

Informe nº 080613-1

PRESCRIPCIONES

1. *El presente informe es copia fiel del que consta en los archivos generales de MEDICIONES Y CORROSION S. L..*
2. *MEDICIONES Y CORROSION S. L. responde únicamente de los resultados consignados en el informe y referidos exclusivamente a los materiales, muestras y/o equipos que se indican en el mismo. Salvo petición expresa, las muestras, equipos y/o materiales han sido libremente elegidos y enviados por el solicitante.*
3. *Esta Empresa no se hace responsable en ningún caso de la interpretación o uso indebido que pueda hacerse de este documento, cuya reproducción parcial o total, sin la autorización de MEDICIONES Y CORROSION S. L., está prohibida. La reproducción con fines publicitarios debe constar con la autorización previa de MEDICIONES Y CORROSION S.L.. Sólo serán validas las copias escritas, debidamente selladas y firmadas por la empresa. Toda copia enviada en formato electrónico no será vinculante y tendrá, únicamente, carácter informativo.*
4. *Los resultados se consideran propiedad del solicitante y, sin su autorización previa, MEDICIONES Y CORROSION S. L. se abstendrá de comunicarlos a un tercero.*
5. *Ninguna de las indicaciones formuladas en este informe pueden tener el carácter de garantía para las marcas comerciales, productos y/o maquinaria analizados, que en su caso se citen.*
6. *Ante posibles discrepancias entre informes, se procedería a una comprobación directamente en el domicilio social de esta Empresa. Así mismo, el solicitante se obliga a notificar a esta Empresa cualquier reclamación que reciba, cuya causa lo constituya un resultado distinto al del informe emitido por MEDICIONES Y CORROSION S.L., eximiendo a esta Empresa de toda responsabilidad, a caso de no hacerlo así, y considerando los plazos de conservación citados a continuación.*
7. *Los materiales o muestras sobre los que se realicen ensayos, se conservarán en la Empresa durante los doce meses posteriores a la emisión del informe, procediéndose tras este plazo a su destrucción. Por ello, toda comprobación o reclamación que, en su caso, desee efectuar el solicitante se deberá ejercitar en el plazo indicado.*

CLIENTE

Cliente: PRODUCTOS JAFEP, S.L.
Persona Contacto: Manuel López
Dirección contacto: Ctra. Barrax s/n (Frente estación ferrocarril)
Apartado de correos, 70
02630 La Roda (Albacete)
Telf. 967 44 05 96
Fax. 967 44 26 12

ENSAYO SOLICITADO

Evaluación mediante técnicas electroquímicas (AC/DC/AC) de la resistencia a la corrosión de probetas de acero pintadas y correlación de una de ellas con horas de exposición a niebla salina neutra (ISO 7253).

DESCRIPCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS

La empresa solicitante proporcionó un total de cuatro probetas de acero pintadas. Los espesores de pintura encontrados tomando como referencia el acero desnudo de cada probeta son los que se describen a continuación:

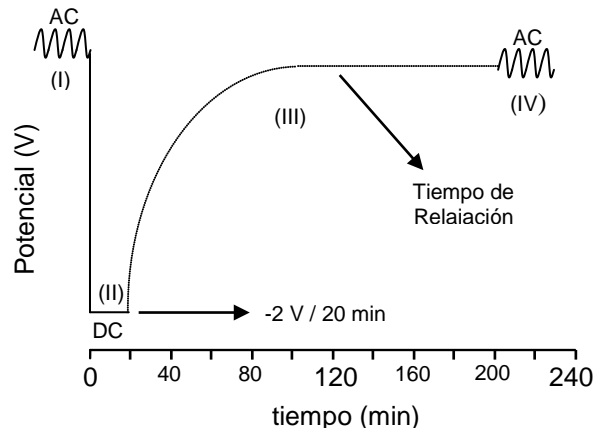
Tabla 1. Identificación y espesor de las muestras de ensayo.

