

ESTUDIOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO  
II. DETERMINACION DEL PODER INHIBIDOR  
DE PINTURAS ANTICORROSIVAS \*

Dr. Vicente F. Vetere \*\*

SERIE II, N° 383

- \* CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (LEMIT-CONICET-CIC). Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro.
- \*\* Responsable del Area Estudios Electroquímicos aplicados a problemas de corrosión y anticorrosión; Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

---

## INTRODUCCION

---

Es sabido que la función principal de una cubierta orgánica protectora es la de aislar la superficie metálica del medio que la rodea, por efecto de barrera. Este objetivo rara vez se logra en forma completa, debido en parte a la permeabilidad natural que exhibe cualquier película continua, en parte por los defectos propios de la construcción de la misma o por los deterioros que ella sufre en servicio.

Por ese motivo en la práctica debe suplementarse la acción física de la película con un cierto grado de actividad electroquímica o química. Esto puede lograrse de diferentes maneras y en el caso específico de las pinturas anticorrosivas se consigue por la incorporación de pigmentos inhibidores en las formulaciones.

En trabajos anteriores se estudiaron por separado las *propiedades inhibitorias de los pigmentos* (1) y el *efecto de barrera* que ejerce la película de pintura (2). Se logró, en el primero de dichos estudios, detectar por medio de curvas de polarización de suspensiones acuosas de pigmentos, la actividad inhibitoria de los mismos sobre electrodos de hierro desnudo, sin protección. En el segundo trabajo se consiguió diseñar una metodología que permitió evaluar el efecto de barrera.

En la presente etapa se pretende determinar el *poder inhibitor de la pintura aplicada* sobre la chapa de hierro y la vinculación que el mismo tiene con el efecto de barrera.

Las técnicas electroquímicas comunmente usadas para medir el efecto inhibitor de pinturas (3, 4, 5) consisten en general en medidas de potencial a circuito abierto o en el trazado de curvas de polarización de probetas que previamente son rayadas a fin de permitir el paso de la corriente. Los resultados obtenidos son generalmente dudosos, pues en el primer caso se analiza el sistema sin pasaje de corriente neta y en el segundo se modifica la condición normal de la película al producir en la misma un daño con el objeto de disminuir su resistencia óhmica.

El método empleado en este trabajo pretende medir directamente el *grado de pasivación* sin modificar el efecto de barrera de la película. Esta característica lo hace especialmente apto para el caso de cubiertas de alta resistencia óhmica.

Para realizar las experiencias se hace uso de técnicas electroquímicas tales como medidas potenciocinéticas y en estado no estacionario con técnica galvanostática (curvas de ascenso y de descenso).

so) (6) para determinar el poder inhibitor y medidas de resistencia para definir el efecto de barrera.

---

## MODO OPERATIVO

---

### Celdas de trabajo

Están construidas en chapa de hierro SAE 1010 de 10 x 30 cm 0,2 cm de espesor, pintada o desnuda según los casos. A ella se adhiere un soporte de acrílico por medio de un adhesivo inerte. El área geométrica del electrodo de trabajo es de 5 cm<sup>2</sup>. La celda se completa con un contra-electrodo de platino c.a. 5 cm<sup>2</sup> y un electrodo de referencia de calomel saturado. El esquema completo puede verse en la figura 1.

### Circuitos y condiciones de medida

Para las determinaciones potenciocinéticas se utilizó un equipo Electroscán 30. Las medidas de resistencia se realizaron por medio de un puente de conductividad y para los ensayos en estado no estacionario se empleó el circuito que puede verse en la figura 2.

Respecto a las condiciones de ensayo, las correspondientes a las medidas potenciocinéticas son las siguientes:

*Potencial inicial aplicado:* entre 0 y - 1500 mV contra e.c.s.

*Potencial de barrido:* entre  $\pm 2000$  y  $\pm 5000$  mV

*Velocidad de barrido:* 3 cm/minuto

*Sensibilidad máxima de la medida de corriente:*  $4 \times 10^{-4}$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Para realizar las medidas en estado no estacionario se aplicaron pulsos galvanostáticos con valores comprendidos entre 1 y 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  de área de electrodo de trabajo, durante tiempos que oscilan entre 100  $\mu\text{seg}$  y 40 seg. En el caso de las medidas indirectas se determina la caída de potencial después del corte de la corriente en lapsos de  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  seg;  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  seg;  $10^{-2}$  - 1 seg; 1 - 100 seg. Las curvas características que se obtienen pueden verse en la figura 3. El potencial que se toma es el obtenido por extrapolación a tiempo cero. Para tiempos largos el corte de la caída de potencial puede asociarse a procesos difusionales.

