

## Aplicación de la resistencia de ruido al estudio de pinturas ricas en zinc<sup>(\*)</sup>

Luis Espada Recarey\*, Ángel Sánchez Bermúdez\*, Santiago Urréjola Madriñán\* y Francisco Bouzada Alvela\*\*

**Resumen** La medida e interpretación del ruido electroquímico, REQ se está consolidando como uno de los métodos de análisis más utilizados para la interpretación del fenómeno de la corrosión, por su sencillez y bajo coste frente a otros tipos de metodologías del estudio. El objeto de este trabajo es comprobar la eficacia de la técnica de ruido electroquímico aplicada al estudio de las pinturas ricas en zinc, concretamente, en lo relativo al parámetro “resistencia de ruido” que tan eficaz se ha mostrado en el estudio de sistemas metal desnudo-electrolito. Para ello, se aplicó esta técnica de análisis a muestras de pinturas ricas en zinc, de las que ya se poseía información sobre su comportamiento, a través de la aplicación a las mismas muestras de la impedancia electroquímica, EIE. Los resultados de este artículo muestran la eficacia de la aplicación de la resistencia de ruido, a la hora de explicar el comportamiento de este tipo de sistemas.

**Palabras clave** Ruido electroquímico. Resistencia de ruido. Pinturas ricas en zinc. Corrosión.

### Noise resistance applied to the study of zinc rich paints

**Abstract** Electrochemical Noise has been one of the more useful analysis methods to the study the corrosion processes due to the fact that it is simple and cheap. The objective of this work is to check the efficiency of this technique when it is applied to the study of Rich Zinc Paints and specifically the Noise Resistance parameter which is very efficiency to study metal-electrolyte systems. Then this technique was applied to Rich Zinc Paints systems of which we have already information by means of electrochemical impedance spectroscopy. The outcomes of this paper show the efficiency of applying Noise Resistance technique to explain the behavior of this kind of systems.

**Keywords** Electrochemical noise. Noise resistance. Rich zinc paints. Corrosion.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las pinturas ricas en zinc, PRZ, constituyen una familia de recubrimientos protectores del acero cuya principal característica es la de poseer como pigmento partículas de polvo de zinc, por lo que son capaces de proteger al metal mediante un efecto de protección galvánica. La relación pigmento-vehículo, necesaria para asegurar el contacto eléctrico entre las partículas de zinc en una pintura rica en zinc es, en general muy alta, alrededor del 95%. En la actualidad, está ampliamente aceptado que la protección ofrecida por las PRZs obedece a dos mecanismos de diferente actuación<sup>[1 y 2]</sup>. El primero de ellos –protección galvánica– implica un período de

tiempo relativamente corto en el que el acero base está protegido por la acción galvánica de las partículas de zinc. Con el tiempo, este mecanismo deja de ser efectivo debido a la pérdida de contacto eléctrico entre las partículas de zinc y el acero base, al irse degradando aquellas por la corrosión en la interfase metal electrolito con la consiguiente formación de productos de corrosión del zinc no conductores y, en menor medida, por el bloqueo de la superficie del recubrimiento que provocan los productos de corrosión, los cuales impiden el paso del electrolito necesario para la protección galvánica. El segundo mecanismo de protección –efecto barrera– actúa durante un período de tiempo mucho más largo y está motivado por la presencia de los

(\*) Trabajo recibido el día 21 de julio de 2000 y aceptado en su forma final el día 15 de febrero de 2001

(\*) Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo. Lagoas-Marcosende, 9. 36200 Vigo (España).

(\*\*) Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad de Vigo. Lagoas-Marcosende, 9. 36200 Vigo (España).

productos de corrosión del zinc, que bloquean los poros de la matriz polimérica, dando una gran compacidad a la pintura e impidiendo o retardando el paso del electrolito, es decir, reforzando la barrera física que la pintura representa al paso de agua y oxígeno, elementos necesarios para que se produzca el proceso de corrosión. El mecanismo de protección de las PRZ ha sido estudiado ampliamente por diversos autores<sup>[3 y 4]</sup>.

El estudio de este tipo sistemas electroquímicos ha sido realizado tradicionalmente por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica EIE<sup>[5-10]</sup> que, como es sabido, es un método electroquímico perturbativo.

En los últimos años, se ha estado desarrollando una nueva técnica de estudio de los procesos de corrosión que difiere de la EIE y presenta la ventaja, frente a ella, de ser un método que no perturba el sistema. Esta técnica se denomina la Espectroscopia de Ruido Electroquímico, EREQ, o, simplemente, Ruido Electroquímico, REQ, y, en la actualidad, se está aplicando intensamente en todo tipo de estudios relacionados con los procesos de corrosión.

El análisis de REQ, excepto en el caso en que se registre bajo un potencial impreso, es un método no perturbativo, es decir, el sistema se estudia en su potencial de corrosión, por lo que la medida no provoca la degradación del material ni existe tiempo de relajación, pudiéndose realizar tantas medidas consecutivas como sea necesario, con la ventaja adicional del bajo coste del equipamiento empleado en relación con el de otras técnicas como la EIE, lo que hace que el REQ se considere como una técnica ideal para implementar sistemas de monitorización de la corrosión en planta en tiempo real y sistemas de alerta para la prevención de fallos por la corrosión.

Se denomina REQ a las fluctuaciones espontáneas de potencial y/o corriente que se producen en un electrodo que se corroe libremente<sup>[10 y 11]</sup>. Tanto su origen como el mecanismo que rige los procesos que lo generan no son del todo claros. Pese a ello, es razonable suponer que este fenómeno es la manifestación de la superposición de los procesos anódico y catódico que coexisten en la interfase electrodo disolución<sup>[12]</sup>. El equilibrio entre estas reacciones es dinámico, por lo que con facilidad se presentan pequeñas desviaciones instantáneas que son recogidas por los instrumentos de medida.

