

Determinación del comportamiento de la protección de los recubrimientos en los espejos, usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica^(*)

E. Bolaños-Rodríguez*, S. Gil-Fundora*, W. Francisco-Martín* y J. Álvarez-Álvarez**

Resumen En este trabajo se determina el comportamiento de la protección de los recubrimientos en los espejos, usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Se evalúa el sistema en presencia del electrolito cloruro de sodio (3 % peso) a las 0, 5, 24 h y 15 d de introducir el electrolito a la celda de medición. El sistema de pintura utilizado en la protección de los espejos se comporta de forma similar a los modelos clásicos propuestos para el deterioro que sufre un sistema de recubrimientos orgánicos en un medio agresivo, de acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para los diferentes tiempos en contacto del sistema con el electrolito cloruro de sodio al 3 % peso.

Palabras clave Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Protección. Recubrimiento. Espejos.

Determination of the protection behaviour of the coating of mirrors, using the technique of Electrochemical Spectroscopy of Impedance

Abstract In this paper we have determined the behaviour of the protection of the coating of mirrors, using the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy. The system is evaluated with the sodium chloride electrolyte (3 % weight) for 0, 5, 24 h and 15 d having the electrolyte introduced in the measuring cell. The paint system used in the protection of mirrors behaves very much like the classical models proposed for the corrosion that a given coating system undergoes in an aggressive medium, according to the results obtained in Electrochemical Impedance Spectroscopy tests for different contact times contact of the system with the sodium chloride electrolyte at weight of 3 %.

Keywords Electrochemical Spectroscopy of Impedance. Protection. Coating. Mirrors.

1. INTRODUCCIÓN

El espejo es un vidrio recubierto por depósitos metálicos de plata y cobre y una capa final de pintura, en el que se puede producir transporte de los agentes agresivos desde la superficie hasta la interfase metal-pintura, por la propia porosidad del recubrimiento o por defectos superficiales de la película. Una vez que los agentes agresivos alcancen la superficie metálica se inicia el proceso de corrosión del metal^[1].

El defecto conocido como “nube” o “mancha”, que aparece en los espejos plateados fabricados

usando las tecnologías convencionales, se atribuye a la oxidación de la capa de cobre ocasionada por agentes agresivos que atraviesan las capas de pinturas, especialmente productos de la polimerización y de los propios componentes de los adhesivos utilizados para fijar los espejos en su sitio^[2].

Una vez que el recubrimiento de cobre se ha corroído, los productos de la corrosión se esparcen sobre la capa plata, ampollando el recubrimiento de plata y ocasionado la aparición de manchas observables por el vidrio. Este defecto aparece en cualquier zona del espejo, pero es muy frecuente en los bordes por donde se cortan y se lijan los

(*) Trabajo recibido el día 22 de Noviembre de 2002 y aceptado en su forma final el día 19 de mayo de 2003.

(*) Universidad de Cienfuegos “Carlos Rafael Rodríguez”. Cienfuegos, Cuba. Carretera a Rodas, Km 4. Cuatro Caminos, Cienfuegos. Cuba.Tlf.: (53) (432) 524756. Fax: (53) (432) 522762. E-mail: bola7112@yahoo.com.mx

(**) Fábrica de Espejos LUNASUR de Cienfuegos. Corporación Cimex, S.A. Carretera a Palmira, Cuatro Caminos. Cienfuegos.Tlf.: (53)(432) 551558. Fax: (53)(432) 551163. E-mail: jorgeluis@cimex.com.cu

productos manufacturados a partir de las planchas de grandes dimensiones, en que se fabrican y comercializan los espejos.

Es un defecto que invalida la calidad del espejo y ha sido objeto de estudio, tratando de evitar la corrosión del recubrimiento de cobre mediante el uso de inhibidores de la corrosión del tipo azoles y buscando mejorar las propiedades de las pinturas protectoras^[3].

A partir del año 1995, se observa la tendencia a eliminar el recubrimiento de cobre y a aplicar un baño de cloruro de estaño (II) en concentraciones de 50 a 150 mg/l, planteándose que no afecta la durabilidad del espejo^[4]. En el 2001 se comercializa un nuevo espejo ecológico donde se elimina el uso del recubrimiento de cobre^[2].