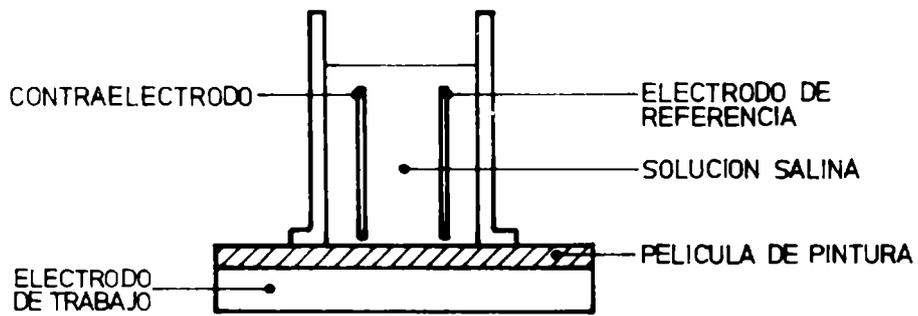


FIGURA 1 - ESQUEMA DE LA CELDA DE TRABAJO.

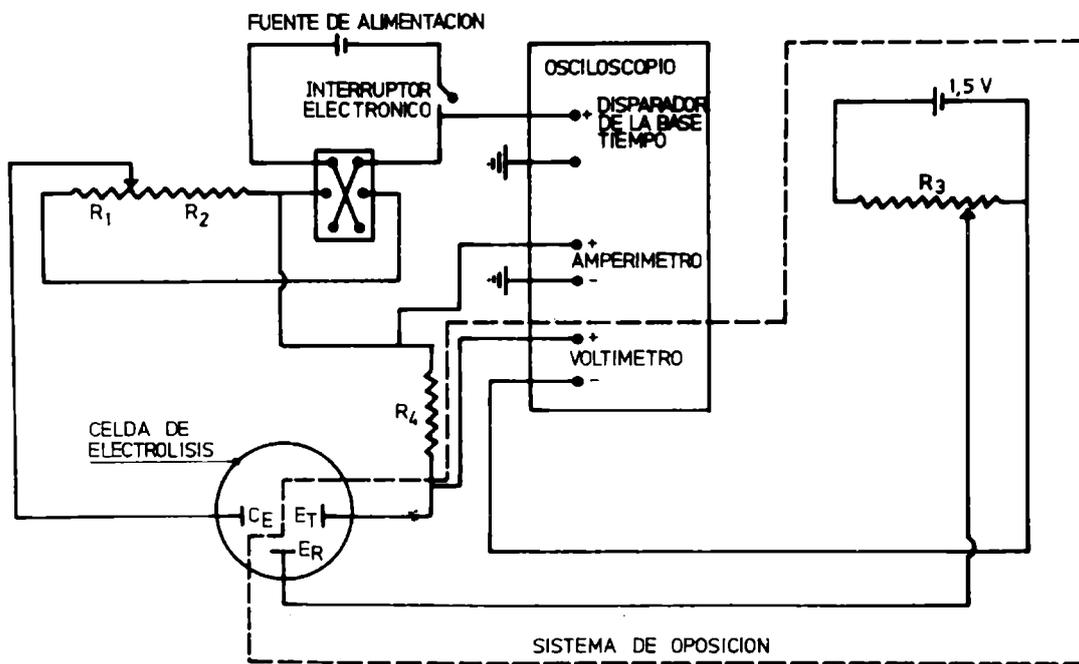
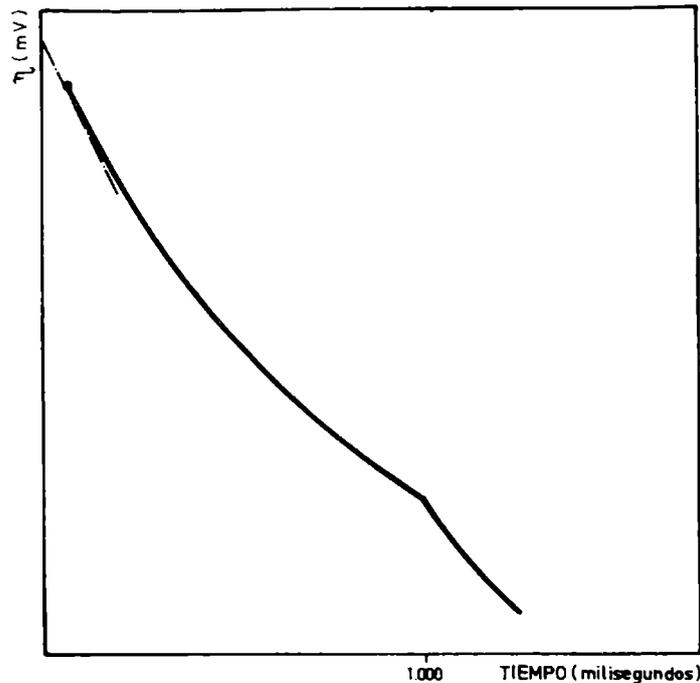


