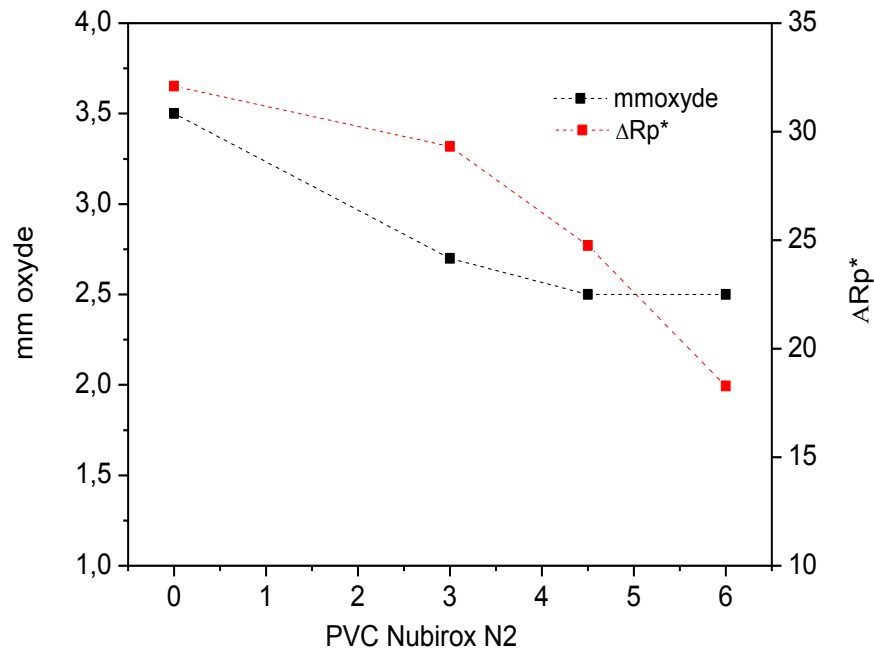
Figures 6.8 a-f show both the evolution of ΔR_p^* calculated from the ACET results and the evolution of the parameters obtained after 641 hours in neutral salt spray, NSS, (rusting at the scribe, rusting on the panel, delamination at the

scribe and delamination on the panel) versus anticorrosive pigment concentration, PVC. The evolution of the ΔRp^* parameter and the millimetres of rusting at the scribe are very similar for both pigments (Fig.6.8a and Fig. 6.8d), 6% giving the best PVC (best anticorrosive performance) by means of electrochemical assay and salt fog spray test. If the coating contains an anticorrosive pigment, after 641 hours in the salt spray cabinet, the oxidation on the panel is 0% even at low doses (Fig 6.8b and Fig 6.8e). That means that when the pigment dose is increased, there is no improvement in this parameter, the small observed differences could be explained due to error in the test or to inherent defects. At a longer exposure time probably it may be possible to see differences between them.

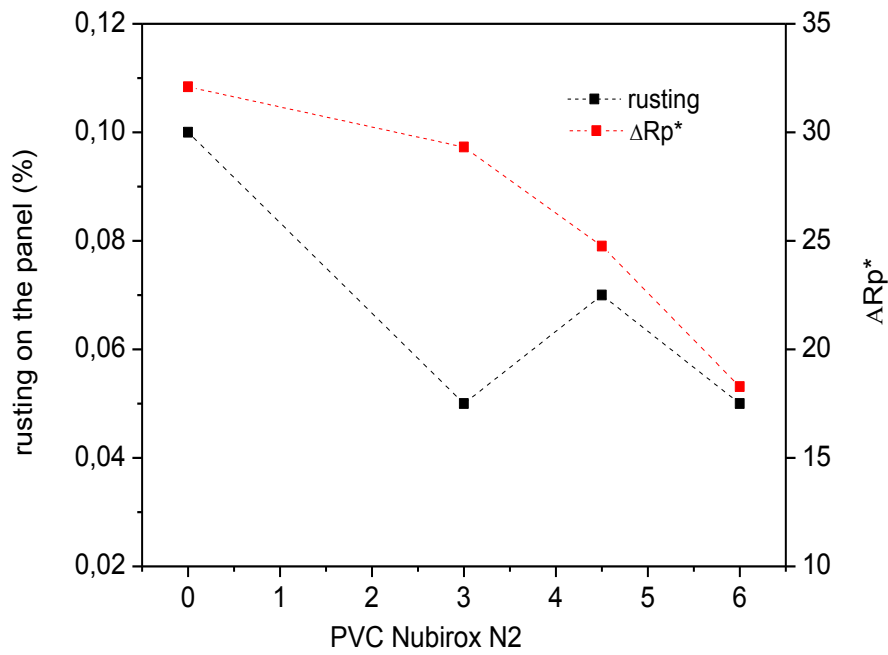
Adhesion properties evaluated by means of delamination at the scribe and delamination on the panel measurements in the salt fog spray test also improve with the addition of pigments. Although significant adhesion improvements are detected with a 3% addition of any pigment, only small variations in the adherence results were detected at higher percentages except for panel delamination with Nubirox N2 coatings (Fig. 6.8c).

The results from the calculation of the parameter ΔRp^* show that further increases of PVC of anticorrosive pigments, whichever pigment was studied, are clearly better. Moreover, the results obtained by NSS confirm this behaviour for the Nubirox 106 coatings.

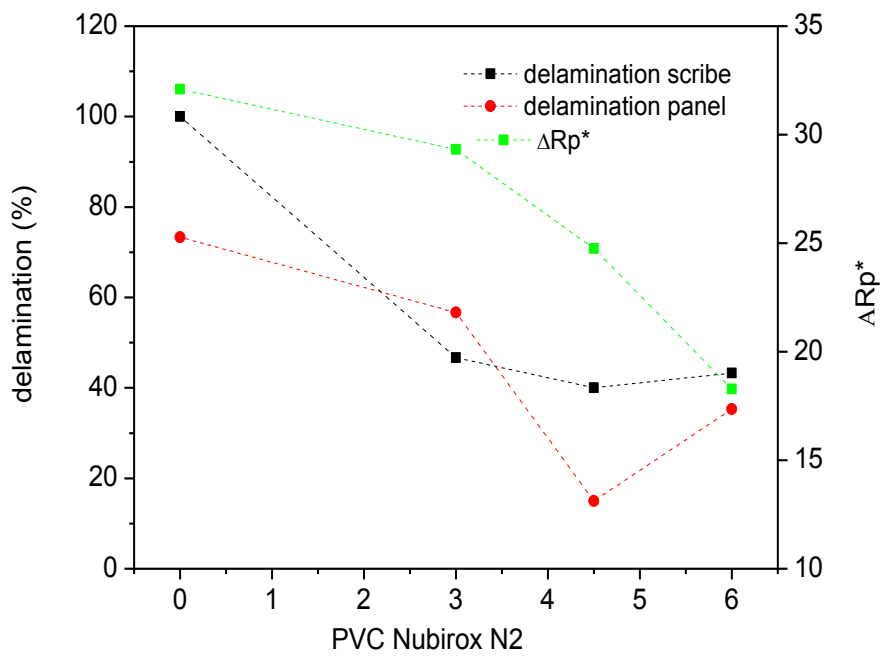
The use of a single electrochemical parameter such as ΔRp^* can be useful for determining the anticorrosive properties of a formulation obtained by the addition of different quantities of anticorrosive pigments and to obtain a certain correlation with salt fog spray resistance results. This correlation is only obtained when the same type of pigment formulations are compared.



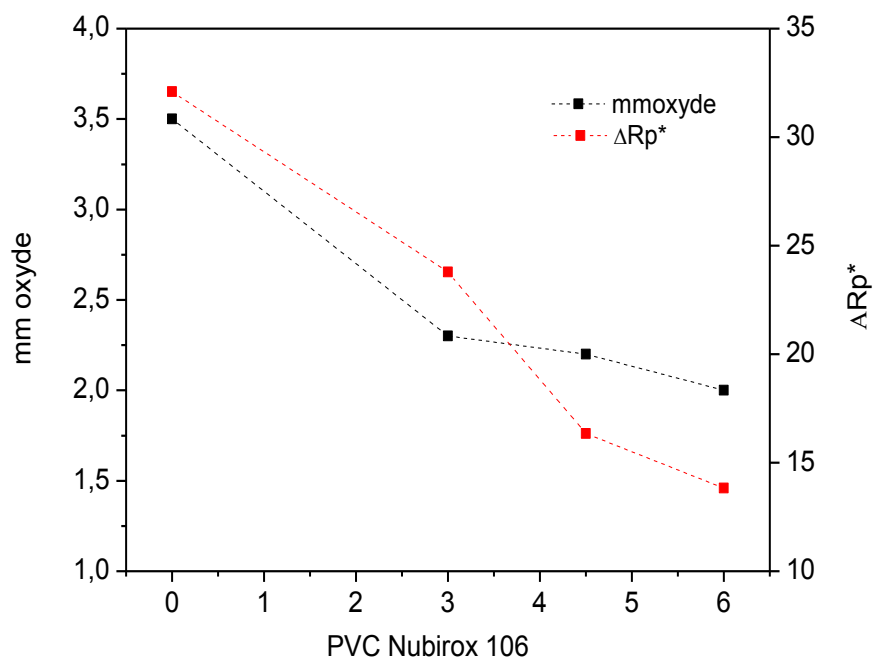
(a)



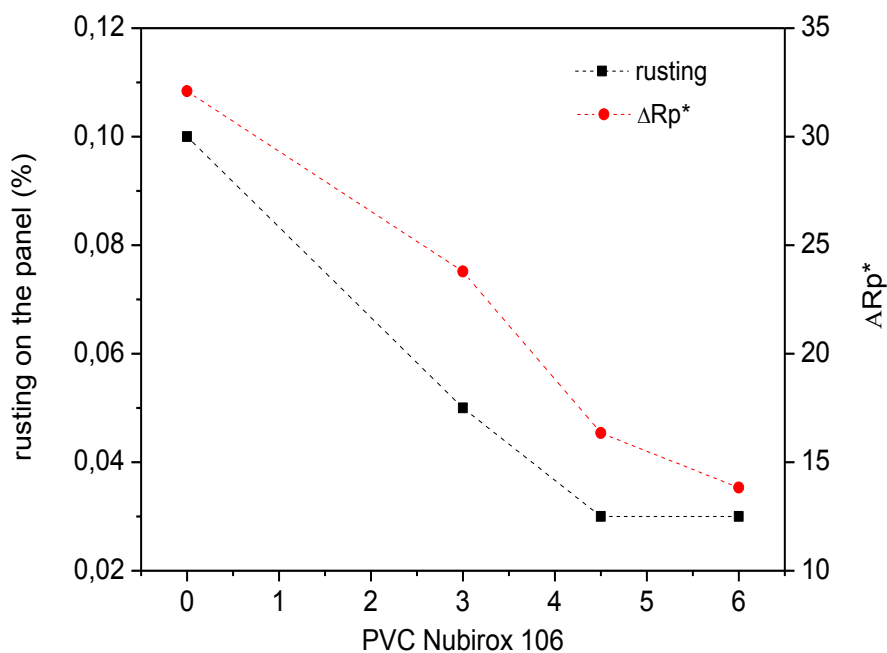
(b)



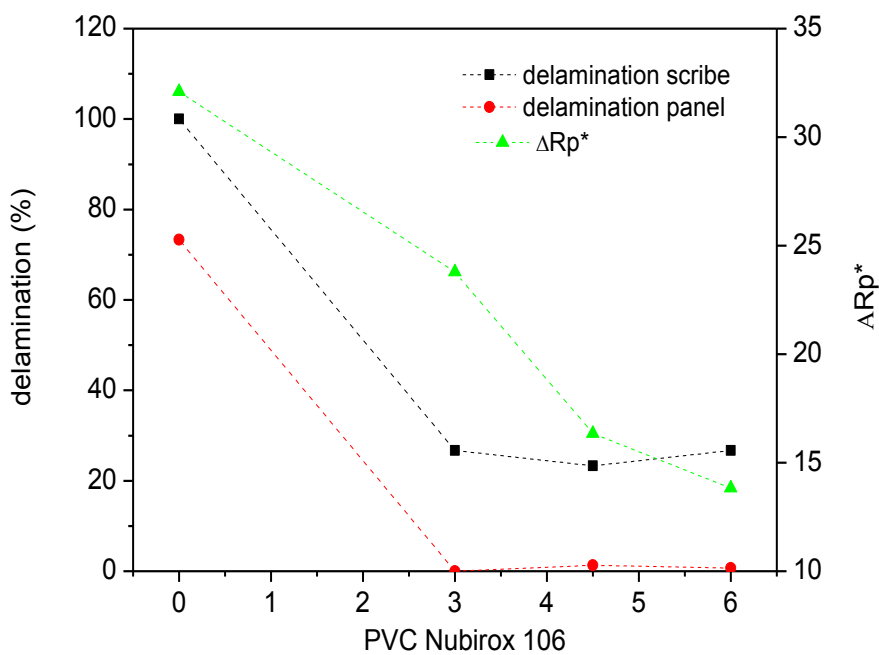
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 6.8. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC, Evolution of ΔR_p^* and rusting on the panel versus PVC and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus PVC for the alkyd coatings with different pigments: Nubirox N2 (a, b, c), and Nubirox 106 (d, e); applied on cold rolled steel.

6.1.4 Conclusions

The neutral salt spray test (NSS) and the accelerated cyclic electrochemical test (ACET) were used to investigate the effects of anticorrosive pigment addition (standard zinc phosphate or Nubirox N2 and modified zinc molybdenum phosphate or Nubirox 106 at 0, 3, 4.5 and 6%) in a solvent alkyd paint applied over cold rolled steel panels (CRS).

The experimental results of the NSS test revealed that the addition of both anticorrosive pigments to the alkyd paint exhibited a high inhibitory effect on the corrosion behaviour of the scratched coated steel. It was found that addition of the Nubirox 106 pigment decreased the corrosion generation rate in the scribe, as well as the coating delamination, significantly more than addition of the Nubirox N2 pigment.

ACET tests illustrated that the Nubirox N2 and the Nubirox 106 pigments improved the corrosion protection properties of the alkyd coating and that the higher the dose the better the result. The alkyd coating containing 6% of Nubirox 106 pigment showed the highest interface stability and the lowest delamination area.

A new parameter ΔRp^* based on the variation of the polarisation resistance from ACET test, was introduced with the aim of characterising the anticorrosive performance of the coatings.

The results from ACET and NSS were correlated using the parameter ΔRp^* and the NSS parameters were evaluated. This study confirms the existence of a correlation between the techniques when using a single pigment. The best anticorrosive coating obtained in this study was formulated with 6% of Nubirox 106, followed by the coating with 6% of Nubirox N2, with a significant improvement compared with the results obtained using the reference coating.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thanks Ms M^a Carmen Güiza and Mr Victor Lozano for their help in the development of this study.

REFERENCES

- [1] A. Forsgren, Corrosion control through organic coatings, CRC Press, Boca Ratón (Florida), 2006.
- [2] D. Mills, S. Mabbutt, G. Bierwagen, Investigation into mechanism of protection of pigmented alkyd coatings using electrochemical and other methods, *Prog. Org. Coatings*. 46 (2003) 176–181.
- [3] C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli, Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions, *Prog. Org. Coatings*. 69 (2010) 1–6.
- [4] B. Chico, J. Simancas, J.M. Vega, N. Granizo, I. Díaz, D. de la Fuente, et al., Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments, *Prog. Org. Coatings*. 61 (2008) 283–290.
- [5] C. Simpson, Improved corrosion-inhibited pigment, *Chemtech*. 27 (1997) 40–42.
- [6] G. Blustein, M.C. Deyá, R. Romagnoli, B. del Amo, Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1386–1397.
- [7] L. Chromy, E. Kamińska, Non-toxic anticorrosive pigments, *Prog. Org. Coatings*. 18 (1990) 319–324.
- [8] G. Grundmeier, B. Rossenbeck, K.J. Roschmann, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings: Part 2: Investigations of the corrosive de-adhesion of model latex coatings on iron, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3716–3730.

- [9] Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang, F. Wang, The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel, *Corros. Sci.* 51 (2009) 371–379.
- [10] Y. Hao, F. Liu, E.-H. Han, S. Anjum, G. Xu, The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating, *Corros. Sci.* 69 (2013) 77–86. doi:10.1016/j.corosci.2012.11.025.
- [11] M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya, Inhibitor properties of “green” pigments for paints, *Prog. Org. Coatings.* 46 (2003) 280–287.
- [12] P. Kalenda, a. Kalendová, D. Veselý, Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value, *Pigment Resin Technol.* 35 (2006) 188–199.
- [13] A. Kalendová, D. Veselý, J. Brodinová, Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates, *Anti-Corrosion Methods Mater.* 51 (2004) 6–17.
- [14] Z. Yong, J. Zhu, C. Qiu, Y. Liu, Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1672–1680.
- [15] C. Dehghanian, M. Saremi, M. Mohammadi Sabet, Investigation into synergistic effect of molybdate and phosphate as an inhibitor for mild steel corrosion prevention in simulated cooling water, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 2 (2005) 9–15.
- [16] M.J. Gimeno, S. Chamorro, R. March, E. Oró, P. Pérez, J. Gracenea, J.J. Suay, Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 2024–2030.
- [17] M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea, J.J. Suay, Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive

pigment. Assessment by electrochemical techniques, Prog. Org. Coatings. 77 (2014) 1993–1999.

[18] B. del Amo, L. Véleva, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, Performance of coated steel systems exposed to different media, Prog. Org. Coatings. 50 (2004) 179–192.

[19] B.S. Skerry, C.H. Simpson, Corrosion and Weathering of Paints for Atmospheric Corrosion Control, Corrosion. 49 (1993) 663–674.

[20] J.N. Murray, L.D. Stephenson, A. Kumar, Electrochemical and physical evaluations of coil coatings on metal-coated steels for roofing applications, Prog. Org. Coatings. 47 (2003) 136–146..

[21] T. Prosek, A. Nazarov, J. Stoullil, D. Thierry, Evaluation of the tendency of coil-coated materials to blistering: Field exposure, accelerated tests and electrochemical measurements, Corros. Sci. 61 (2012) 92–100.

[22] ASTM B117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, (n.d.).

[23] ASTM D-3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, (n.d.).

[24] ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment., (n.d.).

[25] ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces., (n.d.).

[26] ISO 17463:2014, Paints and Varnishes. Guidelines for the determination of anticorrosive properties of organic coatings by accelerated cyclic electrochemical technique.

[27] A. Miszczyk, K. Darowicki, Multivariate analysis of impedance data obtained for coating systems of varying thickness applied on steel, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 2000–2006.

6.2 Article 2: Zinc free phosphosilicate in an alkyd coating. Anticorrosive properties assessment by NSS and ACET

M. J. Gimeno^a, M. Puig^c, S. Chamorro^a, J. Molina^c, R. March^b, E. Oro^b, P.
Pérez^b,

J. J. Gracenea^c, J. J. Suay^c

^aMEDICIONES Y CORROSION S. L., Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006
Castellón, Spain.

^bNubiola (Ferro) - C/ Pablo Iglesias, 98-100, 08908 L'Hospitalet de
Llobregat (Barcelona), Spain

^cPolymers and Advance Materials Research Group (PIMA). University Jaume I.
Avda. Vicente SosBaynat s/n, 12006 Castellón, Spain.

*: mariajgimeno@medco.es

ABSTRACT

This article investigates the anticorrosive protection of two types of pigments (calcium strontium phosphosilicate pigment and zinc phosphate pigment) add in different volume concentrations in the formulation of alkyd paints. The resulting coatings were applied on steel and their anticorrosive properties were evaluated using the salt fog spray test (NSS) and the accelerated cyclic electrochemical technique (ACET). The experimental results show that the best performance is achieved with the highest dose for both pigments and that the zinc-free pigment shows a higher inhibition effect. A quantitative parameter (ΔR_p^*) was developed and used to match the results obtained by both techniques.

Keywords: Zinc free phosphosilicate pigment, ACET, NSS, Equivalent circuit, correlation, alkyd resin.

6.2.1 Introduction

Two driving forces lead the research in the field of anticorrosive phosphates: the development of non-toxic anticorrosive pigments in order to achieve chromate-based performance (zinc chromate, strontium chromate, zinc tetraoxochromate, barium chromate, etc.) and the development of zinc-free pigments.

Zinc phosphate has stand as the standard non-toxic pigment used instead of chromates for some decades [1–9]. There are many explanations about the role that the zinc phosphate pigment plays to inhibit the corrosion in the literature [10]. Several researchers agreed that the mechanism of inhibition of this pigment is due to the formation of a passive oxide film on the metal surface, known as phosphatization, as a result of the precipitation of insoluble compounds. This film reduces the rate of electrochemical processes since it can block active areas on the metal surface. Recently, Y. Hao et al. [11] demonstrated that the inhibition mechanism of zinc phosphate pigment in epoxy coating is attributed to the synergistic effect of shielding and phosphatization functions of zinc phosphate.

In 2004, zinc phosphate was classified as harmful for aquatic media by the European Directive 2004/73/CE and hence it required special labelling; therefore zinc-free phosphates are being developed for substituting old phosphate generations in those systems that pursue to be environmentally friendly.

Nubiola (Ferro) manufactures and commercializes a product of high performance and an environmentally-friendly profile. This anticorrosive pigment is known as Nubirox 302, a calcium strontium phosphosilicate with an organic surface treatment that promotes adhesion and enhances its performance.

Organophilized calcium strontium phosphosilicate is a zinc-free corrosion inhibitor with the chemical composition $aM^* \cdot bP_2O_5 \cdot cSiO_2 \cdot xH_2O$. Its chemical design consists of inorganic and organic components which show a synergistic effect. Its inorganic content works on the anode and cathode. Specifically, on the anode it passivates with the precipitation of insoluble calcium, strontium and

iron phosphates complexes, that reduce iron cations migration. On the cathode, it inhibits by the precipitation of calcium and strontium hydroxides that decreases oxygen pass through the coating. Additionally, it reduces the amount of oxygen needed to passivate the substrate.

The aim of this paper is to determine the corrosion inhibition properties of this Nubirox 302 zinc-free pigment and to compare its performance with a standard zinc phosphate, employing electrochemical and traditional accelerated tests. The evaluation of the effect of both anticorrosive pigments on the coatings, was made with an alkyd binder and at different anticorrosive pigment volume concentration values applied over steel (CRS). The anticorrosive properties of the coatings were assessed by neutral salt spray (NSS) and accelerated cyclic electrochemical (ACET) tests. The experimental results obtained revealed that in this study the best performance is achieved with the highest dose for both pigments. In addition, the zinc-free pigment presents a higher inhibition effect. A quantitative parameter (ΔR_p^*), based on the relative variation of the impedance modulus at low frequencies, was developed and used to match the results obtained by both methods.

6.2.2 Experimental

6.2.2.1 Coating preparation

The base mill was ground with glass balls of 3mm \varnothing in an orbital shaker for 20 minutes to assure a fineness of grind lower than 20 μm . The prepared liquid paints were applied on standardized cold rolled steel panels S-46 from Q-Panel (CRS) using an application bar. The sample surface was degreased with solvent (acetone) and coated with one layer of the paints to be tested. The coatings were dried at room temperature for one week and then, they were placed in a stove at 50°C for 24 hours. The thickness of the dry coating was $69 \pm 3 \mu\text{m}$.

The pigments Nubirox N2 (standard zinc phosphate) and Nubirox 302 were incorporated as corrosion inhibitors into these solvent based alkyd paints at different anticorrosive pigment concentrations (3%, 4.5% and 6%, expressed

CAPÍTULO 6.

as anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume) as is shown in Table 6.3. As reference specimen was used a substrate coated with the paint without anticorrosive pigment. All the paints were calculated with the same volume solids percentage and at the same PVC/CPVC ratio (0,70), in order to compare the pigment effect at the same free binder volume.

Table 6.3. Formulations and physical parameters.

	Reference	NubiroxN2 6%	Nubirox302 6%	NubiroxN2 4.5%	Nubirox302 4.5%	NubiroxN2 3%	Nubirox302 3%
Bentone 34, gel 10% in xylene	4.38	4.31	4.41	4.32	4.40	4.34	4.39
Titanium Dioxide RD3	5.09	5.00	5.12	5.02	5.11	5.05	5.10
Anticorrosive pigment	0.00	7.08	6.41	5.33	4.80	3.57	3.19
Calcium Carbonate MIBER A10	18.59	15.20	14.19	16.03	15.30	16.89	16.40
Talc Finntalc M05SL-AW	12.62	10.32	9.63	10.89	10.39	11.47	11.14
Synolac 7503X60	20.36	19.63	21.45	19.81	21.18	20.00	20.91
Nusa 57	0.37	0.38	0.36	0.38	0.36	0.37	0.36
Xylene	17.63	17.47	17.39	17.51	17.45	17.55	17.51
Synolac 7503X60	17.79	17.48	17.89	17.56	17.84	17.62	17.83
Octasoligen 27	0.59	0.58	0.61	0.58	0.60	0.58	0.60
Antiskinning	0.18	0.19	0.18	1.19	0.18	0.19	0.18
Dowanol PM	2.40	2.37	2.37	2.38	2.38	2.38	2.38
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100
PVC	35.58	36.25	33.95	36.08	34.38	35.93	34.78
λ= PVC/CPVC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
%Solids (in volume)	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
%Solids (in weight)	60.63	61.28	60.41	61.62	60.47	60.96	60.52

6.2.2.2 Testing methods and equipment

6.2.2.2.1 Neutral Salt Spray Test (NSS)

The NSS test was performed according to ASTM B-117 standard [12] in a salt fog chamber 400 SSC (Dycometal) under the conditions of $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, 6.5–7.2 units of pH and a salt fog with 5% (in weight) of sodium chloride water solution. A single vertical scratch of 6.5 cm long and of 0.1 mm wide was made on the coating surface using a carbide-tipped pencil-type tool prior to placing

the samples into the chamber. The coated samples were left inside the chamber for 641 hours. After this time of exposure, the three replicates of each sample were dried for 24 hours at room temperature. The “cross cut” adhesion [13], adhesion at the scribe [14], rusting at the scribe [14], and rusting on the panel [15] were evaluated.

6.2.2.2.1.1 Cross cut adhesion (ASTM B-3359)

Dry coating adhesion to the substrate is measured by performing a cross cut of scribes on the coating until reaching the substrate and applying a standard adhesive tape to remove it.

6.2.2.2.1.2 Adhesion at the scribe (ASTM D 1654-92-B)

The loss of adhesion at the scribe can be related to the cathodic delamination. In this test a standard tape is applied on the scribe, after 24 hours of ambient exposure, to quantify the adhesion loss.

6.2.2.2.1.3 Rusting at the scribe (ASTM D 1654-92-A)

By measuring the millimetres of corrosion at the scribe, it is possible to see the anticorrosive pigment effectiveness in slowing down corrosion. The evaluation consists of removing the coating in one half panel and measuring the rusting in mm from one side of the scribe.

6.2.2.2.1.4 Rusting on the panel (ASTM B-610-01)

In this evaluation the coating is removed from one half of the panel and the percentage of rusted surface is estimated.

The anticorrosive protection value (global ranking) of a coating is a combination of the rusting and adhesion results. This parameter is not standardized and can be defined mathematically as:

$$\text{GLOBAL RANKING} = 0.8 \times \text{Rusting Ranking} + 0.2 \times \text{Adhesion Ranking}$$

[3]

Where:

Rusting Ranking = (Classification 0–10 Rusting on the panel ASTM D610 + Classification 0–10 Rusting at the scribe ASTM D1654)/2

Adhesion Ranking = (Classification 0–10 Adhesion at the scribe ASTM D1654 + Classification 0–10 Adhesion Cross cut ASTM D1654)/2

6.2.2.2.2 Accelerated cyclic electrochemical test (ACET)

The ACET procedure measures the quality of the coating and its adhesion to the substrate by studying the resistance that the system offers to its degradation with cathodic polarizations [16-18]. ACET was performed in accordance with UNE-EN ISO 17463 [19]. In this test, the coatings come into contact with the electrolyte and, after an initial characterization by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), they undergo, under controlled parameters that allow a comparison, six cycles of the following three steps (see Figure 6.9):

Cathodic polarization (step II-Polarization)

Potential relaxation (step III-Relaxation time)

Final EIS measurement (step IV-EISn)

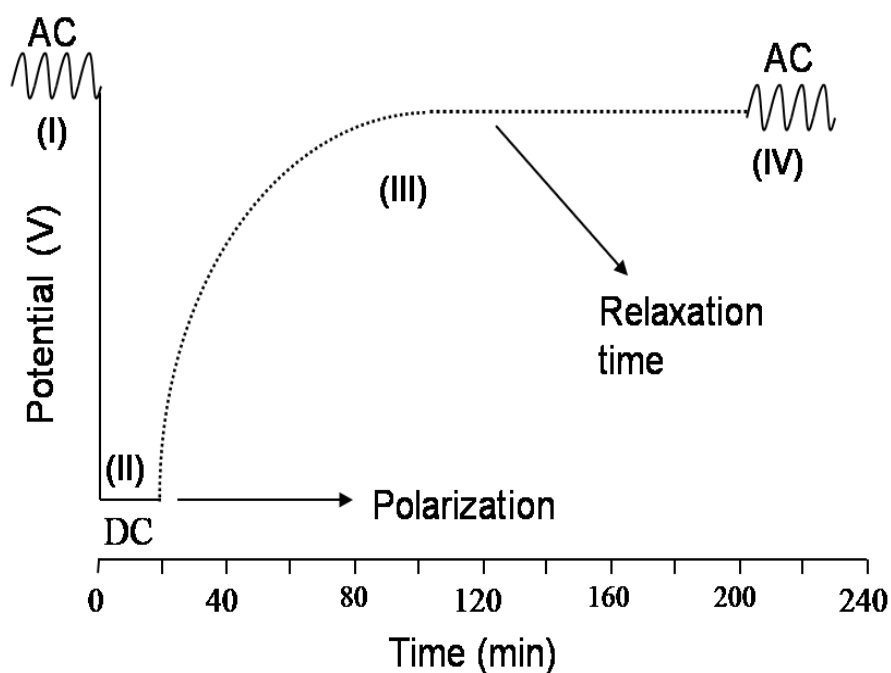


Figure 6.9. Schematic diagram of the processes performed during an ACET.

ACET measurements were performed on a ZAHNER-IM6ex modified electrochemical workstation. The test was carried out in a three-electrode corrosion cell, using the bare substrate as working electrode, a Ag/AgCl reference electrode ($E=0.197$ V saturated vs SHE) and a platinum counter electrode. The electrolyte used was a solution of 3.5% NaCl (by weight). The coating exposure area for testing was 9.62 cm^2 . For this study, the EIS tests were conducted over a frequency range from 0.01 Hz to 100 kHz and the amplitude of the signal was 12.5 mV with respect to the open circuit potential. The cathodic polarization was performed for 20 minutes at a constant voltage of a -2V(vs saturated Ag/AgCl) and the stabilization period (where the open-circuit voltage variation with time was also recorded) lasted 180 minutes. The measurements were carried out in two coated replicas and inside a Faraday cage in order to minimise external interferences on the system. When the results were coincident, one of them was used to represent the Bode plot; in the case of little difference between replicas, a third replica was selected and from the two coincident replicas one was used for analysis.

The impedance spectra were obtained and analysed using MedCo and Z-view software, respectively. The experimental results were modelled using the

two-time constant coated-metal equivalent circuit shown in Fig. 6.10, which are built up from an appropriate combination of simple electrical elements, based on the use of circuits representing the dielectric properties of the layers and the electrochemical processes occurring at the metal/electrolyte interface [20].

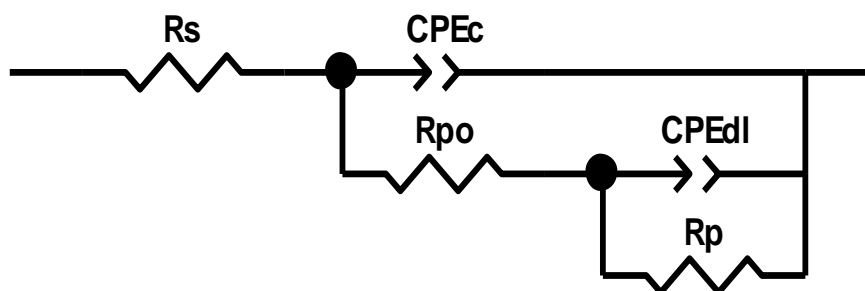


Figure 6.10. Equivalent circuit used to model ACET impedance data where passive parameters (R_s = electrolyte resistance, R_{po} = pore resistance, CPE_c = constant phase element of the coating, R_p = polarization resistance and CPE_{dl} = constant phase element of the double layer)

The first parameters are related to the coating (pore resistance R_{po} and constant phase element of the coating CPE_c), and correspond to processes which occur at high frequencies; the second parameters give information about interface coating/metal (polarization resistance R_p and constant phase element of the double layer CPE_{dl}), and correspond to processes which take place at low frequencies [17-18].

The chi-squared parameter (χ^2) of the fits performed was below 0.1. When modelling the equivalent circuit with CPE, the software provided values in s^n/Ω units, together with the value of the exponent n . When n is close to 1 (ideal capacitor), it can be considered that the values for capacitances given by the software match the effective capacitances (ideal).

6.2.3 Results and discussion

6.2.3.1 Neutral salt spray test (NSS)

Table 6.4 presents the quantitative rusting and delamination results of alkyd coatings with different pigments and PVC during their exposure in a salt spray chamber for 641 hours. Additionally, the evolution of the superficial

aspect of the tested panels (CRS substrates after removing the coatings), is shown in Fig. 6.11.

The addition of pigment improves the anticorrosion protection of the alkyd coatings in relation to the coating without pigment, being this improvement more significant in the case of Nubirox 302. According to the parameters evaluated, an increase in the dose of the anticorrosive pigment produces a better anticorrosive performance of the alkyd coating for both pigments.

The decrease of the rusting on the scribe value over the Reference sample indicates that Nubirox N2 and Nubirox 302 pigments slow down the corrosion of metal surface. Similar percentage of rusting on the panel (<0.1%) has been found. And when any of the pigments are added, a significant enhancement of the adhesion is achieved, with a big decrease in the delamination of the scribe and of the panel if we compare with the Reference. The improvement with Nubirox 302 is bigger than with Nubirox N2, and it can be observed even at the dose of 3%.

Table 6.4. Results of formulated coatings after exposure for 641 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

Pigment	Rusting at the scribe (mm) (ASTM D 1654-92-A)	Rusting on the panel (%) (ASTM B-610-01)	Rusting Ranking*	Delamination at the scribe (%) (ASTM D 1654-92-B)	Delamination on the panel (%) (ASTM B-3359)	Adhesion Ranking*	Anticorrosive protection Global Ranking*
REFERENCE	3.5±0.0	0.1±0.00	7±0	100±0	73±46	1±1	5±0
Nubirox N2 3%	2.7±0.3	0.05±0.04	7±0	47±6	57±12	2±0	6±0
Nubirox N2 4.5%	2.5±0.0	0.07±0.05	7±0	40±14	15±7	4±0	7±0
Nubirox N2 6%	2.5±0.0	0.05±0.04	7±0	43±6	35±48	4±3	7±1
Nubirox 302 3%	2.0±0.9	0.08±0.0	8±0	12±8	1±1.0	8±1	8±0
Nubirox 302 4.5%	1.5±0.9	0.05±0.0	8±1	9±10	0±1	8±1	8±1
Nubirox 302 6%	1.5±1.0	0.05±0.0	8±1	2±3	5±5	8±1	8±1

* non standardized evaluation.



