

ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LA EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE PINTURAS

ANALYSIS OF PARAMETERS DETERMINED BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY FOR PERFORMANCE EVALUATION OF PAINTINGS

FRANKY ESTEBAN BEDOYA LORA, JORGE ANDRÉS CALDERÓN GUTIÉRREZ

Grupo de Corrosión y Protección, Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales - CIDEMAT. Universidad de Antioquia

Contacto: franky.bedoya@udea.edu.co, jacalder@udea.edu.co
SIU, Torre 2 lab. 330, Carrera 53 # 61 – 30, +57-4-2196626
Medellín, Colombia

RESUMEN: En este trabajo se presenta una revisión sobre la utilización de diferentes parámetros obtenidos por la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para la determinación del desempeño de pinturas, muchos de los cuales además son utilizados con miras a establecer correlaciones para predicción del deterioro a largo plazo de las pinturas en ambientes reales o respecto a ensayos acelerados. Se realiza una descripción de cada parámetro, como se obtiene y que explicación física se le atribuye. Además de presentar las bondades y dificultades de cada uno y su popularidad en la comunidad científica, también se hace un breve resumen de los circuitos eléctricos equivalentes más usados para simular la respuesta experimental de la EIS y el porqué de su aplicación.

PALABRAS CLAVE: Espectroscopía de impedancia electroquímica, recubrimientos orgánicos, pinturas, circuitos eléctricos equivalentes.

ABSTRACT: This paper presents a review of the use of different parameters obtained by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for determining the performance of paintings, many of which are also used in order to establish correlations for predicting long-term deterioration of the paintings in real environments or in accelerated tests. A description of each parameter is done, as it is obtained and its physical explanation. In addition to presenting the benefits and difficulties of each one and its popularity in the scientific community, also provides a brief summary of the most widely used electrical equivalent circuit to simulate the experimental response of the EIS and the reason for its application.

KEY WORDS: Electrochemical impedance spectroscopy, organic coatings, paints, electrical equivalent circuit.

1 INTRODUCCIÓN

En la evaluación de recubrimientos por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se ha hecho mucho énfasis en el cálculo de los elementos pasivos resultantes de la aproximación a circuitos equivalentes, especialmente el circuito de Randles y el propuesto por Haruyama [1], mostrado en la Figura 1. Entre los parámetros más discutidos están la resistencia R_c y capacitancia del recubrimiento C_c , la resistencia a la transferencia de carga R_t y la capacitancia de doble capa C_{dl} . Sin embargo estos parámetros que se pueden obtener de los espectros de impedancia no son los únicos que nos ayudan a dilucidar el comportamiento de los recubrimientos orgánicos a diferentes condiciones y a lo largo del tiempo.

La EIS, como reportan numerosas fuentes, provee información importante y útil para la estimación del desempeño de los recubrimientos, además, como es una técnica transiente, provee información acerca de la velocidad de los procesos que allí suceden y cuál de todos es el que controla el proceso de deterioro. Teniendo en cuenta esto, la impedancia electroquímica puede proveer información valiosa básicamente sobre los siguientes procesos:

- Hinchamiento del recubrimiento e incorporación (difusión) de iones en el recubrimiento, y la formación intrínseca de defectos tales como poros.
- Inicio de corrosión localizada en los focos de deterioro.
- Propagación de la corrosión bajo el recubrimiento, que puede deberse a reacciones anódicas o catódicas.
- Transporte del agua o medio a través del recubrimiento.

En la presente revisión se describirán algunos de los parámetros diferentes a los tradicionales elementos resistivos y capacitivos, entre los cuales podemos encontrar la frecuencia de punto de ruptura (breakpoint frequency), parámetros asociados a la absorción de agua como el coeficiente de difusión, solubilidad y factor de hinchamiento, tiempo de falla e impedancia a bajas frecuencias.