FIGURA 2 - ESQUEMA DEL CIRCUITO PARA MEDIDAS EN ESTADO NO ESTACIONARIO



**FIGURA 3 MEDIDA INDIRECTA: VARIACION DEL SOBRE POTENCIAL EN FUNCION DEL TIEMPO.**

### Ensayos preliminares

Se realizaron con el objeto de establecer el grado de correspondencia entre las medidas de descenso en estado no estacionario y las potenciocinéticas en el sistema de alta y de baja conductividad. Los modelos de alta conductividad están constituidos por probetas de hierro sumergidas en dos soluciones distintas, en presencia del oxígeno del aire. Una es cromato de potasio al 5 %, que proporciona un sistema de gran protección y la otra es sulfato de sodio al 5 %, que constituye un medio medianamente agresivo. Previo al ensayo se deja en contacto 2 horas.

Para los ensayos de baja conductividad se utilizan los mismos modelos de prueba pero agregando al electrodo de trabajo resistores en serie de manera de obtener resistencias que oscilan entre 100 K $\Omega$  y 20 M $\Omega$ /cm<sup>2</sup>.

Los resultados pueden verse en las figuras 4 y 5. Como puede apreciarse la concordancia es satisfactoria.

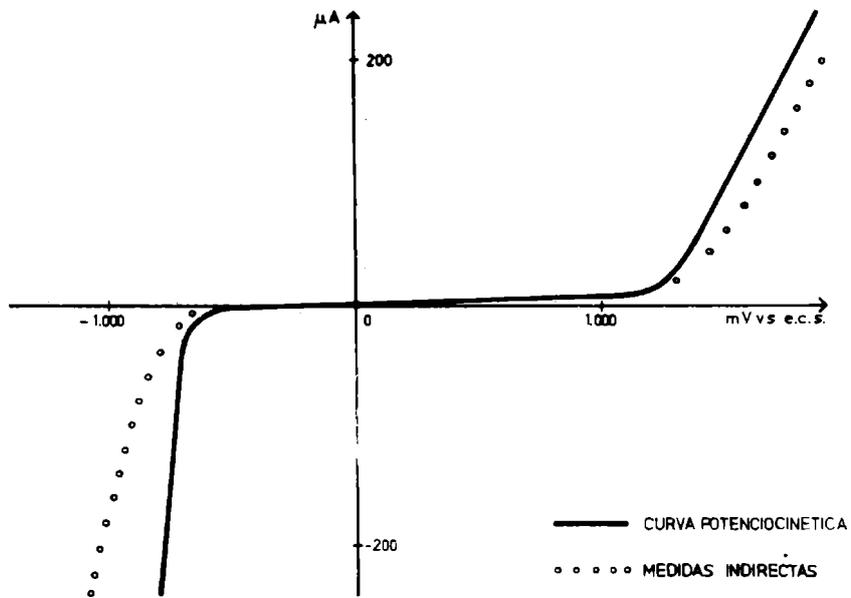


FIGURA 4 - CURVAS DE POLARIZACION DEL SISTEMA HIERRO-CROMATO.