En la actualidad, la mayoría de las firmas que fabrican espejos mantienen el sistema tradicional de sensibilización del vidrio, aplicación del recubrimiento de plata, protección del "espejo de plata" mediante un recubrimiento de cobre químico y acabado con pinturas de elevada dureza y baja porosidad^[5 y 6].

El proceso de corrosión del recubrimiento de cobre es de naturaleza electroquímica y en él juega un papel predominante la difusión del oxígeno y la presencia de contaminantes agresivos al cobre. Un mecanismo pudiera ser por la difusión de la humedad y contaminantes que actúan sobre la pintura de acabado durante su exposición atmosférica, fundamentalmente el efecto de borde, producido por el corte de los formatos y el lijado de la superficie para eliminar los bordes afilados del vidrio.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se utiliza ampliamente para los estudios de los procesos electroquímicos de corrosión, como el que ocurre en los sistemas metal-recubrimiento no conductor-electrolito^[7], que es el caso de los recubrimientos que conforman el espejo en contacto con un electrolito.

Por lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo consiste en determinar el comportamiento de la protección de los recubrimientos en los espejos en presencia de un agente agresivo, en este caso cloruro de sodio al 3 % peso, para 0, 5, 24 h y 15 d de introducción del electrolito a la celda de medición, usando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de las planchas de los espejos utilizadas para estos ensayos, se siguieron las etapas que se describen a continuación. La limpieza del vidrio se realizó con un detergente industrial y óxido de cerio; la sensibilización, con cloruro de estaño; la aplicación del recubrimiento de plata y cobre, con pistola neumática; el secado a condiciones atmosféricas y la aplicación, por el sistema *airless*, de un esquema de pintura formado por un primario anticorrosivo, basado en minio de plomo, y una capa de acabado en base alquídica. Todos los enjuagues se realizaron con agua desmineralizada y la instalación donde se aplicaron los recubrimientos es del tipo vertical.

Para la confección de las probetas se cortó un rectángulo de 1,50 m × 20 cm de 5 planchas de 1,50 × 2,30 m y 3 mm de espesor, seleccionadas aleatoriamente.

De estas bandas, se cortaron 3 probetas de 10 × 7 cm, para la ejecución de cada uno de los ensayos^[8].

Los espesores promedio de los recubrimientos obtenidos se presentan en la tabla I. El espesor del recubrimiento de plata se determinó por vía analítica, mediante valoración con tiocianato de potasio de concentración 0,1 mol/l^[9].

La técnica empleada para la determinación del espesor de cobre por vía analítica fue el método yodimétrico, mediante valoración con tiosulfato de sodio de concentración 0,1 mol/l^[9].

Tabla I. Espesores promedio del vidrio, del recubrimiento de plata, del cobre y de las pinturas en las probetas sometidas al ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Table I. Film thickness of silver, copper and paint coating used in the technique Electrochemical Impedance Spectroscopy

Espesor del vidrio (mm)	Espesor capa de plata (μm)	Espesor capa de cobre (μm)	Espesor del primario minio (μm)	Espesor del acabado L26M(μm)	Espesor total del esquema de pintura (μm)
3	0,15 ± 0,04	0,21 ± 0,03	30 ± 10	30 ± 10	60 ± 10

Se determinó el espesor de las capas de pinturas secas, empleadas en la fabricación de espejos, para ello se utilizó un micrómetro de esfera según la norma ISO 2808: 1997 [10].

La celda electroquímica utilizada para la realización de este trabajo, se refleja en la figura 1. El electrodo de trabajo, probeta de espejo, se fijó con tornillos entre las placas. La placa superior tiene un orificio de 12,6 cm² de superficie donde se coloca el recipiente de vidrio y en el que se introduce el electrolito. El recipiente consta de un tubo central de terminación cónica, donde se ubica el electrodo de referencia (calomelanos saturado) y el electrodo auxiliar es una lámina de grafito, de gran superficie, que se sitúa alrededor del mismo.

El electrolito utilizado fue NaCl al 3 % peso, con un pH = 5,53 y una conductividad de 75,8 mS/cm. Las mediciones se realizaron a las 0, 5, 24 h y 15 d de introducir el electrolito en la celda de medición.