(a)



(b)



(c)

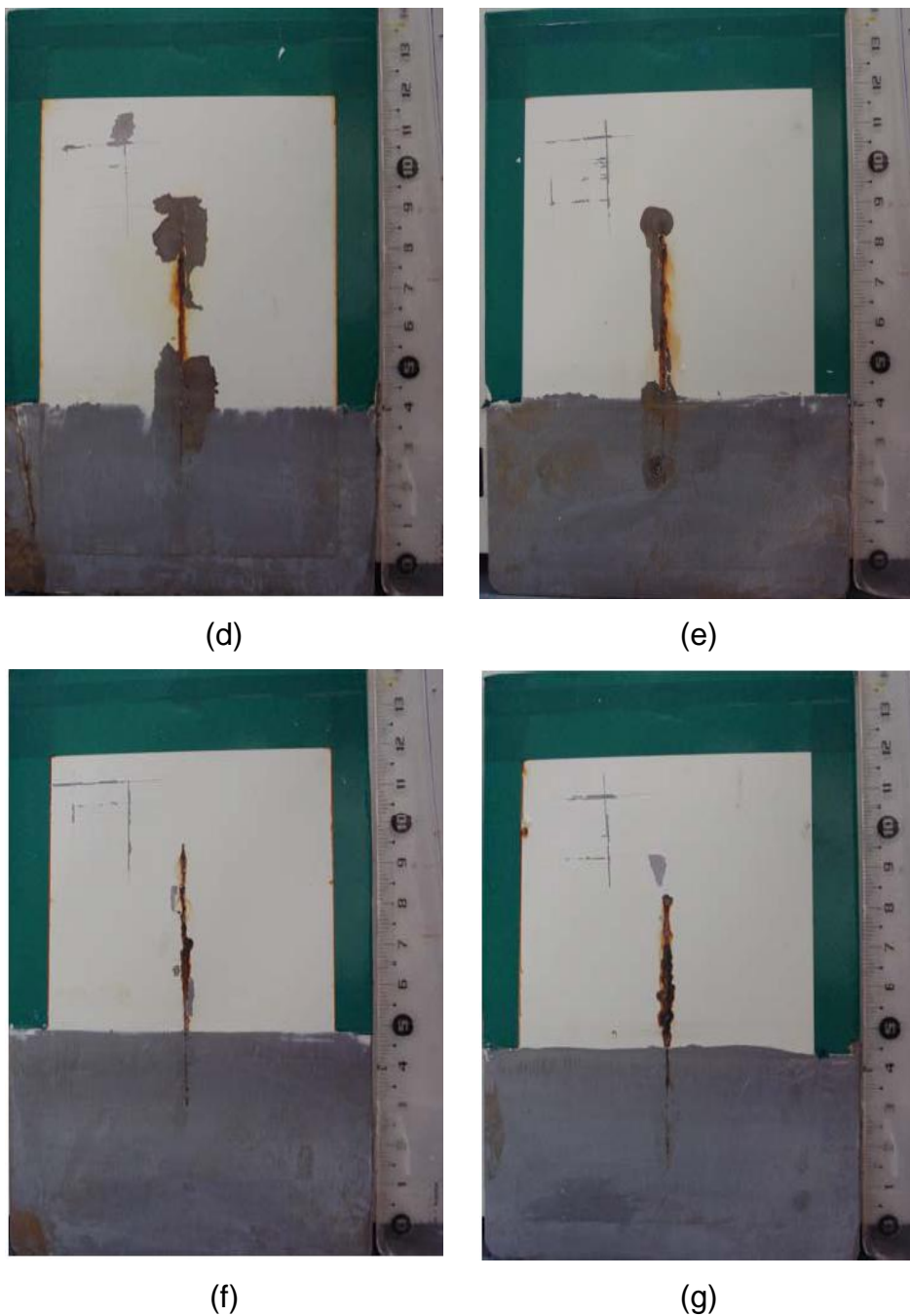
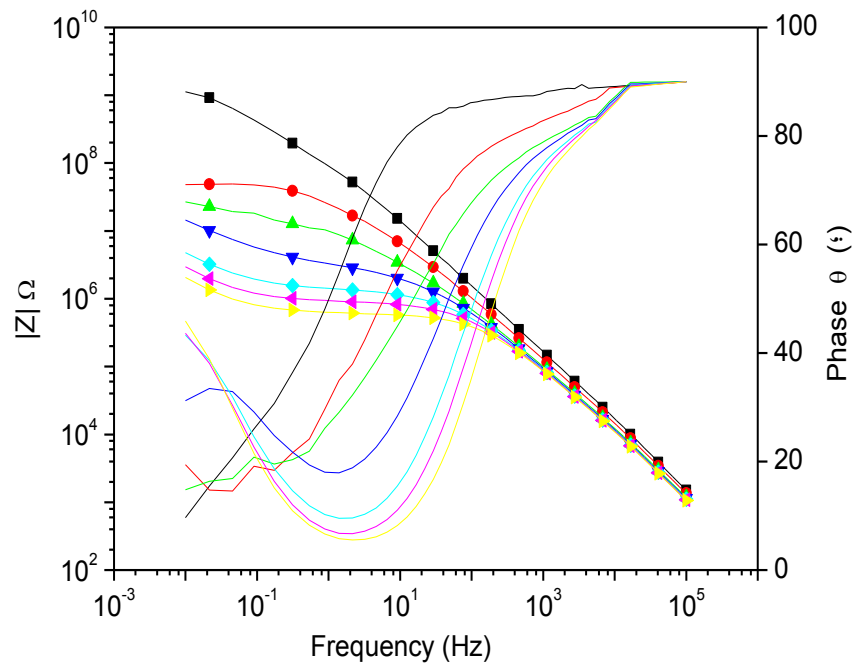


Figure 6.11. Photographs of the formulated panels after 641-hours in the salt spray chamber (a) Reference; (b) Nubirox N2 3%; (c) Nubirox N2 4.5% (d) Nubirox N2 6%; (e) Nubirox 302 3%; (f) Nubirox 302 4.5%; (g) Nubirox 302 6% coating.

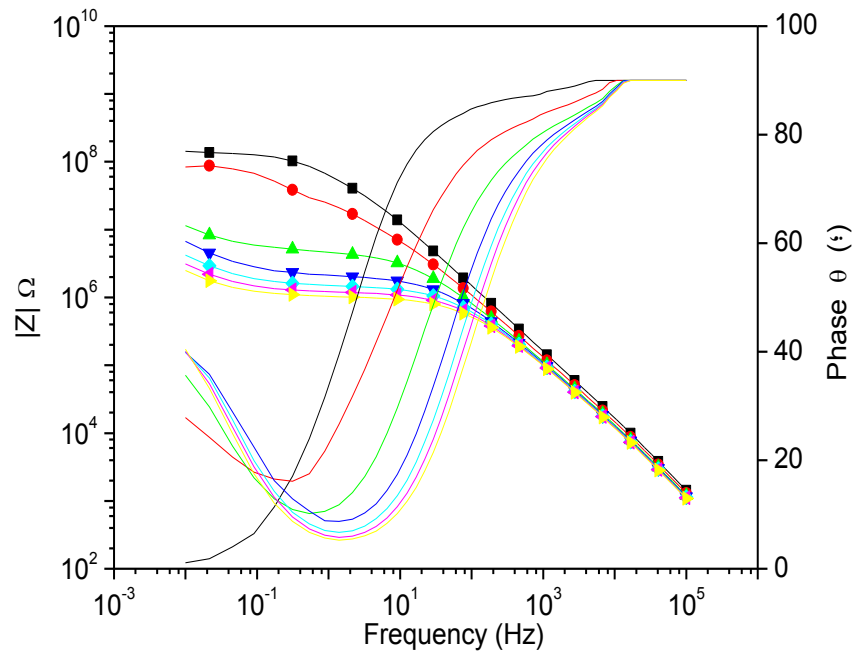
6.2.3.2 Accelerated cyclic electrochemical test (ACET)

The behaviour of both pigments (Nubirox 302 and Nubirox N2) incorporated to alkyd formulations was monitored by ACET. Figure 6.12 shows the Bode diagrams for the coating without pigment and pigmented with 3%, 4.5% and 6% of Nubirox 302.

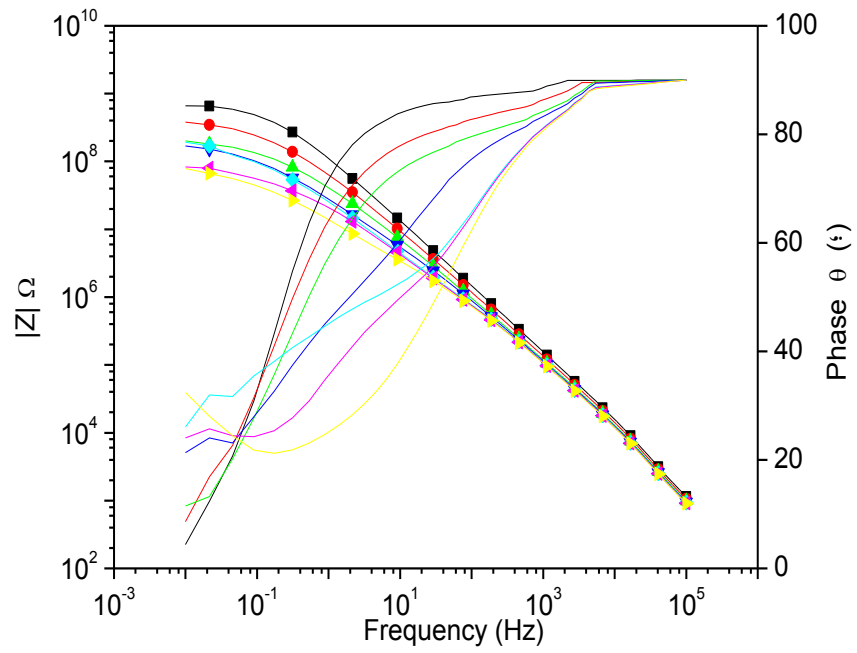
Unpigmented coating shows the highest impedance modulus value at low frequencies in comparison with both pigmented coating for initial cycle (black curve), which indicates that the barrier properties are modified when pigment is added. But the reference coating impedance modulus decreases drastically during polarization cycles, more significantly than in the case of pigmented coatings.



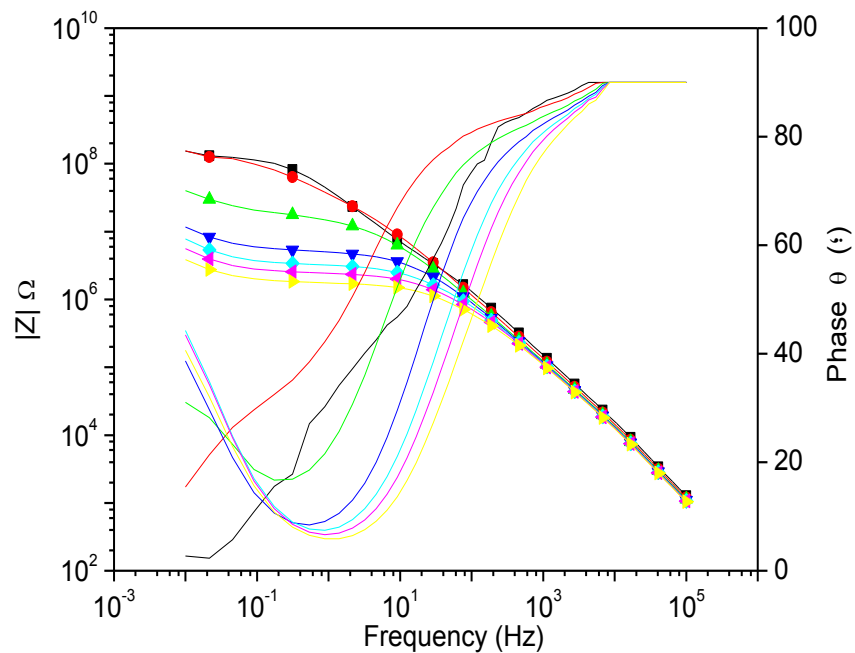
(a)



(b)



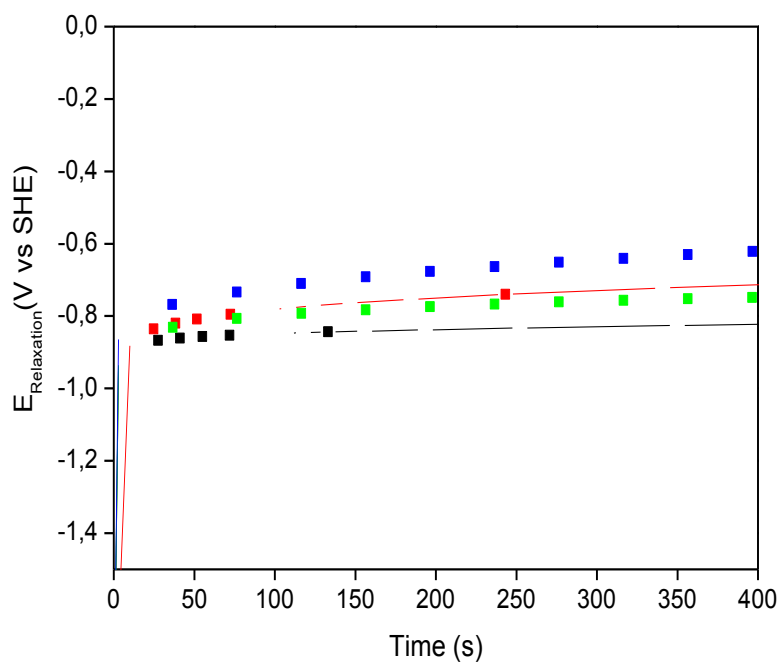
(c)



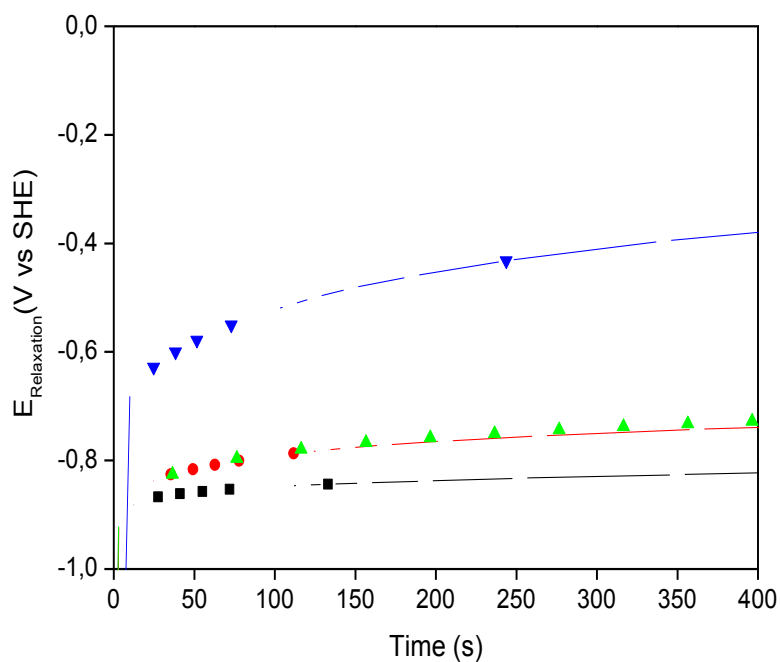
(d)

Figure 6.12. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◆) and 6 (▶) for a) Reference; b) 3% Nubirox 302; c) 4.5% Nubirox 302; d) 6% Nubirox 302 coating

Alkyd coating without anticorrosive pigment presents the highest variation of impedance values due to its major degradation with the applied of the polarization step as reflects the Fig. 6.12. This variation of impedance is related to the degradation of the coating by the cathodic polarization and the exposition to electrolyte during the relaxation process. As the degradation increases, more electrolyte and ions are able to pass through the coating and to arrive to the interphase coating/substrate. If there is electrolyte in the interphase the electrolysis reaction can take place during cathodic polarization (it takes place approximately, at -1.23V relative to the standard hydrogen electrode (SHE) [34]). Due to the formation of H_2 (gas) and OH^- there will be a process of film delamination. The end of the water hydrolysis reaction can be observed in the graphics of potential relaxation versus time after cathodic polarization (Fig.6.13) as a change of slope in the potential relaxation at short times (first relaxation).



(a)



(b)

Figure 6.13. Evolution of the open circuit potential (EOC) versus relaxation time after exposure to five cathodic polarizations for a) Nubirox N2 coating and b) Nubirox 302 coating at different PVC: 0% (■), 3% (●), 4.5% (▲) and 6% (▼).

After the first relaxation there is a potential relaxation at much longer times due to ions exit and possible formation of new double layers [17-18]. All tested

coatings present similar evolution of potential versus time, except in the coating with Nubirox 302 at 6% (Fig. 6.13c (\blacktriangledown)), where the first relaxation happens to higher potential (near -0.6 V). The higher potential of the first relaxation can be indicative of a better coating performance (less permeability and higher adherence) due to the incorporation of calcium strontium phosphosilicate pigment. The observation of these two phenomena in the potential relaxation implies that the electrolyte has reached the interphase and that the use of the electrical equivalent circuit shown in Fig. 2 is justified.

Fig. 6.14 evidences the very good agreement between fitting and experimental impedance spectra for the whole frequency range with the use of the Z-View software.

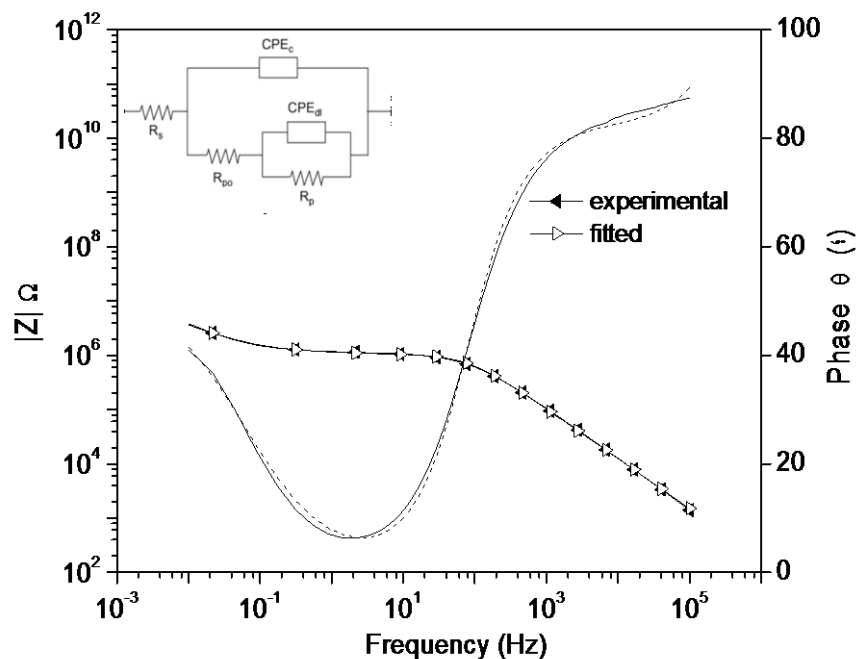
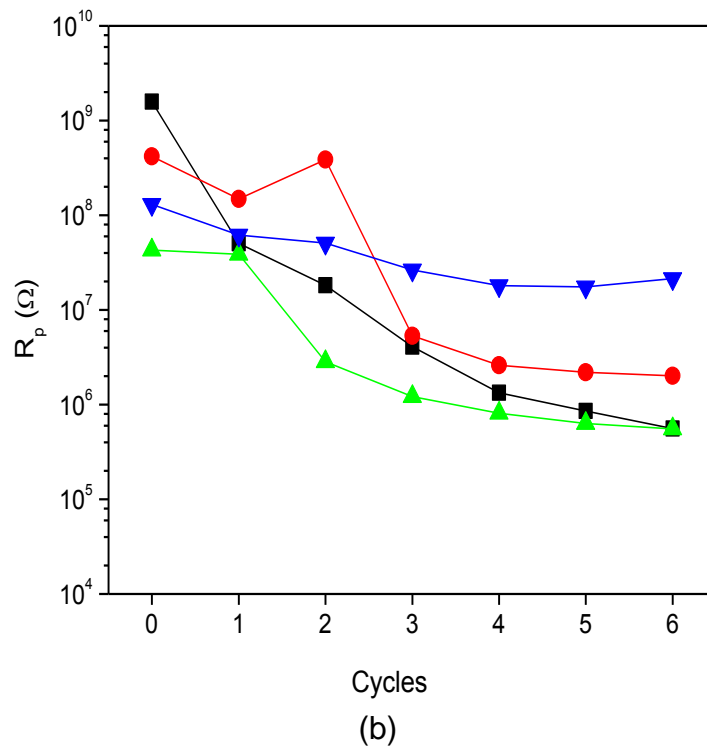
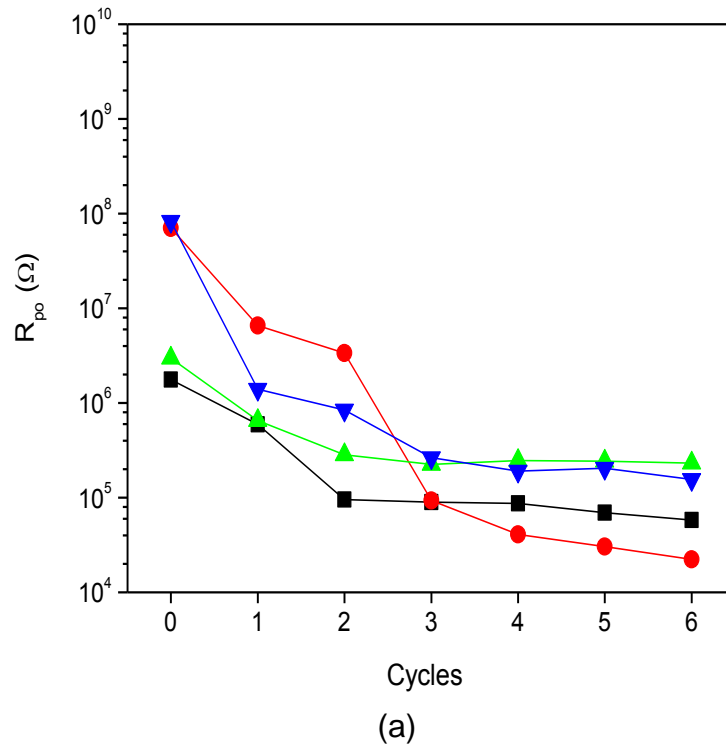


Figure 6.14. Experimental and fitted data of coating with 3% Nubirox 302.

Fig. 6.15 and Fig. 6.16 show the evolution of the passive parameters (R_{po} , R_p , CPE_{dl}) with the polarization cycles applied for Nubirox N2 and Nubirox 302 respectively and with different anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume (0, 3, 4.5 and 6%) . Different contents of each pigment are displayed to extract information about their influence on the anticorrosive coating properties and its tendency when are compared to the

CAPÍTULO 6.

reference coating. Results of coating *CPEc* are not shown because they barely present significant variations and do not show any clear tendency in the values with pigment content and cycles applied (between $6 \cdot 10^{-10}$ and $1.4 \cdot 10^{-9}$).



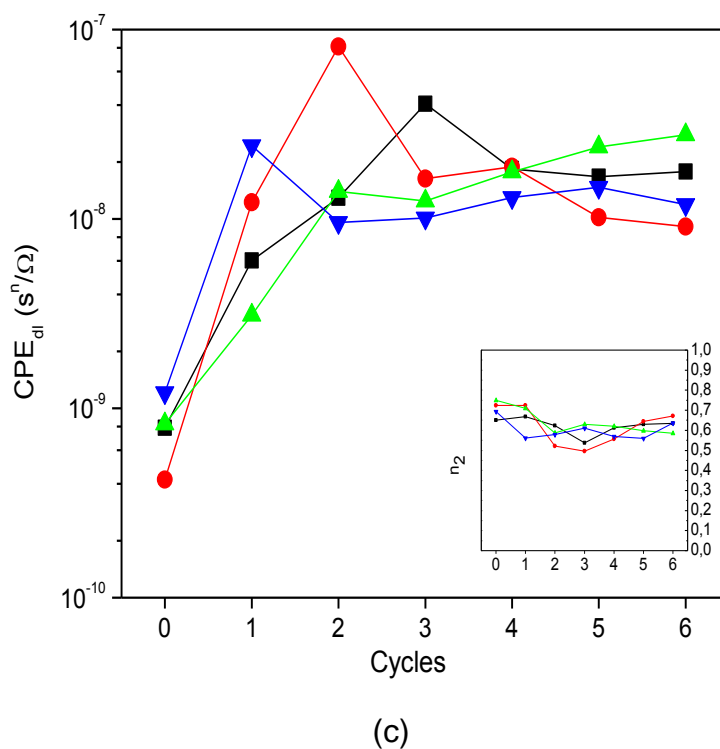
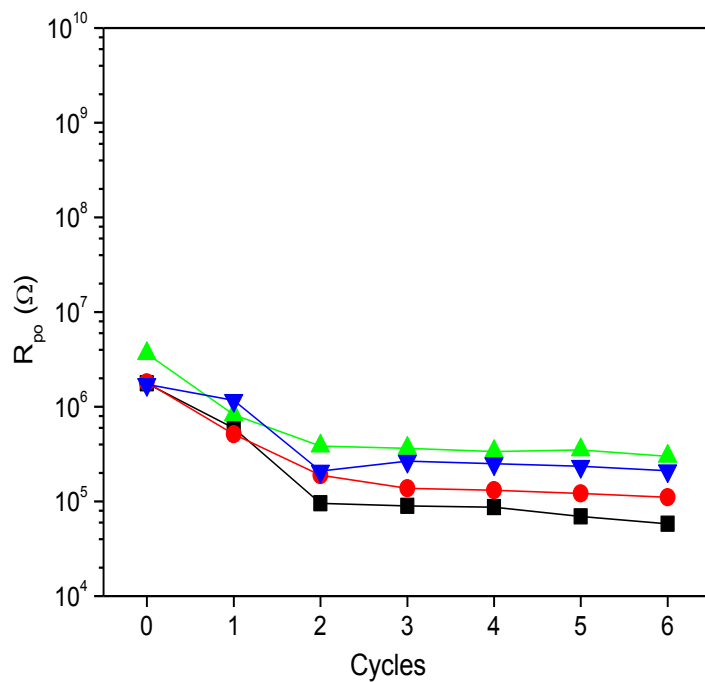


Figure 6.15. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarization resistance, R_p ; (c) double layer, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (\blacksquare), Nubirox N2 3% (\bullet), Nubirox N2 4.5% (\blacktriangle) and Nubirox N2 6% (\blacktriangledown); applied on cold rolled steel.

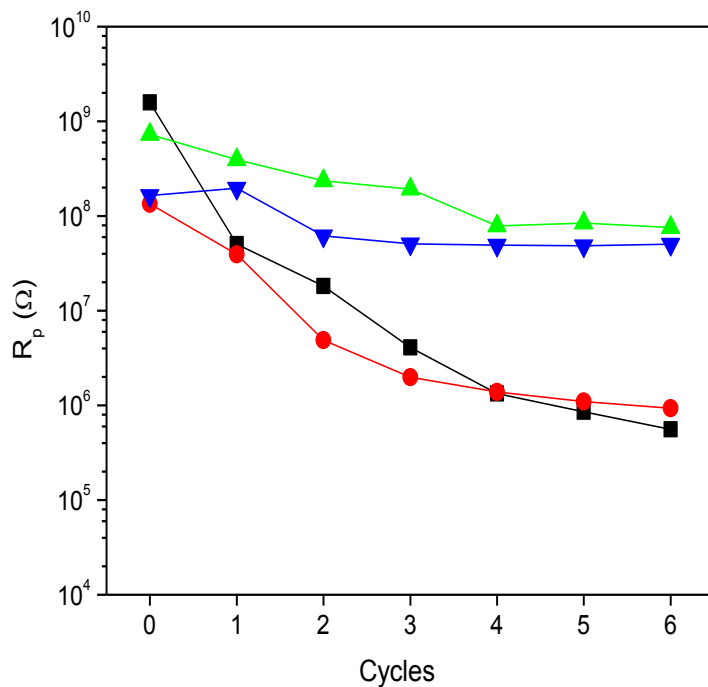
It can be observed that pore resistance, R_{po} , is higher in all the cycles with different Nubirox N2 pigment content (Fig. 6.15a) if we compare against the Reference, although its value decreases with the polarization stress applied probably due to the coating degradation. In contrast, pigment percentages seem not to exercise any influence on the CPE_{dl} values, as all coatings show similar trend (Fig. 6.15c). The increase of CPE_{dl} with the cycles can be related to the increase of the coating delamination. The effect of the cathodic polarization on the polarization resistance is clearly seen. As the number of cycles increases there is a significant decrease of the polarization resistance (Fig. 6.15b) what means that the interphase is more active. The reference sample (PVC = 0%) shows the biggest change in this parameter starting at $1.6 \cdot 10^9 \Omega$ and finishing at $5.6 \cdot 10^5 \Omega$ after 6 cycles. Changes in R_p values are reduced when the anticorrosive pigment is added, especially in the case of the samples with 6%, where there is barely any variation (stable interphase with the cycles). Values of R_p are stabilized after 3 or 4 cycles which can be explained

CAPÍTULO 6.

by a passivation layer formation because of the pigment presence in the coating.



(a)



(b)

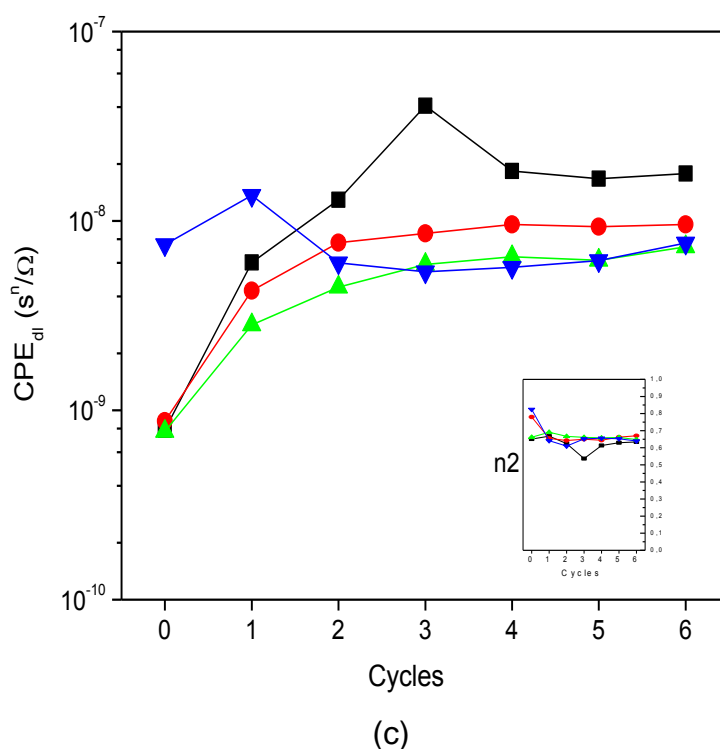


Figure 6.16. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarization resistance, R_p ; (c) double layer, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (■), Nubirox 302 3% (●), Nubirox 302 4.5% (▲) and Nubirox 302 6% (▼); applied on cold rolled steel.

Coatings formulated with Nubirox 302 present a higher pore resistance than reference sample. The values of R_{po} decrease in all the coatings, especially in the reference sample and in the Nubirox 302 at 3%, with the polarization cycles (Fig 6.16a). As the dose increases, R_{po} values are higher this can be related to the blockage of the coating pores due to the passivation layer formation. The evolution of R_p (Fig 6.16b) shows clearly a decrease of the values with the ACET steps. Changes of the value of R_p are reduced when the pigment content is increased which can be related to a more stable interphase (strong anticorrosive inhibition is illustrated for 4.5% and 6%). An increment in the content of pigment leads to a stabilization and reduction of CPE_{dl} values (Fig. 6.16c) which is well related to a decrease of reactive area, indicating that the resistance to corrosion increases, this is specially seen with 6% of Nubirox 302.

ΔRp^* parameter is a relative measurement of the polarization resistance variation in the coatings during the accelerated cyclic electrochemical test and is calculated from the equation [42]:

$$\Delta Rp^* = \frac{\log R_{pmax} - \log R_{pmin}}{\log R_{pmax}} * 100 \quad [4]$$

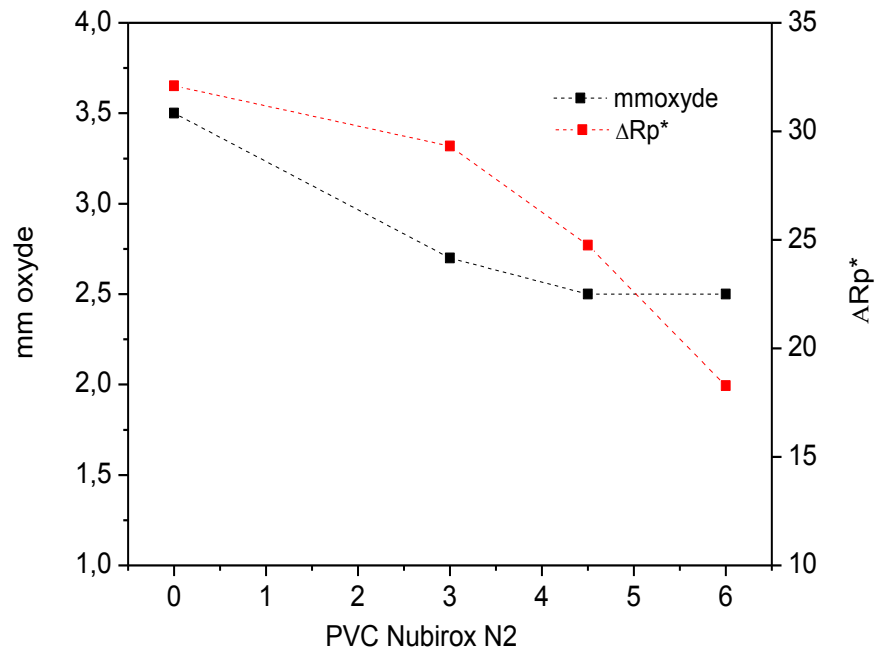
where the R_{pmax} and R_{pmin} are the values of polarization resistance maximum and minimum obtained in the cycles of ACET test, respectively. Thus, a lower ΔRp^* value means lower variation of the polarization resistance during the cycles.

Figures 6.17 a-f show the evolution of ΔRp^* calculated from the ACET results for Nubirox N2 and Nubirox 302 pigments and the evolution of the parameters obtained after 641 hours in neutral salt spray, NSS, (rusting at the scribe, rusting on the panel, delamination at the scribe and delamination on the panel) versus anticorrosive pigment concentration. The evolution of the ΔRp^* parameter and the millimetres of rusting at the scribe are very similar for both pigments (Fig.6.17a and Fig. 6.17d), being in this study the 6% the dose that shows better results by means of electrochemical assay and salt fog spray test. The rusting on the panel results are not strongly influenced by the added dose to the coatings as the variation is < 0.12% (Fig 6.17b and Fig 6.17e). Adhesion properties evaluated by means of the delamination at the scribe and the delamination on the panel measurements in salt fog spray test also improve with the addition of pigments Nubirox N2 (Fig 6.17c) y Nubirox 302 (Fig 6.17f), significant improvements are detected with 3% of addition in any of the pigments.