Dado que es una técnica de estudio incipiente, todavía no existe en su aplicación una generalización metodológica, ni en cuanto al montaje exper-

imental ni en lo relativo al tratamiento de datos que comprenden tanto los métodos matemáticos usados como los mejores parámetros a calcular para relacionarlos con el comportamiento del sistema estudiado. En el caso de sistemas metal desnudo electrolito, un parámetro que se presenta como eficaz en el estudio de registros de ruido electroquímico es la resistencia de ruido. El objeto del presente trabajo es aplicar esta técnica a las pinturas ricas en zinc, PRZ, y evaluar la potencialidad del parámetro "resistencia de ruido" como indicador de los procesos de corrosión de sistemas metal-pintura-electrolito, como se ha demostrado que lo es en el caso de metal-electrolito<sup>[13]</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales empleados

Para esta investigación, se usaron como probetas sistemas metal-PRZ de los que se poseía información anterior pues se habían estudiado previamente mediante otras técnicas<sup>[5]</sup>. Las características de estos sistemas se pueden observar en la tabla I. Como electrodos de trabajo se usaron las propias probetas de acero pintado. Las características del acero base se encuentran en la tabla II.

### 2.2. Esquema de toma de datos

De los distintos esquemas existentes para la adquisición de datos de REQ<sup>[14]</sup> se usó un sistema de dos electrodos de trabajo idénticos, conectados a un amperímetro de resistencia cero, entre los que se mide la intensidad de corriente, y entre uno de estos electrodos de trabajo y un electrodo de referencia, de calomelanos saturado, ECS, conectados mediante un voltímetro, que mide la diferencia de potencial. Dichos electrodos están ensamblados a la celda electroquímica, la cual contiene el electrolito. Tanto el voltímetro como el amperímetro están controlados por un ordenador al cual se envían los datos obtenidos en los registros de ruido a través de un bus estándar IEEE488. La celda se construyó de metacrilato para favorecer –por la transparencia de este material– inspecciones visuales periódicas del estado de los sistemas de pintura. Como electrolito se empleó una disolución de cloruro de sodio 0,5 M que, por su alta conductividad, impide el efecto de caída óhmica en el electrolito, perturbador de las medidas.

Para evitar la influencia externa en los registros de datos de ruido electroquímico, todo el sistema

**Tabla I.** Características técnicas de los sistemas de pintura estudiados

*Table I. Technical characteristics of the painting systems studied*

Sistema	Tipo de pintura	Características técnicas facilitadas por los suministradores
A	PRZ tipo Standard-7	Resina: epoxídica sólida en disolución al 75 % en xileno
	42,30 µm de espesor	4,2 % en peso del total
B	Granulometría 6 - 9 µm usando tamiz de Fisher	Endurecedor: Disolución de aducto de poliaminoamida al 70 % en xileno/n-butanol (3/2)
		2,57 % en peso del total
B	PRZ tipo Extrafina	Disolvente: mezcla de hidrocarburos aromáticos
	50,75 µm de espesor	18,16 % en peso del total
B	Granulometría 2,5 - 3,5 µm (tamiz de Fisher)	Aditivos: Agentes tixotrópicos y antisedimentantes
		- Dióxido de silicio amorfo altamente disperso
		- Silicato estratificado orgánico a base de hectorita
		72,44 % en peso del total
		Pigmento: Polvo de Zinc metálico
		2,45 % en peso del total

**Tabla II.** Composición del acero al carbono

*Table II. Carbon steel composition*

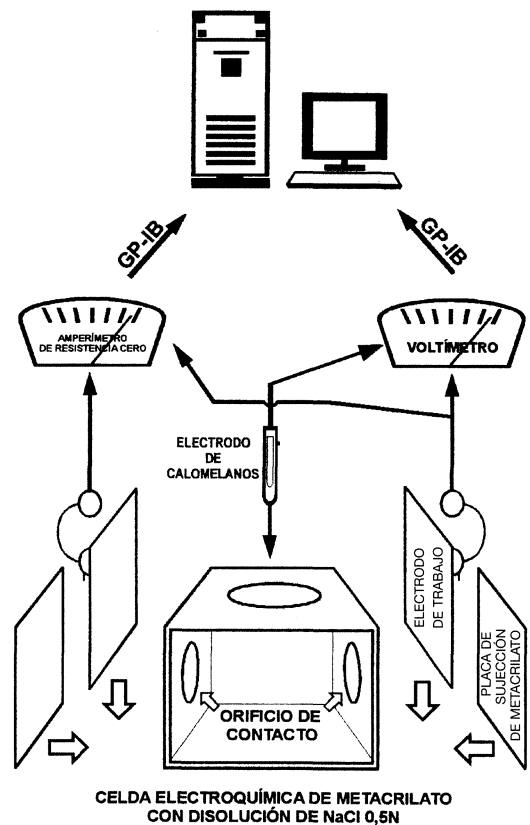
C	P	S	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Co	Sn	Fe
0,096	0,022	0,033	0,350	0,183	0,123	0,161	0,060	0,046	0,041	resto

se aisló mediante una caja de Faraday en la que permanecen las celdas electroquímicas durante el tiempo que duraron los experimentos. Por el mismo motivo, para realizar las conexiones eléctricas entre la celda y los aparatos de medida se utilizó cable coaxial cuyo apantallamiento es resistente a las interferencias electromagnéticas externas. En la figura 1 se puede observar el esquema de medida.

**2.3. Toma de datos**

Los registros de intensidad se llevaron a cabo con un multímetro modelo Hewlett Packard 3478A, conectando, primeramente, los cables provenientes de los electrodos de la celda electroquímica a un amperímetro de resistencia cero, lo que permite mantener una diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo de 1 mV, en el rango de frecuencia  $10^{-4} < f < 10 \text{ Hz}$ <sup>[15]</sup>.