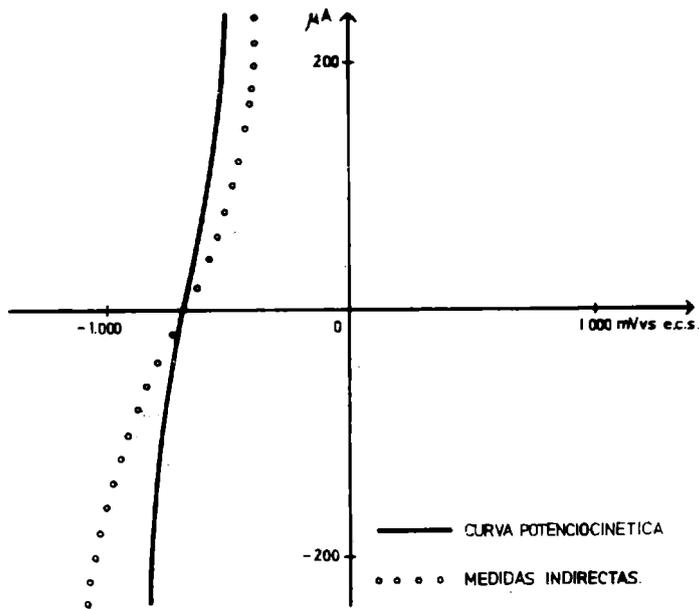


FIGURA 5 - CURVAS DE POLARIZACION DEL SISTEMA HIERRO-SULFATO.

### Ensayo sobre probetas pintadas

Para evitar profundas interacciones entre el vehículo y el pigmento, como así también el diferente comportamiento que puede exhibir un mismo pigmento frente a diferentes vehículos, todas las pinturas se prepararon sobre una base común, empleando una *resina poco reactiva* y un *plastificante* de las mismas características. La primera es la resina vinílica VAGH (cloruro y acetato de polovinilo) y el plastificante es fosfato de tricresilo; ambos se encuentran en una relación en peso de 10:1 en las formulaciones. Se empleó como solvente una mezcla de tolueno y metil-etil-cetona.

Los pigmentos se eligieron teniendo en cuenta sus características específicas como *inertes* o como *inhibidores*.

La relación resina-pigmento se seleccionó de manera de poder obtener películas de resistencia óhmica variable desde las que permiten determinar el poder inhibitor por un simple barrido potenciocinético (no mayor de 40.000  $\Omega$  de resistencia total) a aquellas en que es necesario aplicar medidas en estado no estacionario indirecto (hasta varios  $M\Omega$ ).

La composición en sólidos de las pinturas se presenta en la tabla I.

Los ensayos se realizaron sobre chapas pintadas con la serie de pinturas ya mencionadas. Antes de efectuar las medidas se dejaron las probetas en contacto con una solución aireada de sulfato de sodio al 5 % durante tiempos que oscilaron entre las 3 horas y varios días.

---

### RESULTADOS

---

El *tiempo de estabilización* de la medida de la resistencia óhmica de la probeta pintada en contacto con la solución, varía según la resistencia de la película como se muestra en la figura 6.

Las *medidas de resistencia* demuestran nuevamente (1) que la misma crece linealmente con el espesor independientemente de la composición particular de la película. Por esta razón para unificar las medidas de resistencia para los distintos espesores se expresan los valores experimentales en términos de lo que podría llamarse *resistencia específica*  $\rho$ , expresada en  $\Omega \times \text{cm}^2 \times \mu^{-1}$ .

Si se grafica el  $\log \rho$  en función del porcentaje en volumen del pigmento (respecto a los sólidos totales) se obtiene una dependencia lineal, como puede verse en la fig. 7, construida en base a