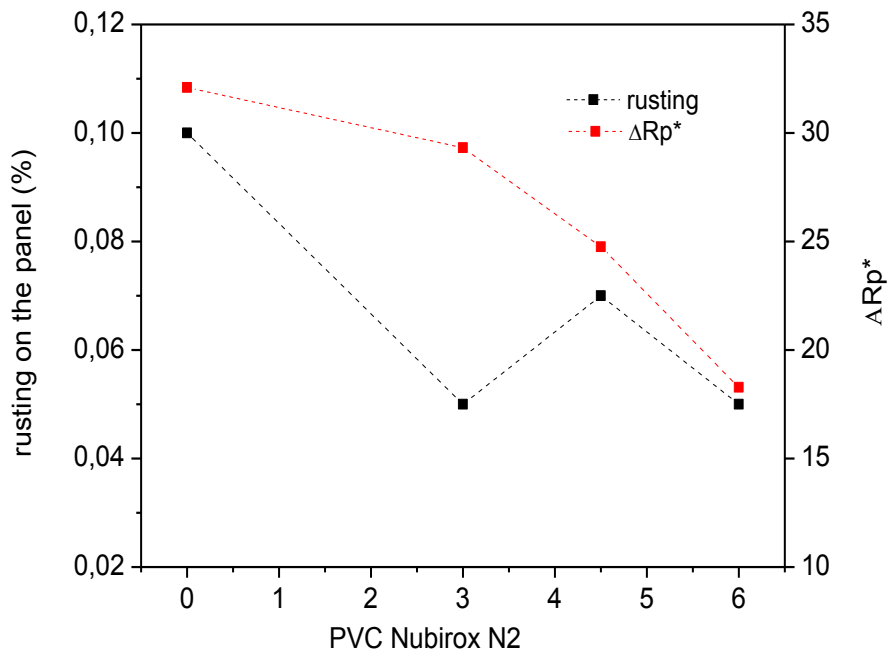
The study of the trend of both types of results (electrochemical and conventional tests) shows that the ACET result is very sensible to pigment addition. Although in the majority of the cases the addition of any pigment results in a slight better performance after 3%, electrochemical results show a clear improvement in any of the parameters (rusting and adhesion).

The use of a single electrochemical parameter as ΔRp^* can be useful to determine the anticorrosive properties of one formulation obtained by the

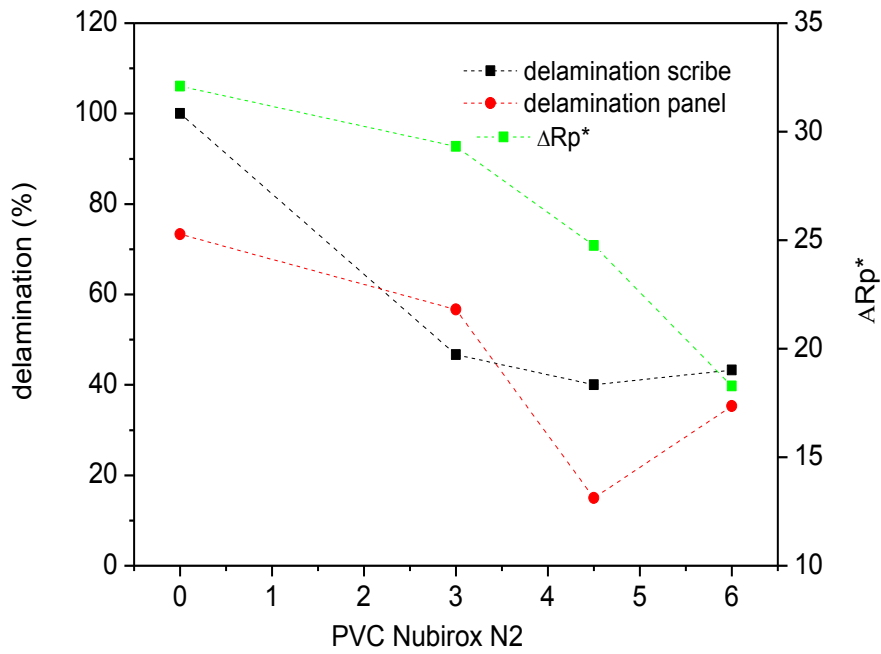
addition of different quantities (PVC) of anticorrosive pigments and to get a certain correlation with the salt fog spray resistance results. This correlation is only obtained when the same type of pigment formulations are compared.



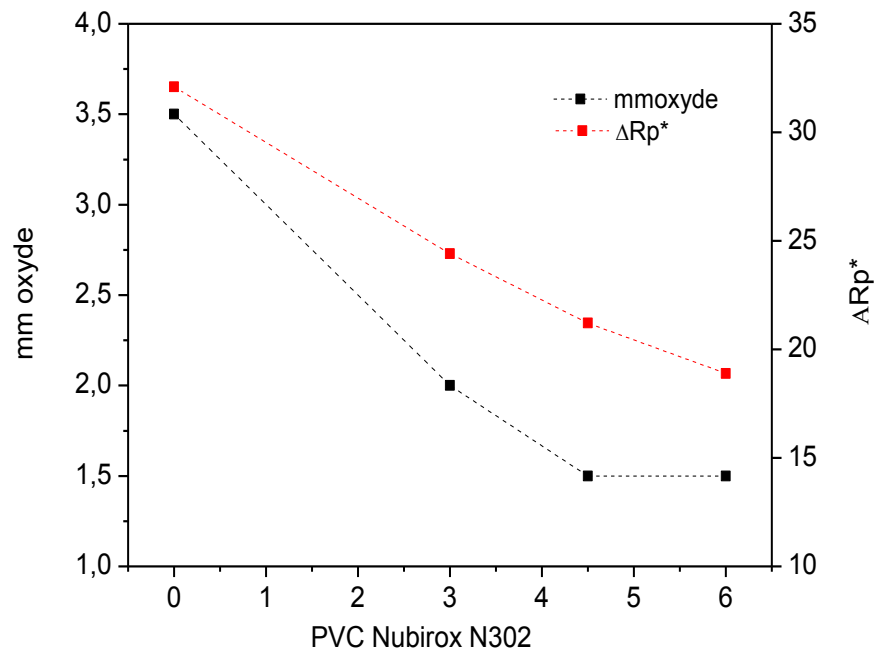
(a)



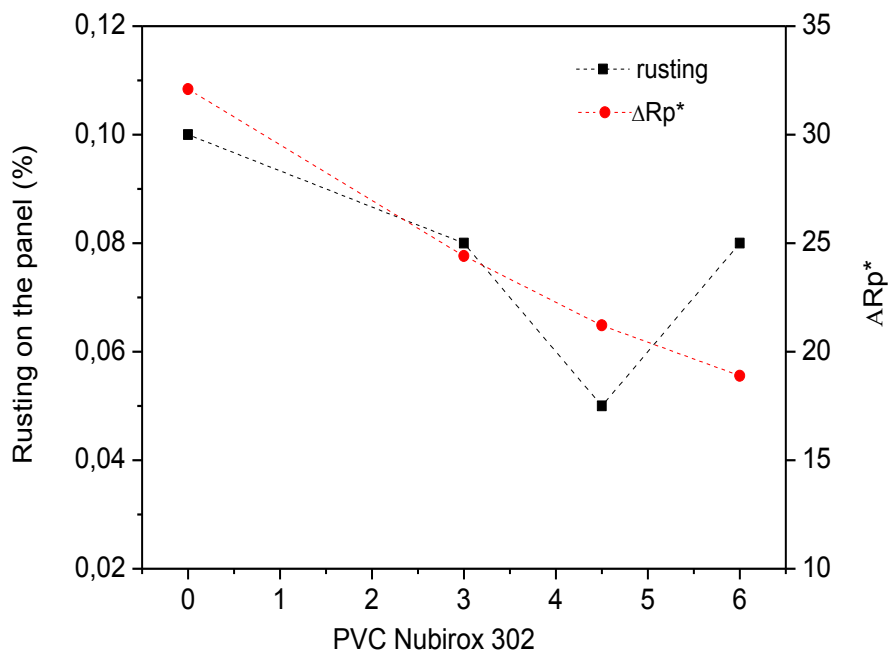
(b)



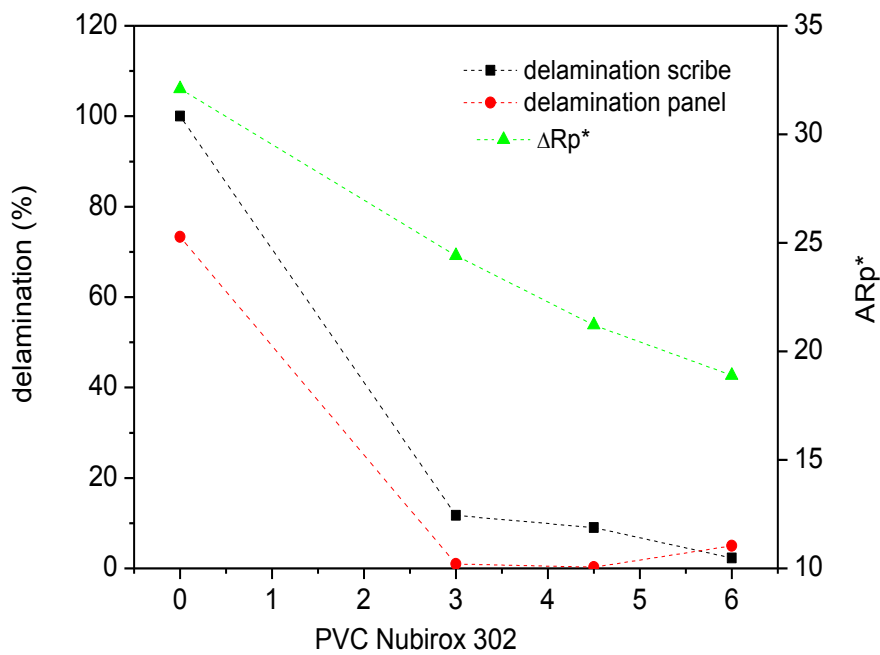
(c)



(d)



(e)



f)

Figure 6.17. panel versus dose and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus dose for the alkyd coatings with different pigment: Nubirox N2 (a, b, c), and Nubirox 302 (d, e); applied on cold rolled steel.

6.2.4 Conclusions

The anticorrosive performance of the anticorrosive pigments, standard zinc phosphate (Nubirox N2) and calcium strontium phosphosilicate (Nubirox 302) was evaluated using two techniques (salt spray and ACET) that led to the following conclusions:

1. The neutral salt spray results revealed the improvement of the corrosion protection of alkyd coatings in the presence of Nubirox 302 pigment. Rusting and delamination parameters were largely decreased when adding higher volume fraction of pigment. The most efficient protection in this study was obtained with the highest dose (6%) with both pigments.

2. Accelerated cyclic electrochemical test (ACET) confirmed that the Nubirox 302 pigment has better inhibitive performance in comparison to Nubirox N2 pigment. Results showed best performance for both pigments at the highest dose (6%). Nubirox 302 pigment has higher values of polarization resistance than Nubirox N2.

3. Using the new parameter ΔRp^* , a relative measurement of the polarization resistance variation, it was possible to characterize the effect produced by the dose of the pigments on the coatings and to obtain the recommendable content of pigment which will give a good inhibitor effect.

4. Both conventional test (NSS) and the ACET technique results were correlated in a satisfactory way. Both assays showed that the anticorrosive pigments studied in this research were very effective when they were added at the highest dose (6%) in alkyd resin, having the Nubirox 302 a superior behaviour compared with Nubirox N2.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thanks Ms M^a Carmen Güiza, Mr Victor Lozano and Jorge Garcia for their help in the development of this study.

REFERENCES

- [1] R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Corrosion (NACE)* 51 (2) (1995) 116–123.
- [2] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowsky, *Br. Corr. J.* 4 (9) (1969) 271–275.
- [3] G. Meyer, *Farbe Lack* 69 (1) (1963) 528–532.
- [4] J. Barraclough, J.B. Harrison, *JOCCA* 48 (4) (1965) 341–355.
- [5] F. de, L. Fragata, J.E. Dopico, *JOCCA* 74 (3) (1991) 92–97.
- [6] R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Corr. Rev.* 13 (81) (1995) 45–64.
- [7] M. Svoboda, J. Mleziva, *Prog. Org. Coat.* 12 (1984) 251–297.
- [8] A. Bittner, *J. Coat. Technol.* 61 (777) (1989) 111–118.
- [9] A. Gerhard, A. Bittner, *J. Coat. Technol.* 58 (740) (1986) 59–65.
- [10] Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang, F. Wang, The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel, *Corros. Sci.* 51 (2009) 371–379.
- [11] Y. Hao, F. Liu, E.-H. Han, S. Anjum, G. Xu, The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating, *Corros. Sci.* 69 (2013) 77–86.
- [12] ASTM B117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, (n.d.).
- [13] ASTM D-3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, (n.d.).
- [14] ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment., (n.d.).
- [15] ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces., (n.d.).

[16] J. Hollaender, Rapid assessment of food/package interactions interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Food Addit. Contam.* 14 (1997) 617–626.

[17] S.J. García, J. Suay, Optimization of deposition voltage of cataphoretic automotive primers assessed by EIS and AC/DC/AC, *Prog. Org. Coatings.* 66 (2009) 306–313.

[18] M.J. Gimeno, S. Chamorro, R. March, E. Oró, P. Pérez, J. Gracenea, et al., Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 2024–2030.

[19] ISO 17463:2014, Paints and Varnishes. Guidelines for the determination of anticorrosive properties of organic coatings by accelerated cyclic electrochemical technique.

[20] A. Mischczyk, K. Darowicki, Multivariate analysis of impedance data obtained for coating systems of varying thickness applied on steel, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 2000–2006.

6.3 Index of Tables

Table 6.1. Formulations and physical parameters.....	292
Table 6.2. Results of formulated coatings after exposure for 641 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).	299
Table 6.3. Formulations and physical parameters.....	318
Table 6.4. Results of formulated coatings after exposure for 641 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).	324

6.4 Index of Figures

Figure 6.1. ACET test schematic figure versus time.....	295
Figure 6.2. Equivalent circuit used to model ACET impedance data where passive parameters (R_s = electrolyte resistance, R_{po} = pore resistance, CPE_c = constant phase element of the coating capacitance, R_p = polarisation resistance and CPE_{dl} = constant phase element of the double layer capacitance).....	296
Figure 6.3. Photograph of the Reference panel after 641 hours in the salt spray chamber.	297
Figure 6.4. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◀) and 6 (▶) for a) Reference; b) Nubirox N2 6% and c) Nubirox 106 6% coating.	301
Figure 6.5. Experimental and fitted data of coating with Nubirox 106 6%.	302
Figure 6.6. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarisation resistance, R_p ; (c) double layer capacitance, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (■), Nubirox N2 3% (●), Nubirox N2 4.5% (▲) and Nubirox N2 6% (▼); applied on cold rolled steel.....	304
Figure 6.7. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarisation resistance, R_p ; (c) double layer capacitance, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (■), Nubirox 106 3% (●), Nubirox 106 4.5 % (▲) and Nubirox 106 6% (▼); applied on cold rolled steel.	306
Figure 6.8. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC, Evolution of ΔR_p^* and rusting on the panel versus PVC and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus PVC for the alkyd coatings with different pigments: Nubirox N2 (a, b, c), and Nubirox 106 (d, e); applied on cold rolled steel.....	310
Figure 6.9. Schematic diagram of the processes performed during an ACET.	321
Figure 6.10. Equivalent circuit used to model ACET impedance data where passive parameters (R_s = electrolyte resistance, R_{po} = pore resistance, CPE_c =	

CAPÍTULO 6.

constant phase element of the coating, R_p = polarization resistance and CPE_{dl} = constant phase element of the double layer 322

Figure 6.11. Photographs of the formulated panels after 641-hours in the salt spray chamber (a) Reference; (b) Nubirox N2 3%; (c) Nubirox N2 4.5% (d) Nubirox N2 6%; (e) Nubirox 302 3%; (f) Nubirox 302 4.5%; (g) Nubirox 302 6% coating..... 326

Figure 6.12. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) and 6 (►) for a) Reference; b) 3% Nubirox 302; c) 4.5% Nubirox 302; d) 6% Nubirox 302 coating..... 329

Figure 6.13. Evolution of the open circuit potential (EOC) versus relaxation time after exposure to five cathodic polarizations for a) Nubirox N2 coating and b) Nubirox 302 coating at different PVC: 0% (■), 3% (●), 4.5% (▲) and 6% (▼). 330

Figure 6.14. Experimental and fitted data of coating with 3% Nubirox 302. ... 331

Figure 6.15. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarization resistance, R_p ; (c) double layer, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference ((■), Nubirox N2 3% (●), Nubirox N2 4.5% (▲) and Nubirox N2 6% (▼); applied on cold rolled steel..... 333

Figure 6.16. (a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) polarization resistance, R_p ; (c) double layer, CPE_{dl} vs. the number of cycles for alkyd coatings with different pigment content: Reference (■), Nubirox 302 3% (●), Nubirox 302 4.5% (▲) and Nubirox 302 6% (▼); applied on cold rolled steel. 335

Figure 6.17. Panel versus dose and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus dose for the alkyd coatings with different pigment: Nubirox N2 (a, b, c), and Nubirox 302 (d, e); applied on cold rolled steel. 339

CAPÍTULO 7. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos epoxidicos de 60 micrómetros de espesor

7.1	ARTICLE 1: ANTICORROSIVE PROPERTIES ENHANCEMENT BY MEANS OF PHOSPHATE PIGMENTS IN AN EPOXY 2K COATING. ASSESSMENT BY NSS AND ACET.....	349
7.1.1	<i>Introduction.....</i>	350
7.1.2	<i>Experimental</i>	357
7.1.3	<i>Results and discussion.....</i>	351
7.1.4	<i>Conclusions.....</i>	359
7.2	CHARACTERIZATION OF THE NUBIROX 302 PIGMENT .	370
7.2.1	<i>Results and discussion.....</i>	375
7.3	CORRELATION BETWEEN NSS AND ACET.....	399
7.4	CONCLUSIONES	405
7.5	INDEX OF TABLES	406
7.6	INDEX OF FIGURES.....	407

En este capítulo se va a llevar a cabo el estudio de las propiedades anticorrosivas de las formulaciones de pintura epoxi aplicadas a 60 micras de espesor de película seca desarrolladas a partir de la incorporación de los tres pigmentos comerciales conocidos como Nubirox N2, Nubirox 106 y Nubirox 302. La concentración de pigmento en volumen para los tres tipos de pigmento fue del 6, 8 y 10%.

El estudio de propiedades anticorrosivas ha sido llevado a cabo con la misma metodología y procedimiento experimental que el realizado en el capítulo anterior para resinas alquídica de 30 micras y siguiendo la misma metodología y procedimiento experimental. Así el estudio se ha realizado en primer lugar mediante ensayos acelerados “convencionales” como son los de resistencia a cámara de niebla salina neutra (NSS) y en segundo lugar, empleando ensayos electroquímicos acelerados, en concreto la técnica ACET.

Los resultados obtenidos de estudio de la comparativa entre las formulaciones que llevan zinc (pigmento Nubirox N2 y Nubirox 106), así como su discusión y las conclusiones derivadas del mismo, se van a presentar en forma de una publicación científica, lo cual implica que los resultados se presentan de forma mucho más concisa que en el capítulo anterior. El artículo titulado “**Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET**” fue publicado en la revista Progress in Organic Coatings, en el número 77 del año 2014 (páginas 2024–2030), revista de referencia en el campo con un índice de impacto de 1.84.

Por otro lado, en este capítulo se incluye el apartado 7.2. Characterization of the pigment C donde se describe el grado de protección que ofrece estos recubrimientos epoxidicos cuando se le adiciona el pigmento libre de zinc. La metodología seguida en este capítulo es la misma que en el capítulo anterior para resinas alquídicas. Se muestran fotos y tablas con los resultados obtenidos tras el ensayo de niebla salina así como gráficos de Bode y evolución del potencial de relajación así como modelización de los espectros de impedancia obtenidos tras la aplicación de la técnica ACET.

CAPÍTULO 7.

Finalmente, se añade el apartado 7.3. Correlation between NSS and ACET, donde se detalla el establecimiento de correlación entre los resultados de niebla salina y los del ensayo acelerado, en cuanto a las propiedades anticorrosivas de recubrimientos epoxi formulados con los pigmentos B y C. La metodología seguida en este capítulo para recubrimientos epoxi es la misma que en el capítulo anterior para resinas alquídicas. Se describe la correlación encontrada entre el parámetro ΔR_p^* (variación de la resistencia a polarización) obtenido mediante el ensayo ACET y los resultados que se obtienen a partir del ensayo de niebla salina.

7.1 Article 1: Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET

M.J. Gimeno^{a,*}, S. Chamorro^a, R. March^b, E. Oró^b, P. Pérez^b, J. Gracenea^{a,c}, J. Suay^{a,c}

^a Mediciones y Corrosión S. L., Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain

^b Nubiola Group, Guipúzcoa 159, 4º, 08020 Barcelona, Spain

^c Polymers and Advance Materials Research Group (PIMA), University Jaume I, Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain

*: mariajgimeno@medco.es

ABSTRACT

The effect of the addition of anticorrosive phosphate pigments (different types and quantities), standard zinc phosphate and organophilized zinc molybdate phosphate, on the corrosion resistance properties of epoxy coating on cold rolled steel has been investigated by means of two different techniques: a traditional one as salt spray (NSS) and an electrochemical one as the accelerated cyclic electrochemical test (ACET). The optimum anticorrosive phosphate pigment type and its content, that gave the best performance in this epoxy system, were determined. The results offered by each one of the techniques were quite similar, with the advantage that the ACET offered the results in a very short time (24 h) compared to salt spray test.

Keywords: ACET NSS Organophilized zinc molybdate phosphate Standard zinc phosphate Equivalent circuit Epoxy coatings

7.1.1 Introduction

Pigments [1,2] (normally inorganic crystalline solids) are one of the basic components of primer formulations. They act as inhibitors, increasing the resistance of steel surfaces to corrosion [3]. The inhibitor action takes place in different ways. Thus some inhibitor pigments act by improving the barrier properties of the coating. These kinds of pigment have a physical activity which is the separation of the metallic substrate from the corrosive medium. Other pigments show a chemical activity and can be classified principally in four groups according to their mechanism of action [4]. First, some pigments decrease the rate of anodic reaction by binding the metal ions produced by corrosion reactions, and as a consequence, coordination compounds are formed at anodic zones. Other pigments decrease the activity of both anodic and cathodic processes by liberating passivating ions. A third kind of pigment reacts with the resin, giving rise to compounds that decrease metal corrosion. The last kind of pigment acts by increasing the concentration of OH⁻ ions in water diffusing through the porous paint. In steels, this increase of pH decreases the activity of metallic corrosion processes [4] due to the formation of no soluble species (oxides and hydroxides). In general, chemically active pigments are soluble substances that dissolve continuously in the water that permeates through the coating, giving rise to an inhibitive solution that reaches the coating–metal interface. Among this kind of pigments, those most extensively used are red lead and zinc chromate, because of their efficiency. However, these compounds are highly toxic and cause serious environmental pollution [5]. Hence, in recent decades, the surface finishing industry has undergone fundamental changes regarding the development and promotion of environmentally friendly pigments for primer formulation [6–8]. In this context, zinc phosphate has been proposed as an alternative pigment. This compound has a level of toxicity much lower than chromates [1].

For some decades, zinc phosphate has been the standard non-toxic pigment used instead of chromates [9–17]. In order to improve the protective behaviour of these zinc phosphates, a “second-generation” pigment based on zinc phosphate has been developed by adding elements such as molybdenum

or aluminum [18–21]. Improved behaviour has been observed from primers pigmented with basic zinc molybdenum phosphate hydrate, basic aluminum zinc phosphate hydrate and basic zinc phosphate hydrate with an organic pre-treatment. This second generation of pigments has been developed aiming to combine, in a synergistic way, the corrosion inhibition properties of phosphates and molybdates, so they have been called phosphomolybdate pigments. Zinc molybdenum phosphate seems to be a good possibility and is claimed to have equal or superior anticorrosive behavior than chromate and zinc phosphate alone [16]. It is basically composed by zinc phosphate modified with zinc molybdate up to 1% (expressed as MoO_3). According to the literature (not much is available), it is claimed to have anticorrosive properties when employed in anti-corrosive paints applied on metals [22,23]. Bittner and co-workers [17,24] reported the behaviour of zinc molybdenum phosphate in alkyd paints, compared with zinc phosphate and zinc chromate. The active inhibitive species in this pigment is the molybdate anion, which is thought to re-passivate the corrosion pits in steel [25].

The present work will concentrate on the evaluation of epoxy coatings over steel formulated with different contents of standard zinc phosphate and organophilized zinc molybdenum phosphate by means of neutral salt spray test (NSS) and accelerated cyclic electrochemical test (ACET) [26–35]. Moreover, these techniques will provide vital information related to the anticorrosive properties of the tested epoxy coatings on steel and according to the results of salt spray test. The use of salt spray test and ACET technique will allow us to determine the best type of pigment and its optimum amount for the tested epoxy systems”.

7.1.2 Experimental

7.1.2.1 Substrate

Standardized cold rolled steel panels (S-46 from Q-Panel) were used in this study. All test panels were degreased with acetone and a single layer of paint was applied on them at 62 ± 7 μm dry film thickness, using application bars

of 150 μ m. The systems were dried under ambient air conditions for three weeks at room temperature prior to testing.

7.1.2.2 Pigments

Anticorrosive pigments were used in order to protect metallic surfaces with the idea to slow down and minimize the negative impact of corrosion. Pigments used were a standard zinc phosphate (Nubirox N2[®]) and a unique zinc phosphate (Nubirox N106[®]) whose molybdenum content and organophilic treatment enhances its compatibility and performance both in solvent based and water based systems.

7.1.2.3 Paints

Seven paints (Table 7.1) were formulated containing each of them, anticorrosive pigment at three different dosages: 6%, 8% and 10% (expressed as anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume) and the reference that doesn't contain any anticorrosive pigment. The paint formulas were calculated keeping the same solids volume percentage (40%) and the same PVC/CPVC ratio (0.75), being CPVC the critical pigment volume concentration, in order to compare the pigment effect at the same free binder volume level.

Table 7.1 Formulations and physical parameters.

	REFERENCE	N2 10%	N106 10%	N2 8%	N106 8%	N2 6%	N106 6%
Bentone 34, gel 10% in xylene	4,10	4,01	4,03	4,03	4,05	4,05	4,06
Titanium dioxide	5,57	5,46	5,49	5,49	5,51	5,51	5,52
Anticorrosive pigment	0,00	10,99	10,71	8,83	8,59	6,65	6,47
Talc Finntalc M05SL-AW	23,61	16,56	14,17	17,95	16,04	19,35	17,91
Epikote 1001 X 75	23,87	22,46	23,46	22,74	23,54	23,02	23,63
Xylene	10,55	10,52	10,41	10,53	10,44	10,53	10,47
Ethyl Glycol	6,00	4,58	5,84	4,86	5,87	5,14	5,91
1- Butanol	9,21	9,14	9,07	9,15	9,10	9,16	9,13
4-Hydroxy-4Methyl-2-Pentanone	2,88	2,85	2,84	2,86	2,84	2,86	2,85
Antiterra 204	0,30	0,33	0,31	0,33	0,31	0,32	0,30
Byk-354	1,12	1,05	1,10	1,07	1,10	1,08	1,11
ANCAMIDE 220 X 70	12,79	12,03	12,57	12,18	12,61	12,33	12,66
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100
PVC	29,76	32,58	29,90	32,01	29,87	31,45	29,84
λ= PVC/CPVC	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
%solids (in volume)	40,00	40,74	40,21	40,63	40,21	40,52	40,21
%solids (in weight)	57,05	59,56	58,03	59,12	57,89	58,67	57,76

The base mill was grinded with glass balls of 3mm \varnothing in an orbital shaker during 20 minutes assuring a good fineness of grind.

7.1.2.4 Testing methods and equipment

7.1.2.4.1 Neural Salt Spray Test (NSS)

The neutral fog salt spray test (NSS) was performed according to ASTM B-117 [36] in a salt fog chamber 400 SSC (Dycometal) under the conditions of $(35 \pm 2) ^\circ\text{C}$, 6.5-7.2 units of pH and creation of salt fog by 5% (in weight) NaCl water solution. Before placing the samples into the chamber, samples were scribed with a carbide-tipped pencil-type tool doing a single vertical cut of 6.5cm and 0.1mm of width assuring to achieve the metal. After 1100 h of exposure, the 3 replicas of each sample was dried and “cross cut” [37] adhesion, adhesion at the scribe [38], rusting at the scribe [38] and rusting on the panel [39] were evaluated after 24h of ambient exposure.

CAPÍTULO 7.

7.1.2.4.1.1 Cross cut adhesion (ASTM B-3359)

This test allows to determinate the adhesion to the substrate of dry coatings when performing a cross cut of scribes on the coating until reaching the substrate and applying a standard adhesive tape to remove it.

7.1.2.4.1.2 Adhesion at the scribe (ASTM D 1654-92-B)

The loss of adhesion at the scribe can be related to the cathodic delamination. In this test a standard tape is applied on the scribe after 24 h of ambient exposure to quantify the adhesion loss.

7.1.2.4.1.3 Rusting at the scribe (ASTM D 1654-92-A)

By measuring the millimetres of corrosion at the scribe, it is possible to see the anticorrosive pigment effectiveness in slowing down corrosion. The evaluation consists of removing the coating in half panel and measuring the rusting in mm from one side of the scribe.

7.1.2.4.1.4 Rusting on the panel (ASTM B-610-01)

In this evaluation the coating is removed in half the panel and the percentage of rusted surface is estimated.

The anticorrosive protection value (global ranking) of a coating is a combination of rusting and adhesion results. It is a parameter that is not standardized, which can be defined mathematically as:

$$\text{GLOBAL RANKING} = 0.8 \times \text{Protection against Rusting Ranking} + 0.2 \times \text{Protection against Adhesion Ranking}$$

where

Protection against Rusting Ranking = (Classification 0-10 Rusting on the panel ASTM D610 + Classification 0-10 Rusting at the scribe ASTM D1654) / 2

Protection against Adhesion Ranking = (Classification 0-10 Adhesion at the scribe ASTM D1654 + Classification 0-10 Adhesion Cross cut ASTM D1654) / 2

7.1.2.4.2 Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)

The accelerated cyclic electrochemical test (ACET) procedure measures the quality of the coating and its adhesion at the substrate by studying the resistance that the system offers to its degradation with the cathodic polarizations. The ACET was performed in accordance with UNE 48315-1 [40] and shortly under ISO 17463. In this test, the samples of coating applied to the metal substrate come into contact with the electrolyte and, after an initial characterization by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), they undergo, under controlled parameters that allow a comparison, 6 cycles of the following 3 steps (see Figure 7.1, a total of twenty-four hours are required for this procedure):

Cathodic polarisation (1 Polarisation)

Potential relaxation (2 relaxation time)

Final EIS measurement (3 EISn)

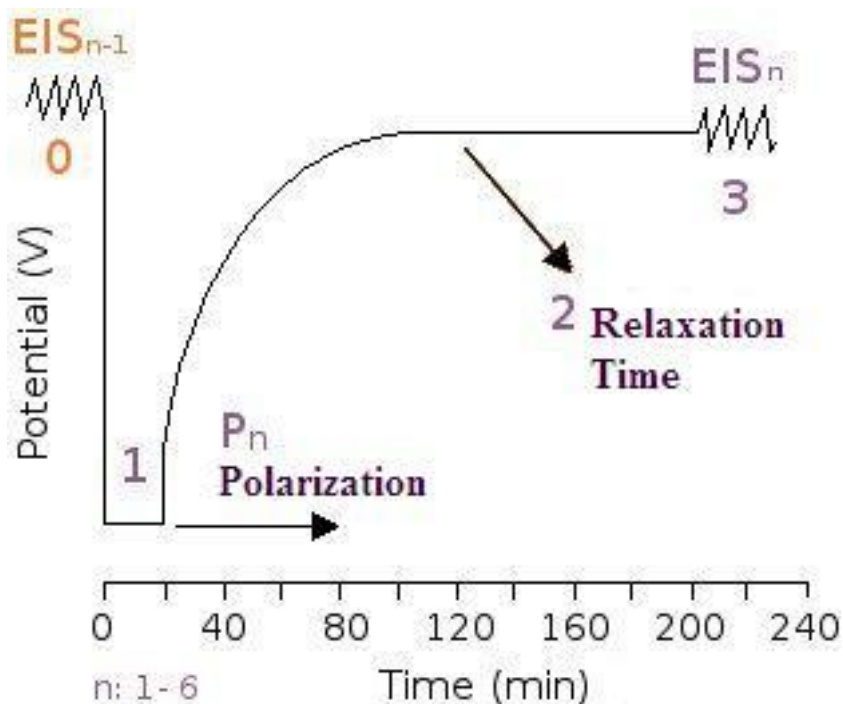


Figure 7.1. ACET test schematic figure versus time.

ACET measurements were performed using a ZAHNER-IM6ex electrochemical workstation. A three electrodes configuration was arranged by inserting a silver/ silver chloride reference electrode ($E=+0.197$ V saturated vs NHE) and a platinum counter electrode in a solution of 3.5% NaCl (by weight) in distilled water and the tested samples (bare metal) as working electrode. A special corrosion tape, placed between the sample and the plastic cylinder by sticking, was used to guarantee a constant and known area. The exposure area for testing was 9.62 cm². For this study, the EIS tests were carried out over a scanning frequency range from 10000 to 0.01 Hz and the amplitude of the signal was 12.5 mV with respect to the open circuit model. The cathodic polarization was carried out for 20 minutes at a constant voltage of a -2 V/ref and the stabilization period (where the open circuit voltage evolution with time is registered), lasted 180 minutes. The samples were introduced inside a Faraday cage in order to minimize external interferences on the system.

The impedance spectra were obtained and analyzed using MedCo and Zview software, respectively. The experimental results were modelled using the two-time constant (τ) coated-metal equivalent circuit showed in Figure 7.2.