Aunque la representación del sistema físico metal - recubrimiento mediante un circuito equivalente puede ser útil para la determinación de algunos parámetros eléctricos que se pueden relacionar con procesos físicos en la interfase, esto no exonera al experimentador de hacer un análisis cualitativo de la respuesta de impedancia. Dicho análisis debe incluir la determinación del número de constantes de tiempo identificables, definir la jerarquía de los componentes del circuito de modo que ellos asuman valores razonables desde el punto de vista teórico, verificar si la fluctuación del valor de cada elemento del circuito en el tiempo de experimentación se relaciona convenientemente con observaciones experimentales o con el resultado de otras técnicas de análisis.

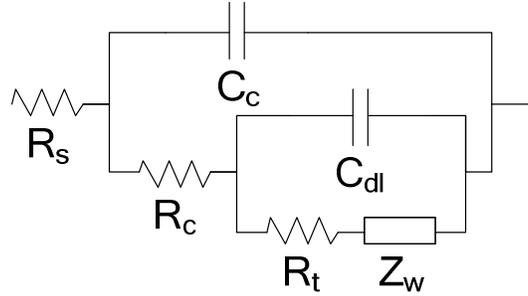


Figura 1. Circuito propuesto por Haruyama para explicar el método de frecuencia de ruptura. [1]

2 FRECUENCIA DE RUPTURA

Propuesto inicialmente por Haruyama [1], el método de la frecuencia de ruptura (breakpoint frequency method o BFM) en pocas palabras establece una relación entre el área delaminada y el área total de la muestra, que sigue la siguiente expresión:

$$f_b = f_b^0 \frac{A_d}{A} \quad (1)$$

$$f_b^0 = \frac{2}{\pi \rho \epsilon \epsilon_0} \quad (2)$$

Teniendo entonces la permitividad eléctrica relativa ϵ , la resistividad del material ρ y la permitividad en el vacío ϵ_0 , es posible calcular la fracción de área delaminada A_d respecto al área total del sustrato A . En otras palabras, la frecuencia de ruptura es directamente proporcional al área delaminada, y puede obtenerse realizando un barrido de altas a bajas frecuencias exactamente en el punto donde el ángulo de fase cae por primera vez a 45° . Los supuestos a tener en cuenta para usar la expresión anterior son los siguientes [2]:

- La impedancia debe estar representada por el circuito propuesto por Haruyama, ver figura Figura 1.
- Las constantes de tiempo que definen los procesos faradaicos están lo suficientemente distantes, de manera que puedan ser claramente diferenciables.
- La resistencia del recubrimiento es una función del área delaminada.
- Las propiedades del material ϵ y ρ permanecen constantes en el tiempo y la frecuencia.

El BFM surge como una forma sencilla de establecer el grado de delaminación de un recubrimiento cuando puede ser difícil el cálculo de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa. Estos elementos pueden también estar íntimamente relacionados con el área defectuosa pero pertenecen a la zona de bajas frecuencias, la cual suele asociarse con alta dispersión e inestabilidad en la señal. En la Figura 2 se muestra la ubicación típica de la frecuencia de ruptura para un sistema representado por el circuito eléctrico de Haruyama de la Figura 1.

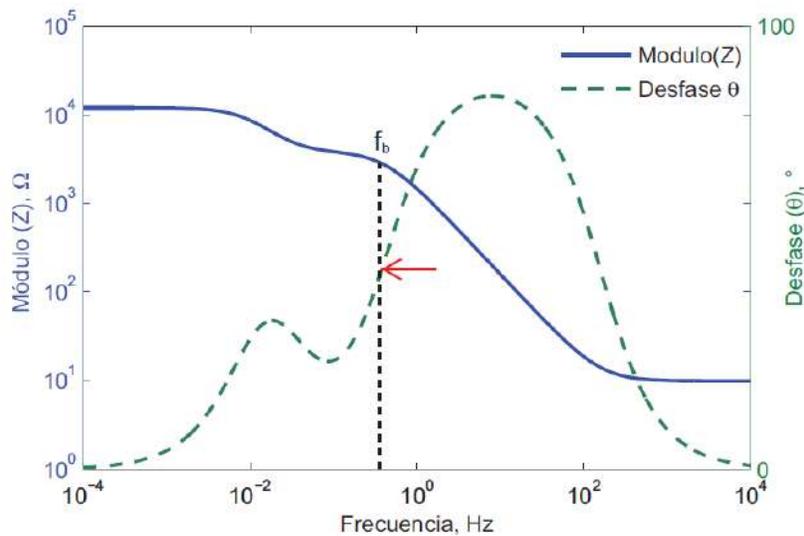


Figura 2. Frecuencia de ruptura indicada como f_b en un diagrama de Bode típico.