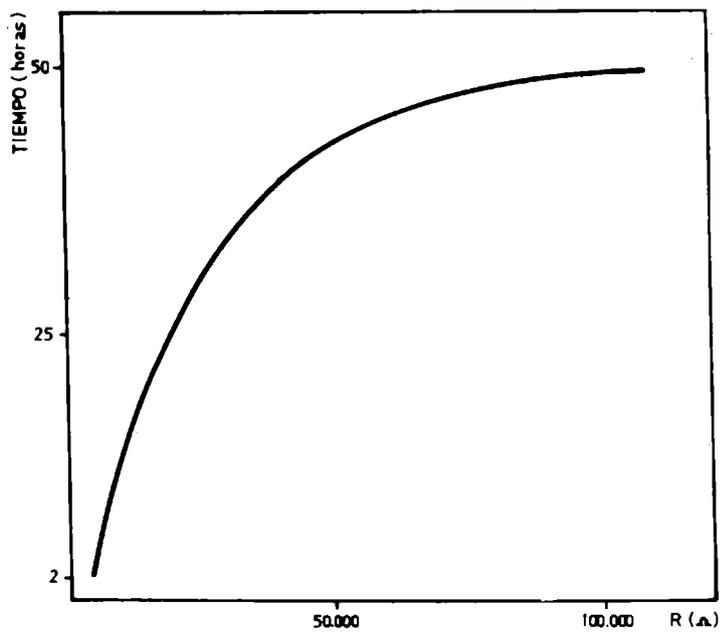


FIGURA 6 - TIEMPO DE ESTABILIZACION DE LAS MEDIDAS DE RESISTENCIAS.

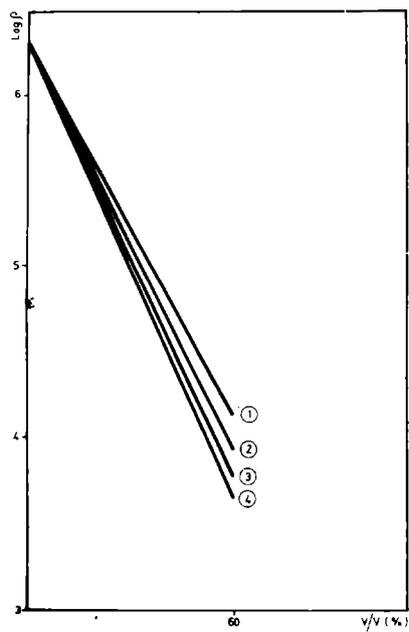


FIGURA 7 - VARIACION DE LA RESISTENCIA ESPECIFICA (P) EN FUNCION DEL PORCENTAJE EN VOLUMEN DEL PIGMENTO.

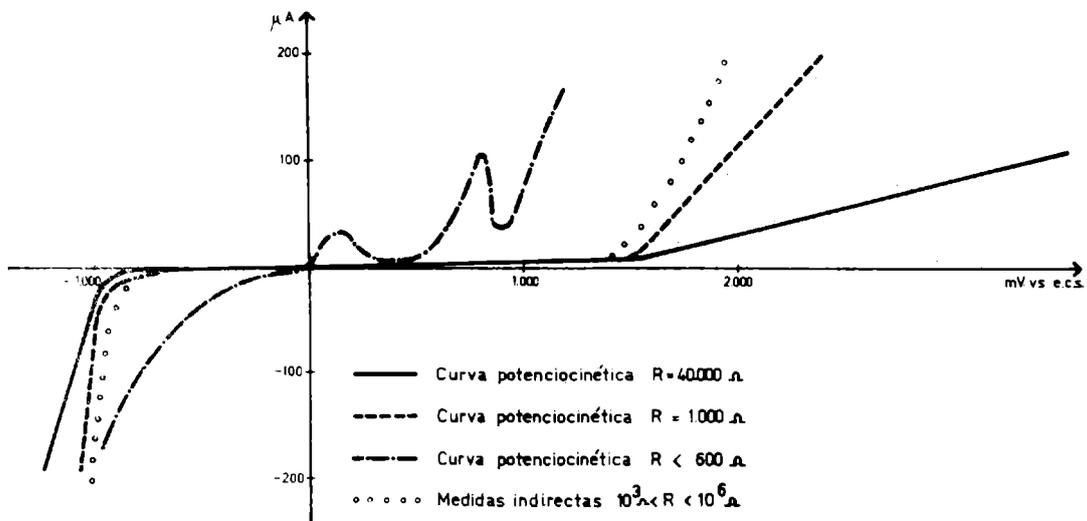


FIGURA 8 - CURVAS DE POLARIZACION DE LAS PINTURAS CON MINIO.