Las medidas de impedancia se realizaron con el empleo de un potencióstato Solartron modelo 1286 acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia de la misma marca, modelo 1255, que sirve además como generador de las señales de corriente alterna (C.A). Como puede observarse en el esquema experimental de la figura 2, para eliminar el ruido en la señal se colocó un filtro Kemo (VBF8) y el control visual de las señales que entran en el analizador se realizó mediante un osciloscopio.

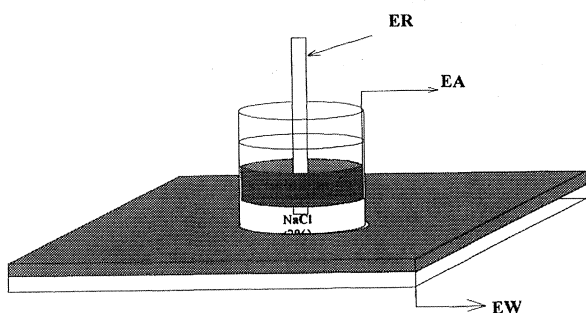


Figura 1. Celda electroquímica empleada en la técnica de Espectroscopia de impedancia Electroquímica.

EW: Electrodo de trabajo, probeta de espejo (Ag-Cu-pintura).
EA: Electrodo auxiliar, lámina de grafito.
ER: Electrodo de referencia, electrodo de calomel saturado.

Figure 1. Electrochemical Cell used in the Electrochemical Spectroscopy of Impedance technique.

WE: Work Electrode, sample mirror (Ag-Cu-Paint).
AE: Auxiliary Electrode, Graphite Sheet.
RE: Reference Electrode, Saturated Calomel Electrode.

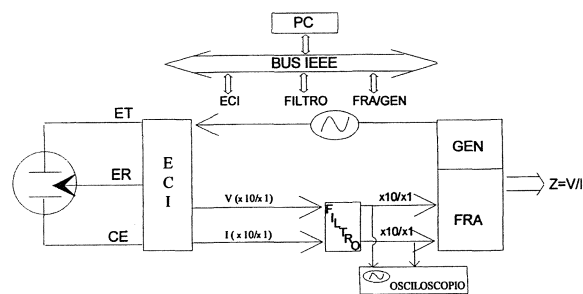


Figura 2. Esquema experimental utilizado en la obtención de los espectros de impedancia.

GEN, generador de señales.
FRA, analizador de respuesta en frecuencia.
ECI, potencióstato.
ET, electrodo de trabajo.
ER, electrodo de referencia (calomel saturado).
CE, contraelectrodo o electrodo auxiliar (lámina de grafito).

Figure 2. Experimental Chart FRA used for obtaining the spectrums of impedance.

GEN, Signals generator.
FRA, Frequency answer analyser.
ECI, Potenciostatic.
ET, Work Electrode.
ER, Reference Electrode (saturated calomel).
CE, Auxiliary Electrode (graphite sheet).

La celda electroquímica se sitúa en una caja de Faraday para minimizar el ruido procedente de fuentes externas. La amplitud de la señal aplicada es de 10 mV y se ha trabajado en un dominio de frecuencias comprendido entre 100 kHz hasta 1 mHz, con un barrido de frecuencia de 5 pasos/década.

3. RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

Como se muestra en la figura 3, al inicio del ensayo ($t = 0$), el comportamiento del sistema es típicamente capacitivo puro, como corresponde a un dieléctrico. El paso de electrolito y otros elementos corrosivos no se produce a través de la película de pintura, porque el valor de resistencia R_p es muy elevada (gran impermeabilidad), lo cual coincide con lo planteado en la literatura al respecto [11-13].