Aunque muchos estudios han cuestionado la validez de este método, ya que en la mayoría de los casos ninguno de los supuestos anteriores se cumple, curiosamente se ha encontrado muy buena relación entre el grado de delaminación obtenido por BFM y los ensayos de inmersión continua, ensayos cíclicos y exposición atmosférica [2], como también con los grados de ampollamiento y oxidación determinados según las normas ASTM D714 y D610 respectivamente [3]. Generalmente, la frecuencia de ruptura suele transformarse según la siguiente expresión que define el índice de protección de un recubrimiento:

$$\Phi(f) = 10^{-2} \log f_b \quad (3)$$

Esta expresión se usa principalmente para establecer correlaciones y equivalencias respecto a los índices calculados con las normas ASTM D610 y D714, y obtener gráficas que permitan predecir el deterioro de los recubrimientos después de 550 días de exposición teniendo solamente el f_b determinado después de 10 días de exposición en cámara salina (ASTM B117), una correlación típica se muestra en la Figura 3.

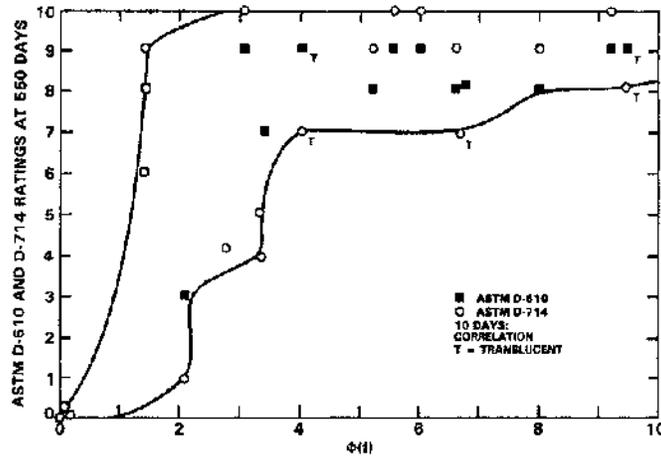


Figura 3. Correlación entre el índice de protección $\Phi(f)$ determinado 10 días después de exposición en cámara salina respecto a 550 días de exposición atmosférica [3].

Cuando existen procesos que no pueden ser explicados por el circuito de Haruyama, el BFM difícilmente revela el desempeño de los recubrimientos, por ejemplo, cuando se generan capas de óxido entre el recubrimiento y el metal sin que haya delaminación, o cuando existe hinchamiento del recubrimiento y cambios en su permitividad debido a la saturación con agua. Además se ha demostrado teóricamente que un cambio en la frecuencia de ruptura no necesariamente implica un proceso de delaminación [4]. Además, en muchos casos no es posible distinguir claramente las dos constantes de tiempo que definen el proceso en el recubrimiento y el proceso faradaico sobre el sustrato, siendo así difícil obtener el valor de la frecuencia de ruptura.

Otro factor que limita la utilidad del método BFM es la de asumir de que el producto ρ_e es constante en el tiempo, lo cual difícilmente se logra, pues el polímero absorbe agua e iones, con lo cual dichos parámetros cambian y normalmente lo hacen en proporciones diferentes. De acuerdo a Haruyama el valor de la resistividad eléctrica de la pintura podría determinarse a partir de una película libre del recubrimiento o cuando el recubrimiento estuviese completamente delaminado. Esto supone asumir que el recubrimiento se satura inmediatamente cuando entra en contacto con el electrolito, lo cual induce errores experimentales que deben considerarse.