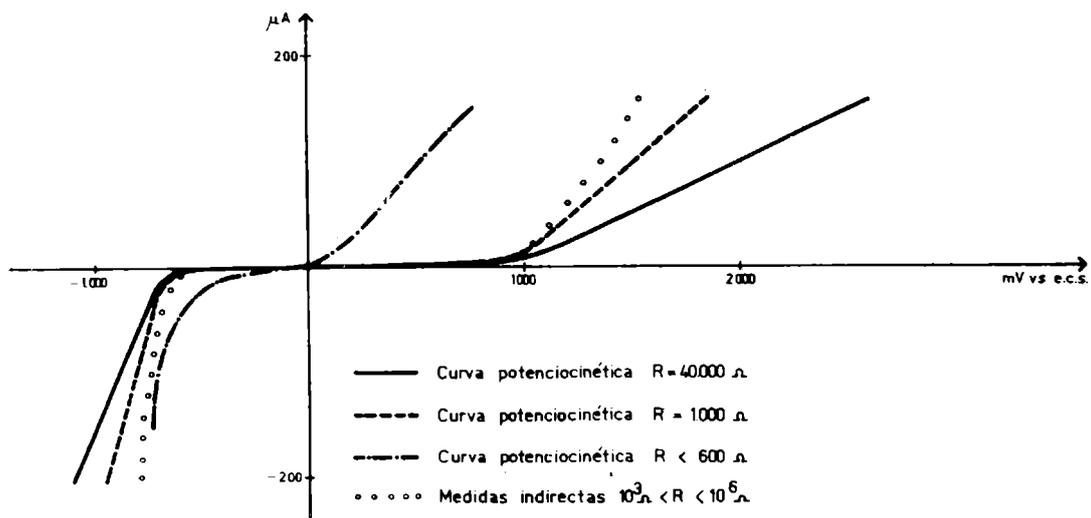
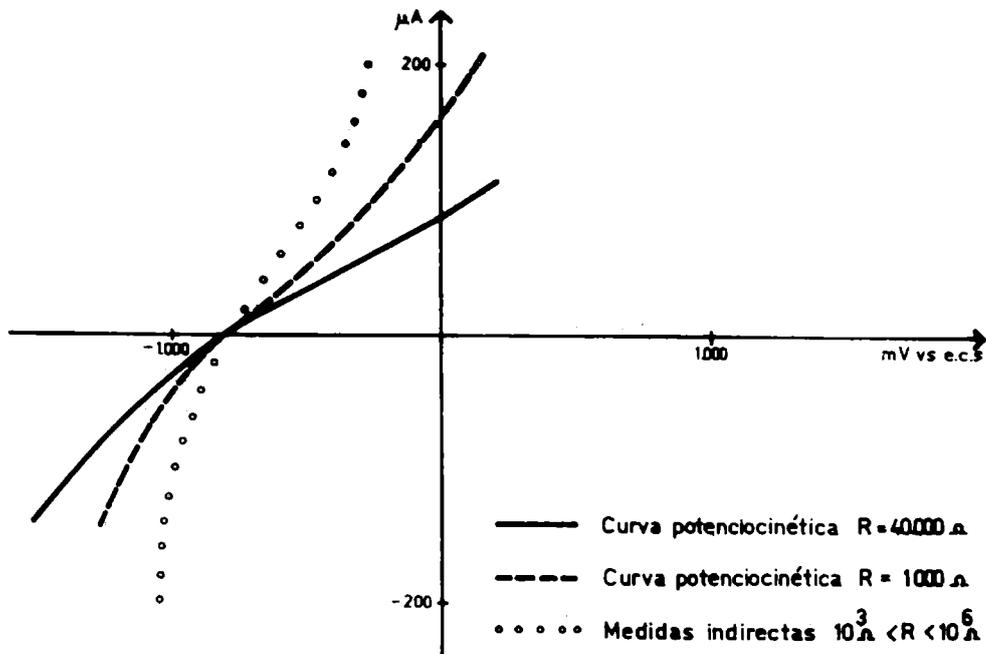


FIGURA 9 CURVAS DE POLARIZACION CON PINTURAS QUE CONTIENEN TETROXICROMATO DE CINC.



**FIGURA 10 - CURVAS DE POLARIZACION DE LAS PINTURAS QUE CONTIENEN OXIDO FERRICO O TIZA.**

los datos experimentales de la tabla II. De esto se desprende que el efecto de barrera guarda una relación con el porcentaje en volumen que es del tipo  $\log \rho = b - ax$  (% v/v).

Las curvas potencinéticas y las obtenidas por medidas en estado no estacionario indirecto pueden verse en las figuras 8, 9 y 10.