La toma de los datos de la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo se realizó usando un voltímetro modelo Soltrom 7060 Systems Voltmeter. Todos los equipos se controlaban por medio de un ordenador, provisto de un programa especial para la adquisición de datos de ruido electroquímico de potencial e intensidad. La frecuencia de muestreo empleada fue de 2 Hz,



**Figura 1.** Esquema de medida.

*Figure 1. Measurement scheme.*

lo que equivale a dos puntos por segundo, o un  $\Delta t$  de 0,5 segundos. Cada registro de datos de potencial e intensidad de corriente se extendía a 2.048 puntos. El primer registro de tiempo se realizó en el momento de la inmersión, teniendo las probetas sometidas al electrolito hasta la aparición de productos de corrosión. Durante ese tiempo, se realizaron exámenes visuales periódicos para determinar la aparición de ampollamiento o puntos de corrosión sobre la superficie de la pintura.

En cada registro de ruido electroquímico se calcularon los valores medios de intensidad y potencial para tener una idea de cómo variaban a lo largo de toda la experimentación dichos parámetros. También se calcularon las desviaciones estándar (desviaciones típicas) de los datos de potencial e intensidad.

El uso de las desviaciones estándar de potencial e intensidad para la interpretación de los registros de ruido puede hacerse bien por separado o usando un parámetro denominado resistencia de ruido,  $R_r$ , calculado como el cociente entre las desviaciones típicas de los registros de potencial e intensidad:

$$R_r = [\sigma V]/[\sigma I] \quad (1)$$

Este factor,  $R_r$ , es uno de los parámetros más utilizados para el seguimiento de otros sistemas electroquímicos estudiados mediante la técnica de ruido electroquímico, como es el caso de sistemas metal-electrolito<sup>[14]</sup>. Pese a la sencillez en su cálculo se ha mostrado como un instrumento valioso de información relativa a los procesos que se desarrollan en la interfase metal-electrolito<sup>[16]</sup>.

### 3. RESULTADOS

La evolución del potencial del sistema metal-PRZ pasa, a largo del tiempo, por cuatro fases bien diferenciadas<sup>[3-5]</sup>:

- Etapa inicial, *EI*: El potencial de corrosión se desplaza en la dirección noble, debido a la competencia entre dos procesos paralelos. Por un lado, la penetración de la disolución a tra-

vés de los poros de la película, lo cual desplaza el potencial hacia valores negativos, y, por otro, la activación del zinc por reacción del óxido que se forma en la superficie del metal con el cloruro sódico. Esto último hace que el potencial del sistema se mueva a valores más positivos. Todo esto se produce durante, aproximadamente, los quince primeros minutos de contacto entre el recubrimiento y el electrolito.

- Etapa de protección catódica, *EPC*: Dura entre 8 y 30 h desde el inicio de la exposición. Durante esta etapa, el potencial de corrosión disminuye con el tiempo, desplazándose hacia valores más catódicos, cercanos al potencial de corrosión del zinc en este medio. Esta variación puede ser explicada en base al cambio que sufre la relación de área zinc/acero. El óxido de zinc que recubre las partículas de zinc reacciona con el cloruro sódico en disolución para dar un hidróxicloruro que permite establecer un mejor contacto eléctrico entre las partículas de zinc, y entre éstas y el acero base.
- Etapa de pérdida de protección catódica, *PPC*: El tiempo que dura esta etapa varía de unas pinturas a otras. En ella, los productos de corrosión van recubriendo los poros, lo que da lugar a la iniciación de la etapa siguiente. El potencial sigue aumentando hacia los  $-0,7$  V. Esta etapa y la anterior son típicas de las PRZ, no presentándola otros tipos de recubrimientos carentes del mecanismo de la protección catódica.
- Etapa de efecto barrera, *EEB*: Etapa durante la cual el potencial de corrosión aumenta progresivamente, si bien, en ésta se observan oscilaciones en los valores de potencial que no se apreciaban en la etapa anterior, hasta terminar en valores de potencial semejantes al potencial de corrosión del acero base en el medio.

En el presente estudio se pudo corroborar la existencia de estas etapas, siendo la duración de cada uno de ellas distinta, dependiendo del sistema estudiado, A o B, lo que puede explicarse por la diferencia en la granulometría de las partículas de cada uno de los sistemas. En la tabla III se

**Tabla III.** Duración de las etapas en los sistemas de pinturas

*Table III. Stage duration of paint systems*

	<b>EI</b>	<b>EPC</b>	<b>PPC</b>	<b>EEB</b>
Sistema A	15-20 min	Hasta las 300 h	Hasta las 2.600 h	Hasta las 4.500 h
Sistema B	15-20 min	Hasta las 600 h	Hasta las 3.000 h	Hasta las 4.500 h

observa la duración de cada etapa para cada uno de los recubrimientos.

A partir de la finalización de EEB, se observó la aparición de una etapa que hemos denominado etapa de pérdida del efecto barrera, PEB, en la cual el potencial evoluciona hasta estabilizarse en un valor en torno a los -0,700 V. Este hecho puede entenderse como una consecuencia de que la película de pintura se recubre con los productos de corrosión del metal. En las figuras 2, 3 y 4, en las que se representa la variación del potencial medio frente al tiempo del metal base del sistema A y el sistema B, se pueden observar los distintos periodos de evolución mencionados anteriormente, así como la del potencial del metal base sometido a las mismas condiciones. La variación de la intensidad durante todo el periodo experimental -unas horas- es pequeña, al igual que en el caso del metal sin recubrir, y aporta escasa información sobre el comportamiento de las pinturas. En el caso del sistema A, la variación media es de 29  $\mu\text{A}$ , siendo en el del sistema B un poco mayor, 42  $\mu\text{A}$ , pero en ninguno de los dos casos significativo.