3 TIEMPO DE FALLA

Es muy práctico en términos de comparación establecer un tiempo de falla en el cual un recubrimiento ha sobrepasado ciertos límites pre-establecidos. Biergawen et al. [5] realizan un gran esfuerzo por definir una expresión que permite calcular el tiempo de falla (t_{fail}) en términos del módulo de impedancia a bajas frecuencias $|Z(\omega \rightarrow 0)|$, término que surge como aproximación de la resistencia a la polarización, ya que esta última es difícil de medir con exactitud debido a la dispersión de datos que presentan estos sistemas a muy bajas frecuencias. Sin embargo, la expresión $\omega \rightarrow 0$ no establece una frecuencia específica a la cual deba medirse el módulo de impedancia, por tal razón de la experiencia se sabe que un valor razonable para ω se encuentra entre 1×10^{-3} y 5×10^{-2} Hz, de modo que no requiera mucho tiempo para su lectura y no halla ruido de fondo que pueda afectar su medición. La expresión que propone Biergawen para el cálculo del tiempo de falla es:

$$t_{\text{fail}} = \theta \left[\ln \left(\frac{|Z|_0 - |Z|_m}{|Z|_{\text{fail}} - |Z|_m} \right) \right] \quad (4)$$

Donde $|Z|_m$ y $|Z|_0$ son las impedancias del metal desnudo y del recubrimiento en $t = 0$ respectivamente. θ es la constante de deterioro o pendiente que puede obtenerse luego de graficar $\ln(|Z|_0 - |Z|_m)$ contra el tiempo de exposición. Sin embargo, establecer una impedancia de falla $|Z|_{\text{fail}}$ puede ser un poco engañoso, esta dependerá del sistema y del medio al cual se exponga, por tal motivo y para efectos de comparación, se recomienda usar la pendiente θ cuando la predicción de un tiempo de falla no sea necesaria.

Otras investigaciones se han inclinado a establecer un tiempo de falla según el nivel de defectos que muestran los recubrimientos después de someterse a cámara salina, estos tiempos de falla (TTF) se pueden definir como uno de los siguientes casos [6]:

1. El tiempo requerido para que el recubrimiento sea apartado 3mm del sustrato en la incisión de la probeta.
2. El tiempo requerido para que según la ASTM D610 se tenga un índice de oxidación por encima de 9.
3. Tiempo promedio de ambos criterios.

En estos ensayos se realizan incisiones intersectadas sobre todo el recubrimiento, la muestra se expone a una solución de 0.5 M NaCl y se polarizan catódicamente a -1.05 V (SCE) por 24 horas. Después de esto la probeta se retira de la solución y se remueven los restos de recubrimiento que hayan quedado sueltos, el área expuesta se define como área catódica delaminada, y es la que se utiliza subsecuentemente para establecer las correlaciones.

Se ha demostrado que los tiempos de falla (TTF) para los casos 1 y 2 no se correlacionan muy bien con la información dada por EIS, sin embargo cuando ambos son incluidos en el análisis de manera promediada, caso 3, si se presenta buena correlación. Para este último caso se ha encontrado que:

$$\text{TTF} = -109.4 \log R_{\text{cor}} - 118.7 \log \left(\frac{dx}{dt} \right) \quad (5)$$

Donde el TTF está dado en horas, R_{cor} se puede tomar como la resistencia a la transferencia de carga en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ y dx/dt es el área delaminada catódica expresada como mm^2 . Esta prueba puede realizarse en 24 horas, y aunque no tiene una correlación perfecta con los tiempos de falla reales, es una excelente aproximación cuando se requieren resultados rápidos.

4 PARÁMETROS ASOCIADOS A LA ABSORCIÓN DE AGUA

Se ha reportado por varias fuentes que el modo más común de falla en recubrimientos es el ampollamiento [7], su principal causa es la aparición de presión osmótica debido a contaminación superficial previa a la aplicación del recubrimiento, y la existencia de intensas fuerzas iónicas resultantes de los procesos de corrosión que causan difusión de especies a través del polímero. La absorción de agua, incluso en ausencia de especies electroactivas, puede dar comienzo a los fenómenos de corrosión, además causa hinchamiento, pérdida de adhesión y deterioro de las propiedades mecánicas del polímero. Todos estos efectos se podrían detectarse mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica, constituyendo otro punto a favor de la técnica. El transporte de agua a través del polímero se debe principalmente al fenómeno de difusión, Grundmeier describe los casos que pueden presentarse [8]:

- Corrosión bajo el recubrimiento sin aparición de defectos o cambios aparentes en las propiedades del recubrimiento.
- Recubrimiento parcialmente dañado con grietas que alcanzan el sustrato.
- Recubrimiento parcialmente dañado dando resultado a corrosión bajo el recubrimiento.