Se observa que a valores de resistencia óhmica total comprendidos entre  $1000 \Omega$  y  $40000 \Omega$  se pueden obtener curvas potencinéticas. Por debajo de  $1000 \Omega$  se obtienen curvas con pasividad parcial y por encima de  $40000 \Omega$  la medida directa se va haciendo cada vez menos definida por la elevada resistencia de la cubierta. En cambio por medio de la técnica de medida indirecta se obtienen curvas muy semejantes entre sí desde los  $1000 \Omega$  a los  $2 M\Omega$  de resistencia total, que es el límite máximo ensayado.

Las figuras 8 y 9 muestran los rangos de pasividad de las pinturas formuladas en base a minio y a tetroxicromato de cinc respectivamente; se observa que dicha zona pasiva es independiente de la concentración del pigmento y de la resistencia, hasta los  $1000 \Omega$ . La figura 10 representa las curvas características que dan tanto el óxido férrico como la tiza, observando que no hay diferencia apre-

TABLA I. RELACION ENTRE PORCENTAJE DE PIGMENTO Y SOLIDOS  
TOTALES EN LAS PINTURAS EXPERIMENTALES

Pintura n°	Pigmento	% (P/P)	% (V/V)
1	Tetroxicromato de cinc	19,0	21,0
2	Tetroxicromato de cinc	28,5	31,0
3	Tetroxicromato de cinc	38,0	41,0
4	Tetroxicromato de cinc	47,5	50,6
5	Tetroxicromato de cinc	57,0	60,0
6	Minio	19,0	4,1
7	Minio	38,0	10,0
8	Minio	63,5	24,0
9	Minio	80,0	42,0
10	Minio	89,0	60,6
11	Carbonato de calcio (tiza)	19,0	6,1
12	Carbonato de calcio (tiza)	38,0	14,4
13	Carbonato de calcio (tiza)	61,5	30,0
14	Carbonato de calcio (tiza)	77,0	47,5
15	Carbonato de calcio (tiza)	85,0	60,9
16	Oxido férrico	19,0	9,8
17	Oxido férrico	38,0	22,0
18	Oxido férrico	57,5	38,4
19	Oxido férrico	68,4	50,0
20	Oxido férrico	77,0	60,7

TABLA II. RELACION ENTRE EL PORCENTAJE EN VOLUMEN (% V/V)

Y LA RESISTENCIA ESPECIFICA ( $\rho$ )

Pintura n°	PVC (%)	$\rho$	log $\rho$
1	21,0	230.000	5,36
2	31,0	81.000	4,91
3	41,0	29.000	4,46
4	50,6	10.500	4,02
5	60,0	4.000	3,60
6	4,1	1.400.000	6,16
7	10,0	830.000	5,92
8	24,0	209.000	5,34
9	42,0	40.000	4,60
10	60,6	7.500	3,88
11	6,1	1.200.000	6,08
12	14,4	500.000	5,70
13	30,5	100.000	5,00
14	47,5	22.000	4,24
15	60,9	5.000	3,70
16	9,8	950.000	5,98
17	22,0	320.000	5,50
18	38,4	80.000	4,90
19	50,0	30.000	4,49
20	60,7	12.000	4,08
21	0*	2.000.000	6,30

\* Vehículo no pigmentado.

T A B L A III

DURACION DE LA PASIVIDAD EN FUNCION DE LA RESISTENCIA TOTAL

Resistencia ( $\Omega$ )	Tiempo (días)
5.000	1
30.000	2
100.000	5
200.000	13
400.000	32
800.000	80