Referencia Cliente	Espesor de pintura (μm)
Probeta Nº 1	60-26
Probeta Nº 2	39-12
Probeta Nº 3	32-15
Probeta Nº 4	27-13

RESULTADOS

Ensayo electroquímico AC/DC/AC

Potenciostato-galvanostato IM6x, (Zahner Elektrik GmbH & CO. KG)
 Rango frecuencia: 10 μ Hz - 3 MHz.
 Máxima Intensidad de corriente: 2 A.
 Rango de Impedancias: $10E^{-3}/10E^3$ Ohm.
 Software: Thales 3.15
 Celda electroquímica de tres electrodos: el de trabajo (el sustrato a ensayar), el de referencia (Ag/AgCl) y el contra-electrodo (hoja de carbono).
 Electrolito: NaCl (3.5% en peso) en agua desionizada.



El ensayo electroquímico AC/DC/AC implica las siguientes etapas:

I. Medida EIS al potencial libre de corrosión (AC). De esta forma se obtiene la impedancia inicial del sistema recubrimiento/sustrato. Se empleó un barrido sinusoidal potenciostático de amplitud 0.01V y de 10^5 Hz a $2 \cdot 10^{-3}$ Hz de rango de frecuencia.

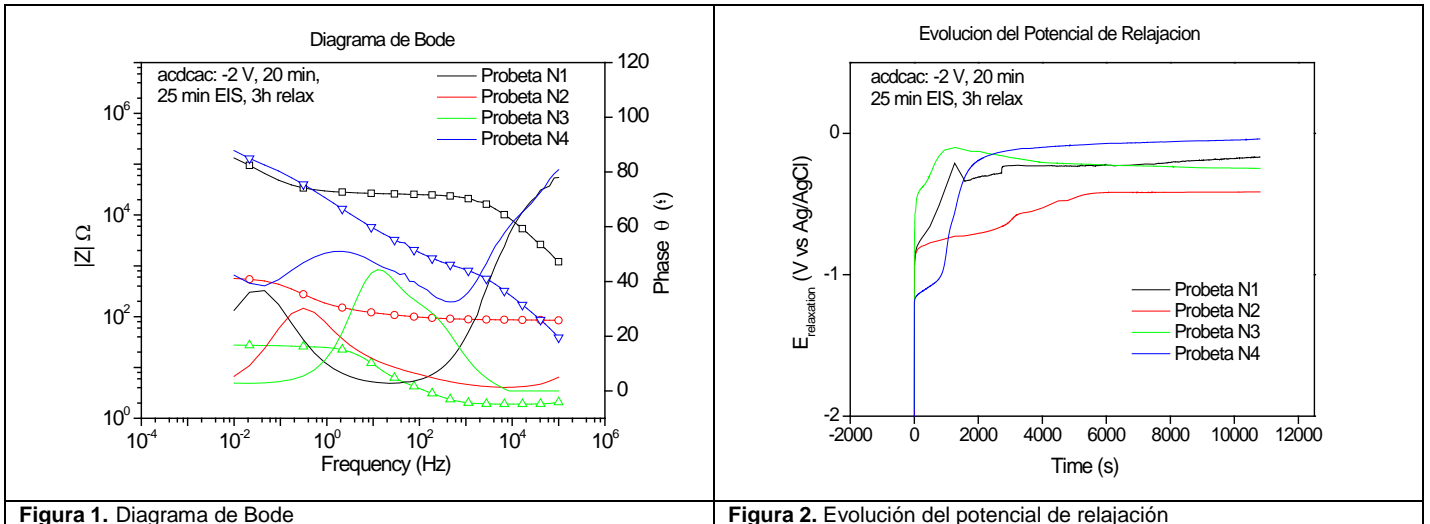
II. Polarización catódica (DC). Se fuerza la entrada de electrolito e iones en el recubrimiento así como que el sustrato metálico actúe como cátodo de forma que se promueven las reacciones catódicas superficiales siempre que agua y oxígeno alcancen la interfase. Su finalidad es provocar la degradación del recubrimiento por deslaminación (causada por la producción de hidrógeno en la interfase recubrimiento – sustrato). Para este estudio preliminar se probó con un potencial de -2V durante 20 minutos.