Para la caracterización de estas pinturas se usaron gráficos de potencial normalizado que permiten comparar los dos sistemas en una misma figura. Los valores normalizados se obtienen de la siguiente fórmula:

$$V_N = \frac{V - V_m}{\sigma V} \quad (2)$$

- $V_N$  valores del potencial normalizado
- $V$  valores del potencial sin normalizar
- $V_m$  valor medio del potencial
- $\sigma V$  desviación estándar del Potencial

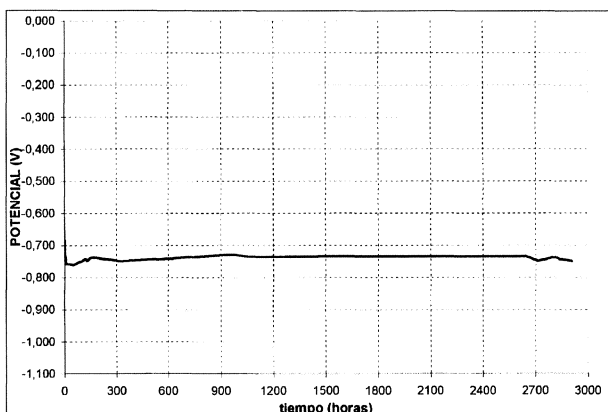


Figura 2. Variación del potencial medio. Metal base.

Figure 2. Variation of the mean potential. Base metal.

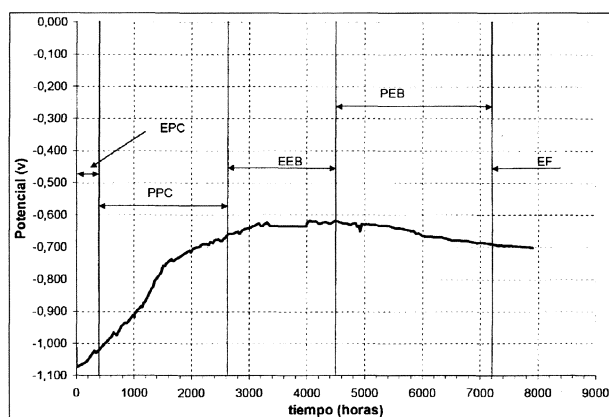


Figura 3. Variación del potencial medio. Sistema A.

Figure 3. Variation of the mean potential. System A.

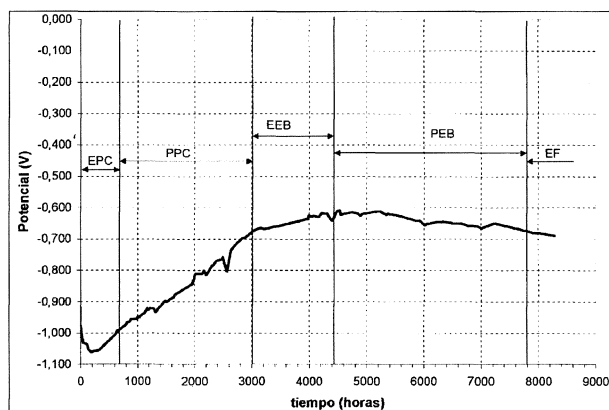


Figura 4. Variación del potencial medio. Sistema B.

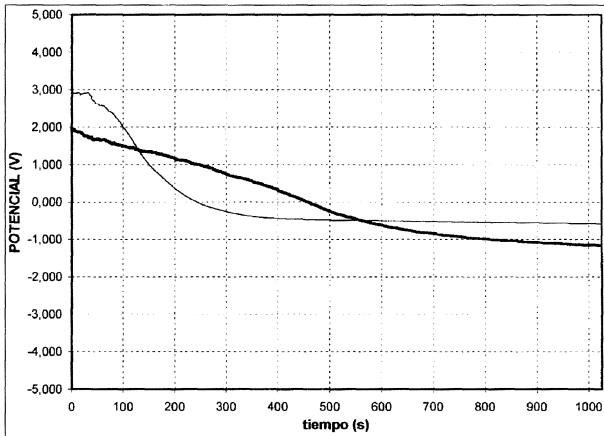
Figure 4. Variation of the mean potential. System B.

### 3.1. Etapa de protección catódica, EPC

Las representaciones gráficas del potencial normalizado frente al tiempo (Fig. 5) permiten observar cómo, durante la EPC, en ambos sistemas, domina un patrón de ondulaciones suaves de potencial caracterizado por una ausencia de saltos pronunciados, en la que los pocos tránsitos que aparecen lo hacen en forma escalonada.

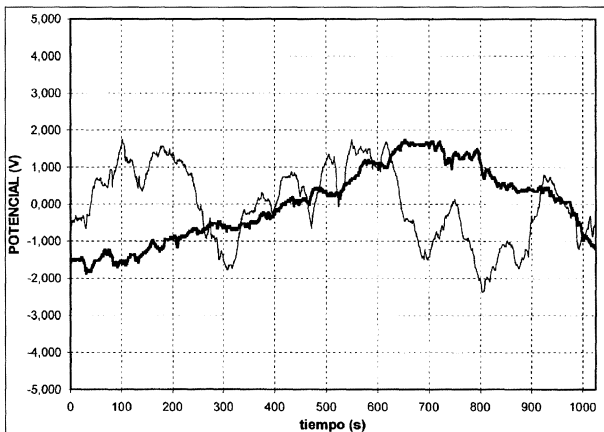
### 3.2. Pérdida de protección catódica, PPC

Con la paulatina desaparición del efecto de protección catódica lo hace también el patrón de líneas suaves en las representaciones del potencial medio frente al tiempo (Fig. 6). Aunque al principio de esta etapa los valores de las gráficas del potencial son similares a las de la etapa anterior, a medida que el tiempo aumenta el potencial se acerca a los -0,600 V, valor algo inferior al



**Figura 5.** Registro del potencial normalizado, en un punto de la Etapa de Protección Catódica, EPC, a las primeras horas de exposición.  
Línea fina: Sistema A.  
Línea gruesa: Sistema B

*Figure 5.* Normalized potential record during the Cathodic Protection Stage, CPS for the first hours of exposure.  
Thin line: System A.  
Thick line: System B



**Figura 6.** Registro del potencial normalizado, correspondiente a un punto de la etapa de Pérdida de Protección Catódica, PPC.  
Línea fina: Sistema A. 1.129 h de exposición.  
Línea gruesa: Sistema B 1.176 h de exposición.