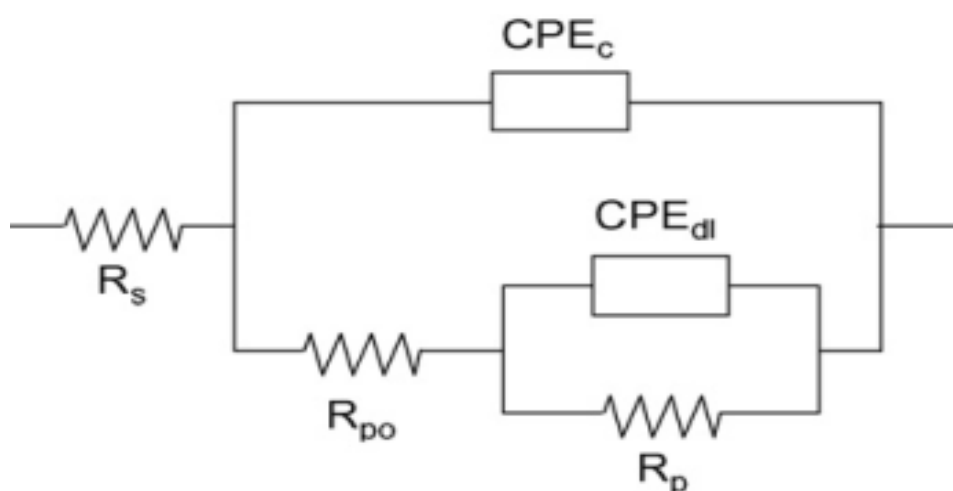


Figure 7.2. Equivalent circuit used to model ACET impedance data where passive parameters (R_s = electrolyte resistance, R_{po} = pore resistance, CPE_c = constant phase element of the coating capacitance, R_p = polarisation resistance and CPE_{dl} = constant phase element of the double layer capacitance).

The first parameters are related to the coating (pore resistance R_{po} and constant phase element of the coating capacitance C_c), and correspond to processes which occur at high frequencies; the second parameters give information about interface (polarization resistance R_p and constant phase element of the double layer capacitance C_{dl}), and correspond to processes which take place at low frequencies. As was already mentioned, the fitting results of the parameters of the equivalent circuit are obtained using the software ZView. The chi-squared parameter (χ^2) of the fit was usually below 0.1. When modelling the equivalent circuit with CPE, the software gave values of capacitance in units s^n/Ω , together with a parameter known as “n”. When n is close to 1 (ideal capacitor), it can be considered that the values of capacitances given by the software match the effective capacitances (ideal).

The equivalent circuit model can provide us with a simple way of understanding what may be a complicated electrochemical system. In using the model, we should try to associate a real, physical process with each of the circuit components in the model [41].

7.1.2.4.3 Equivalent circuit interpretation

Generally, it is assumed that there is a correlation between the elements of the equivalent circuit and the corrosion properties of the system [42]. Pore resistance R_{po} is a measure of the porosity and deterioration of the coating. R_{po} values are usually related to the number of pores or capillary channels to the substrate surface through which the electrolyte reaches the interface [43]. Although R_{po} can also increase with immersion time, probably because of defects or pore blockages caused by corrosion products, it is usually found to decrease. C_c is the capacitance of the coating and it should be a measure of the permeation of water into the coating, which is given by:

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 (A/d) \quad (1)$$

where ϵ is the dielectric constant of the coating, ϵ_0 is the vacuum permittivity, A is the area of the coating exposed to the electrolyte and d is the thickness. The coating capacitance will usually change during electrolyte absorption because the dielectric constant of water is approximately twenty times greater than that of a typical coating (range 3-4) [43]. C_c usually increases at the initial stage of exposure and seems to be a measure of water absorption. When the coating has been exposed for a long time, it can be correlated to deterioration [43]. The polarisation resistance R_p and double layer capacitance C_{dl} are two parameters used to specify the disbonding of the top coat and the onset of corrosion at the interface. The specific polarization resistance is associated with the charge transfer behaviour at the metal/electrolyte interface. R_p , like C_{dl} , can only be calculated properly when at least two time constants appear in the spectrum. C_{dl} , the double layer capacitance, is a measure of the area over which the coating has disbonded. It can only be correctly measured at advanced stages of coating deterioration. The trend of C_{dl} is complex. A change in the C_{dl} value can be associated with the competition between disbonding and corrosion product accumulation at the interface. The value of C_{dl} increases following the spread of water at the interface and the extension of the delaminated area. On the other hand, the accumulation of corrosion products at the interface reduces the area of the double layer capacitor, which will lead to a decrease in the value of C_{dl} . Therefore, the change of trend in C_{dl} might depend

on whether disbonding or corrosion product accumulation was the more dominant during the corrosion process. However, it should be noted that both the increase and the decrease in C_{dl} are the result of the development of corrosion at the metal surface, whereas a constant C_{dl} is an indication of a stable interface [44].

7.1.3 Results and discussion

7.1.3.1 Neutral Salt Spray Test (NSS)

The Table 7.2 shows the mean results for epoxy coatings with different pigments and content obtained after exposure of the samples to neutral salt fog into a chamber during 1.100 hours. Maximum protection against rusting ranking (low corrosion) are observed when the added pigment is Nubirox 106, but minimum when this pigment is Nubirox N2 (although lower than the reference). Nubirox 106 pigment shows a significant role in avoiding the active rusting of the substrate, on the contrary, Nubirox N2 pigment does not show any improvement of properties and, possibly it is not a good pigment for this binder. In order to adherence ranking, Nubirox 106 pigment presents higher adherence on the cold rolled steel than Nubirox N2 due to the percentage of deslamination area on the panel is decreased drastically according to increasing of the content of Nubirox 106. Protection against adhesion ranking is increased because of the deslamination on the panel, although results of the deslamination on the scribe are not so clear. The good results observed in the reference sample can be related to the high performance of the binder (epoxy coating) with low permeability and high adhesion to the substrate.

In the case of Nubirox 106 pigment there is not a significant difference of properties using different contents according to the global ranking (it has to be pointed out that the principal parameter affecting the global ranking is the parameter named "protection against rusting ranking, 80%). Nubirox 106 allows good anticorrosive performance at low dosages due to its design: zinc phosphate of high specific surface area (big active surface), molybdate activity and an organic surface treatment that improves pigment-binder interphase. Higher pigment dosages could show better performance at longer exposures in

CAPÍTULO 7.

salt spray test as the slight improvement in adhesion suggests. In the case of the Nubirox N2 pigment it seems that the increase of the content make the rusting and adherence ranking to decreases.

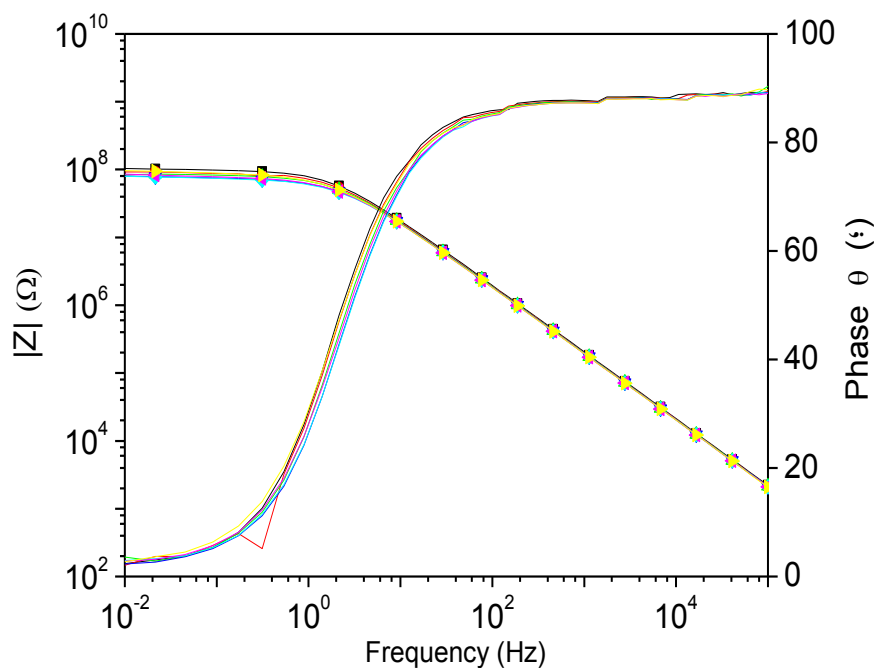
Table 7.2. Results for epoxy coatings with different pigments and different pigment content after exposure for 1100 hours to salt spray (distilled water with 5wt.% NaCl).

Pigment	Rusting at the scribe (mm) (ASTM D 1654-92-A)	Rusting on the panel (%) (ASTM B-610-01)	Protection against Rusting Ranking*	Deslamination at the scribe (%) (ASTM D 1654-92-B)	Deslamination on the panel (%) (ASTM B-3359)	Protection against Adhesión Ranking*	Anticorrosive protection Global Ranking*
REFERENCE	4,5±1,4	0±0	7±0	12,5±3,5	87,5±17,7	3±1	6±0
Nubirox 106 6%	2,8±0,4	0±0	8±0	40,0±49,5	97,5±3,5	3±2	7±0
Nubirox 106 8%	3,0±0,0	0±0	8±0	11,7±7,6	60,0±34,6	4±1	7±0
Nubirox 106 10%	3,7±1,2	0±0	8±1	40,0±14,1	20,5±27,6	5±2	7±0
Nubirox N2 6%	3,5±1,0	1,70±1,2	6±1	66,7±41,6	63,3±35,1	2±2	5±0
Nubirox N2 8%	5,17±2,0	4,4±5,1	5±2	75,0±43,3	91,7±14,4	1±1	4±1
Nubirox N2 10%	6,25±0,4	6,5±4,9	4±0	47,5±17,7	95,0±7,1	2±1	4±0

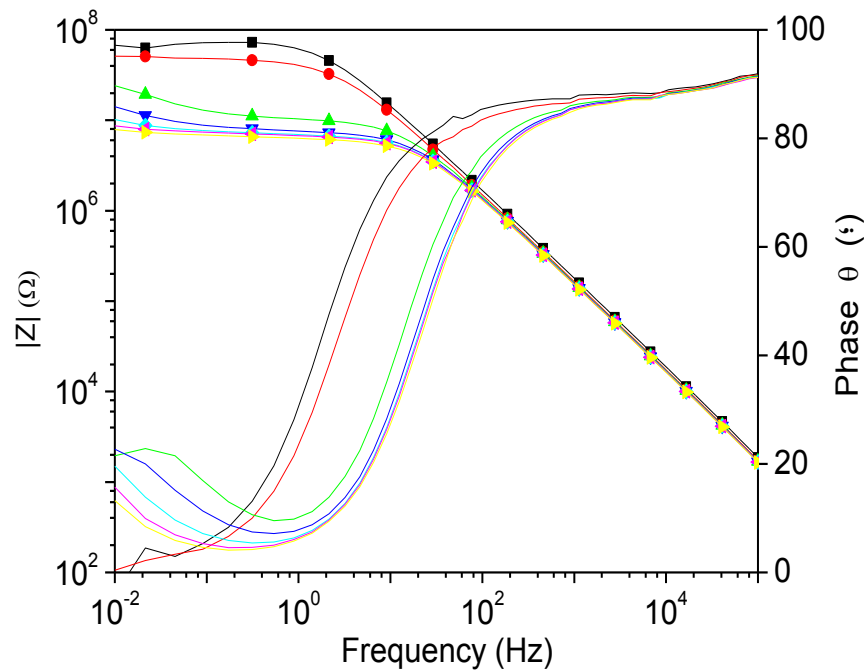
*non standardised evaluation.

7.1.3.2 Accelerated cyclic electrochemical tests (ACET)

Figure 7.3a shows the Bode plot of the epoxy coating formulated with 6% of the pigment Nubirox 106 (N106 6%) while figure 3b shows the Bode plot of the epoxy coating containing 8% of Nubirox (N2 8%). It must be pointed that the phase values should not be higher than 90° , otherwise, it can be produced by experimental problems of the reference electrode at high frequencies. It can be seen how as the ACET cycles are applied, the impedance modulus is decreased much more sharply in the case of Nubirox N2 8% (Figure b) than Nubirox 106 6% (Figure a), which is a reference of the different anticorrosive performance of these two pigments (N106 6% as a good coating and N2 8% as not). If there is no change in the impedance modulus with the polarization cycles for a specific frequency (overlap modulus), as the case of Nubirox 106 6%, the coating does not present degradation, there is no damage introduced by the cathodic polarization stress [30, 45].



a)



b)

Figure 7.3. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◀) and 6 (▶)) for epoxy coating with high behavior (a) and bad behavior (b); applied on cold rolled steel.

Figure 7.4 shows the step of potential relaxation, which takes place after each cathodic polarization, for the reference samples. The reference samples show two relaxations. First one, normally around -1V [46] corresponds to the ending of the cathodic reaction (H₂ production) while, second relaxation corresponds to ions and electrolyte leaving the coating and possibly the formation of a new double layer in the metallic surface [35].

The production of H₂ (g) and OH⁻ in the cathodic reaction means deslamination of the coating in several areas, so the double layer is being created in the interphase coating-metal. As two processes are defined in the spectrum, electrochemical results have been modelled with the two-time constant (τ) coated-metal model of figure 2, using ZView software.

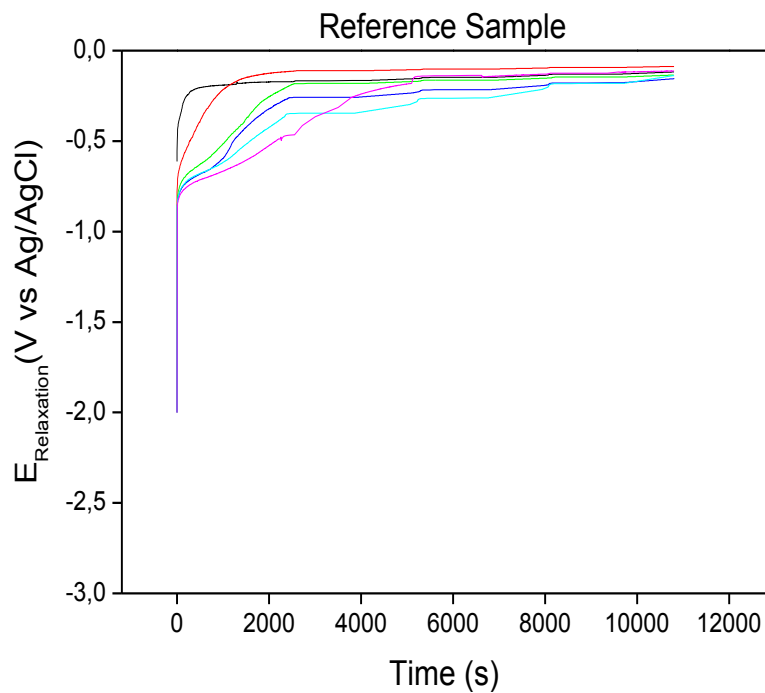


Figure 7.4. Evolution of relaxation potential plot with the cycles of ACET (cycle: 1 (-), 2(-), 3(-), 4 (-), 5(-) and 6(-)) for epoxy coating without anticorrosive pigment applied on cold rolled steel.

Figure 7.5 shows, for epoxy coating with N106 6% as an anticorrosive pigment applied on cold rolled steel, how there is a very good fit between the experimental results of impedance and the modelled values for the whole frequency range, not only in impedance modulus but also in phase.

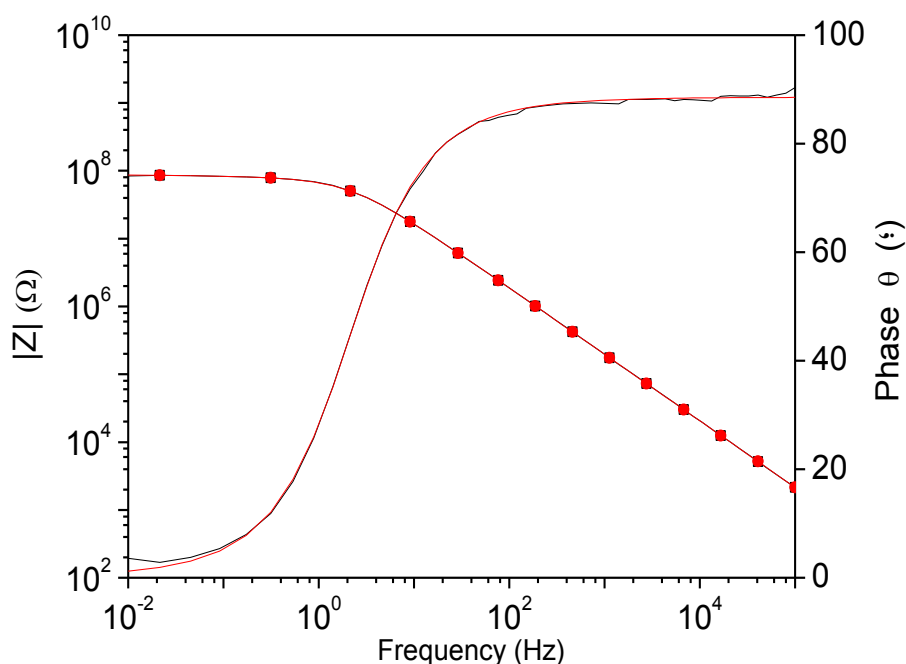


Figure 7.5. Bode plot comparison between experimental (blank curve) and modelled results (red curve) obtained through ZView software for epoxy coating with N106 6% as an anticorrosive pigment applied on cold rolled steel.

Table 7.3. Characteristic parameters obtained by modelled. 5th cycle of ACET.

Pigment	R_{po}	C_c	R_p	C_{dl}
REFERENCE	3,37E+05	6,07E-10	1,63E+07	2,12E-09
Nubirox 106 6%	3,94E+06	9,44E-10	1,69E+08	1,08E-09
Nubirox 106 8%	4,16E+05	1,04E-09	6,08E+07	2,23E-09
Nubirox 106 10%	4,12E+06	1,11E-09	7,26E+07	1,33E-09
Nubirox N2 6%	3,23E+05	1,13E-09	2,70E+07	7,81E-06
Nubirox N2 8%	1,29E+05	6,58E-10	1,23E+07	6,39E-07
Nubirox N2 10%	1,64E+05	7,10E-10	7,23E+07	1,25E-09

Table 7.3 presents the equivalent circuit modelled parameters after the fifth polarisation in the ACET test. It can be seen that in the case of using Nubirox 106 anticorrosive pigment there are better results than in the case of the reference sample. The addition of a pigment content of 6% gives high resistance to pore formation (R_{po}) and low permeability to the electrolyte (C_c).

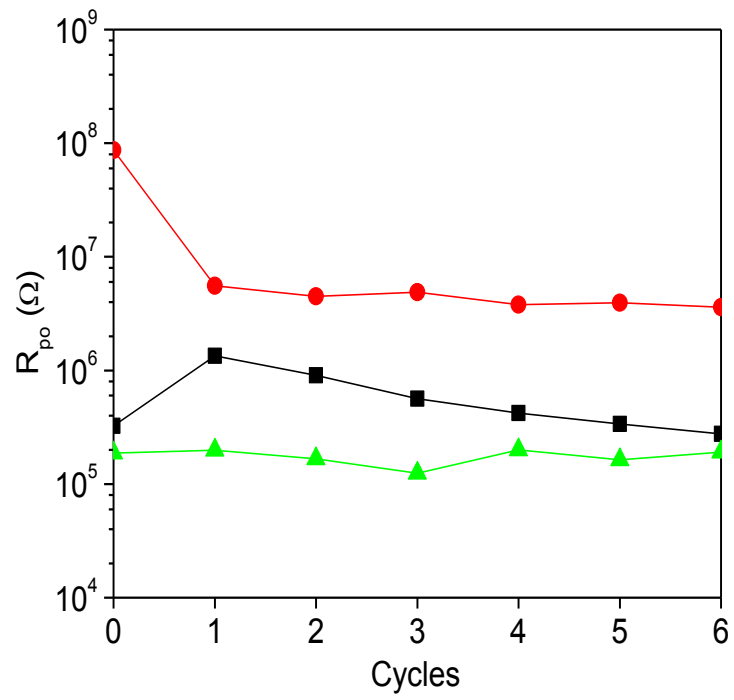
This percentage addition has the highest polarization resistance (R_p), which indicates high interface stability and the lowest values of double layer capacitance (low C_{dl} values that means low tendency to deslamination). In the case of the pigment Nubirox N2 the behaviour is worse than the reference and by ACET there is not an optimum dosage. Finally, in order to study comparatively by NSS and ACET the performance of three coatings, the reference sample, Nubirox 106 6% and Nubirox N2 10% have been selected. The reason is that the sample Nubirox 106 6% presents the best results by ACET and NSS, especially in mm of rusting, while Nubirox N2 10% presents the worse properties by NSS (see the global ranking but especially the properties against rusting in Table 7.2).

7.1.3.3 Comparison between pigments and reference coating

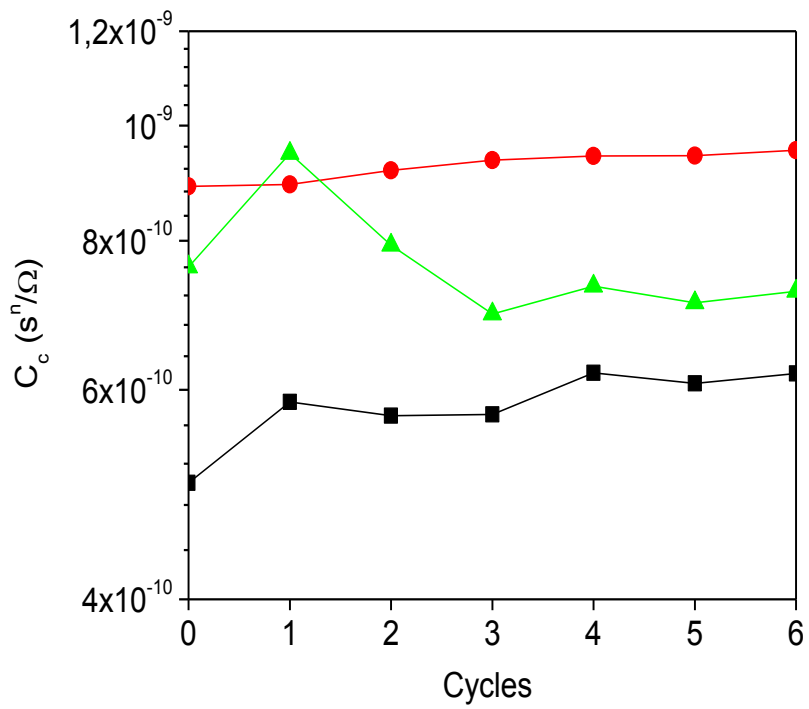
Figure 7.6 shows the evolution of the different modelled parameters with the polarization cycles, applied for the reference sample, Nubirox 106 6% and Nubirox N2 10%. It gives information about the anticorrosive coating properties and its evolution. In the case of the reference coating, the slight decrease of R_{po} with the number polarization cycles shows a small permeability and not degradation (this parameter is related to the number of pores and microcracking of the coating). The change of C_c is not significant with cycles and the values of the reference sample are the lowest of all tested samples. In addition, the deslaminated coating area (C_{dl} values) is high and its values increases with cycles especially after third cathodic polarization (that coincides with its low adhesion rating in salt spray test). The interface of the reference sample is quite active (the most one) with a significant decrease of the R_p values with the cycles (in fact the value of rusting at the scribe are quite high in NSS for the reference sample). In the case of Nubirox N2 10% the formation of pores is easier than in the reference sample (Nubirox N2 shows lower R_{po} values). In addition, the water uptake of Nubirox N2 pigment formulation is clearly bigger than the reference sample. About its interface the polarization resistance shows different tendency of the reference sample. Nubirox N2 pigment has lower R_p values during the three first cycles while its C_{dl} value is initially bigger, showing more deslamination area, but later, it is stabilized. All this means that Nubirox N2 coating properties in terms of porosity and adhesion are worse than reference

sample and not compensated by the active inhibition of the pigment, although, small percentages of this pigment would retard the development of corrosion (Nubirox N2 6%, see table 2). Finally, Nubirox 106 6% presents the best coating's and interface's properties (the highest R_{po} possibly due to the hydrophobic behaviour of the N106 pigment surface treatment, the highest R_p and the lowest C_{dl} , constant all through the test). It is characteristic of not existence of porosity in the coating, of a very good interface stability and low tendency to deslamination [45]. As it has been seen in salt spray results the protection against rusting and adherence rankings are quite higher in this sample than in the reference one and obviously than in Nubirox N2 pigment. It is interesting to see that the Nubirox 106 values of C_c are higher than the reference data. This is due to the fact that Nubirox 106 (which is partially hydrophobic) is composed of a highly soluble zinc phosphate and of zinc molybdate which is also soluble, and both of them increase the water uptake. This solubility would also explain the data in Table 3, where there is an increase of C_c with Nubirox 106 content, indicating a more hydrophilic coating, which is necessary because it allows the pigment to partially solubilise itself and by this way to protect the panel against corrosion.

From both types of techniques Nubirox 106 6% coating presents the optimum anticorrosive results and shows very high increase of properties compared to the reference sample. The bad behaviour showed by Nubirox N2 pigment with this binder can be due to the characteristics of the final coating (low pore resistance R_{po} and higher permeability than the reference). Anyway, Nubirox N2 is a non toxic pigment that can be use with other types of binder and has been the base to develop new and powerful anticorrosive pigments like Nubirox 106 (a mixture of zinc and zinc molybdate with an organic surface modification in order to increase its compatibility with the binder).



(a)



(b)

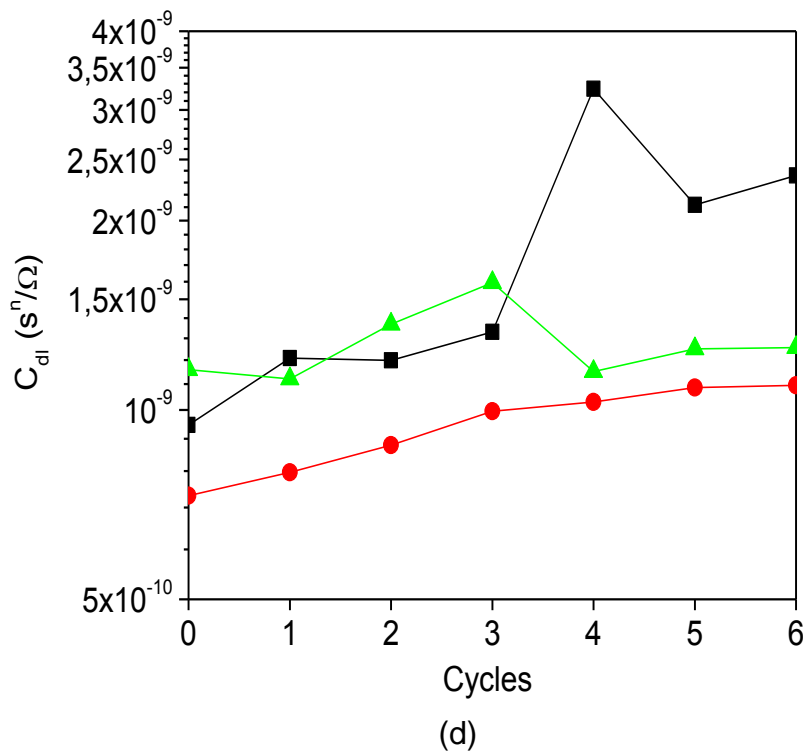
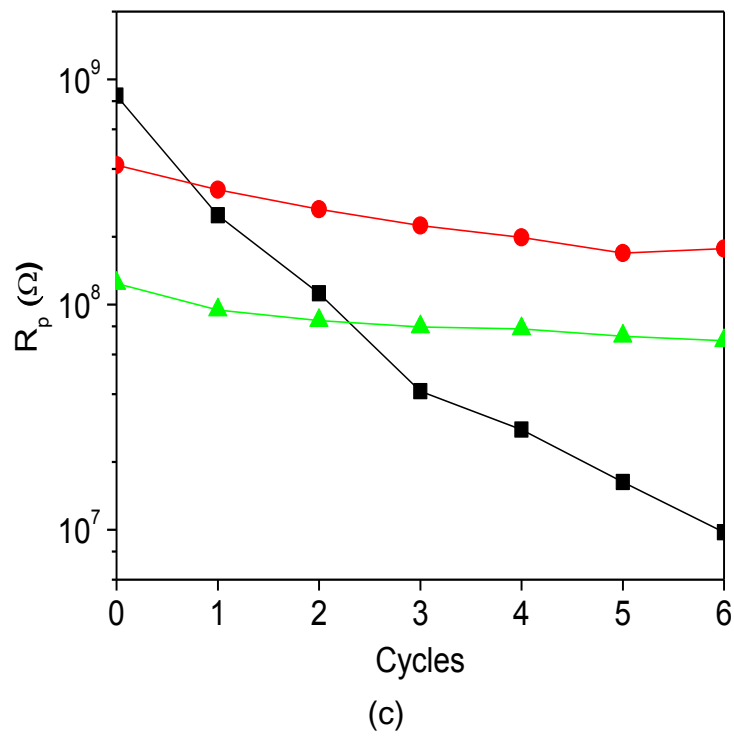


Figure 7.6. a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) evolution of coating capacitance C_c ; (c) evolution of the polarization resistance, R_p ; (d) evolution of the double layer capacitance, C_{dl} vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment and content (%): reference 0 (■), N106 6 (●), N2 10 (▲); applied on cold rolled steel.

7.1.4 Conclusions

An epoxy coating formulation with different anticorrosive pigments and contents of anticorrosive pigments (0, 6, 8 and 10%) were applied over cold rolled steel panels (CRS). Two different testing methods (Neutral salt spray test (NSS) and accelerated cyclic electrochemical test (ACET)) were used to assess and to rank the pigment behavior and to optimize the coating formulation pigment content.

From the electrochemical results and the neutral salt spray results, it can be concluded that the Nubirox 106 anticorrosive pigment offers better results (much better with a content of 6% of pigment) since, its addition minimizes the rusting of the substrate (R_p high and stable evolution) and avoid the coating delamination (C_{dl} values are low and constants) than the Nubirox N2 anticorrosive pigment (due to the bad properties of the coating). The reference sample exhibits an intermediate behaviour.

ACET results were obtained in 24 hours while salt spray results needed 1.100 hours of exposition and a hard work to coatings corrosion and adhesion evaluation. Although the salt fog spray is the standard corrosion evaluation technique uses in coating industry, it requires long exposure time and laborious work in order to evaluate the coating properties. Furthermore, it does not offer information about corrosion processes an interpretation of failure mechanism. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is a powerful technique able to gives information about the protection mechanism of the coatings although it requires too long exposure times to degradate the samples and to obtain good quality data of the coating anticorrosive properties (sometimes months). For this reason, other electrochemical accelerated tests have been developed such as the Rapid Electrochemical Assessment of Paints (REAP) or the Accelerated Cyclic Electrochemical Test (ACET). Both techniques use EIS for analyzing the data although ACET included a potential relaxation assay in order to obtain additional information about the quality of the coating. The ACET technique includes an additional stress to the coating that it is the cathodic polarization, not only the exposure to the electrolyte, able to produce accelerated deterioration to the coating.

ACET technique allows comparing the protective and anticorrosive properties of different coating systems on metal in short times and in a qualitative and quantitative way. The technique evaluates the permeability of the coating and properties and the adhesion to the substrate. This technique can be useful to study the anticorrosive properties of organic coating systems independent of its quality and thickness and to correlate the results to those obtained with normalized test like the salt spray resistance

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thanks Ms Montserrat Puig, Ms M^a Carmen Güiza and Mr Victor Lozano for their help in the development of this study.

REFERENCES

- [1] M. Bethencour, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 280–287.
- [2] M.C. Perez Perez, Ph.D. Thesis, University of Vigo, Vigo (Spain), 1998, p. 28.
- [3] G.P.A. Turner, *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*, Chapman & Hall, New York, USA, 1988.
- [4] A. Kalendová, *Anti-corros. Meth. Mater.* 45 (1998) 344-349.
- [5] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, J.M. Sanchez-Amaya, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 49-62.
- [6] B. Bettan, *Paint Resin Technol.* 2 (1986) 16-17.
- [7] G. Blustein, B. Del Amo, R. Romagnoli, *Pigm. Resins Technol.* 29 (2000) 100-107
- [8] L.S. Hernandez, B. Del Amo, R. Romagnoli, *Anti-corros. Meth. Mater.* 46 (1999) 198-204.
- [9] R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Corrosion (NACE)* 51 (2) (1995) 116-123.

CAPÍTULO 7.

- [10] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowsky, Br. Corr. J. 4 (9) (1969) 271-275.
- [11] G. Meyer, Farbe Lack 69(1) (1963) 528-532.
- [12] J. Barraclough, J.B. Harrison, JOCCA 48(4) (1965) 341-355.
- [13] F. de L. Fragata, J.E. Dopico, JOCCA 74 (3) (1991) 92-97.
- [14] R. Romagnoli, V.F. Vetere, Corr. Rev. 13 (81) (1995) 45-64.
- [15] M. Svoboda, J. Mleziva, Prog. Org. Coat. 12 (1984) 251-297.
- [16] A. Bittner, J. Coat. Technol. 61 (777) (1989) 111-118.
- [17] A. Gerhard, A. Bittner, J. Coat. Technol. 58 (740) (1986) 59-65.
- [18] L. Chromy, E. Kaminska, Prog. Org. Coat. 18 (1990) 319-324.
- [19] R. Romagnoli, B. del Amo, V.F. Vetere, L. Veleva, Surf. Coat. Int. 83 (1) (2000) 27-32;
- [20] V.F. Vetere, R. Romagnoli, Br. Corr. J. 29 (2) (1994) 115-119.
- [21] B. Del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2310-2314.
- [22] G. Adrian, A. Bittner, Anticorros. Pigments 58 (1986) 59-65.
- [23] A.O.S. Leite, W.S. Araujo, I.C.P. Margarit, A.N. Correia, P. Lima-Neto, J. Braz. Chem. Soc. 16 (2005) 756-762.
- [24] H. Leidheiser Jr., J. Coat. Tech. 53(678) (1981) 29-39.
- [25] J.R. Ambrose, Corrosion 34(1) (1978) 27-31.
- [26] J. Hollaender, E. Ludwig, S. Hillebrand, Proc. 5th International Tinplate Conference, London, 300 (1992).
- [27] J. Hollaender, C.A. Schiller, W. Strunz, Food additives and contaminants 14, 6-7 (1999) 617-626.

- [28] J. Hollaender, C.A. Schiller, W. Strunz, Proc. EIS 2001, Marilleva-Italy (2001).
- [29] M.T. Rodriguez, J.J. Gracenea, J.J. Saura, J.J. Suay, Prog. Org. Coat. 50 (2004) 68-74.
- [30] M.T. Rodriguez, J.J. Gracenea, S.J. García, J.J. Saura, J.J. Suay, Prog. Org. Coat. 50 (2004) 123-131.
- [31] J.J. Suay, M.T. Rodriguez, K.A. Razzaq, J.J. Carpio, J.J. Saura, Prog. Org. Coat. 46 (2003) 121
- [32] S.J. García, J. Suay. Prog. Org. Coat., 63 (2009) 306-313.
- [33] S. J. García, J. Suay. Prog. Org. Coat., 59 (2007) 251-258
- [34] J. García, M. Rodríguez, R. Izquierdo, J. Suay. Prog. Org. Coat., 60 (4) (2007) 303-311
- [35] S. J. García, J. Suay. Prog. Org. Coat., 57 (3) (2006) 273–281
- [36] ASTM B117 (2011): “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”.
- [37] ASTM D-3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.
- [38] ASTM D 1654 – 92 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment.
- [39] ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.
- [40] UNE 48315 (2011). Paints and varnishes. Determination of anticorrosive properties of organic coatings by the Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET). Part 1: Collection of data.

CAPÍTULO 7.