III. Periodo de estabilización (t_{relax}). La polarización catódica causa una desestabilización del sistema y cuando ésta cesa se necesita un tiempo para que una nueva doble capa pueda formarse. Así pues se necesita de un tiempo de estabilización previo a la medición de la nueva impedancia. Se considera que el sistema es estable cuando el potencial a circuito abierto lo es. Al final de periodo de estabilización el potencial de corrosión será diferente (por lo general menor) al obtenido en la anterior medida EIS. Para este estudio preliminar se probó un tiempo de relajación de 10800 segundos.

IV. Medida EIS al potencial libre de corrosión (AC). Tras la relajación se mide la nueva impedancia del sistema obteniendo así como ha variado el sistema tras el estrés aplicado.

Este ciclo se puede repetir hasta la degradación del recubrimiento, o bien un número dado de veces para los que se pueden tener resultados comparativos entre los diferentes sistemas.

Los resultados obtenidos en el diagrama de bode y potencial de relajación para un ciclo determinado se muestran a continuación:



Los parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo AC/DC/AC, los cuales permiten discernir entre el comportamiento de los sistemas y se correlacionan con características y propiedades del conjunto sustrato / recubrimiento son:

Tabla 2. Parámetros, definición y efectos sobre características y propiedades del conjunto sustrato / recubrimiento.

PARAMETROS	DEFINICION	EFECTOS
$ 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	Gráfico E_{relax} vs t_{relax}	Actividad en la interfase, adherencia y porosidad

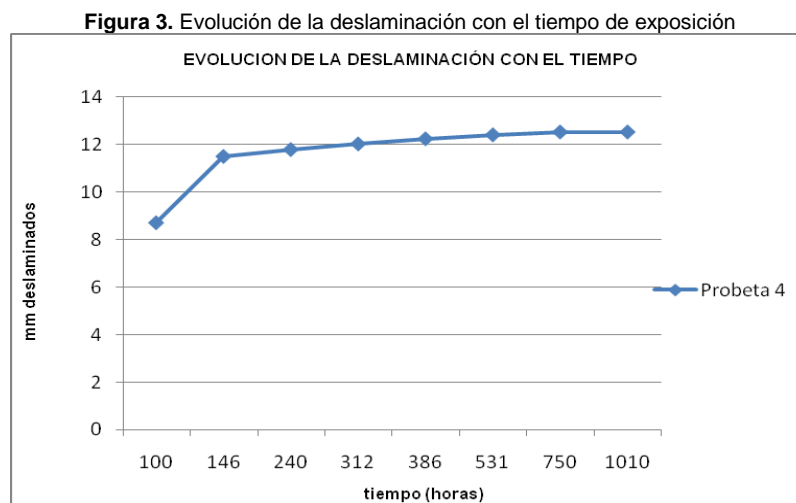
El estudio de los diferentes parámetros electroquímicos se centra en la variación relativa del módulo de impedancia ΔZ^* (correlacionable con la permeabilidad y adherencia del recubrimiento) y la variación total del potencial producido $\Delta E(V)$ (correlacionable con la actividad de la interfase sustrato pintura y relacionada a su vez, con la evolución del potencial de relajación con el tiempo). En ambos casos interesan las mínimas variaciones que pongan de manifiesto una baja degradación de la pintura y una superficie del sustrato estable y con alta adherencia.

Tabla 3. Resultados electroquímicos del ensayo.