*Figure 6.* Normalized potential record. Loss of Cathodic Protection Stage, LCP.  
Thin line: System A. 1129 h of exposure.  
Thick line: System B 1176 h of exposure.

potencial del hierro en ese medio  $-0,660$  V frente al ECS). Las oscilaciones en el potencial son cada vez mayores, apareciendo picos nítidos de potencial, los cuales son más pronunciados en el caso del sistema A que en el del B. La característica fundamental de esta etapa es la continua aparición

y desaparición de picos pronunciados de potencial, como se puede apreciar en la figura 6.

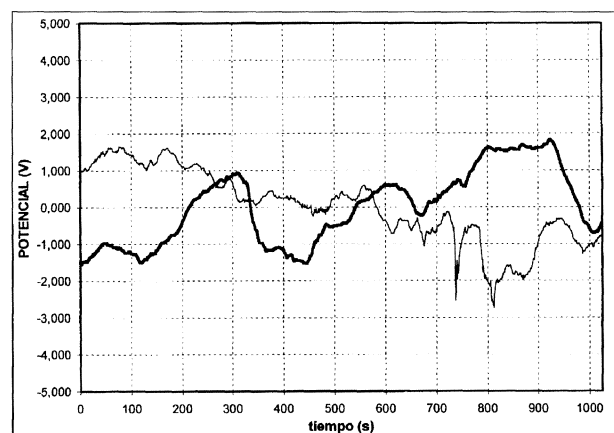
### 3.3. Etapa de efecto barrera, EEB

Una vez alcanzado el valor mínimo de potencial comienza el período denominado EEB, caracterizado por mostrar unos registros de potencial con menos picos que en la etapa anterior. Las continuas ondulaciones que se aprecian en las representaciones potencial-tiempo muestran en los registros el aspecto que se aprecia en la figura 7, para los sistemas A y B, respectivamente.

Al comienzo de la etapa final, cuando el efecto barrera prácticamente ha desaparecido y los productos de corrosión comienzan a aflorar a la superficie de la capa de pintura, se observa la aparición de un gran número de picos, los cuales, como ocurría en la etapa PPC, son más numerosos y pronunciados en el sistema A que en el B. Al final de esta etapa, los picos pronunciados de potencial van desapareciendo con el aumento de los productos de corrosión, acercándose el potencial del sistema a valores de  $-0,700$  V, dando paso a una última etapa que se ha denominado de pérdida del efecto barrera PEB.

### 3.4. Pérdida del efecto barrera, PEB

A la hora de extraer conclusiones sobre esta etapa, hay que tener en cuenta que los valores de potencial empiezan siendo similares a los de la etapa



**Figura 7.** Registros de potencial normalizado, correspondiente a un punto de la Etapa de Efecto Barrera, EEB.  
Línea fina: Sistema A. 3362 h de exposición  
Línea gruesa: Sistema B 4009 h de exposición.

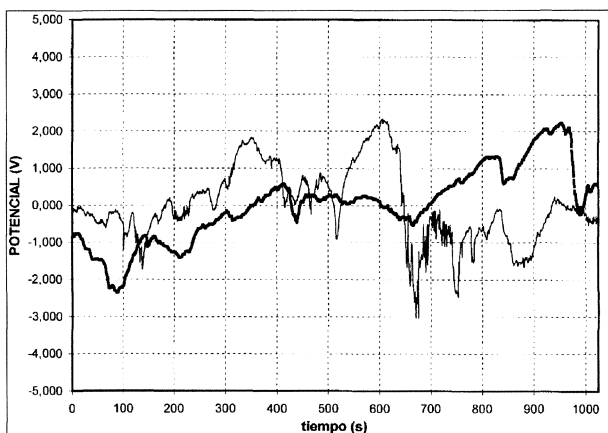
*Figure 7.* Normalized potential record. Barrier Effect Stage, BES.  
Thin line: System A. 3362 h of exposure.  
Thick line: System B 4009 h of exposure.

anterior, lo cual dificulta en algunos casos su distinción. Este hecho se puede comprobar comparando la figura 8 (inicio de esta etapa) con la figura 7 (EEB). Por otro lado, lo más característico de esta etapa es que, al final de la misma, los últimos registros muestran ondulaciones de potencial cada vez más suaves (Fig. 9), similares a las obtenidas para del metal desnudo (Fig. 10), de lo que se concluye que los perfiles de ruido adoptan una forma similar a los obtenidos en el metal base degradado por corrosión, correspondiente al final de la etapa de PPB. De todo ello se puede concluir que el análisis aislado de estos gráficos puede no ser suficiente para determinar la etapa de degradación en la que se encuentra la pintura

#### 4. ANÁLISIS DE LOS VALORES DE RESISTENCIA DE RUIDO

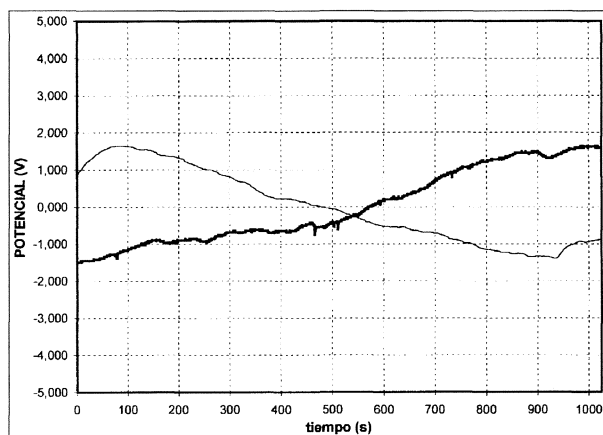
En muchos casos, el estudio aislado de los valores medios de potencial puede inducir a errores a la hora de constatar la etapa de evolución en la que se encuentra un determinado recubrimiento. Mediante el análisis de la resistencia de ruido pueden ser identificadas cada una de ellas de forma más clara, como se demuestra a continuación.