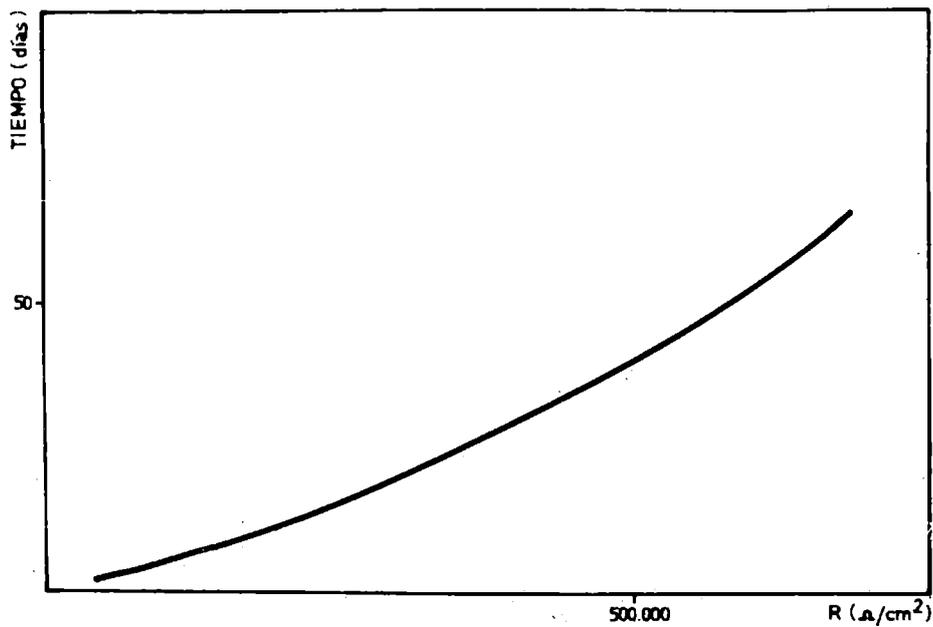


FIGURA 11-DURACION DE LA PASIVIDAD EN FUNCION DE LA RESISTENCIA.

ciable en el comportamiento de ambos. No exhiben pasividad para cualquier contenido de pigmento o valor de resistencia.

Haciendo las medidas de pasividad  $\rho$  por cualesquiera de las técnicas empleadas a diferentes tiempos de contacto y para películas de distintos valores de resistencia óhmica, se encuentra que el tiempo de pasividad es función de la resistencia de la película y no depende de la concentración del pigmento inhibidor, dentro de los límites ensayados, como lo demuestran los valores de la tabla III y el gráfico de la figura 11.

---

## CONCLUSIONES

---

Ha quedado demostrado que la metodología usada en las experiencias presentadas es apta para determinar en forma directa el poder inhibidor de pinturas aplicadas sobre probetas, aun para el caso de alta resistencia óhmica de la cubierta. De esta forma se soluciona el grave problema que plantea el alto efecto de barrera de la película de pintura para la aplicación de técnicas electroquímicas para medidas de pasividad.

El poder anticorrosivo depende casi exclusivamente del tipo de pigmento, teniendo poca importancia, dentro de los límites razonables y con la técnica empleada, su concentración y la resistencia de la película.

El efecto de barrera tiene primordial importancia sobre el fenómeno de pasividad siendo secundaria la concentración del pigmento anticorrosivo.

La resistencia "específica" de la película guarda una relación exponencial con el porcentaje en volumen del pigmento (% v/v) del tipo  $\rho = b \cdot 10^a$  (% v/v).

La influencia del tipo de pigmento no es muy marcada (fig. 11) y el valor de la ordenada al origen % v/v = 0 es prácticamente el mismo que el correspondiente al del log  $\rho$  de la resina sin pigmentos.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

1. Vetere V., Rozados E.- Evaluación del poder inhibidor de pig-

- mentos por medio de técnicas electroquímicas. LEMIT-ANALES, 3-1975, 193; Corrosión y Protección (España), 7 (5), 275, 1976.
2. Vetere V., Rozados E.- Comportamiento de películas de pintura en medio acuoso. Medidas de conductividad, capacidad, resistencia óhmica y permeabilidad. CIDEPINT-ANALES, 1978, 99; J. Oil Col. Chem. Assoc., aceptado para su publicación.
  3. Clay H. F.- Polarisation techniques for the study of corrosion inhibition and their application to painted specimens. Journal Chem. Assoc., 48, 356-81, 1965.
  4. Das Copta D.- Electrochemical principles of corrosion and protection mechanism by paint films. Paint, Oil and Colour J. 153 (3620) 443-47, 1968.
  5. Rao, Hanumanth, Yassen M.- Potentiometric evaluation of anti-corrosive pigments. Paint Manufacture, 37, 70-75, 1967.
  6. Vetere V., Florit M. I.- Estudios en estado no estacionario. I. Diferenciación de sobrepotenciales y análisis del circuito a utilizar. CIDEPINT-ANALES, 1979, 1.