A medida que aumenta el tiempo en contacto con el NaCl, desde $t = 0$ h hasta $t = 15$ d, la película se deteriora, lo cual se corrobora con los valores de resistencia de la película (R_p) que disminuyen considerablemente desde valores extremadamente altos, del orden de los $G\Omega \cdot \text{cm}^2$, imposibles de determinar a partir del diagrama de impedancia, hasta $5,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, según se expone en el

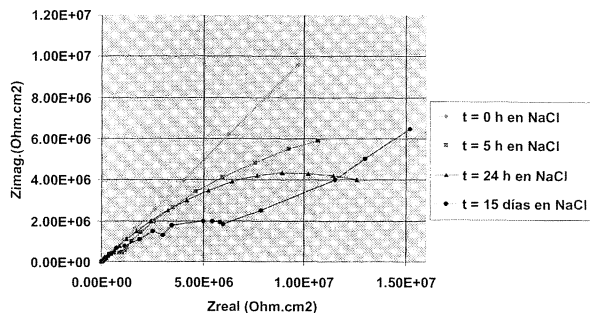


Figura 3. Diagrama de Nyquist a diferentes tiempos de exposición del NaCl (3 % peso) en una probeta de espejo.

Figure 3. Nyquist diagram in different times of exposure of NaCl (3 % weight) in a mirror sample.

circuito equivalente obtenido para los 15 días de exposición y que se presenta en la figura 6. Transcurrido un tiempo de 5 h, ya se van estableciendo senderos o canales de penetración del electrolito a través del recubrimiento, que permiten el movimiento de las especies químicas hacia y desde el sustrato metálico a la solución, indicando pérdida de protección del recubrimiento, evidenciado con la disminución de la resistencia de transferencia (R_t) y el aumento de la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) como se observa en los circuitos equivalentes de las figuras 4, 5 y 6.

Se calcularon los valores de las constantes de tiempo para los procesos que tienen lugar en el seno de la pintura (τ_p) y en el soporte metálico (τ_m), al cabo de las 24 h, dando como resultado que $\tau_m/\tau_p = 1.000$, por lo que según criterio, $\tau_m > \tau_p$. Esto indica que están ocurriendo dos procesos en el transcurso de ese tiempo: el representativo de la pintura y el de corrosión que está sufriendo el metal base.

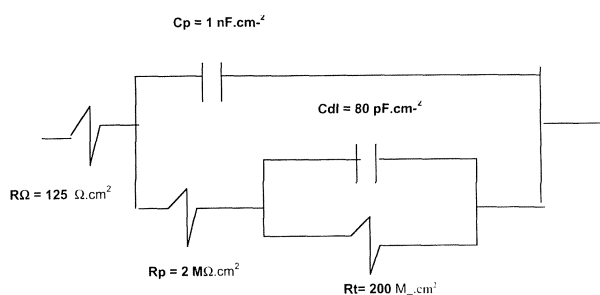


Figura 4. Circuito equivalente correspondiente a las probetas de espejos en contacto con el electrolito cloruro de sodio (3 % peso) para $t = 5$ h.

Figure 4. Equivalent circuit that corresponds to mirror samples in contact to the sodium chloride (3 % weight) electrolyte for $t = 5$ h.

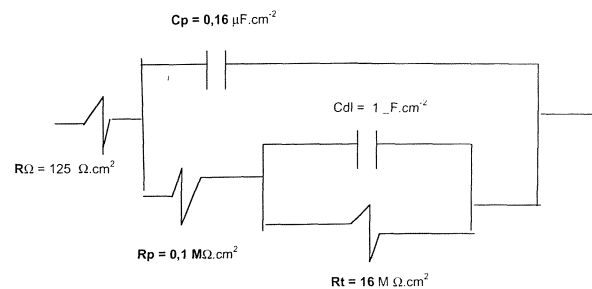


Figura 5. Circuito equivalente correspondiente a las probetas de espejos en contacto con el electrolito cloruro de sodio (3 % peso) para $t = 24$ h.

Figure 5. Equivalent circuit that corresponds to mirrors samples in contact to the sodium chloride (3 % weight) electrolyte for $t = 24$ h.

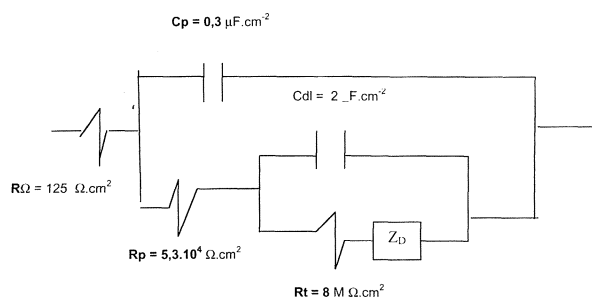


Figura 6. Circuito equivalente correspondiente a las probetas de espejos en contacto con el electrolito cloruro de sodio (3 % peso) para 15 d de exposición.