[41] Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers—Gamry Instruments*

[42] F. Mansfeld, *Electrochem. Acta* 38 (1993) 1891-1897.

[43] A. Amirudin, D. Thierry, *Prog. Org. Coat.* 26 (1995) 1-28.

[44] N. Tang, W.J. Ooij, G. Górecki, *Prog. Org. Coat.* 30 (1997) 255-263.

[45] J.J. Gracenea, J.J. Suay, M.J. Gimeno. *Int. Paint & Coat. Magazine*. January, 2011, 8-17.

[46] H. Leidheisser Jr., W. Wendy, L. Igefolt, *Prog. Org. Coat.*, 11 (1983) 19.

7.2 Characterization of the pigment C

7.2.1 Results and discussion

Article published in 2014 only showed anticorrosive results for epoxy coatings formulated with Nubirox N2 and Nubirox 106 pigments obtained by Neutral Salt Spray and Accelerated Cyclic Electrochemical Test. In this chapter we will include anticorrosive results (NSS and ACET) corresponding to the anticorrosive behavior of epoxy coatings formulated with Pigment C.

7.2.1.1 Evaluation in neutral salt spray chamber (NSS)

The evaluation of the anticorrosive properties of the formulated coatings with Pigment C was done first by neutral salt spray test (NSS). Four coating systems were applied on cold rolled steel panels (CRS) and three replicas each one (total of 12 painted panels) were tested. Their identification, description and thickness of dry film are detailed in the Table 7.4.

Table 7.4. Sample description and identification to carry out NSS test.

Identification	N. Panel	Thickness min - max (μm)	Description
M0310	4	57 - 64	Formulated panel without pigment (Reference)
	5	56 - 62	
	6	58 - 63	
M0312	4	59 - 61	Formulated panel with 6% Pigment C pigment
	5	61 - 63	
	6	59 - 63	
M0315	4	63 - 65	Formulated panel with 8% Pigment C pigment
	5	63 - 65	
	6	63 - 64	
M0446	4	63 - 71	Formulated panel with 10% Pigment C pigment
	5	61 - 76	
	6	62 - 70	

The neutral fog salt spray test (NSS) was performed according to ASTM B-117 in a salt fog chamber 400 SSC (Dycometal) under the described conditions in Table 3.11 of the Chapter 3. Materiales y métodos.

Parameters related to rusting and adhesion were evaluated. The anticorrosive protection value (global ranking) of a coating can be defined mathematically as:

$$\text{GLOBAL RANKING} = 0.8 \times \text{Protection against Rusting Ranking} + 0.2 \times \text{Protection against Adhesion Ranking}$$

where

Protection against Rusting Ranking = (Classification 0-10 Rusting on the panel ASTM D610 + Classification 0-10 Rusting at the scribe ASTM D1654) / 2

Protection against Adhesion Ranking = (Classification 0-10 Adhesion at the scribe ASTM D1654 + Classification 0-10 Adhesion Cross cut ASTM D1654) / 2

7.2.1.1.1 Photos of the final stage of the coating

From Figure 7.7 to Figure 7.10 show the surface of the panels (Reference, 6, 8 and 10 % of Pigment C) after 1.100 hours exposed to neutral salt spray chamber. Only one replica (the most representative) is showed. Additionally, a table with the quantitative results of the parameters named millimeters of rusting, percentage of rusted surface, percentage of adhesion at the scribe and adhesion on the panel, with their classifications according to ASTM standard is detailed for each tested panel.

7.2.1.1.1.1 Panel without anticorrosive pigment

Figure 7.7 shows the image of the epoxy coating without pigment (Reference) obtained after the exposure to neutral salt fog during 1.100 hours. The scratched area of the reference coating presents a significative progress of the corrosion from the incision, with an average value of 4.5 mm. There is not rusted surface. The oxide formed over the scribe gives place to a complex interpretation of the parameter adhesion at the scribe, since this oxide helps to maintain the paint adhered, (the obtained value of 12.5% of delamination is not representative of the behavior of this sample). Moreover, the result of the cross-cut test verified this effect. A considerable delamination (more than 85%) exists

after carry out this test, which indicates poor adhesion between the coating and the substrate after the exposure.



Figure 7.7. Photograph of the Reference panel after 1.100 hours in the salt spray chamber.

Table 7.5. Results of formulated coating of 60 μm without anticorrosive pigment after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

	Panel	Without anticorrosive pigment	
	Identification	M0310-4	M0310-5
Rusting at the scribe	mm oxide	3,5	5,5
	ASTM D 1654-91 (A)	5	4
Rusting on the panel	ASTM D 610-018	9P	9P
	Rusted surface (%)	0	0
	ASTM D 610-01	9	9
Adhesion at the scribe	Delamination surface (%)	15	10
	ASTM D 1654-92 (B)	5	6
Adhesion on the panel (cross-cut)	ASTM B-3359	0	0B
	Delamination surface (%)	100	75
	ASTM D 1654-91 (B)	0	1

As reflected in Table 7.5, the results are similar between replicas, being different the ASTM classification in not more of 1 point.

CAPÍTULO 7.

7.2.1.1.1.2 Panel with 6% Pigment C as anticorrosive pigment

Figure 7.7 and Table 7.6 show the behavior of the coating with 6% Pigment C as anticorrosive pigment. The increase of the pigment Pigment C in the formulation decreases the millimeters of oxide at the scribe and the delamination compared to reference sample; while rusted area continued being 0%.



Figure 7.8. Photograph of the 6% Pigment C panel after 1.100 hours in the salt spray chamber.

Table 7.6. Results of formulated coating of 60 μm with 6% Pigment C after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

	Panel	6% Pigment C	
	Identification	M0312-4	M0312-5
Rusting at the scribe	mm oxide	2,5	3,0
	ASTM D 1654-91 (A)	6	6
	ASTM D 610-018	10	9P
Rusting on the panel	Rusted surface (%)	0	0
	ASTM D 610-01	10	9
	Delamination surface (%)	1	1
Adhesion at the scribe	ASTM D 1654-92 (B)	9	9
	ASTM B-3359	4B	4B
Adhesion on the panel (cross-cut)	Delamination surface (%)	1	1
	ASTM D 1654-91 (B)	9	9

As reflected in Table 7.6, the results in order to ASTM classification are equal in the two replicas.

7.2.1.1.1.3 Panel with 8% Pigment C as anticorrosive pigment

Figure 7.9 and Table 7.7 show the behavior of the coating with 8% Pigment C as anticorrosive pigment. The increase of the pigment Pigment C in the formulation decreases the millimeters of oxide at the scribe and the delamination compared to panel with 6% of Pigment C and in more measurement with the reference sample; while rusted area continued being 0%.



Figure 7.9. Photograph of the 8% Pigment C panel after 1.100 hours in the salt spray chamber.

CAPÍTULO 7.

Table 7.7. Results of formulated coating of 60 µm with 8% Pigment C after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

	Panel	8% Pigment C		
	Identification	M0315-4	M0315-5	M0315-6
Rusting at the scribe	mm oxide	1,5	2,5	2,5
	ASTM D 1654-91 (A)	7	6	6
Rusting on the panel	ASTM D 610-018	9	10	10
	Rusted surface (%)	0,03	0,00	0,00
	ASTM D 610-01	9	10	10
Adhesion at the scribe	Delamination surface (%)	0	1	10
	ASTM D 1654-92 (B)	10	9	6
Adhesion on the panel (cross-cut)	ASTM B-3359	5B	5B	5B
	Delamination surface (%)	0	0	0
	ASTM D 1654-91 (B)	10	10	10

As reflected in Table 7.7, the results are similar in the three replicas, being different the ASTM classification in not more of 1 point. Whereas, the value of the parameter named adhesion at the scribe quite different, so the replica 4 and 5 have values less than 1% of delamination and the replica 6 of 10%.

7.2.1.1.1.4 Panel with 10% Pigment C as anticorrosive pigment

Figure 7.10 and Table 7.8 show the behavior of the coating with 10% Pigment C as anticorrosive pigment. The increase of the pigment Pigment C in the formulation decreases the millimeters of oxide at the scribe compared to last panels but there is not improvement over rusted surface or delamination percentage.



Figure 7.10. Photograph of the 10% Pigment C panel after 1.000 hours in the salt spray chamber.

Table 7.8. Results of formulated coating of 60 μm with 10% Pigment C after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

	Panel	10% Pigment C		
	Identification	M0446-4	M0446-5	M0446-6
Rusting at the scribe	mm oxide	1,5	1,5	2,0
	ASTM D 1654-91 (A)	7	7	7
Rusting on the panel	ASTM D 610-018	10	10	8G
	Rusted surface (%)	0,00	0,00	0,10
	ASTM D 610-01	10	10	8
Adhesion at the scribe	Delamination surface (%)	20	10	10
	ASTM D 1654-92 (B)	5	6	6
Adhesion on the panel (cross-cut)	ASTM B-3359	3B	3B	3B
	Delamination surface (%)	10	10	10
	ASTM D 1654-91 (B)	6	6	6

As reflected in Table 7.8, the results are similar between replicas, except for the value of the rusted area, which is 0% for the replica 4 and 5 whereas the replica 6 has 0.10%.

7.2.1.1.2 Comparative of the tested panels.

The Table 7.9 shows the average results with the standard deviation of each of the parameters (oxidation and adherence) obtained from the analysis of NSS results for epoxy coatings formulated with Pigment C inhibitor (0, 6, 8 and 10% of pigment).

Results were obtained after exposure of the coatings to neutral salt fog into a chamber during 1.100 hours. Significant improvement is observed because anticorrosive pigment addition: parameter rusting at the scribe is reduced, while the loss of the adhesion is decreased considerably until addition of 6% Pigment C in the delamination at the scribe and 8% in the delamination in the scribe (further additions increases delamination). The global ranking parameter is equal or higher to 8 for any addition (being 6 for the reference sample).

Table 7.9. Comparative of the average parameters of the panels of 60 microns formulated without pigment and with Pigment C pigment after exposure for 1100 hours to salt spray (distilled water with 5wt.% NaCl).

Pigment	Rusting at the scribe (mm) (ASTM D 1654-92-A)	Rusting on the panel (%) (ASTM B-610-01)	Protection against Rusting Ranking*	Deslamination at the scribe (%) (ASTM D 1654-92-B)	Deslamination on the panel (%) (ASTM B-3359)	Protection against Adhesión Ranking*	Anticorrosive protection Global Ranking*
REFERENCE	4,5±1,4	0±0	7±0	12,5±3,5	87,5±17,7	3±1	6±0
Pigment C 6%	2,8±0,4	0±0	8±0	1,0±0,0	1,0±0,0	9±0	8±0
Pigment C 8%	2,2±0,6	0±0	8±0	3,7±5,5	0,0±0,0	9±1	8±0
Pigment C 10%	1,7±0,3	0±0	8±1	13,3±5,6	10,0±0,0	6±0	8±0

*non standardised evaluation.

7.2.2.1 Assessment by accelerated cyclic electrochemical test (ACET)

The evaluation of the anticorrosive properties of the formulated coatings with Pigment C was done second by accelerated cyclic electrochemical test (ACET). Four coating systems were applied on cold rolled steel panels (CRS) and three replicas each one (total of 12 painted panels) were tested. Their identification, description and thickness of dry film are detailed in the Table 7.10.

Table 7.10. Sample description and identification to carry out NSS test.

Identification	N. Panel	Thickness min - max (μm)	Description
M0310	1	56 - 58	Formulated panel without pigment (Reference)
	2	56 - 57	
	3	56 - 57	
M0312	1	59 - 61	Formulated panel with 6% Pigment C pigment
	2	61 - 63	
	3	59 - 63	
M0315	1	63 - 65	Formulated panel with 8% Pigment C pigment
	2	63 - 65	
	3	63 - 64	
M0446	1	63 - 71	Formulated panel with 10% Pigment C pigment
	2	61 - 76	
	3	62 - 70	

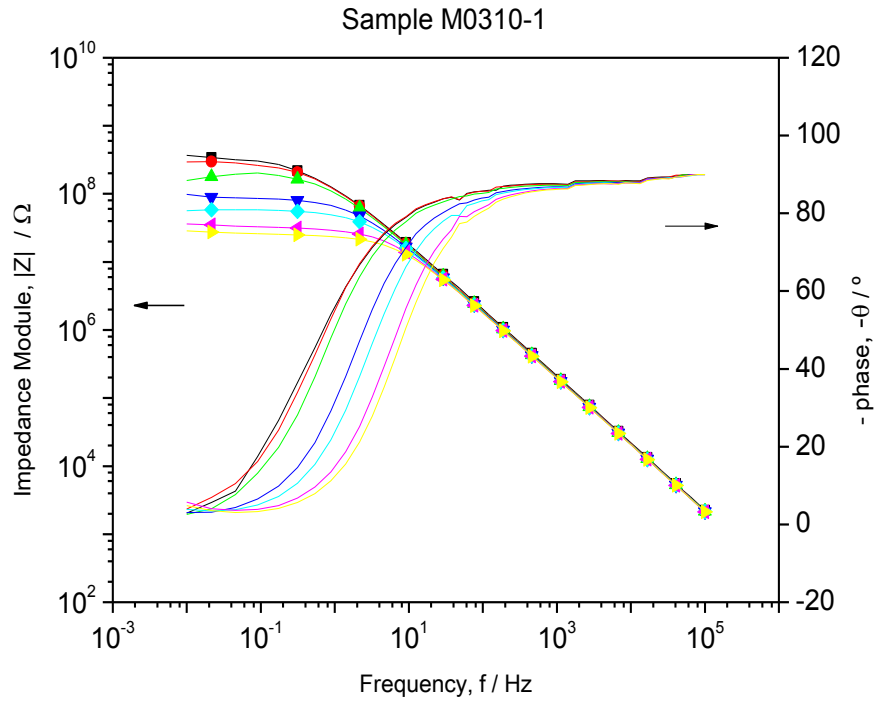
The behavior of coatings formulated with Pigment C were monitored by ACET according to ISO 17643:2014. Bode diagrams for the reference coating (without pigment) and with 6%, 8% and 10% of Pigment C pigment were presented in Figure 7.7 a) to d), respectively, for the different cycles applied. Additionally, a table with the most important electrochemical parameters described in the Table 3.16 of the Chapter 3. Materiales y métodos is showed for each one of the tested replicas.

7.2.2.1.1 Bode plot and Evolution of the potential with the time

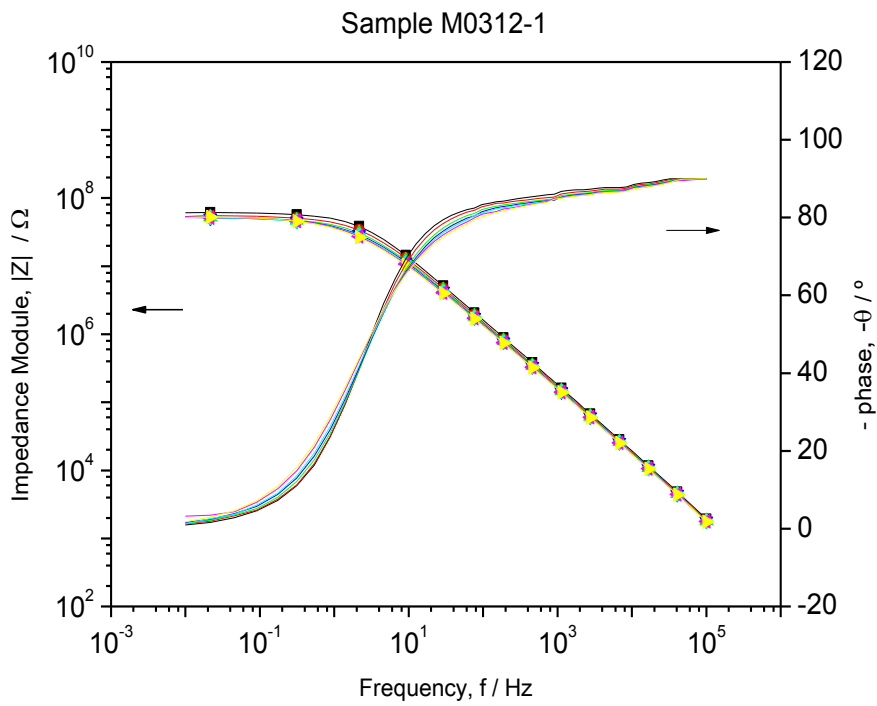
Bode plot and the evolution of the relaxation potential with the time are showed for the most representative replica of the behavior of the tested epoxy coating (samples with 0% (Reference), 6, 8 and 10% of anticorrosive pigment). The replica with the behavior more repeated is considered as the representative one and it is at least in two of the three tested samples. In most cases, the qualitative behavior was very similar in the three replicas and very similar impedance spectra were obtained. The same tested area was used in all samples and that the data displayed have not been standardized.

Figure 7.11a) shows the Bode graphic for the reference coating and it is observed high values of impedance module value with phase angles up to 80° until frequencies of 10 Hz which is representative of good anticorrosive properties (as we are working with epoxy coatings the reason can be the low permeability and high adherence to the substrate). When Pigment C pigment is added at 6% there is no change of impedance spectrum (module and phase angle) with cycles application (polarization and potential relaxation). However, the impedance module values are lower than in the case of reference sample which possibly indicates higher permeability of the coating with this pigment. Further pigment addition increase the variation of the impedance and decrease coating resistance with the cycles as can be seen in Figure 7.11c) and d). A possible interpretation of the impedance decrease with pigment addition can be its relatively high solubility, that can produce large pores in the coating (as happen with zinc chromate pigment in epoxy coating¹).

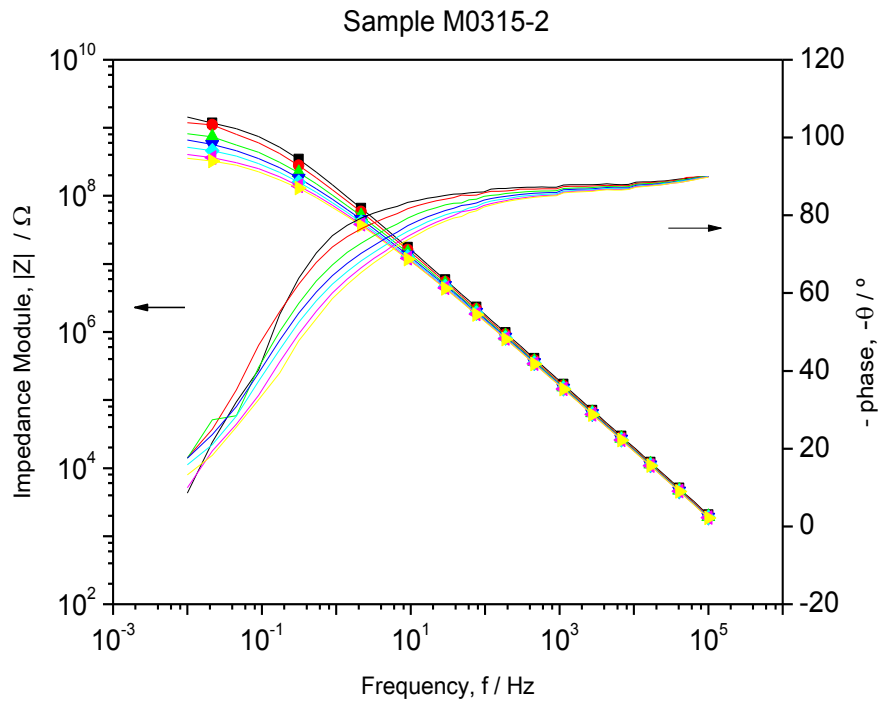
¹ M. Mahdavian, M.M. Atta. "Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods". Progress in Organic Coatings 53 (2005) 191–194.



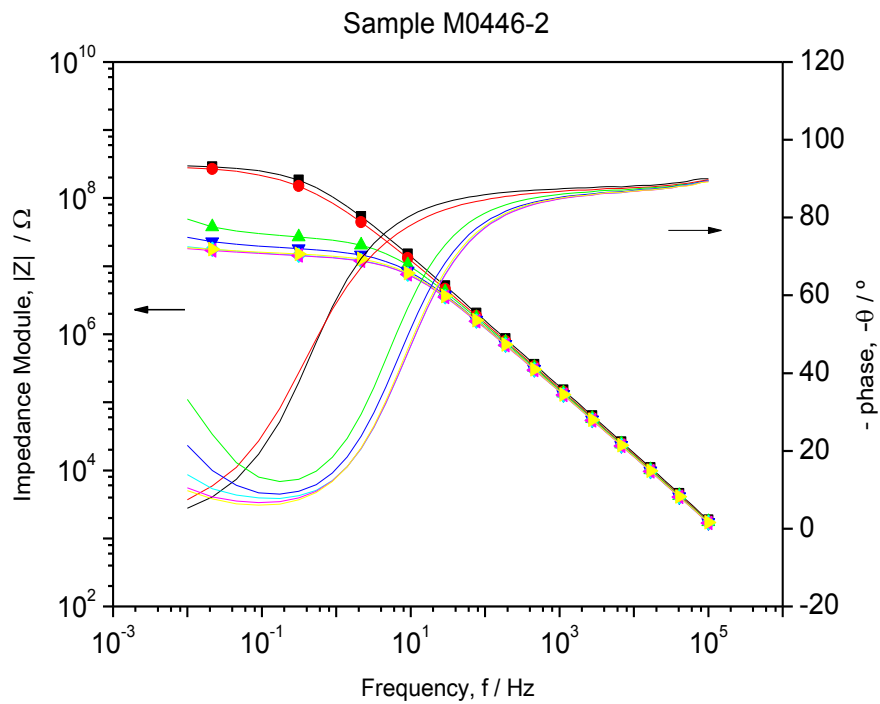
a)



b)



c)



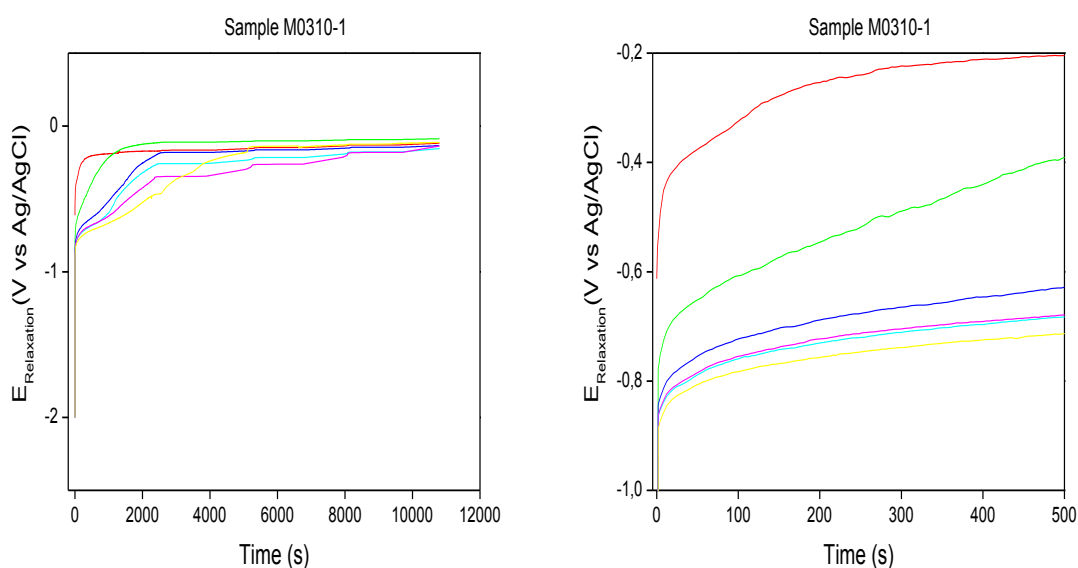
d)

Figure 7.11. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◆) and 6 (◆)) for epoxy coating with Pigment C to 0% (a), 6% (b), 8% (c) and 10 % (d); applied on cold rolled steel.

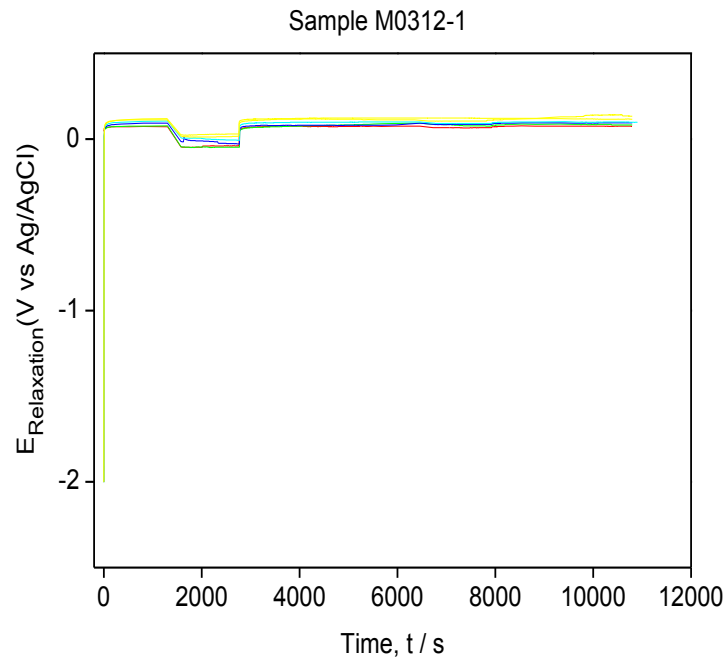
CAPÍTULO 7.

As has been mentioned throughout the article, the occurrence or absence of cathodic reaction is indicative of presence or absence of electrolyte at the interface. The evolution of potential relaxation time for Pigment C pigment formulated to 6 and 8% indicate that the cathodic reaction has not taken place; one relaxation process is observed at potentials close to open potential circuit for all cycles tested and which corresponds to the exit of ions/electrolyte/hydrogen of the coating. It corresponds with a high adherence and low permeability coating.

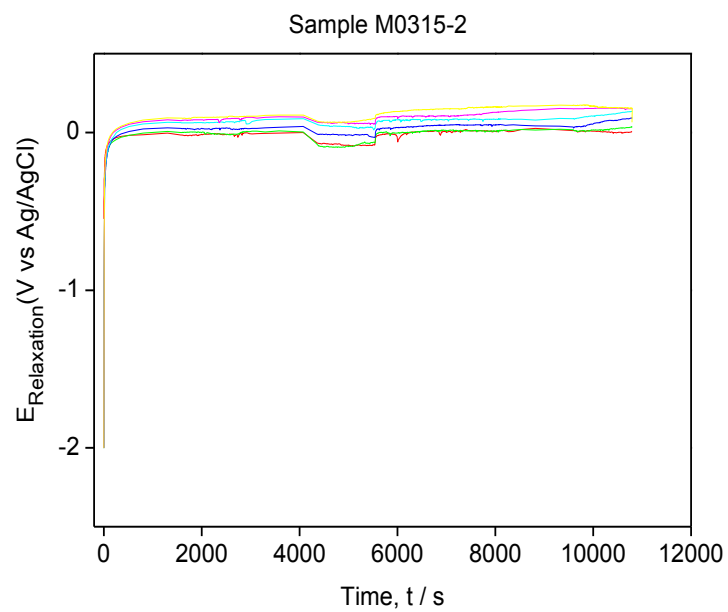
On the contrary, for the reference sample and for the formulation with 10% of Pigment C, the electrolyte was able to permeate through the coatings reaching the interface, activating it and leading to the formation of two potential relaxations. The first one, at short times and about -1V, would correspond to the end of the cathodic reaction producing H_2 (g) and / or OH^- and the second relaxation, longer times corresponds to the output of ions and electrolyte and the possibly creation of the double layer in the metallic surface.



a)



b)



c)

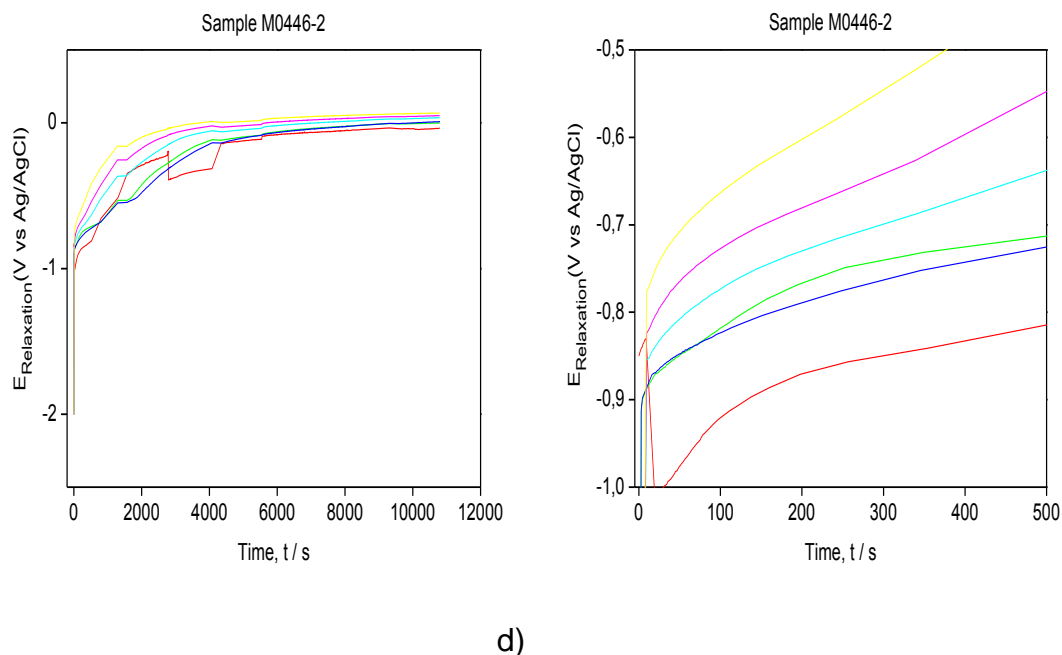


Figure 7.12. Evolution of relaxation potential plot with the cycles of ACET (cycle: 1 (-), 2(-), 3(-), 4 (-), 5(-) and 6(-)) for epoxy coating with Pigment C to 0% (a), 6% (b), 8% (c) and 10 % (d); applied on cold rolled steel.

7.2.2.1.1 Fitting of the impedance spectra

The fitting of the impedance spectra to an equivalent circuit and the study of the evolution of the passive elements allow to do a detailed study of the coatings anticorrosive properties. The spectra can be model with the electric equivalent circuits shown in Fig. 7.13 (a) and (b) with different number of time constants one or two, respectively. The choices of one or other circuit is a critical step in the process of analysis and interpretation of the impedance spectra since, as noted before, this circuit should reflect the physical and/or chemical processes which occur in the system under study.

The number of time constant (τ) must be known to do fitting with equivalent circuit showed in a) or in b). They are reflected in the Bode and Nyquist diagrams and checked, by our experience, in the evolution of relaxation plot. When the coated system fits the one time constant model, it is the case of sample with 6% and 8% of Pigment C, the quality of the coating is very high (low permeability and high adhesion to the substrate). The electrolyte is not able to reach the substrate. When the impedance spectrum fits the two time

constants models (reference sample and sample with 10% Pigment C) the electrolyte is able to reach the interface through the coating. The number of constants observed for each coating in each cycle is tabulated in Table 7.11.

Table 7.11. Number of time constants (τ) for each system in each tested cycle.

Identification	Description	Cycle						
		0	1	2	3	4	5	6
M0310	Panel formulated without anticorrosive pigment (Reference)	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ
M0312	Panel formulated with 6% Pigment C as anticorrosive pigment	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ
M0315	Panel formulated with 8% Pigment C as anticorrosive pigment	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ	1 τ
M0446	Panel formulated with 10% Pigment C as anticorrosive pigment	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ	2 τ

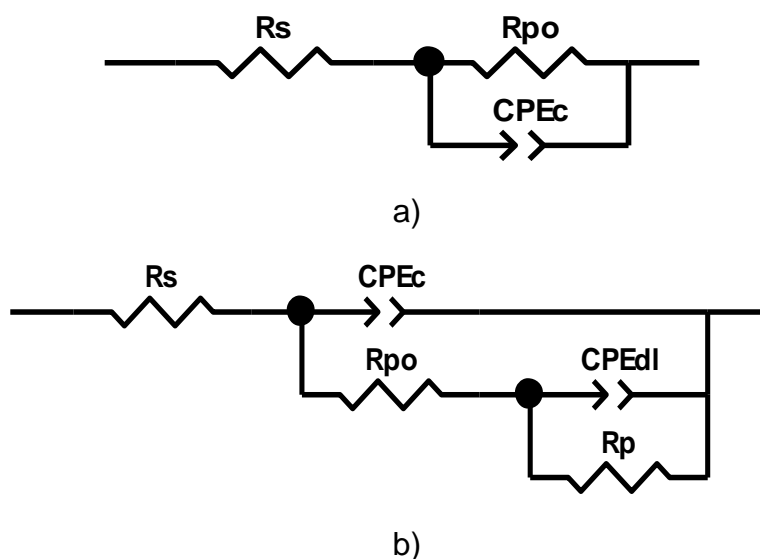


Figure 7.13. Equivalent electric circuit for systems with one (a)^{2,3} and two (b)⁴ time constants.

² K. Kowalczyk, Kinga Łuczka, Barbara Grzmil and Tadeusz Szychaj, Progress in Organic Coatings 74 (2012) 151–157.

³ S.L. Esfahani, Z. Ranjbar and S.Rastegar, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1264–1270.

⁴ R. Naderi and M.M. Attar, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 830–835.

It must be considered in the interpretation of the model that the samples which were fitted with one time constant model have better properties than those that were fitted with two time constants circuit.

The quantification of the corrosion behavior of the object system it is made from study of the evolution of R_{po} and CPE_c parameter in the case of one time constant model and moreover, R_p and CPE_{dl} for two constant model. Higher values of the parameters R_p and R_{po} and lower of CPE_c and CPE_{dl} indicate better corrosion properties. The following figures show the evolution of the passive elements values with polarization cycles applied to the reference panel in comparison with each one of the anticorrosive pigments added to 6, 8 and 10% to the mentioned formulation. The chi-squared limit of the fit was mostly below 0.1.

First of all, Figure 7.14 shows the evolution of the pore resistance for each sample and for each one of the applied EIS after polarization and the relaxation potential tests (the cycle 0 is referenced as prior EIS to the first polarization, while from 1 to 6 are referred to those applied after each polarization). The samples named 6% Pigment C and 8% Pigment C present the highest values and a stable trend, which indicate less permeability of the coating due to their low number of pores. These results could be interpreted as an improvement of the barrier properties of the coatings due to the presence of the pigment to the mentioned dosages. The incorporation of 6 or 8% Pigment C increases strongly the anticorrosion properties. On the contrary, the sample 10% Pigment C shows the worst barrier effect even worse than reference sample since the R_{po} values are lowest.