Como puede apreciarse en la tabla IV, en distintas etapas de degradación de un recubrimiento se pueden observar valores similares de potencial. Este hecho no ocurre con las lecturas de los valo-



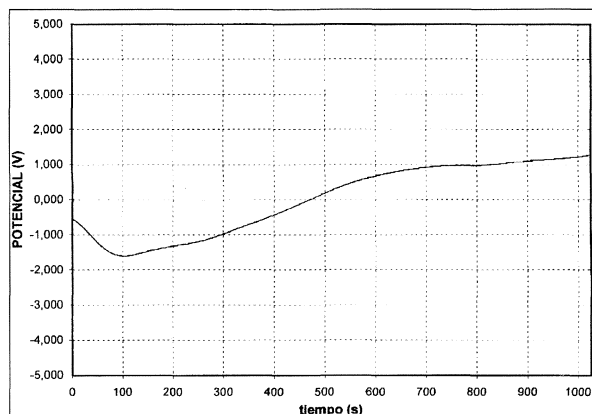
**Figura 8.** Registro de potencial normalizado, correspondiente a un punto de la etapa Pérdida de Efecto Barrera, PEB (inicio). Línea fina: Sistema A 4.537 h de exposición. Línea gruesa: Sistema B 4.560 h de exposición.

*Figure 8. Normalized potential record. Loss of Barrier Effect Stage, LBE (beginning). Thin line: System A. 4537 h of exposure. Thick line: System B 4560 h of exposure.*



**Figura 9.** Registro de potencial normalizado, en un punto de la etapa de Pérdida de Efecto Barrera, PEB (final). Línea fina: Sistema A. 7.896 h de exposición. Línea gruesa: Sistema B 7.273 h de exposición.

*Figure 9. Normalized potential record. Loss of Barrier Effect Stage, LBE (ending). Thin line: System A. 7896 h of exposure. Thick line: System B 7237 h of exposure.*



**Figura 10.** Registro de potencial normalizado a las 168 h de exposición. Metal base sin recubrir.

*Figure 10. Normalized potential's record. 168 h of exposure. Uncover base metal.*

res de la resistencia de ruido. Por ejemplo, los valores medios de potencial en el caso del sistema A son, prácticamente, idénticos tras las 2.300 h en la etapa PPC que tras las 7.200 h en la etapa PEB, situándose en torno a los -0,690 V. Sin embargo, los valores de  $R_f$  son notablemente distintos ( $877 \Omega$ ) en la etapa de PPC y diecisiete veces menor ( $51,6 \Omega$ ) en la etapa de PEB.

La representación de la variación de la resistencia de ruido durante el tiempo de exposición de los sistemas A y B se encuentra en las figuras 11 y 12, en las que pueden observarse valores altos en

**Tabla IV.** Variación del potencial y de la resistencia de ruido

Table IV. Potential and noise resistance variation

Etapa	Sistema	Tiempo (h)	Potencial (V)	Resistencia de ruido ( $\Omega$ ) Valor medio en la etapa
EPC	Sistema A	10	-1,074	3.890
	Sistema B	10	-0,976	3.040
PPC	Sistema A	2.307	-0,693	925
	Sistema B	2.810	-0,702	416
EEB	Sistema A	4.033	-0,620	990
	Sistema B	3.168	-0,665	556
PEB	Sistema A	7.229	-0,691	279
	Sistema B	6.047	-0,653	284

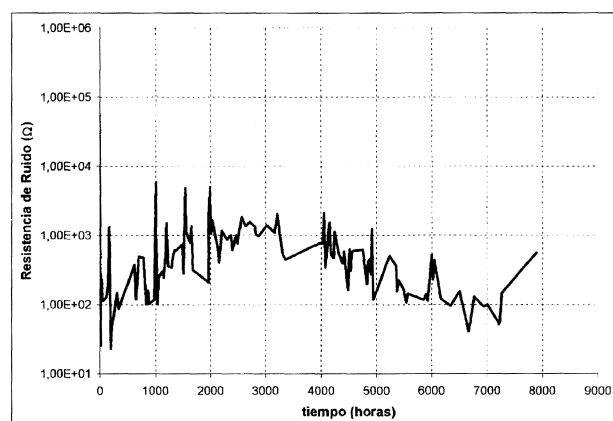
**Figura 11.** Resistencia de Ruido. Sistema A.

Figure 11. Noise Resistance. System A.

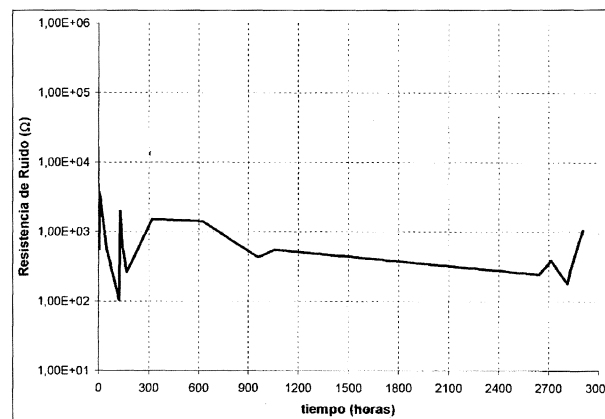
**Figura 13.** Resistencia de Ruido. Metal desnudo.