Figure 6. Equivalent circuit that corresponds to mirrors samples in contact to the sodium chloride (3 % weight) electrolyte for 15 d of exposure.

Después de 15 d de exposición, surge una nueva constante de tiempo, a frecuencias bajas, que está asociada a los fenómenos de corrosión metálica. El valor de la resistencia de la película de pintura al paso del electrolito R_p , es tan pequeño que la concentración de agentes agresivos en la interfase metal-pintura es suficiente para iniciar los procesos de corrosión metálica.

La corrosión metálica puede estar limitada por la difusión de materia a través de la película de pintura, como puede ser el caso de la difusión de oxígeno, y es, entonces, cuando el diagrama de impedancia a más bajas frecuencias toma la forma de una recta a 45° con respecto al eje de las abscisas (ver Fig. 3).

Estos resultados del sistema real estudiado se corresponden con el modelo teórico propuesto por Mansfeld^[7].

El modelo general propuesto incluye tres constantes de tiempo, las cuales se relacionan a la capa

de pintura, a la contribución de las heterogeneidades existentes sobre la superficie del metal y a la corrosión metálica limitada por la difusión de materia a través de la película de pintura. Para este caso se presentan dos semicírculos, con dos fenómenos acoplados y asociados a la presencia de la película de pintura y a la transferencia de carga, así como una línea recta a 45° con respecto al eje de las abscisas que representa la corrosión metálica limitada por la difusión de oxígeno.

4. CONCLUSIONES

El sistema de pintura utilizado en la protección de los espejos se comporta de forma similar a los modelos clásicos propuestos para el deterioro que sufre un sistema de recubrimientos orgánicos en un medio agresivo, de acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para los diferentes tiempos en contacto del sistema con el electrolito cloruro de sodio al 3 % peso.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica confirma que los agentes agresivos pueden alcanzar la superficie metálica e iniciar el proceso de corrosión del recubrimiento de cobre. Este proceso puede favorecerse por los daños que se pueden producir en la película de pintura durante la manipulación de los espejos y constituyen una vía de entrada de los agentes agresivos atmosféricos.

Agradecimientos

Agradecemos a los compañeros del Laboratorio de Corrosión del Departamento de Ingeniería Quími-

ca de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Minas de la Universidad de Vigo, en Galicia (España), por la valiosa colaboración en la realización de los ensayos experimentales.

Al Dr. Juan José de Damborenea del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas por sus sabias sugerencias y excelentes recomendaciones respecto a los resultados alcanzados en la investigación.

REFERENCIAS

- [1] E. BOLAÑOS, S. GIL, W.F. MARTÍN Y J. ÁLVAREZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 134-138.
- [2] *Mirox New Generation Ecological*, Firma Glaverbel, S.A., Bruselas, Bélgica, (www.bio.com.vy), 2001.
- [3] Patente ESP 2, 020, 767: 1990. Registro de la Propiedad Industrial de España, 1991.
- [4] United States Patent 5,240,776: 1995.
- [5] *Catálogo Firma Pilkiton SIV*, s.p.a. San Salvo, Italia, 1997.
- [6] *Espejos Mirage*, Firma Glaverbel S.A, Bruselas, Bélgica, (www.com.vy), 2002.
- [7] M. KENDING Y S. TSAI, *Corrosion-NACE* 36-5 (1981) 303.
- [8] E. BOLAÑOS, Tesis Doctoral, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba, 2002.
- [9] A.I. VOGEL, *Química analítica cuantitativa*, Edición Revolucionaria, La Habana, 1971.
- [10] ISO 2808: 1997. *Determinación del espesor de película*.
- [11] T. LIU, *Corrosion-NACE* (1981) 247.
- [12] C.M ABREU, M. IZQUIERDO, M. KEDDAM, X.R NÓVOA Y H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta.* (1997).
- [13] M. IZQUIERDO, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, España, 1991.