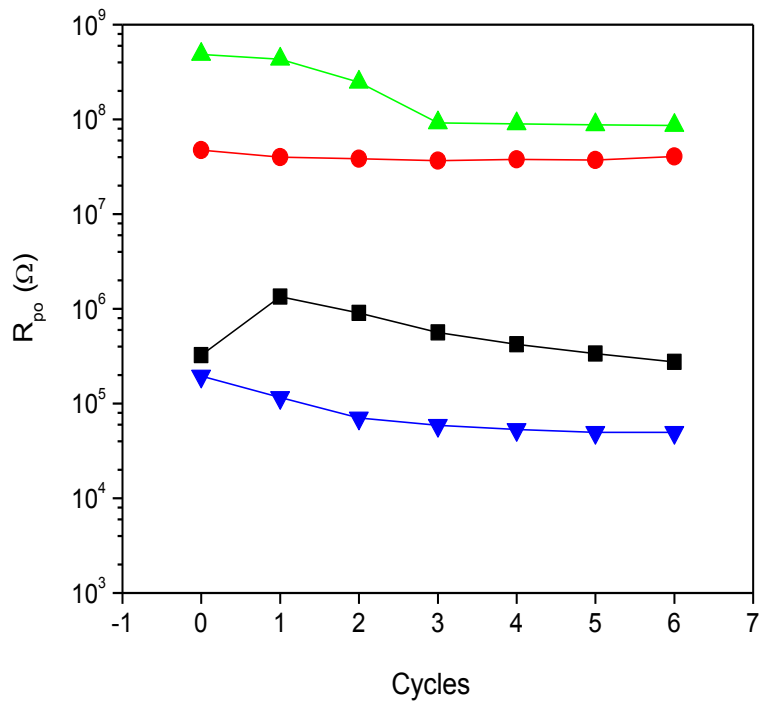


Figure 7.14. Evolution of pore resistance, R_{po} , vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■), Pigment C 6% (●), Pigment C 8% (▲) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.

Figure 7.15 shows the evolution of coating element constant phase for each sample and cycle.

In this figure is observed as the variation of the CPE_c parameter for the different coatings is almost constant during the cyclic tests, being the lowest water absorption due to exposition to electrolyte for reference sample. The pigmented samples have higher values due to the solubility of the pigments and the opening space for water.

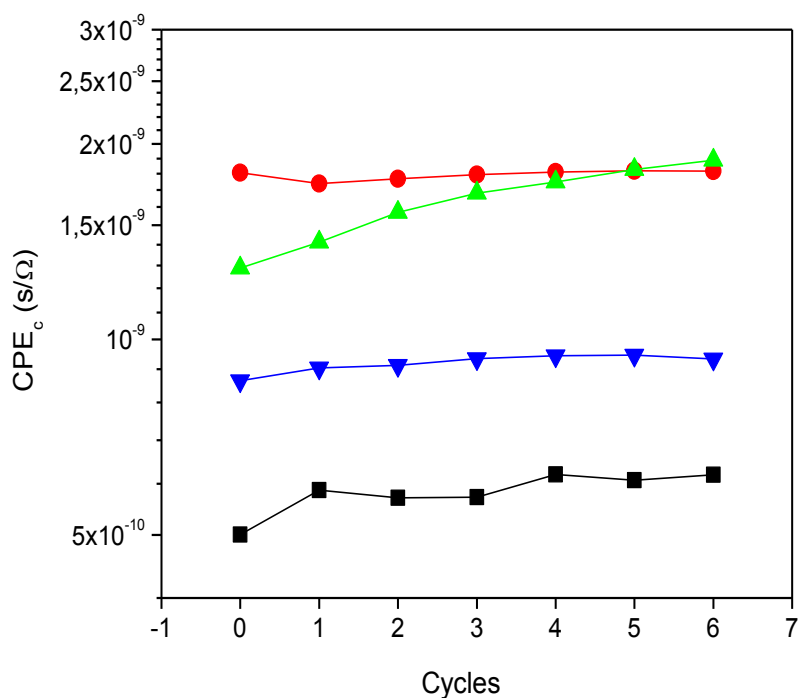


Figure 7.15. Evolution of coating element of phase, CPE_c vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■), Pigment C 6% (●), Pigment C 8% (▲) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.

Figure 7.16 shows the evolution of the polarization resistance for reference sample and for 10% Pigment C sample, so they are fitted with two time constants model.

In the figure is showed how the R_p values decrease as the polarization cycles are applied. The interphase is quite active due to active species arrive more and more to the substrate surface through the coating as a consequence of its degradation.

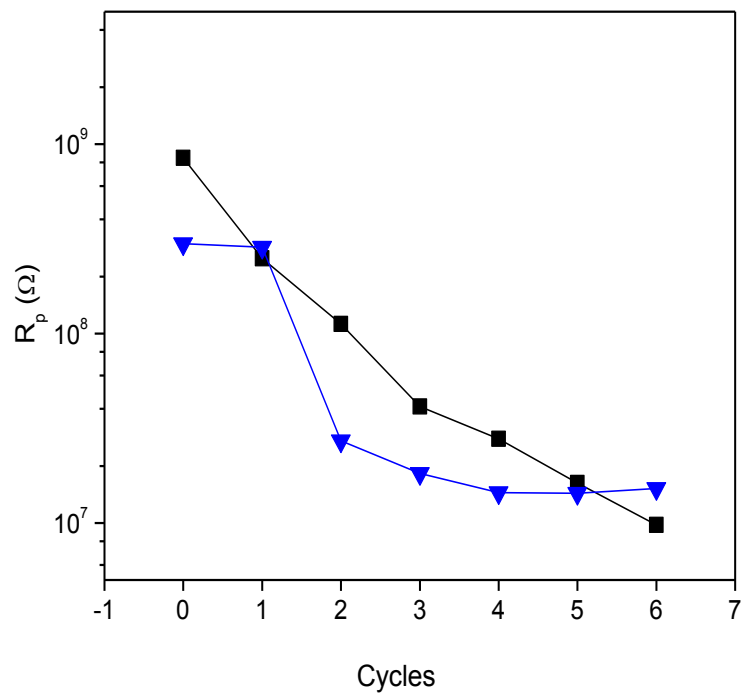


Figure 7.16. Evolution of polarisation resistance, R_p , vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.

Finally, Figure 7.17 shows the evolution of double layer element constant phase for last samples and cycles.

In the figure is observed as the trend of CPE_{dl} decreases with the applied cycles due to the increasing of coating delamination.

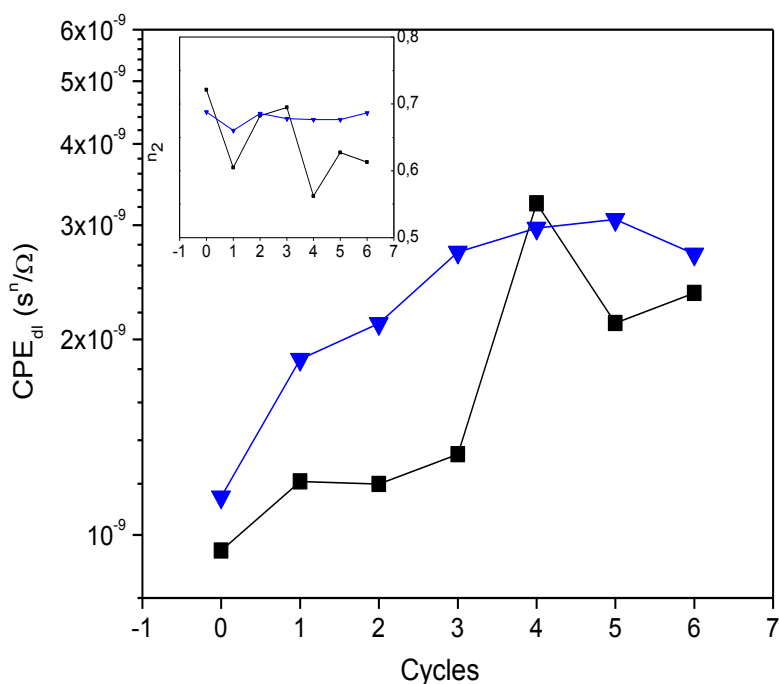


Figure 7.17. Evolution of double layer element of phase, CPE_{dl} vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.

Following, Table 7.6 is described the most important electrochemical parameters obtained after carrying out the ACET test on panels without and with anticorrosive pigment.

Estudio de propiedades anticorrosivas en recubrimientos epoxidicos de 60 µm.

Table 7.12. Most electrochemical parameters obtained by ACET (-2V) of the panels of 60 µm formulated without pigment and with Pigment C pigment at 6%, 8 and 10%.

		Panel											
		Without anticorrosive pigment			6% Pigment C			8% Pigment C			10% Pigment C		
Parameters	Identification	M0310-1	M0310-2	M0310-3	M0312-1	M0312-2	M0312-3	M0315-1	M0315-2	M0315-3	M0446-1	M0446-2	M0446-3
	Thickness (µm)	56-58	56-57	56-57	57-56	57-55	57-55	63-65	63-65	63-66	63 - 71	61 - 76	62 - 70
	Z max (Ω)	2,02E+08	1,57E+09	3,70E+08	8,30E+06	4,99E+07	9,50E+07	6,2E+07	1,4E+09	6,8E+08	2,5E+07	3,0E+08	6,6E+07
	Z min (Ω)	4,06E+06	1,32E+07	2,85E+07	4,05E+06	4,01E+07	1,51E+07	5,2E+07	3,6E+08	1,4E+08	3,6E+06	1,8E+07	1,4E+07
	ΔZ *	20,44	22,57	12,99	4,50	1,23	10,02	0,90	6,60	7,70	11,30	14,30	8,60
	N	1,7	2,08	1,11	0,31	0,09	0,80	0,07	0,60	0,68	0,84	1,21	0,67
	E _{max} (V)	-0,06	-0,09	-0,10	-0,15	0,18	0,06	0,13	0,16	0,24	-0,19	0,07	-0,25
	E _{min} (V)	-0,21	-0,12	-0,14	-0,32	0,16	-0,34	0,07	0,01	0,18	-0,47	-0,04	-0,78
	ΔE (V)	0,15	0,03	0,04	0,18	0,02	0,40	0,06	0,15	0,06	0,29	0,10	0,53

Table 7.13. Comparative of the average electrochemical parameters of the panels of 60 µm formulated without pigment and with Pigment C pigment at 6%, 8 and 10%.

		Panel			
		Without anticorrosive pigment	6% Pigment C	8% Pigment C	10% Pigment C
Parameters	Identification	M0310	M0312	M0315	M0446
	Thickness (µm)	68-70	62-74	61-72	61-76
	Z max (Ω)	7,14E+08	5,11E+07	7,14E+08	1,30E+08
	Z min (Ω)	1,53E+07	1,98E+07	1,84E+08	1,19E+07
	ΔZ *	18,67	5,25	5,07	11,40
	N	1,63	0,40	0,45	0,91
	E _{max} (V)	-0,08	0,03	0,18	-0,12
	E _{min} (V)	-0,16	-0,17	0,09	-0,43
	ΔE (V)	0,07	0,20	0,09	0,31
Graphic Type	B-C	A	A	C	

First of all, the quality of the coating is associated with the electrochemical model identified in each one of the tested coatings. One time constant circuit is used when the coating is not deteriorate after ACET stages and the barrier effect is very high and the electrolyte has not penetrated through it. The coatings fitting with a circuit of two time constants will be those where the electrolyte has access to the interface through the paint. Moreover, the evolution with the cycles of the different parameters gave information about the anticorrosive coating properties and its evolution.

Coating with 6 and 8% of Pigment C show the best behaviour due to all cycles are fitting with only one constant. High values of R_{po} are attributed with the barrier effect of the pigments. Whereas, reference sample and coating with 10% of Pigment C show two constant time process, being its anticorrosive protection degree lower than the first samples. The lower values of R_{po} and the evolution of R_p and CPE_{dl} show that the delamination processes are increased as the cycles increase, ones the water achieves the interface the delamination happens quickly. Although the interface of these two samples is very similar, reference samples is higher measurement.

Secondly, it can be remark as the highest minimum impedance module is observed in the formulation with 8% of Pigment C pigment (Figure 7.11 b), following by 6% (Figure 7.11 a) and low relative measurement of the impedance modulus variation, which indicate a high coating quality due to its low permeability and degradation with the cycles applied. Additionally, the graphic type about relaxation time is the best of all possible in both samples, which indicate a high adhesion of the coating to the metal substrate. By contrast and although the panel formulated by 10% of Pigment C presents high impedance modules too, from $1E+07$ to $1E+08$ Ohm, its electrochemical model is fitting with two time constant. The values related to the degradation ($|\Delta Z|^*$) of the coating are higher than previous pigments and the electrolyte can easily penetrate the first arriving to the interface coating/metal, where the water hydrolysis reaction will take place (the graphic type is B). The formation of hydrogen gas could cause the failure of the system by delamination (phenomena observed in the values of delamination at the scribe). The same

behavior is observed in the reference sample but with higher degradation ($\Delta Z|^*$ is the highest).

7.3 Correlation between NSS and NSS

This section tries to find a correlation between the neutral salt spray test and the ACET technique results, following the same methodology explained in previous chapters, using the parameter ΔR_p^* . It is a relative measurement of the polarization resistance variation in the coatings during the accelerated cyclic electrochemical test and is calculated from the equation [2]:

$$\Delta R_p^* = \frac{\log R_{pmax} - \log R_{pmin}}{\log R_{pmax}} * 100 \quad (2)$$

where the R_{pmax} and R_{pmin} are the values of polarization resistance maximum and minimum obtained in the cycles of ACET test, respectively. Thus, a lower ΔR_p^* value means lower variation of the polarization resistance during the cycles.

The Tables 7.14 and 7.15 details the values of ΔR_p^* parameter for each panel formulated by Nubirox 106 and Pigment C pigments, respectively. The Nubirox N2 has not included due to its bad behavior (low pore resistance R_{po} and higher permeability than the reference), as it has been showed in article "Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET". Moreover, according to the literatures^{5,6}, the new generations of phosphate-based anticorrosion pigments including could provide evidence for the superiority in comparison with zinc phosphate pigments.

As the tables shown, when anticorrosive pigment is added to the reference sample, the values of ΔR_p^* are reduced significantly. The pigments prevent the extension of the corrosion at the interfase and improvement the resistance against corrosion.

⁵ R. Naderi, M.M. Attar, Corros. Sci. 52 (2010) 1291–1296.

⁶ R. Naderi, M.M. Attar, Prog. Org. Coat. 69 (2010) 392–395.

Table 7.14. Relative measurements of the polarization resistance ΔR_p^* in the epoxy coating without and with Nubirox 106 pigment during the ACET test.

		ΔR_p^* Values
Pigment	REFERENCE	23,13
	Nubirox 106 6%	5,01
	Nubirox 106 8%	7,10
	Nubirox 106 10%	7,16

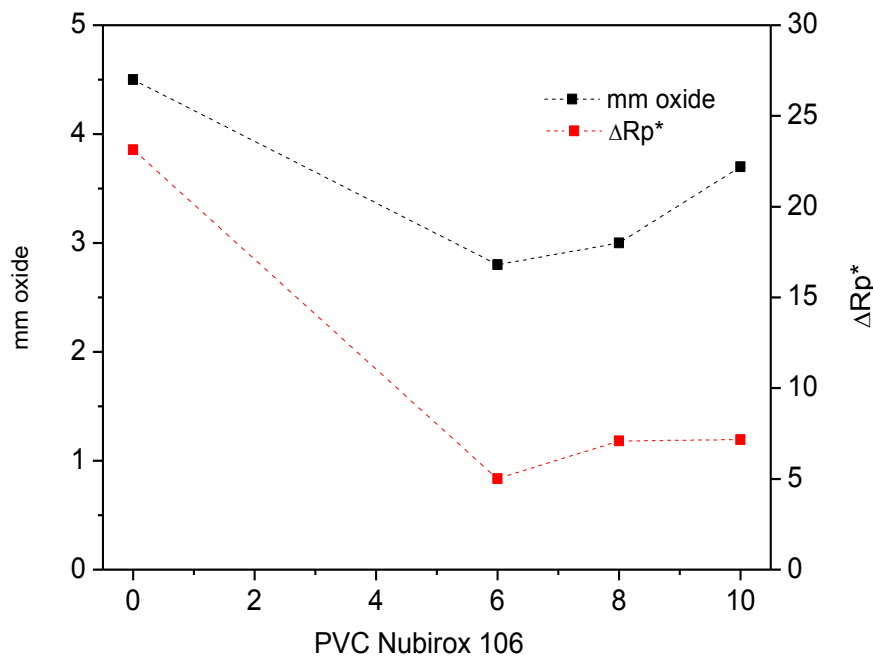
Table 7.15. Relative measurements of the polarization resistance ΔR_p^* in the epoxy coating without and with Pigment C pigment during the ACET test.

		ΔR_p^* Values
Pigment	REFERENCE	23,13
	Pigment C 6%	0
	Pigment C 8%	0
	Pigment C 10%	8,31

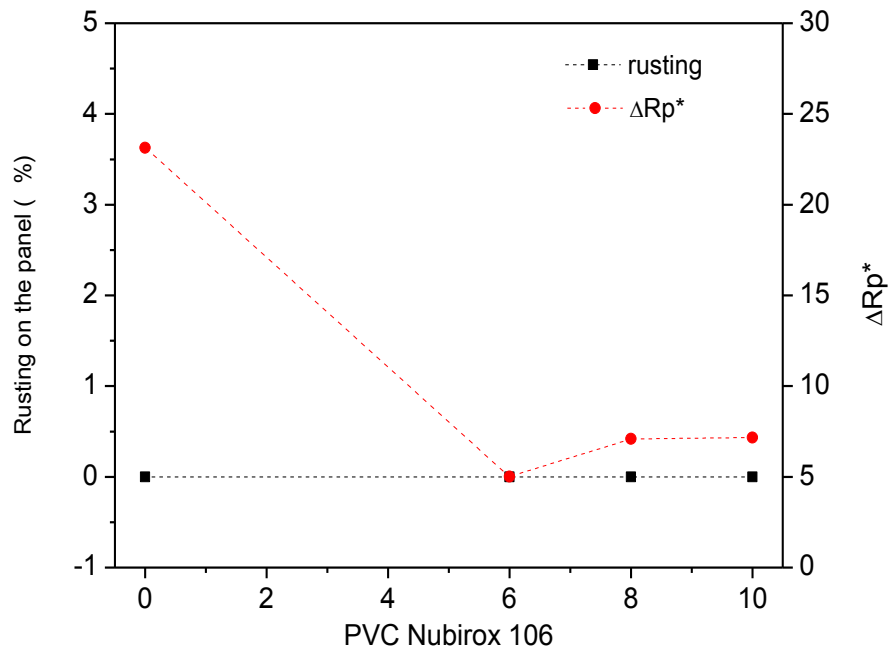
Following figures show both the evolution of ΔR_p^* calculated from the ACET results and the evolution of the parameters obtained after 1.100 hours in neutral salt spray, NSS, (rusting at the scribe, rusting on the panel, delamination at the scribe and delamination on the panel) versus anticorrosive pigment concentration.

In the Figure 7.18 is observed as the evolution of the ΔR_p^* parameter and the millimeters of rusting at the scribe versus PVC are very similar, 8% giving the optimum PVC (best anticorrosive performance) by means of electrochemical assay and salt fog spray test. The percentage of rusting on the panel is 0 even at low doses (Figure 7.18 b)), further more increase the quantity added, and there is no improvement in this parameter, whereas, there are some differences between dosages for ACET results and it can be attribute with higher sensible of this technique. Adhesion properties evaluated by means of

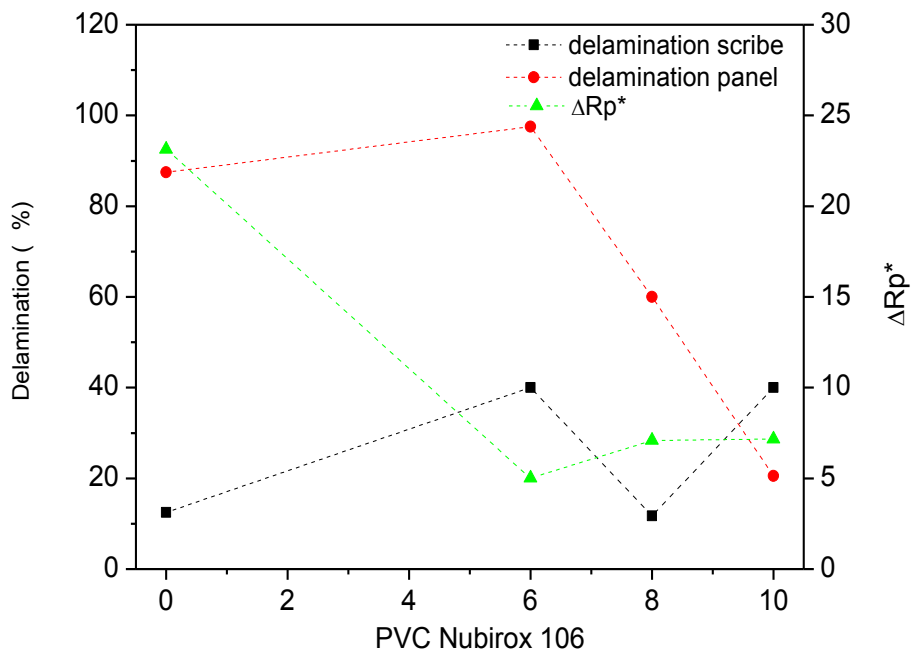
delamination at the scribe and delamination on the panel measurements in the salt fog spray test (Figure 7.18 c) indicate not good correlation, it could be due to the oxide formed on the surface which does that the force used is not enough to remove the paint in the case of the delamination at the scribe test. In order to the delamination at the panel test, its trend is decreased with pigment is added so the delamination area decrease as R. Naderi et al.⁵ reported in 2009, where the introduction of zinc aluminum phosphate (second generation of phosphate-based anticorrosion pigments) in an epoxy coating controlled the growth of disbonded area. Whereas the correlation with ΔR_p^* parameter is bad maybe due to the deviations observed in the NSS test (Table 7.2).



(a)



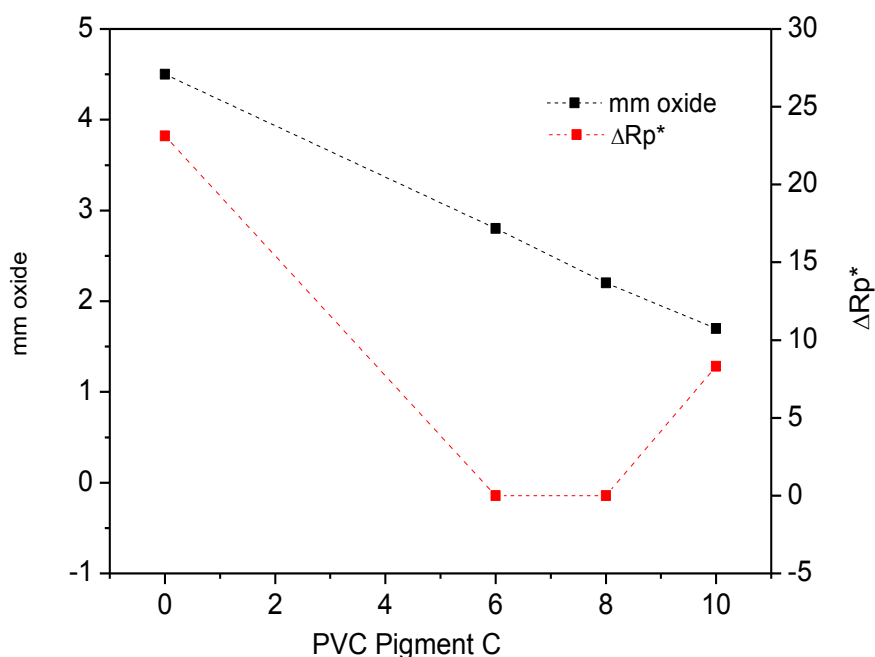
(b)



(c)

Figure 7.18. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC, Evolution of ΔR_p^* and rusting on the panel versus PVC and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus PVC for the epoxy coatings with Nubirox 106 pigment (a, b, c); applied on cold rolled steel.

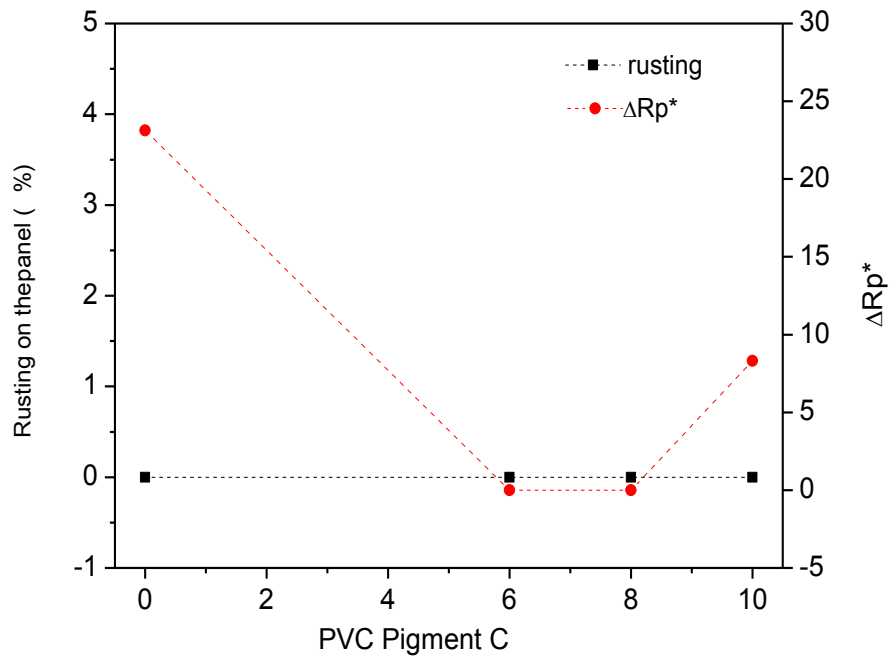
In the Figure 7.19 is observed the similar evolution of the electrochemical parameter and the parameters obtained by neutral salt spray test when millimeter of oxide are studied, being the optimum content of the pigment the 8%. The percentage of rusted surface on the panel for all PVC added (Figure 7.18 b)). Adhesion properties evaluated by means of delamination at the scribe and delamination on the panel measurements in the salt fog spray test (Figure 7.18 c) indicate the improvement when anticorrosive pigment is added in more measurement to low dosages. Adhesion effect about the third generation of phosphate-based anticorrosion pigments was remarked by R. Naderi et al.⁶. They published that the adhesion retention of epoxy-polyamide coating was shown to be enhanced by the use of zinc aluminum polyphosphate. Its ability to resist disbondment was linked to the precipitation of a layer on the surface, which was composed of zinc hydroxide/phosphate and iron phosphate⁷. According to Ogle et al.⁸, the disbondment is decreased due to the phosphate layer is able to absorb hydroxyl ion.



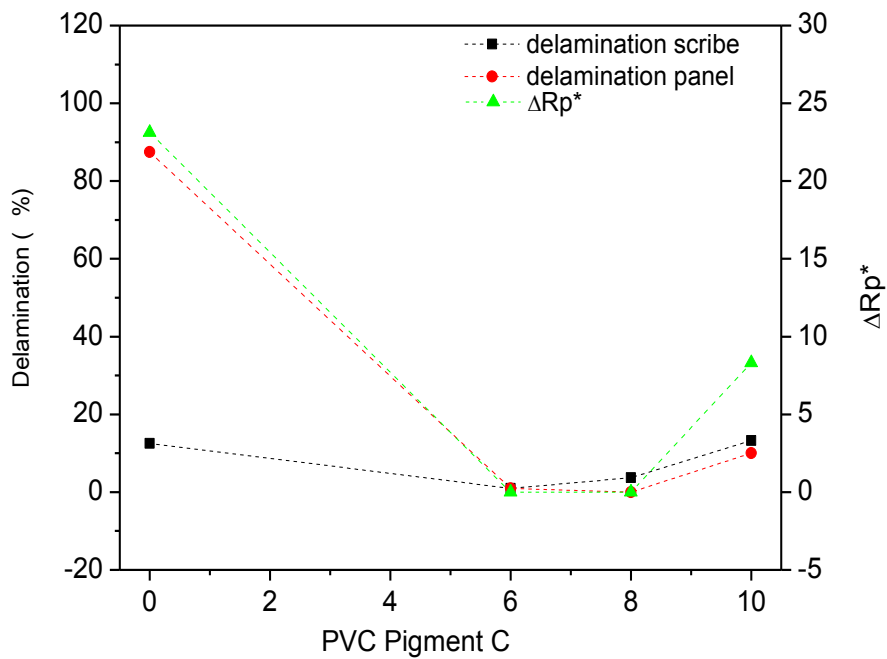
(a)

⁷ R. Naderi, M.M. Attar, Corros. Sci. 51 (2009) 1671–1674.

⁸ K. Ogle, S. Morel, N. Meddahi, Corros. Sci. 47 (2005) 2034–2052.



(b)



(c)

Figure 7.19. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC, Evolution of ΔR_p^* and rusting on the panel versus PV and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus PVC for the epoxy coatings with Pigment C pigment (a, b, c); applied on cold rolled steel.

7.4 Conclusions

- Anticorrosive epoxy formulations with different contents of zinc phosphate (Nubirox N2), organophilized zinc molybdate phosphate (Nubirox 106) and organophilized strontium and calcium polyphosphate (Pigment C) as pigments (0, 6, 8 and 10%) were applied over substrate of blasted hot rolled steel (BHRS) to 60 micrometers of thickness.
- The anticorrosive properties were studied by means of electrochemical methods (ACET) and conventional tests (NSS). Both techniques show similar results, being excellent the corrosion protection imparted by the coating when Nubirox 106 and Pigment C were incorporated to the reference paint formulation.
- Nubirox 106 allows good anticorrosive performance at low dosages due to its design: zinc phosphate of high specific surface area (big active surface), molybdate activity and an organic surface treatment that improves pigment-binder interphase.
- After ACET test, samples with 6% and 8% of Pigment C present the best anticorrosive properties; only one time constant is seen in the Bode plot, the impedance module values are high and presents low variations with cycles; so it means that the coating presents low permeability and high adherence to the substrate during all the cycles. The anticorrosive properties of these coatings system are very high. Complementarily, it was seen in the phase (θ) plot how the phase started with a capacitive behavior (horizontal line) and it is maintained during a wide frequency range. The rest of the tested samples present good results although lower than the previous one (its impedance values are lower and present two time constants).

- In order to the coating with Nubirox N2 pigment, to remark that its properties in terms of porosity and adhesion are worse than reference sample and not compensated by the active inhibition of the pigment. Anyway, Nubirox N2 is a non toxic pigment that can be use with other types of binder and has been the base to develop new and powerful anticorrosive pigments like Nubirox 106 (a mixture of zinc and zinc molybdate with a organic surface modification in order to increase its compatibility with the binder).
- A correlation between the results from ACET and NSS was obtained using the ΔR_p^* parameter, based on the variation of the polarisation resistance from ACET test. The goodness of the fitting is good except to adhesion parameter at the scribe, since the oxide formed on the metal surface difficult the aim of this test.
- The use of a single electrochemical parameter such as ΔR_p^* can be useful for determining the anticorrosive properties of a formulation obtained by the addition of different quantities of anticorrosive pigments and to obtain a certain correlation with salt fog spray resistance results. This correlation is only obtained when the same type of pigment formulations are compared.

7.5 Index of Tables

Table 7.1 Formulations and physical parameters.....	353
Table 7.2. Results for epoxy coatings with different pigments and different pigment content after exposure for 1100 hours to salt spray (distilled water with 5wt.% NaCl).	361
Table 7.3. Characteristic parameters obtained by modelled. 5th cycle of ACET.	365
Table 7.4. Sample description and identification to carry out NSS test.....	375
Table 7.5. Results of formulated coating of 60 μm without anticorrosive pigment after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).	377

Table 7.6. Results of formulated coating of 60 μm with 6% Pigment C after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).	378
Table 7.7. Results of formulated coating of 60 μm with 8% Pigment C after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).	380
Table 7.8. Results of formulated coating of 60 μm with 10% Pigment C after exposure for 1.100 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).	381
Table 7.9. Comparative of the average parameters of the panels of 60 microns formulated without pigment and with Pigment C pigment after exposure for 1100 hours to salt spray (distilled water with 5wt.% NaCl).	383
Table 7.10. Sample description and identification to carry out NSS test.	384
Table 7.11. Number of time constants (τ) for each system in each tested cycle.	391
Table 7.12. Most electrochemical parameters obtained by ACET (-2V) of the panels of 60 μm formulated without pigment and with Pigment C pigment at 6%, 8 and 10%.	397
Table 7.13. Comparative of the average electrochemical parameters of the panels of 60 μm formulated without pigment and with Pigment C pigment at 6%, 8 and 10%.	397
Table 7.14. Relative measurements of the polarization resistance ΔR_p^* in the epoxy coating without and with Nubirox 106 pigment during the ACET test. .	400
Table 7.15. Relative measurements of the polarization resistance ΔR_p^* in the epoxy coating without and with Pigment C pigment during the ACET test.	400

7.6 Index of Figures

Figure 7.1. ACET test schematic figure versus time.....	356
Figure 7.2. Equivalent circuit used to model ACET impedance data where passive parameters (R_s = electrolyte resistance, R_{po} = pore resistance, CPE_c =	

CAPÍTULO 7.

constant phase element of the coating capacitance, R_p = polarisation resistance and CPE_{dl} = constant phase element of the double layer capacitance)..... 357

Figure 7.3. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) and 6 (►)) for epoxy coating with high behavior (a) and bad behavior (b); applied on cold rolled steel. 363

Figure 7.4. Evolution of relaxation potential plot with the cycles of ACET (cycle: 1 (-), 2(-), 3(-), 4 (-), 5(-) and 6(-)) for epoxy coating without anticorrosive pigment applied on cold rolled steel. 364

Figure 7.5. Bode plot comparison between experimental (blank curve) and modelled results (red curve) obtained through ZView software for epoxy coating with N106 6% as an anticorrosive pigment applied on cold rolled steel. 365

Figure 7.6. a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; (b) evolution of coating capacitance C_c ; (c) evolution of the polarization resistance, R_p ; (d) evolution of the double layer capacitance, C_{dl} vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment and content (%): reference 0(■), N106 6 (●), N2 10 (▲); applied on cold rolled steel. 369

Figure 7.7. Photograph of the Reference panel after 1.100 hours in the salt spray chamber..... 377

Figure 7.8. Photograph of the 6% Pigment C panel after 1.100 hours in the salt spray chamber..... 378

Figure 7.9. Photograph of the 8% Pigment C panel after 1.100 hours in the salt spray chamber..... 379

Figure 7.10. Photograph of the 10% Pigment C panel after 1.000 hours in the salt spray chamber. 381

Figure 7.11. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) and 6 (►)) for epoxy coating with Pigment C to 0% (a), 6% (b), 8% (c) and 10 % (d); applied on cold rolled steel. 387

Figure 7.12. Evolution of relaxation potential plot with the cycles of ACET (cycle: 1 (-), 2(-), 3(-), 4 (-), 5(-) and 6(-)) for epoxy coating with Pigment C to 0% (a), 6% (b), 8% (c) and 10 % (d); applied on cold rolled steel.....	390
Figure 7.13. Equivalent electric circuit for systems with one (a) and two (b) ¹⁶ time constants.	391
Figure 7.14. Evolution of pore resistance, R_{po} , vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■), Pigment C 6% (●), Pigment C 8% (▲) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.	393
Figure 7.15. Evolution of coating element of phase, CPE_c vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■), Pigment C 6% (●), Pigment C 8% (▲) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.	394
Figure 7.16. Evolution of polarisation resistance, R_p , vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■) and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.	395
Figure 7.17. Evolution of double layer element of phase, CPE_{dl} vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment content: Reference (■ and Pigment C 10% (▼); applied on cold rolled steel.....	396
Figure 7.18. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC, Evolution of ΔR_p^* and rusting on the panel versus PVC and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus PVC for the epoxy coatings with Nubirox 106 pigment (a, b, c); applied on cold rolled steel.	402
Figure 7.19. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC, Evolution of ΔR_p^* and rusting on the panel versus PV and Evolution of ΔR_p^* and delamination versus PVC for the epoxy coatings with Pigment C pigment (a, b, c); applied on cold rolled steel.	404

CAPÍTULO 8. Estudio de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos epoxidicos de 90 micrómetros de espesor

8.1	ARTICLE 1: CORRELATION BETWEEN CONVENTIONAL AND ACCELERATED ELECTROCHEMICAL TESTS FOR ANTICORROSIVE EPOXY SYSTEMS APPLIED ON BLASTED HOT ROLLED STEEL.	414
	<i>8.1.1 Introduction.....</i>	<i>415</i>
	<i>8.1.2 Experimental</i>	<i>416</i>
	<i>8.1.3 Results and discussion.....</i>	<i>421</i>
	<i>8.1.4 Conclusions.....</i>	<i>436</i>
8.2	INDEX OF TABLES	440
8.3	INDEX OF FIGURES.....	440

En este capítulo se va a llevar a cabo el estudio de las propiedades anticorrosivas de las formulaciones de pintura epoxi aplicadas a 90 micras de espesor de película seca desarrolladas a partir de la incorporación de los tres pigmentos conocidos como Pigment A, Pigment B y Pigment C. La concentración de pigmento en volumen para los tres tipos de pigmento fue del 6, 8 y 10%.