Figure 13. Noise Resistance. Uncover Metal.

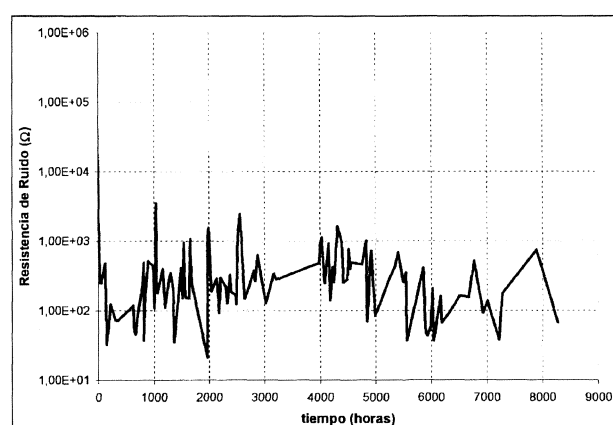
**Figura 12.** Resistencia de Ruido. Sistema B.

Figure 12. Noise Resistance. System B.

relación con los encontrados en bibliografía<sup>[16 y 17]</sup>, siendo de un orden de centenas de ohmios inferior del valor próximo al que alcanza rápidamente el metal base en el mismo medio (Fig. 13).

Más interesante que la propia magnitud de  $R_r$  es la observación de la evolución de dicho parámetro. En general, en un sistema metal-pintura la resistencia de ruido va disminuyendo con el tiempo de exposición<sup>[14]</sup>, al igual que ocurre con la resistencia de polarización calculada por otras técnicas. Sin embargo, en el caso de las pinturas ricas en zinc, sistemas A y B, la resistencia de ruido cae, primero, rápidamente para volver a aumentar durante un cierto tiempo y, posteriormente, descender paulatinamente hasta valores próximos a los correspondientes al metal base, del orden de centenas de ohmios.

Este comportamiento, aparentemente anómalo, tiene su explicación en la propia naturaleza de las pinturas ricas en zinc, ya que son recubrimientos que alteran en el tiempo su mecanismo de protección. Así, en los dos sistemas estudiados, A y B, se observan periodos diferenciados, de distinta duración, pero que guardan un cierto paralelismo, lo



que es lógico si se tiene en cuenta que la única diferencia entre ambas pinturas es el tamaño medio de los granos de zinc. Así, en el principio de la exposición, la resistencia de ruido es muy alta, del orden de  $1.000 \Omega$  en el caso del sistema A y  $2.000 \Omega$  en el sistema B, para reducirse, rápidamente, hasta alcanzar un mínimo en torno al centenar de ohmios en ambos casos.

La explicación de este fenómeno reside en el hecho de que la medida de la resistencia de ruido, durante la etapa EPC, corresponde en realidad a un proceso de corrosión del zinc, el cual, disolviéndose anódicamente en el electrolito, forma un par galvánico con el acero base. En las figuras 11 y 12 puede observarse que el valor mínimo de  $R_r$  se alcanza más rápidamente en el sistema B, cuyo tamaño de grano es más pequeño, ofreciendo una mejor protección catódica al facilitar este tamaño de grano un mejor contacto eléctrico entre las partículas, consiguiéndose, de este modo, una corriente más estable. La resistencia de ruido permanece en valores pequeños, del orden de  $500 \Omega$ , durante la etapa EPC. Al final de la misma, comienza a subir hasta alcanzar un valor en torno a los  $1.000 \Omega$  en el caso del sistema A y algo menor en el del B. De nuevo, la resistencia de ruido muestra aquí una concordancia con los estudios realizados sobre este tipo de recubrimientos<sup>[1]</sup>, en los que se demuestra que el efecto del mayor tamaño de los granos de zinc de un sistema conduce a un mayor efecto barrera, provocado por la menor movilidad de los granos de zinc en el seno del polímero, que trae como consecuencia el aumento de espesor y la compactación de la película protectora, acrecentando así su efecto de barrera física y disminuyendo su permeabilidad al aire y al electrolito.

La resistencia de ruido aumenta en ambos sistemas hasta alcanzar un máximo que coincide aproximadamente con el final de la etapa denominada EPC, esto es, cuando los sistemas han cambiado su mecanismo de protección catódica por uno de barrera física. Durante todo este periodo en el que se produce el aumento de  $R_r$ , los valores de esta son ligeramente superiores para el sistema A que los correspondientes al sistema B, como es de esperar por su mayor tamaño de grano. Durante la EEB, el valor de  $R_r$  es superior al obtenido durante la etapa de PPC, dado que aparece un nuevo mecanismo de protección. Al ir perdiendo eficacia este mecanismo de protección, el valor va disminuyendo paulatinamente hasta cifras similares al primer mínimo, alcanzado cuando se pierde la protección catódica, mostrando valores similares, en orden de magni-

tud, a los obtenidos durante los primeros momentos de inmersión, en el caso del metal desnudo. Estos valores se alcanzan en torno a las 6.000 h de exposición en el sistema A, y algo antes –5.000 h– en el sistema B. A partir de ese momento,  $R_r$  se estabiliza en valores cercanos a los  $200 \Omega$  y no vuelve a cambiar de forma notable. Hay que destacar que esta estabilización de  $R_r$  se produce a tiempos de inmersión en los que la pintura se puede considerar ya degradada, incluso cuando ya se puede observar un afloramiento del óxido de hierro a la superficie del recubrimiento. En la tabla V se muestran los valores medios de la  $R_r$  durante las etapas de evolución de los sistemas A y B.