	PROBETA Nº 1	PROBETA Nº 2	PROBETA Nº 3	PROBETA Nº 4
$ Z _{\max}(\Omega)$	1,77E+07	5,04E+03	1,93E+03	1,78E+06
$ Z _{\min}(\Omega)$	1,06E+05	4,16E+02	2,76E+01	8,55E+04
$\Delta Z^*(\Omega)$	31	29	56	21
N	2,2	1,1	1,8	1,3
E_{\max} (V)	0,12	-0,32	-0,23	0,11
E_{\min} (V)	-0,22	-0,43	-0,34	-0,13
ΔE (V)	0,33	0,11	0,11	0,24
TIPO GRAFICO	B	B	A	B

Modelo de Correlación

Los valores electroquímicos hallados para la PROBETA Nº 4 fueron insertados en nuestros modelos de correlación. La elección de la ecuación de correlación óptima, la cual determina la deslaminación de la película de la PROBETA Nº 4 con el tiempo de exposición a ambiente salino neutro, se basa en el estudio de los parámetros electroquímicos: $|Z|_{\max}$, $|Z|_{\min}$, E_{\max} y E_{\min} . Introduciendo los valores electroquímicos hallados y contrastándolos con nuestra base de datos se determina la siguiente evolución:



CONCLUSIONES

- En todas las probetas se observa una permeabilidad elevada, característica de una concentración de pigmento en volumen alta, lo cual hace que el electrolito llegue a la interfase recubrimiento / metal sin dificultad; esta permeabilidad es mucho más elevada en las probetas 2 y 3. La adherencia conseguida, según los datos obtenidos en el ensayo, es fruto de la utilización de pigmentos anticorrosivos.
- La técnica electroquímica ha puesto de manifiesto en tiempos de 24h que las probetas referenciadas como 4 y 1 son las que mejores propiedades anticorrosivas presentan. El valor de $|Z|_{\min}$ obtenido así como la variación relativa del módulo de impedancia $\Delta|Z|^*$ ponen de manifiesto una menor permeabilidad y degradación del recubrimiento con el stress provocado. Complementariamente, los valores de potenciales de relajación (ΔE) ponen de manifiesto que la probeta 4 presenta baja actividad en la interfase y buena adherencia, con respecto a los demás sistemas estudiados. Destacar que el espesor de pintura de la probeta 1 es el doble que el de la probeta 4.

- Los bajos valores de $|Z|_{\min}$ obtenidos para las probeta 2 y 3 indican que sus recubrimientos presentan elevadísima permeabilidad; por el contrario, la interfase recubrimiento / metal de ambas probetas es poco activa (procesos de corrosión minimizados), esto es consecuencia de la acción de los pigmentos anticorrosivos presentes en la formulación de dichos recubrimientos.
- El estado final de las probetas y los resultados electroquímicos obtenidos tras el ensayo acelerado de 24 horas, nos da una idea de las propiedades anticorrosivas de una pintura sin tener que esperar 1000 horas, como ocurre en cámara de niebla salina.

Probeta 1 Probeta 2 Probeta 3 Probeta 4



Figura 3. Estado final de las planchas tras ensayo mediante técnica AC/DC/AC.

- Atendiendo a los parámetros electroquímicos más importantes las muestras se clasifican de mejor a peor, en cuanto a sus propiedades anticorrosivas, como:

PROBETA 4 > PROBETA 1 >>PROBETA 2 ≥ PROBETA 3

- El modelo de correlación muestra que el recubrimiento de la probeta 4 muestra una deslaminación bastante acusada (9mm) después de 100h y la tendencia de la misma es ascendente.
- En el caso de que tengan que formular nuevamente la pintura, el camino a seguir a fin de obtener mayores propiedades anticorrosivas es conseguir disminuir la permeabilidad del recubrimiento utilizando concentraciones de pigmento en volumen menos elevadas.

En Castellón a 13 de junio de 2008

M^a José Gimeno Pérez
(Responsable Técnico)