El estudio de propiedades anticorrosivas ha sido llevado a cabo con la misma metodología y procedimiento experimental que el realizado en el capítulo anterior para resinas alquídica de 30 micras. Así el estudio se ha realizado en primer lugar mediante ensayos acelerados “convencionales” como son los de resistencia a cámara de niebla salina neutra (NSS) y en segundo lugar, empleando ensayos electroquímicos acelerados, en concreto la técnica ACET.

Los resultados obtenidos de estudio, así como su discusión y las conclusiones derivadas del mismo, se van a presentar en forma de una publicación científica, lo cual implica que los resultados se presentan de forma mucho más concisa que en el capítulo anterior. La publicación lleva por título **“Correlation between conventional and accelerated electrochemical tests for anticorrosive epoxy systems applied on blasted hot rolled steel”** y está enviada a la revista Corrosion Science; con un índice de impacto de 3.615.

8.1 Article 1: Correlation between conventional and accelerated electrochemical tests for anticorrosive epoxy systems applied on blasted hot rolled steel.

M. J. Gimeno ^a, M. Puig ^c, S. Chamorro ^a, J. Molina ^c, R. March ^b, E. Oro ^b, P. Pérez ^b, J. J. Gracenea ^c, J. J. Suay ^c

^aMEDICIONES Y CORROSION S. L., Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain.

^bNubiola (Ferro) - C/ Pablo Iglesias, 98-100, 08908 L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona), Spain.

^cPolymers and Advance Materials Research Group (PIMA). University Jaume I. Avda. Vicente Sos Baynat s/n, 12006 Castellón, Spain.

*: mariajgimeno@medco.es

ABSTRACT

Two different techniques (ACET and salt fog spray) have been used to study the anticorrosive properties of epoxy paints when anticorrosive pigments are added. A zinc phosphate, a modified zinc phosphat and an organophilized strontium and calcium polyphosphate pigments are added with different anticorrosive pigment concentrations (6%, 8% and 10%, expressed as anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume). An improvement in the anticorrosive properties is obtained with the addition of all pigments, while the coatings formulated with modified zinc phosphate had better performance. It has also been studied the validity of the ACET technique as a useful method on the determination of anticorrosive properties of paints in very short times comparing it with other different evaluation procedures (Salt Fog Spray).

Keywords: NSS, ACET, zinc molybdenum phosphate modified, standard zinc phosphate, an organophilized strontium and calcium polyphosphate and epoxy coatings.

8.1.1 Introduction

The prediction of the anticorrosive properties of paints is one of the most important lines of research in the field of organic coatings. Due to the difficulty of the corrosion and degradation processes in organic-metal systems, the main routines of interaction testing and material assessment were developed experimentally by using different exposure processes and techniques for the measurement of properties. The main types of exposure processes are the accelerated aging test (e.g. salt fog spray [1]) and natural exposure experiments [2] (which must be planned for long times and are very expensive to run).

Salt fog spray is one of the most extended evaluation techniques for which different International Standards (ISO 9227, ASTM B117) have been proposed. Nevertheless, this technique is very subjective, requires long exposure time, and laborious work in order to evaluate the coating properties and does not give information about the corrosion processes and an interpretation of the overall process itself. It is still necessary to develop techniques to measure the anticorrosive properties, thus various electrochemical techniques have been used to evaluate the protection performance of organic coating/metal systems. The application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to coated metals has been proved to be a useful technique in the study of the anticorrosive paints behavior [3-10]. Although it is a powerful technique able to give information about the protection mechanism of the coating, to perform this type of test long times are needed (days, weeks and sometimes months) to obtain good results.

Hollaender et al. [11-13] developed a rapid method for testing coated metals in food packaging consisting in a combination of DC and AC measurements (AC/DC/AC procedure) which has been successfully adapted and used in liquid paints applied to steel substrates [14-16]. After a first AC measurement, the test sample is treated for a short time by a constant cathodic voltage (DC) producing a stress to the sample and, following that, an AC spectrum is recorded again. The change in the characteristics of the impedance spectrum can be attributed to a coating deterioration (pore formation) and a

delamination process in the metallic surface due to hydrogen and OH^- production (if a cathodic reaction takes place).

The accelerated technique ACET developed [17-21] is based in the Hollaender method but incorporated a principal innovation: the existence of a long potential relaxation after the polarization where potential and intensity is recorded versus time.

The technique evaluates the permeability of the coating and properties and the adhesion to the substrate. It can be useful to study the anticorrosive properties of organic coating systems independent of its quality and thickness and to correlate the results to those obtained with normalized test like the salt spray resistance. Moreover, it has been successfully applied to assess the corrosion behavior of organic coatings for the protection of carbon steel and compared with other conventional tests [22]. Subsequently, ACET also offered excellent results applied to liquid coatings [16, 23] powder coatings [24-25] and cathaphoretic paintings [26-27]. It has been validated as a standard published by COMITE ISO under the name UNE-EN ISO17463:2014) [28].

The aim of this paper is to study the inhibitory effect of zinc phosphate, of modified zinc phosphate pigments and of organophilized strontium and calcium polyphosphate added to an epoxy formulation at different anticorrosive pigment volume concentration in the dry film volume. The formulations were tested on a blasted hot rolled steel substrate by means of the neutral salt spray test (NSS) and an accelerated cyclic electrochemical test (ACET). The results obtained by both techniques were correlated by means of a parameter based on the relative variations of the polarisation resistance (ΔR_p^*).

8.1.2 Experimental

8.1.2.1 Anticorrosive paints systems

Ten solvent based epoxy paints applied over blasted hot rolled steel panels from Espan Color S.L. (BHRS) were chosen to achieve salt fog spray and ACET tests. Each system was formulated containing an anticorrosive pigment at different dosages: 0% (Reference), 6%, 8% and 10%, expressed as

anticorrosive pigment volume concentration in dry film volume. The pigments used were a standard zinc phosphate (Pigment A), a high performance zinc molybdenum phosphate with an organic surface treatment (Pigment B) and an organophilized calcium strontium phosphosilicate (Pigment C).

The sample surface was degreased with acetone and coated with one layer of the paints to be tested. Moreover, they were cured at room temperature for one week and afterwards, they were placed in an oven at 50°C for 24 hours. The total thicknesses of the paint systems were in the range of 92±4 µm.

8.1.2.2 Testing methods and equipment

8.1.2.2.1 Neutral Salt Spray Test (NSS)

The accelerated salt fog spray test was performed in accordance to ASTM B 117-85 [29] in a salt fog chamber 400 SSC (Dycometal) under the conditions of (35 ± 2)°C, 6.5–7.2 units of pH and a salt fog with 5% (in weight) of sodium chloride water solution. In this test a single vertical scratch of 6.5 cm long and of 0.1 mm wide is performed along the coating until the bare metal is reached, using a carbide-tipped pencil-type tool prior to placing the samples into the chamber. The samples are collected at different periods of time and evaluated until a maximum of 1.440 hours of exposure. After each collection, the samples were dried and only for the final time of exposure , “cross cut” [30] adhesion, adhesion at the scribe [31], rusting at the scribe [31] and rusting on the panel [32] were evaluated after 24h of ambient exposure.

The anticorrosive protection value (global ranking) of a coating is a combination of the rusting and adhesion results. This parameter is not standardised and can be defined mathematically as:

$$\text{GLOBAL RANKING} = 0.8 \times \text{Rusting Ranking} + 0.2 \times \text{Adhesion Ranking}$$

[1]

Where:

Rusting Ranking = (Classification 0–10 Rusting on the panel ASTM D610 + Classification 0–10 Rusting at the scribe ASTM D1654)/2

Adhesion Ranking = (Classification 0–10 Adhesion at the scribe ASTM D1654 + Classification 0–10 Adhesion Cross cut ASTM D1654)/2

8.1.2.2.2 Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)

The ACET was performed in accordance with UNE-EN ISO 17463 [28]. The ACET technique (Figure 8.1) is based on the application of a stress (cathodic polarization) to a coated sample into contact with the electrolyte, followed by a potential relaxation and finally an EIS test. This sequence stress/impedance is repeated, under controlled parameters that allow a comparison, six cycles until the system is totally damaged. EIS measurement gives an idea of the impedance of the system after each cathodic polarization plus potential relaxation and by comparison between different EIS degradation coating process information can be achieved. The relaxation time will give an idea of the evolution with time of the system after the applied stress until it reaches again the steady state (graphics $E_{oc} = f(\text{time})$), and can be useful to obtain information about anticorrosive coating performance.

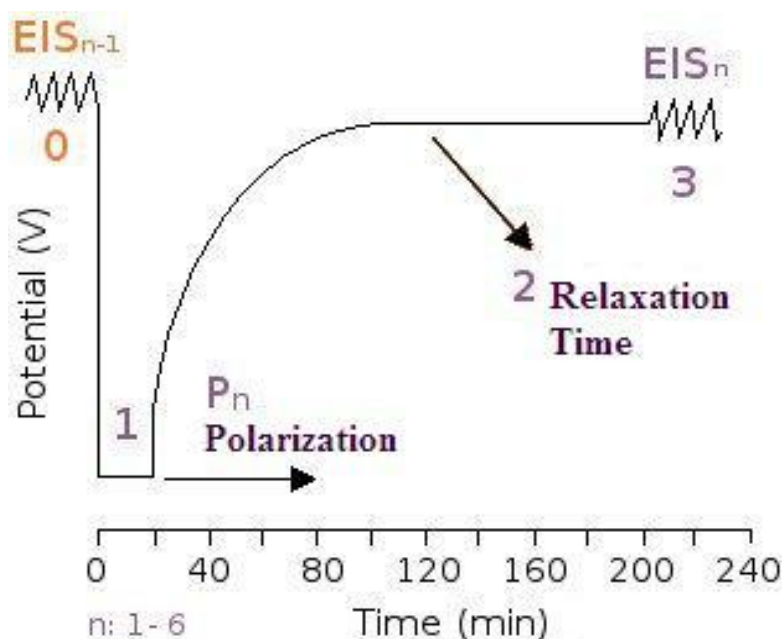


Figure 8.1. ACET test schematic figure versus time.

ACET technique is based on the influence that the cathodic reaction of water hydrolysis (produced when the potential is more negative than -1.0 V (vs. SCE) [33]) has on the coating adhesion to metallic substrate because of the formation of H₂ (gas) and OH⁻. The evolving of H₂ will increase local delamination (Figure 8.2) giving rise to the failure of the coating system (reflected on the variation of the impedance). When the cathodic polarization stops and during the potential relaxation, the normal electrochemical corrosion of the system happens in the substrate surface in presence of electrolyte with production of iron oxides and hydroxides. Thus with the hydrogen production during cathodic polarization causes further coating adhesion loss. On the other hand, the forced polarization makes that the double layer in the interface gets disturbed and needs reorganization, which is reflected on the variation of the potential at the relaxation process. At the same time, the different ions inside the coating will leave it producing charges equilibration and polymeric molecule dipoles reorganization producing also a variation on the potential. Thus the system is degraded by the loose of adhesion (formation of H₂), the pore opening by the incoming of the different species from the electrolyte, and the formation of corrosion products by electrochemical processes. These processes can be followed by the potential relaxation curves and EIS test.

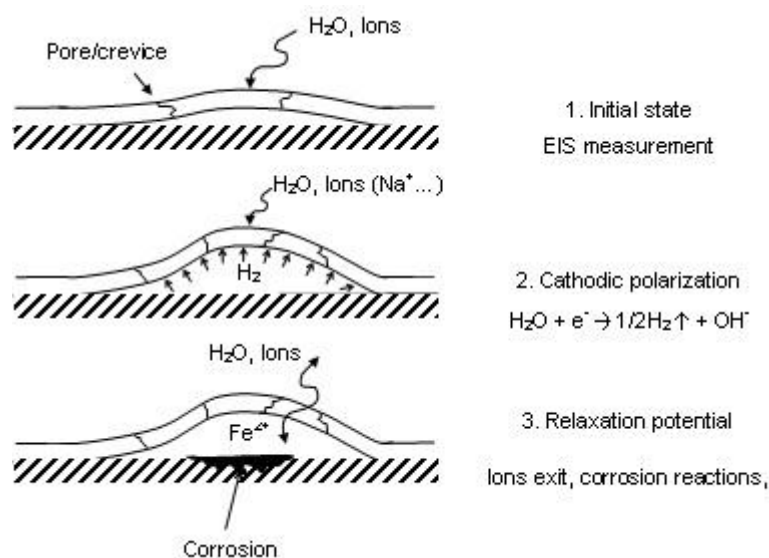


Figure 8.2. ACET fundamentals.

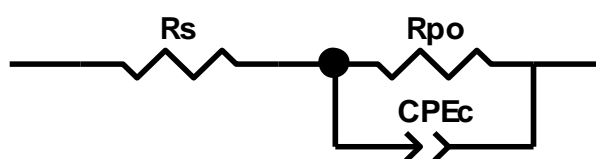
The ACET procedure measures the quality of the coating and its adhesion to the substrate by studying the resistance that the system offers to its

degradation with cathodic polarizations and potential relaxations [20]. In this case of study the cathodic polarization (DC) was carried out for 20 minutes at a constant voltage of $-2V_{Ag/AgCl}$. Following that, the relaxation time was of 3 hours, and finally an EIS was applied under the conditions above mentioned. The test was performed on a ZAHNER-ZENNIUM modified electrochemical workstation and using a three-electrode corrosion cell, where the bare substrate is the working electrode, the silver/ silver chloride ($E=+0.197$ V saturated vs NHE) is the reference electrode and the platinum is the counter electrode. The electrolyte used was a solution of 3.5% NaCl (by weight). The coating exposure area for testing was 9.62 cm^2 .

The test sequence last around 24 hours. The measurements were done on two coated replicas and inside a Faraday cage in order to minimise external interferences on the system. When the results were coincident, one of them was used to represent the Bode plot; in the case of little difference between replicas, a third replica was selected and of the two coincident replicas, one was used for analysis.

8.1.2.2.3 Equivalent circuit interpretation

The impedance spectra were obtained and analysed using MedCo and Z-view software, respectively. Interpretation of impedance data was done by designing equivalent circuits with different number of time constants (Figure 8.3 a) one constant and b) two constants) which are built up from an appropriate combination of simple electrical elements, based on the use of circuits representing the dielectric properties of the layers and the electrochemical processes occurring at the metal/electrolyte interface [34-37].



a)

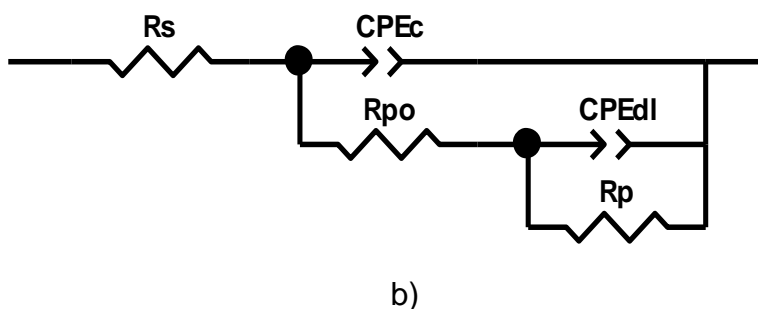


Figure 8.3. Equivalent circuit with one (a) and two (b) time constants used to model ACET impedance data.

The circuit consists of a reference electrode, electrolyte resistance R_{S} , coating pore resistance R_{po} and constant phase element of the coating capacitance CPE_c when only one constant time is required. But when the fitting is done with two time constants in addition to the elements above, polarisation resistance R_p and constant phase element of the double layer capacitance CPE_{dl} are added. As you can see in the equivalent circuit, Constant Phase Elements (CPE) replaced capacitive elements, giving the software values of Y_0 in units of s^n/Ω together with a parameter known as “n” instead of s/Ω or F units. When n is close to 1 (ideal capacitor), it can be considered that the values for capacitances given by the software match the effective capacitances (ideal).

Fitting the EIS data to the circuit by means of the Z-view software determined the values of its passive elements, which are generally assumed to be related to the corrosion properties of the system [38]. R_{po} can be related to porosity and the deterioration of the coating, CPE_c to the water absorption by the coating, R_p to the polarisation resistance of the interface between the coating and the metal substrate and CPE_{dl} to the disbonding of the coating and onset of corrosion at the interface [21].

8.1.3 Results and discussion

8.1.3.1 Neutral Salt Spray Test (NSS)

Figure 8.4 a b shows the images of the reference coating after its exposition for 1.440h to the salt fog spray test immediately taken it of the chamber (a) and when the coating is removed in one half panel (b) .



Figure 8.4. Photograph of the Reference panel after 1440 hours in the salt spray chamber: initial stage (a) and one half panel withor coating.

Table 8.1 shows the quantitative rusting and adhesion results for the samples tested. Pigment A, Pigment B and Pigment C were added at different anticorrosive pigment volume concentration (PVC). All samples only were damaged by rusting at the scribe, the rest of the evaluated parameter are depreciable. According to the global ranking (eq.1), the evaluated pigments have a positive effect in the Reference formulation being the coatings including Pigment B pigments achieved the best performance.

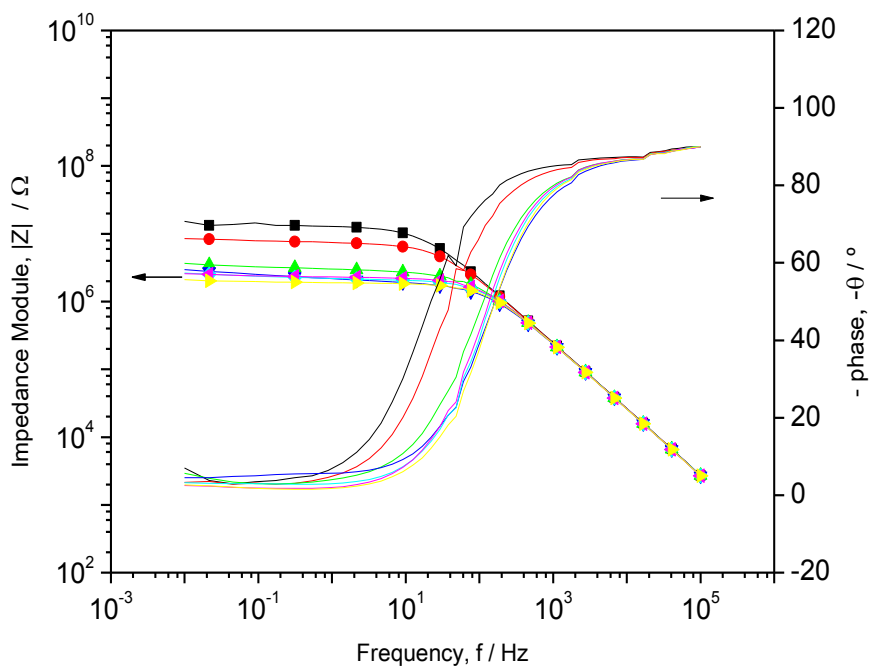
Table 8.1. Results of formulated coatings after exposure for 1440 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl).

Pigment	Rusting at the scribe (mm) (ASTM D 1654-92-A)	Rusting on the panel (%) (ASTM B-610-01)	Rusting Ranking*	Delamination at the scribe (%) (ASTM D 1654-92-B)	Delamination on the panel (%) (ASTM B-3359)	Adhesion Ranking*	Anticorrosive protection Global Ranking*
REFERENCE	2.8±0.4	13.00±4.20	5±0	1.00±0.00	0.00±0.00	10±0	6±0
Pigment A 6%	2.3±0.4	0.00±0.00	8±0	1.00±0.00	0.50±0.70	10±0	8±0
Pigment A 8%	2.5±0.0	0.00±0.00	8±1	0.50±0.00	0.00±0.00	10±0	8±0
Pigment A 10%	3.3±0.4	0.10±0.07	7±1	0.00±0.00	0.00±0.00	10±0	8±1
Pigment B 6%	3.0±1.7	0.00±0.00	8±1	0.00±0.00	0.00±0.00	10±0	9±1
Pigment B 8%	2.0±0.0	0.00±0.00	9±0	0.00±0.00	0.00±0.00	10±0	9±0
Pigment B 10%	2.0±0.0	0.00±0.00	9±0	0.00±0.00	0.00±0.00	10±0	9±0
Pigment C 6%	2.8±0.0	0.00±0.00	6±0	0.00±1.00	0.00±0.00	9±1	7±1
Pigment C 8%	3.5±1.3	0.00±0.00	8±0	0.00±0.00	0.00±0.00	10±0	8±0
Pigment C 10%	2.7±0.8	0.00±0.00	8±1	0.00±0.00	0.00±0.00	10±0	8±0

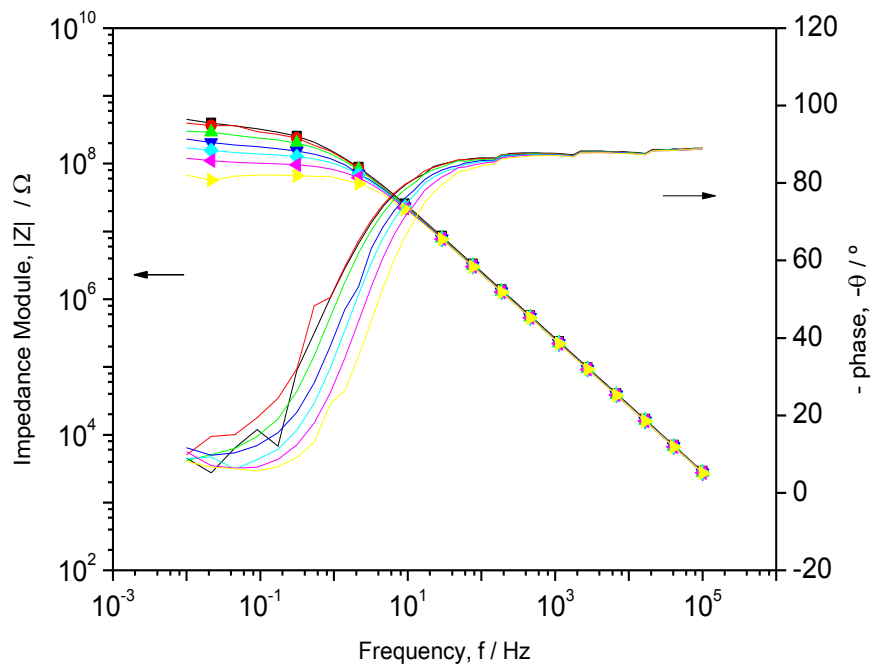
*non standardised evaluation.

8.1.3.2 Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)

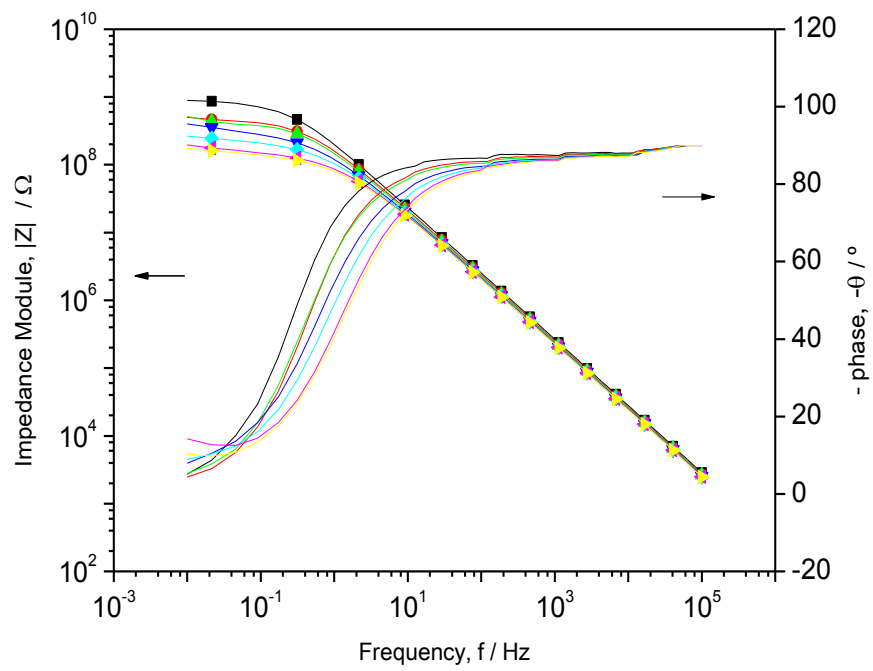
Figure 8.5 a-d shows the Bode plots of epoxy systems. Reference coating presents the worst behavior, which is characterized by a strong decrease of the impedance module during polarization cycles; consequently, it has a high degradation and permeability. Formulations with Pigment B present the best behavior with the smallest changes in the impedance with cycles.



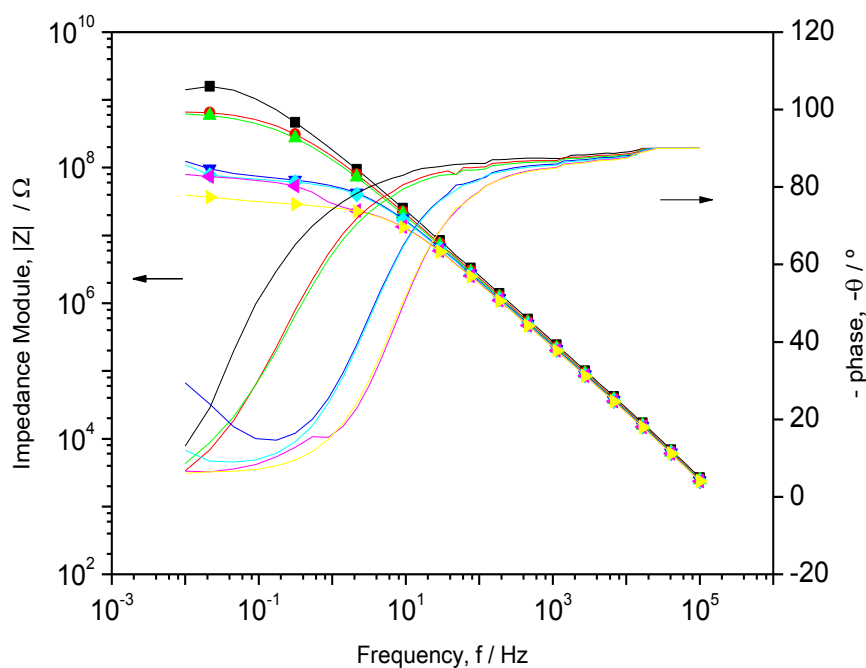
(a)



(b)



(c)

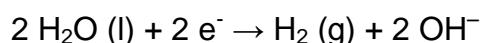


(d)

Figure 8.5. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◆) and 6 (▼)) for a) Reference; b) Pigment A 10%, c) Pigment B 10% and d) Pigment C 10% coating.

In order to understand these figures, it is necessary to look at the theoretical basis underlying this ACET method. The cathodic polarization applied to the coated metal can cause the following to occur in the paint:

- The introduction and passage of different cations (H^+ , Na^+ , and so on) from the electrolyte through the paint due to the negative potential imposed in the metallic substrate. This can produce a concentration of positive charges in the coating that must be neutralised by balancing the entry of anions (like Cl^-). The passage of ions (which can also be hydrated) through the coating can cause its deterioration and the formation of pores.
- The cathodic reaction that can take place in the metallic surface considering the level of negative polarisation and the type of electrolyte [33] is:



The cathodic reaction will take place first if the electrolyte is able to pass through the coating and reaches the interface. This depends on the

properties of the film (permeability to ions, adhesion to substrate, existence of local film delamination, susceptibility of the coating to form cracks because of its high rigidity, etc.) and, of course, the applied cathodic voltage.

Obviously, the higher the quality of the primer (low permeability and high ductility) the lower will be the probability of the electrolyte to reach the interface, and to the cathodic reaction to take place. The deterioration of the coating because of cathodic polarisations can be caused primarily by the film delamination process at the metallic interface produced by the cathodic reaction (H_2 evolving), although the passage of ions can also exert a degrading effect.

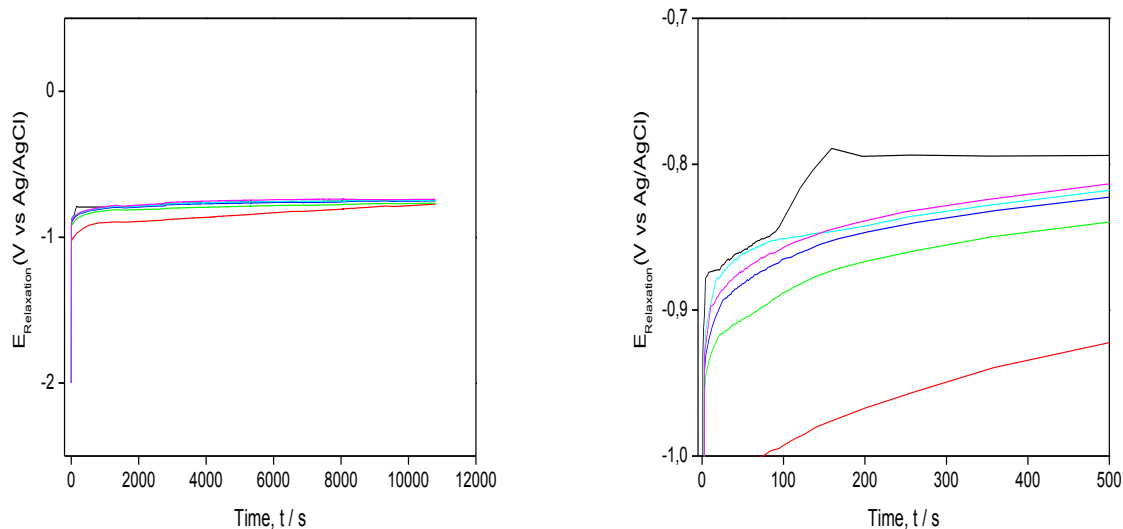
If there are possibilities of detecting whether the cathodic reactions have taken place during polarisation, this information could be used to obtain more information about the performance and quality of the paint. One possible way of detecting the existence of H_2 (g) and OH^- production (meaning more delamination) at the interface is to study the evolution of the open circuit potential after polarisation (during the relaxation time). When cathodic polarisation finishes the coated metal potential will relax showing two possible spectra:

- a. If cathodic reactions were taking place (H_2 production), the potential would have a quick relaxation normally around -1V [33] (with small variations depending on the coating), which corresponds to the ending of the reaction and, afterwards, a second relaxation that corresponds to ions and electrolyte leaving the coating and possibly the formation of a new double layer in the metallic surface. In any case, the cathodic reaction will produce the entry of electrolyte through the coating and the production of H_2 (g) and OH^- at the metal/coating interface. The time needed for this electrolyte and the ions to leave the film will therefore be higher because they have to pass through the entire primer film.
- b. If no cathodic reactions have taken place, there would be a single relaxation process that corresponds to ions and electrolyte leaving the primer or to the polymer dipoles new configuration. This relaxation will take

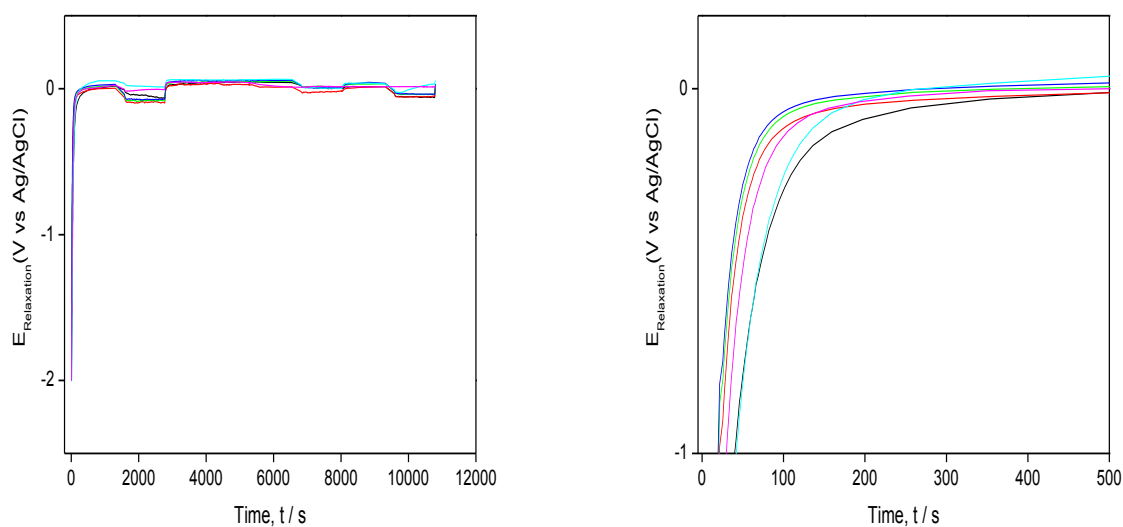
place at longer times as ions and electrolyte penetrate deeper into the film, but they will probably need less time than in case “a” described above.

Figure 8.6 a-b shows the evolution of the open circuit potential (OCP) versus relaxation time after exposure to six cathodic polarizations for Reference sample and for coating with Pigment B 10%. The Reference sample shows a very fast relaxation (it is finished in a few seconds) at very low potential -1V that correspond to the stop of hydrogen production. The cathodic reaction of electrolysis could take place because the presence of water in the interface due to the bad quality of the coating. Probably if longer relaxation times would be used new relaxation processes could be observed.

Sample formulated with 10% of Pigment B pigment, with the best behaviour, presents one relaxation (the relaxation takes places during 200 to 400 seconds depending on the cycle in a very homogeneous way) and at high potential (near 0V) which indicates that during the cathodic polarization there was not hydrogen production because no electrolyte presence due to high coating performance (low permeability and high adhesion).