## 5. CONCLUSIONES

Haciendo un resumen se pueden dividir las etapas de vida de nuestras pinturas en las siguientes:

- EI: Etapa inicial en la que el sistema se está impregnando de electrolito. Esta etapa suele ser de corta duración en todos los sistemas. Tanto las variaciones de potencial de  $R_r$  como las de potencial son de difícil interpretación.
- EPC: Etapa de protección catódica. Durante esta etapa,  $R_r$  tiene su valor más elevado (superiores a los  $3.000 \Omega$ ) y los gráficos potencial-tiempo se caracterizan por ondulaciones suaves y por la ausencia de picos pronunciados.
- PPC: Pérdida de protección catódica. La resistencia de ruido disminuye al avanzar el proceso de corrosión. Durante este periodo, se observan oscilaciones en el potencial, cada vez mayores, apareciendo picos de potencial pronunciados.
- EEB: Etapa de efecto barrera. En ambos sistemas se observa un aumento en los valores de  $R_r$  al llegarse al punto en el que actúa este mecanismo de protección, si bien los valores de  $R_r$  están lejos de los alcanzados en la EPC. Las oscilaciones en las gráficas potencial-tiempo presentan un aspecto de ruido browniano en todos los sistemas.

**Tabla V.** Variación de los valores medios de la resistencia de ruido ( $\Omega$ )

*Table V. Variation of noise resistance ( $\Omega$ ) average values*

	EPC	PPC	EEB	PEB
Sistema A	3.890	925	990	279
Sistema B	3.040	416	556	284

- PEB: Pérdida del efecto barrera.  $R_f$  vuelve a disminuir en valor, acercándose a los que aparecerán en la etapa final. El aspecto de los registros de potenciales es similar a la anterior etapa, pero los perfiles se van suavizando.
- EF: Etapa final en la que  $R_f$  se estabiliza en torno a los 220  $\Omega$ , alcanzando el valor mínimo, y el potencial se mantiene constante en valores próximos a los -0,700 V. En esta etapa los productos de corrosión hacen notar su efecto, adoptando las gráficas un perfil similar al obtenido en el acero sin recubrir, esto es, no presentan saltos grandes sino ondulaciones suaves y a veces escalonadas.

La evolución de la resistencia de ruido a lo largo del periodo de exposición de este tipo de pinturas ricas en zinc se corresponde al mecanismo de protección de estas pinturas, lo que resalta la utilidad de esta técnica como herramienta de monitorización de los sistemas metal pintura, hasta el punto que, como se ha comentado, se pueden notar las diferencias de comportamiento de estos sistemas A y B, a pesar de la similitud de los mismos.

En todos los casos se observa que, a medida que el recubrimiento se va degradando, el valor de la resistencia de ruido descende. Esta conclusión coincide con las que se pueden extraer de diversos estudios anteriores relativos a otros tipos de recubrimientos<sup>[17 y 18]</sup> en los cuales, valores altos de la resistencia de ruido se corresponden con recubrimientos en buen estado, y valores bajos se relacionan con la presencia de un proceso de corrosión avanzado.

El uso de la medida de valores de resistencia de ruido puede dar una idea de cómo se encuentra un recubrimiento de un modo más completo que si se hiciese, sólo, un seguimiento de los valores de potencial del sistema.

Por último, cabe destacar que mediante el análisis de la resistencia de ruido se llega a conclusiones similares a las alcanzadas mediante el empleo de técnicas más consolidadas en el estudio de sistemas electroquímicos como la espectroscopía de impedancia electroquímica.

## Agradecimiento

Este trabajo ha sido realizado, en parte, por la ayuda concedida al proyecto MAT1998-0537 de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología.

## REFERENCIAS

- [1] T. SZAUER Y A. MISZCZYK, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 53 (1985) 849.
- [2] A. SÁNCHEZ, M. IZQUIERDO, X. R. NÓVOA, A. LUAÑA Y L. ESPADA, *Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, USB, Santa Barbara (California), 1992.
- [3] S. FELIU, R. BARAJAS, J.M. BASTIDAS Y M. MORCILLO, (a): *J. Coatings Technol.* 61 (1989) 63. (b): *J. Coatings Technol.* 61 (1989) 71.
- [4] S.E. FAIDI, J.D. SCANTLEBURY, P. BULLIVANT, N.T. WHITTLE Y R. SAVIN, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1319.
- [5] C. M. ABREU, Tesis doctoral, Universidade de Vigo, 1996
- [6] C.A. GERVAZI, A.R. DISARLI, E. CAVALCANTI, O. FERAZ, E. C. BUCHARSKY, S.G. REAL Y J.R. VILCHE, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1963-1972.
- [7] C.M. ABREU, M. IZQUIERDO, M. KEDDAM, X.R. NOVOA Y H. TAKENOUTI, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2405-2415.
- [8] C.M. ABREU, M. IZQUIERDO, P. MERINO, X.R. NOVOA Y C. PEREZ, *Corrosion* 55 (1999) 1173-1181.
- [9] C.M. ABREU, M. IZQUIERDO, X.R. NOVOA, C. PEREZ Y A. SÁNCHEZ, *Rev. Metal. (Madrid)* 35 (1999) 182-189.
- [10] A. LEGAT Y V. DOLECEK, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1851.
- [11] M. MOON Y B. SKERRY, *J. Coatings Technol.* 67 (1995) 35.
- [12] U. BERTOCCI, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 520.
- [13] X. J. TAN, S. BAILEY Y B. KINSELLA, *Corrosion* 55 (1999) 469.
- [14] U. BERTOCCI, C. GABRIELLI, F. HUET Y M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 31.
- [15] J. WOLSTENHOLME, *Br. Corros. J.* 9 (1974) 116.
- [16] T. CHEN Y B.S. SKERRY, *Corrosion* 47 (1991) 598.
- [17] B.S. SKERRY Y D.A. EDEN, *Prog. Org. Coat.* 15 (1987) 269.
- [18] B.S. SKERRY Y D.A. EDEN, *Prog. Org. Coat.* 19 (1991) 379.