(a)



(b)

Figure 8.6. Evolution of the open circuit potential (EOC) versus relaxation time and its zoom after exposure to five cathodic polarizations (cycle: 0 (■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4 (◆), 5 (◆) and 6 (◆)) for a) Reference coating and b) Pigment B 10% coating.

8.1.3.3 Equivalent Circuit

The analysis of the impedance spectra are fitted with the electric equivalent circuits shown in Figure 8.3 a) and b) depending on the time constants (τ) used. The choice of one time constant circuit is because the coating is not deteriorate after ACET stages and in which the barrier effect is very high and the electrolyte has not penetrated through it so, there is not formed an oxide layer or activity in the metal/coating interface. The coatings fitting with a circuit of two time constant will be those where the electrolyte have access to the interface through the coating. It must be considered in the interpretation of the model that the samples which were fitted with one time constant model have better properties than those that were fitted with two time constants circuit.

Reference samples, coating with 10% of Pigment A and coating with 10% of Nubirox N302 show two constant time process in all cycles while coating with 10% of Pigment B is fitting with only one constant. Figure 8.7 shows the excellent concordance between the experimental results (impedance modulus and phase) and the modelled values for the whole frequency range obtained.

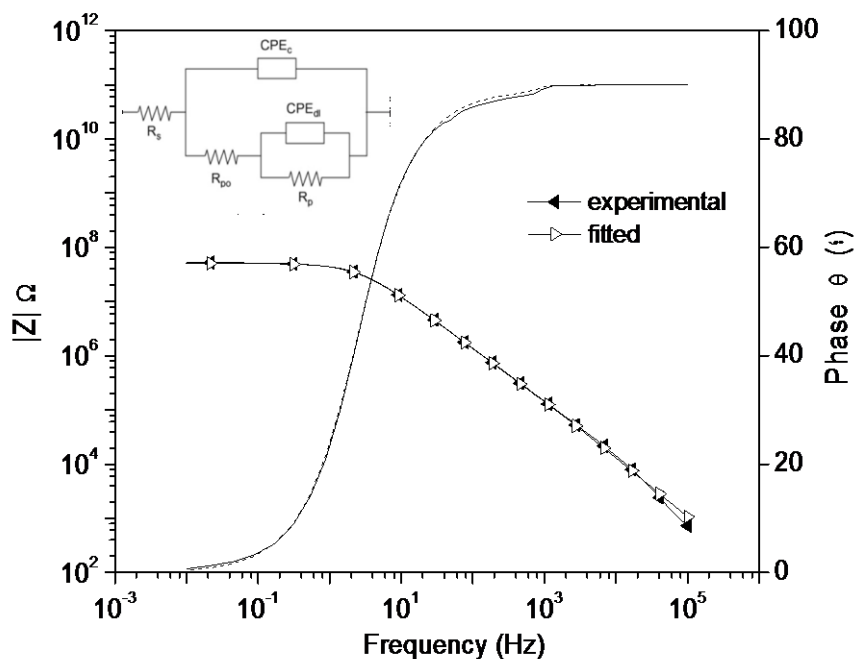
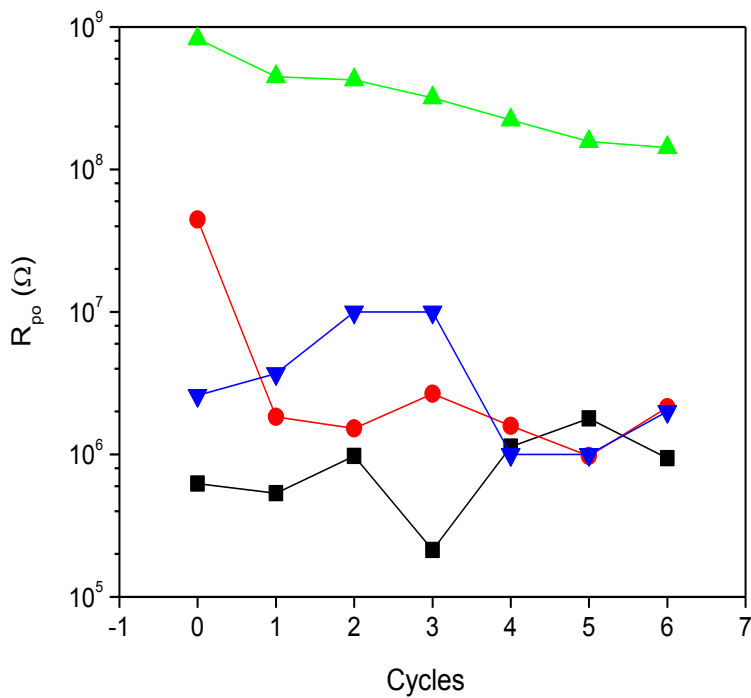
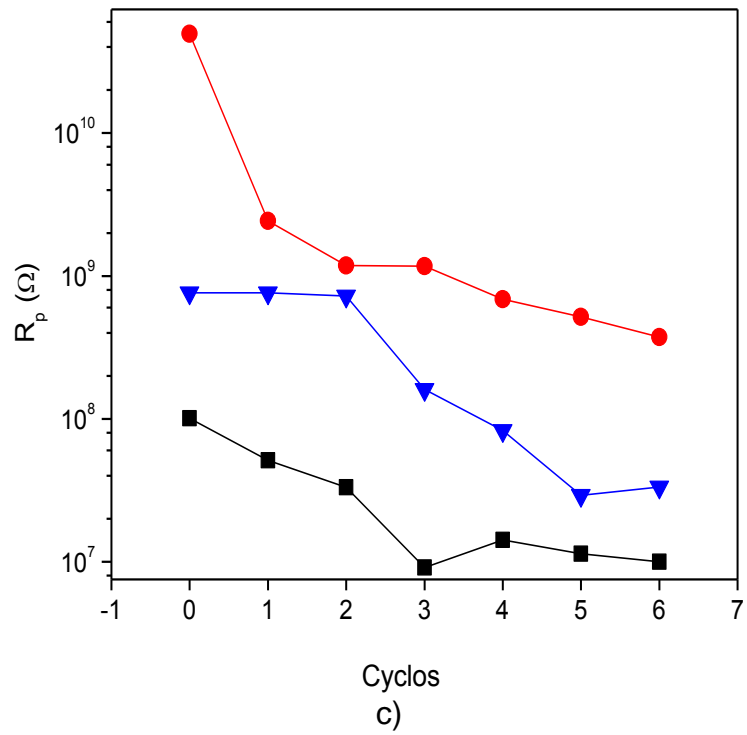
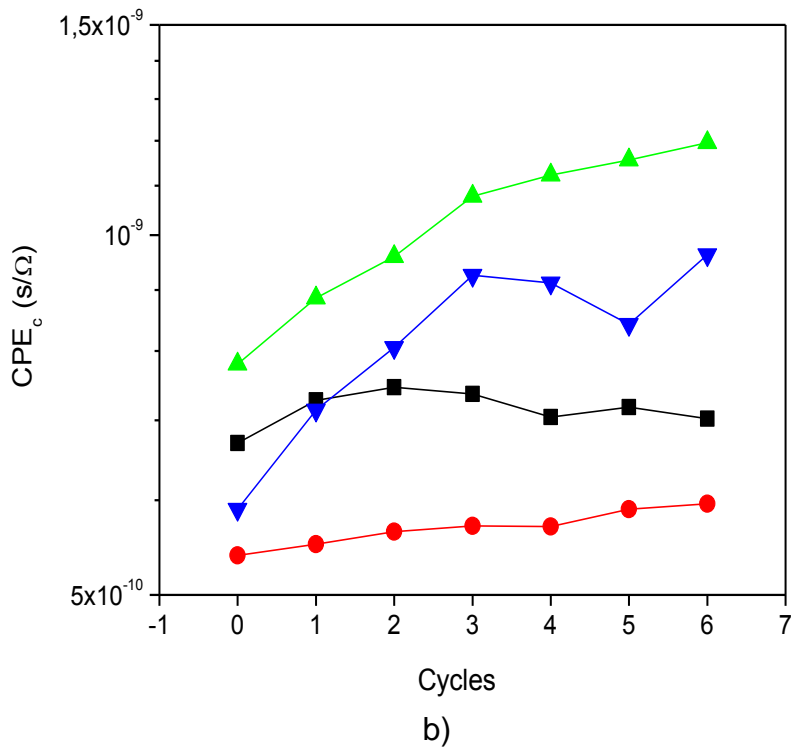


Figure 8.7. Experimental and fitted data of coating with pigment.

The evolution with the cycles of the different parameters gave information about the anticorrosive coating properties and its evolution.



a)



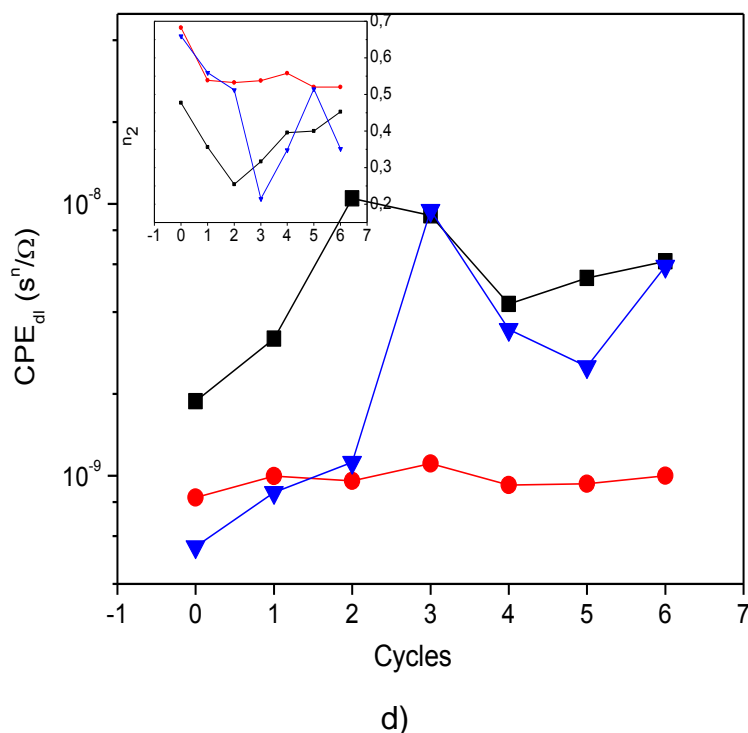


Figure 8.8. a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; b) Evolution of coating element of phase, CPE_c ; c) Evolution of polarization resistance, R_p and d) Evolution of double layer element of phase, CPE_{dl} , vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment: Reference (■), Pigment A 10% (●), Pigment B 10% (▲) and Pigment C 10% (▼); applied on blasted hot rolled steel.

It can be seen that R_{po} has a trend more stable and higher when the pigment used is Pigment B, which indicates that the number of pores and microcracking of the coating is lower than the other samples. Reference sample presents the lowest pore resistance presumptively to the ease that the electrolyte has to reach the interface through the channels forms due to its high porosity. The variations of this parameter in samples with Pigment A or Pigment C are attributed to obstruction / not blockage of the pores. There are some differences between the water absorption (evolution of coating element of phase) by the coating due to exposition to electrolyte. The sample 10% Pigment B presents the lowest value because of its higher solubility.

Coating with Pigment A added to 10% shows greater polarization resistance (R_p) than coating with 10% Pigment C and reference sample, indicative of less active species in the interface. Moreover, its evolution of CPE_{dl} (the lowest and stable) with the applied cycles concluded a less delamination process.

8.1.3.4 ACET correlates with Salt Spray Test

As it was indicated from the studies effectuated in our others articles [29] with the parameter ΔR_p^* is possible to determinate the anticorrosive properties of a formulation obtained by the addition of different quantities of anticorrosive pigments and to obtain a certain correlation with salt fog spray resistance results. This correlation is only obtained when the same type of pigment formulations are compared.

ΔR_p^* is a relative measurement of the polarisation resistance variation in the coatings during the accelerated cyclic electrochemical test and is calculated from the equation [2]:

$$\Delta R_p^* = \frac{\log R_{p_{\max}} - \log R_{p_{\min}}}{\log R_{p_{\max}}} * 100 \quad [2]$$

where the $R_{p_{\max}}$ and $R_{p_{\min}}$ are the values of polarisation resistance maximum and minimum obtained in the cycles of ACET test, respectively. Thus, a lower ΔR_p^* value means lower variation of the polarisation resistance during the cycles.

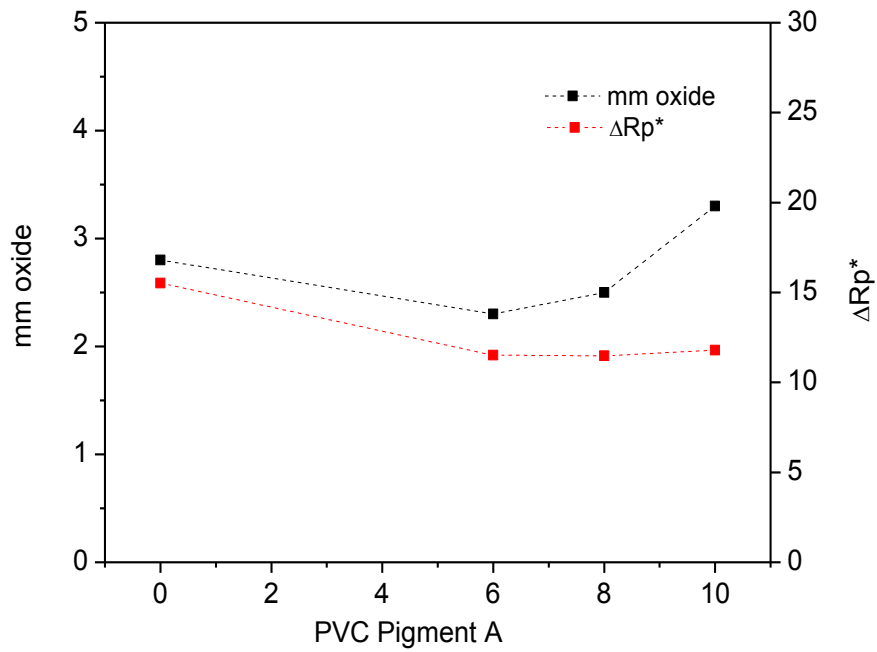
Table 8.2 presents the value of the polarization resistances, R_p , obtained from the modeled of the spectrum impedance with the mentioned equivalent circuits. Samples modeled with only one constant time present a ΔR_p^* equal to 0, since this model not contemplate the polarization resistance.

Table 8.2. Relative measurements of the polarization resistance ΔR_p^* in the epoxy coating without and with pigment during the ACET test.

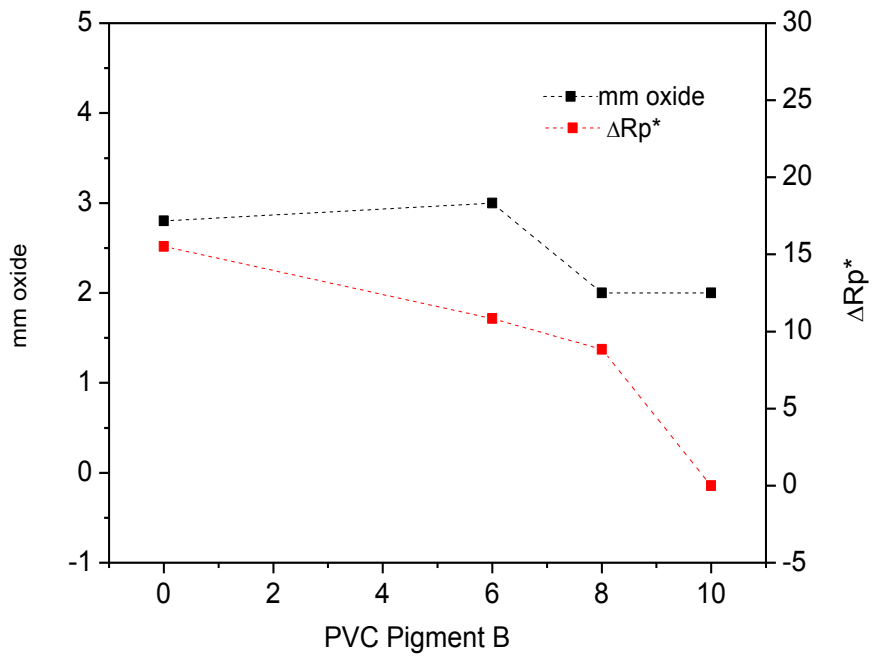
		ΔR_p^* Values
Coatings	REFERENCE	15,52
	Pigment A 6%	11,52
	Pigment A 8%	11,48
	Pigment A 10%	11,80
	Pigment B 6%	10,84
	Pigment B 8%	8,84
	Pigment B 10%	0
	Pigment C 8%	9,19
	Pigment C 10%	11,65
	Pigment C 10%	10,42

Figures 8.9 a-f show both the evolution of ΔR_p^* calculated from the ACET results and the evolution of the millimetres of oxide measured at the scribe versus anticorrosive pigment concentration, PVC. The rest of the tendencies (rusting on the panel, delamination at the scribe and delamination on the panel vs PVC) were not represented because the values are around 0 %. At a longer exposure time probably it may be possible to see differences between them.

The evolution of the ΔR_p^* parameter and the millimetres of rusting at the scribe are very similar for both pigments and its progress with the PVC is coincident by means of electrochemical assay and salt fog spray test. Pigment B 10% and Pigment C 10% give the best anticorrosive performance. If the coating contains Pigment A as an anticorrosive pigment, the best improvement regarding to the reference sample is when it is added at 8%.



(a)



(b)

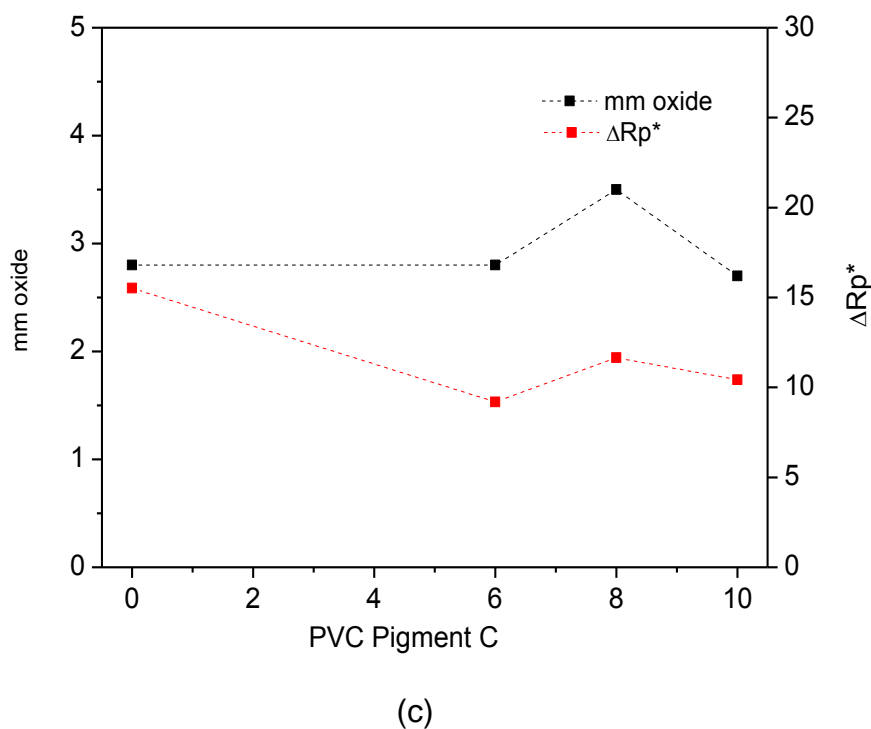


Figure 8.9. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC for the epoxy coatings with different pigments: Pigment A (a), Pigment B (b) and Pigment C (c).

8.1.4 Conclusions

- Two different tests of anticorrosive properties (salt fog spray and ACET) have been used together evaluating an epoxy system with anticorrosive pigment (standard zinc phosphate, modified zinc molybdenum phosphate and organophilized strontium and calcium polyphosphate at different PVC: 0, 6, 8 and 10%) applied over blasted hot rolled steel panels (BHRS) in order to establish a correlation between them.
- The experimental results of the NSS test revealed, after 1.440h to exposure, that the addition of whatever anticorrosive pigments to the epoxy paint exhibited a high inhibitory effect on the corrosion behaviour of the scratched coated steel. The result obtained for 10% of Pigment B is the best of them.
- The results from ACET indicate the best anticorrosive coating obtained in this study was formulated with 10% of Pigment B.

- The results from ACET and NSS were correlated using the parameter ΔR_p^* . The results from the correlation show that the epoxy coating containing 10% of Pigment B or 10% of Pigment C or more than 6% Pigment A give the best corrosion protection properties, being it behaviour superior in the mentioned order.
- ACET technique is able to evaluate properly, much faster and in accordance to anticorrosive properties results of the different coatings obtained by other techniques.

REFERENCES

- [1] Evaluación rápida de la protección anticorrosiva de las pinturas (ACET): un desarrollo universitario llevado al mercado, *Acta Científica y Tecnológica*, 2011.
- [2] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT CoatingsTech*. 2 (2005) 22-27.
- [3] F. Mansfeld, *J. Applied Electrochem.* 25 (1995) 187.
- [4] G.P. Bierwagen, *J. Coat. Tech.* 64 (1992) 71.
- [5] B. Liu, Y. Li, H. Lin, C. Cao, *Acta Physico-Chimica Sinica*. 17 (2001) 241.
- [6] B.S. Skerry, C-T. Chen, C.J. Ray, *J. Coat. Tech.* 64 (1992) 77.
- [7] S. Gwori, K. Balakrishnan, *Prog. Org. Coat.* 23 (1994) 363.
- [8] M. Selvaraj, S. Guruviah, *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 271.
- [9] L.S. Hernández, B. del Amo, R. Romagnoli, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 46 (1999) 198
- [10] X.Liu, H. Lu, J. Shao, P. Wan, S. Zhang, *Materials and Corrosion* 46 (1995) 33
- [11] J. Hollaender, E. Ludwig, S. Hillebrand, *Proc. 5th International Tinplate Conference*, London, 300 (1992)

CAPÍTULO 8.

- [12] J. Hollaender, C.A. Schiller, W. Strunz, *Food additives and contaminants* 14, 6-7 (1999) 617.
- [13] J. Hollaender, C.A. Schiller, W. Strunz, Proc. EIS 2001, Marilleva-Italy (2001).
- [14] M.T. Rodriguez, J.J. Gracenea, J.J. Saura, J.J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 68.
- [15] J.J. Suay, M.T. Rodriguez, K.A. Razzaq, J.J. Carpio, J.J. Saura, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 121.
- [16] M.T. Rodriguez, J.J. Gracenea, S.J. García, J.J. Saura, J.J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 123-131.
- [17] S. J. García, J. Suay. *Prog. Org. Coat.*, 59 (2007) 251-258.
- [18] J. García, M. Rodríguez, R. Izquierdo, J. Suay. *Prog. Org. Coat.*, 60, 4, 303-311 (2007).
- [19] S.J. García, J. Suay. *Prog. Org. Coat.*, 57 (3) (2006) 273–281.
- [20] M.J. Gimeno, S. Chamorro, R. March, E. Oró, P. Pérez, J. Gracenea, J.J. Suay, Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 2024–2030.
- [21] M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea, J.J. Suay, Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 1993–1999.
- [22] Formulación de imprimaciones epoxi en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflato de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: Aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos. S. J. García. (2006).

- [23] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna, M. Marcos, Prog. Org. Coat. 49 (2004) 275-281.
- [24] S.J. García, J. Suay, Prog. Org. Coat. 57 (2006) 273-281.
- [25] S.J. García, J. Suay, Corros.Sci. 49 (2007) 3256-3275.
- [26] M. Poelman, M.-. Olivier, N. Gayarre, J.-. Petitjean, Prog. Org. Coat. 54 (2005) 55-62.
- [27] S.J. García, J. Suay, Prog. Org. Coat. 66 (2009) 306-313.
- [28] ISO 17463:2014. Paints and Varnishes. Guidelines for the determination of anticorrosive properties of organic coatings by accelerated cyclic electrochemical technique.
- [29] ASTM B117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, (n.d.).
- [30] ASTM D-3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, (n.d.).
- [31] ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment., (n.d.).
- [32] ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces., (n.d.).
- [33] H. Leidheiser, J. Adhesion Sci. Tech. 1 (1987) 79.
- [34] A. Mischczyk, K. Darowicki, Multivariate analysis of impedance data obtained for coating systems of varying thickness applied on steel, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 2000–2006.
- [35] K. Kowalczyk, Kinga Łuczka, Barbara Grzmił and Tadeusz Sychaj, Progress in Organic Coatings 74 (2012) 151– 157.
- [36] S.L. Esfahani, Z. Ranjbar and S.Rastegar, Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1264–1270.

[37] M.J. Gimeno, M. Puig, S. Chamorro, J. Molina, R. March, E. Oro, P. Pérez, J. J. Gracenea, J. J. Suay, Improvement of the anticorrosive properties of an alkyd coating with zinc phosphate pigments by NSS and ACET, Prog. Org. Coatings.

[38] F. Mansfeld, Electrochim. Acta 38 (1993) 1891–1897.

8.2 Index of Tables

Table 8.1. Results of formulated coatings after exposure for 1440 hours to salt spray (distilled water with 5 wt% NaCl). 423

Table 8.2. Relative measurements of the polarization resistance ΔR_p^* in the epoxy coating without and with pigment during the ACET test. 434

8.3 Index of Figures

Figure 8.1. ACET test schematic figure versus time..... 418

Figure 8.2. ACET fundamentals. 419

Figure 8.3. Equivalent circuit with one (a) and two (b) time constants used to model ACET impedance data..... 421

Figure 8.4. Photograph of the Reference panel after 1440 hours in the salt spray chamber: initial stage (a) and one half panel withor coating. 422

Figure 8.5. Evolution of Bode spectrum with the cycles of ACET (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) and 6 (►)) for a) Reference; b) Pigment A 10%, c) Pigment B 10% and d) Pigment C 10% coating. 426

Figure 8.6. Evolution of the open circuit potential (EOC) versus relaxation time and its zoom after exposure to five cathodic polarizations (cycle: 0(■), 1 (●), 2 (▲), 3 (▼), 4(◆), 5(◄) and 6 (►)) for a) Reference coating and b) Pigment B 10% coating..... 429

Figure 8.7. Experimental and fitted data of coating with pigment. 430

Figure **8.8.** a) Evolution of pore resistance, R_{po} ; b) Evolution of coating element of phase, $CPEc$; c) Evolution of polarization resistance, R_p and d) Evolution of double layer element of phase, $CPEdl$; vs. the number of cycles for epoxy coatings with different pigment: Reference (■), Pigment A 10% (●), Pigment B 10% (▲) and Pigment C 10% (▼); applied on blasted hot rolled steel. 432

Figure 8.9. Evolution of ΔR_p^* and rusting at the scribe versus PVC for the epoxy coatings with different pigments: Pigment A (a), Pigment B (b) and Pigment C (c). 436

CAPÍTULO 9. Conclusiones generales

9.1	CONCLUSIONES	445
-----	--------------------	-----

9.1 Conclusiones

La evaluación de las propiedades anticorrosivas de recubrimientos alquídicos (30 y 60 micras de espesor) sobre acero laminado en frío (CRS) y de recubrimientos epoxídicos (60 micras de espesor) sobre acero CRS y (90 micras de espesor) sobre BHRS formulados con diferentes PVCs mediante técnicas electroquímicas y su posterior correlación con el ensayo de resistencia a niebla salina ha sido el objeto principal de esta Tesis doctoral.

Los pigmentos anticorrosivos caracterizados son Pigmento A, Pigmento B y Pigmento C y han sido añadidos al 3, 6 y 8% de PVC a la formulación de referencia alquídica y al de 6, 8 y 10% de PVC a la formulación de referencia epoxídica con el fin de mejorarla frente a ambientes corrosivos.

Las conclusiones más relevantes que pueden extraerse de la investigación realizada se detallan seguidamente:

1) Ensayos potenciodinámicos

- a. Las curvas de polarización han permitido observar la formación de películas pasivantes u óxidos de corrosión por debajo de la película de pintura a intervalos de tiempo muy inferiores que los que se observan con los ensayos convencionales de niebla salina. La clasificación anticorrosiva de los pigmentos en función de su capacidad de pasivación anódica tanto en CRS como en BHRS es:

Pigmento B > Pigmento C > Pigmento A > Referencia

La estabilidad de las capas formadas cuando el pigmento anticorrosivo es Pigmento B o Pigmento C aumenta con el tiempo de contacto y es muy superior a las formadas con el pigmento Pigmento A.

- b. Los voltagramas indican que las prestaciones inhibitoras de los pigmentos de segunda (Pigmento B) y tercera (Pigmento C) generación son mayores a las del fosfato de zinc estándar (Pigmento A). Esto puede ser debido a la relativa alta solubilidad de los pigmentos modificados, la cual afecta a la precipitación de una capa de fosfato sobre la superficie

del acero y a la modificación de la estructura cristalina de los productos de corrosión.

- c. Los resultados de las polarizaciones también revelan que los pigmentos Pigmento A y Pigmento B actúan sobre la reacción anódica, en cambio, el Pigmento C podría inhibir las reacciones anódicas y catódicas. El mecanismo de acción inhibitoria de este último pigmento cambia durante el tiempo de inmersión. A corto tiempo reduce la velocidad de reacción anódica más que la catódica y se desplaza hacia valores más negativos sin embargo, el pigmento disminuye la velocidad de reacción catódica a largo del tiempo y el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más positivos.

2) Ensayos de evolución de potencial frente al tiempo

- a. El registro de la evolución del potencial de circuito abierto (OCP) frente al tiempo de inmersión del sustrato sin recubrir a extractos de pigmento ha puesto de manifiesto el efecto inhibitorio de los pigmentos.
- b. La evolución del OCP ilustra como los pigmentos pueden mejorar la habilidad de protección del sustrato, siendo esta mayor cuando el sustrato es acero laminado en frío (CRS).
- c. Los OCP se desplazan hacia valores más positivos en comparación con la muestra de referencia. Una disminución en su tendencia es observada a lo largo del tiempo de inmersión. La mayor acción inhibitoria del Pigmento B podría ser atribuida a su mayor solubilidad, lo cual afecta a su habilidad de precipitar una capa protectora y/o su potencial para formar una capa compacta de productos de corrosión. Estos resultados son corroborados por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

3) Técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

- a. El mecanismo de acción de los pigmentos anticorrosivos fue corroborado mediante SEM. Los sustratos fueron puestos en contacto 24 horas a la disolución de referencia y a las disoluciones con extracto de pigmento mostrando la formación una capa de distinta morfología a los óxidos de hierro característicos de los productos de corrosión.

- b. El análisis por EDX reflejó la presencia de Zinc y Fósforo en los pigmentos Pigmento A y Pigmento B lo que indica la reorganización de las especies activas del pigmento en la superficie, formando un complejo insoluble pasivante inhibidor de la corrosión $[\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2]$. Para el caso del Pigmento B también se detectó la presencia de Molibdeno en la capa formada.
- c. El mecanismo de los pigmentos Pigmento A y Pigmento B es atribuido a la sinergia entre el efecto blindaje y las funciones de fosfatación del fosfato de zinc.
- d. En el análisis EDX de los sustratos en contacto con el extracto con Pigmento C se detectó Sr, Ca y Si los cuales forman un complejo insoluble inhibidor de la corrosión. La precipitación de complejos insolubles de calcio, estroncio y fosfatos de hierro sobre el ánodo reduce la migración de cationes de hierro mientras que en el cátodo se produce la precipitación de hidróxidos de calcio y estroncio que hacen que el paso del oxígeno sea más difícil.

4) Ensayos de niebla salina y ACET

- a. Las muestras fueron sometidas al ensayo de cámara de niebla salina bajo condiciones controladas de temperatura y humedad durante 454 y 641 horas para el caso de las formulaciones alquídicas de 30 y 60 micras de espesor, respectivamente y, durante 1.100 y 1440 horas para el caso de las formulaciones epoxídicas de 60 y 90 micras de espesor, respectivamente.
- b. Las muestras recubiertas son expuestas a electrolito durante 24 horas y sometidas, mientras tanto, a 6 etapas de estrés/ relajación en el ensayo ACET.
- c. Los resultados experimentales de ambos ensayos revelan que la adición de cualquiera de los tres pigmentos estudiados mejora considerablemente las prestaciones anticorrosivas de la resina alquídica y epoxy sin inhibidor (Referencia). El orden de clasificación es el mostrado a continuación:

Pigmento B > Pigmento C > Pigmento A > Referencia

- d. Los resultados del estudio sobre la incorporación de Pigmento B, Pigmento C y Pigmento A al recubrimiento alquídico de referencia (tanto a 30 como a 60 micras) determinaron la PVC óptima en el 6%. El Pigmento B es el que mejor previene la extensión de la corrosión bajo el recubrimiento, protege al sustrato y hace que la adherencia entre el recubrimiento y el metal sea mayor.
- e. Los resultados del estudio sobre la incorporación de Pigmento B y Pigmento C al recubrimiento epoxídico de referencia de 60 micras de espesor de película seca determinaron la PVC óptima en el 6 y 8%, respectivamente. Para el caso de recubrimientos aplicados a 90 micras, el óptimo es el 10% Pigmento B, el 10% Pigmento C y superior al 6% de Pigmento A.

5) Correlación entre técnicas

- a. Se establece y se demuestra una correlación entre técnica ACET y ensayo de NSS a partir del empleo del parámetro ΔR_p^* , usando un único pigmento.
- b. El uso de un único parámetro electroquímico como es ΔR_p^* puede ser útil para determinar las propiedades anticorrosivas de una formulación obtenida por la adición de diferentes cantidades de pigmentos anticorrosivos y para obtener una cierta correlación con resultados de resistencia a cámara de niebla salina, Esta correlación solamente es válida cuando se compara el mismo tipo de formulaciones con pigmento.
- c. La técnica ACET es capaz de evaluar adecuadamente propiedades anticorrosivas de recubrimientos, es mucho más rápida que otras técnicas y sus resultados son correlacionables con los estudios en cámara de niebla salina (valoraciones subjetivas y más costosas en tiempo y dinero).

Concluir, que la técnica ACET ha demostrado ser una herramienta útil para la catalogación rápida de sistemas de pintado. La reducción en los tiempos de ensayo que posibilita (1.440 horas vs. 24 h) le confiere un valor

industrial y económico importante. Además, este trabajo pone de manifiesto la posibilidad que esta técnica ofrece de efectuar correlaciones válidas con ensayos convencionales (cámara de niebla salina) a través de los valores numéricos que ofrece como resultado. Más concretamente, y con relación a los pigmentos anticorrosivos ensayados, decir que la técnica ha permitido la discriminación de los mismos y la optimización en las proporciones a utilizar en formulación. Complementariamente, se ha utilizado los ensayos potenciodinámicos para el estudio de los pigmentos puros en disolución lo que permite ir más rápido en las primeras etapas del desarrollo de pigmentos y permite ahorrar tiempo para focalizarse en el estudio de los mismos en su medio más común, las pinturas. Por último, decir que todo el conocimiento adquirido puede ser volcado en un software que puede implementarse en multitud de potencióstatos-galvanostatos para la distribución y venta del mismo.