La absorción de agua se puede manifestar de varias maneras en la EIS, sin embargo, la técnica más abordada es el seguimiento de la capacitancia del recubrimiento debido a los cambios en la permitividad eléctrica de este:

$$C_c = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (6)$$

4.1 FRACCIÓN DE AGUA ABSORBIDA

Existen varias correlaciones empíricas que buscan establecer una relación entre la cantidad de agua absorbida y la capacitancia medida en un tiempo dado, la más extendida es la propuesta por Brasher y Kingsbury [9]:

$$X_v = \frac{\log(C_{c(t)}/C_{c(0)})}{\log 80} \quad (7)$$

X_v es la fracción de agua absorbida en el recubrimiento por volumen, $C_{c(t)}$ y $C_{c(0)}$ son la capacitancia del recubrimiento a un tiempo dado y a tiempo cero respectivamente, el término $\log 80$ proviene de la permitividad eléctrica del agua, la cual puede asumirse constante, aunque algunos autores sugieren usar valores de 50 y 60 debido a las interacciones que puede tener el agua con grupos polares en el polímero [10]. Para usar esta expresión se deben cumplir ciertos criterios a saber [11]:

- El cambio en la capacitancia se debe enteramente a la permeación de agua en la película.
- El agua no provoca hinchamiento en el recubrimiento.
- La distribución del agua es homogénea en toda el área.
- La permitividad del agua es constante e igual a 80.
- Ausencia de solventes polares en el recubrimiento.

- La fracción de agua que entra es relativamente pequeño.

Tal como sucede con el método de frecuencia de ruptura, este método puede ser inexacto para calcular la cantidad de agua absorbida cuando se produce hinchamiento en el recubrimiento. Este fenómeno es muy común luego de que la película se satura con agua y cuando la fracción de esta misma es elevada.

4.2 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE MASA

Por medio de transformaciones matemáticas es posible llevar la relación de Brasher a una expresión normalizada respecto a la cantidad de agua absorbida para una exposición prolongada (tiempo infinito):

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{\ln C_{c(t)} - \ln C_{c(0)}}{\ln C_{c(\infty)} - \ln C_{c(0)}} \quad (8)$$

Donde, $M(t)$ (kg) es la masa de agua absorbida a un tiempo t y M_{∞} es la masa absorbida en un tiempo infinito. Esta ecuación se puede combinar con la ecuación de Crank y Park que describe una difusión tipo Fick [7]:

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 D \pi^2 t}{L^2}\right) \quad (9)$$

L es el espesor del recubrimiento y D el coeficiente de difusión. Realizando truncamiento y aproximando a valores cortos de tiempo, se obtiene una popular expresión usada para el cálculo del coeficiente de difusividad (D) por ajuste de los valores de impedancia empleando un circuito equivalente [12]:

$$\frac{\ln C_{c(t)} - \ln C_{c(0)}}{\ln C_{c(\infty)} - \ln C_{c(0)}} = \frac{2\sqrt{D}}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (10)$$

El método de la pendiente inicial es una alternativa aún más sencilla. A condiciones normales si se grafica $\ln C_{c(t)}$ vs \sqrt{t} , se pueden observar dos perfiles de absorción, como se muestra en la figura 4. El primero se caracteriza por un aumento rápido y lineal de la capacitancia del recubrimiento, comportamiento propio de una difusión tipo Fick. Para tiempos de exposición más largos la capacitancia aumenta a una velocidad moderada. Este comportamiento se asocia a la relajación del recubrimiento, reacciones químicas lentas y al agua retenida en el volumen libre dentro del recubrimiento. También se ha comprobado que cuando el incremento de la capacitancia se da al inicio, en un tiempo relativamente corto y de manera lineal, se puede asumir que el transporte de masa es controlado por una difusión tipo Fick [12].

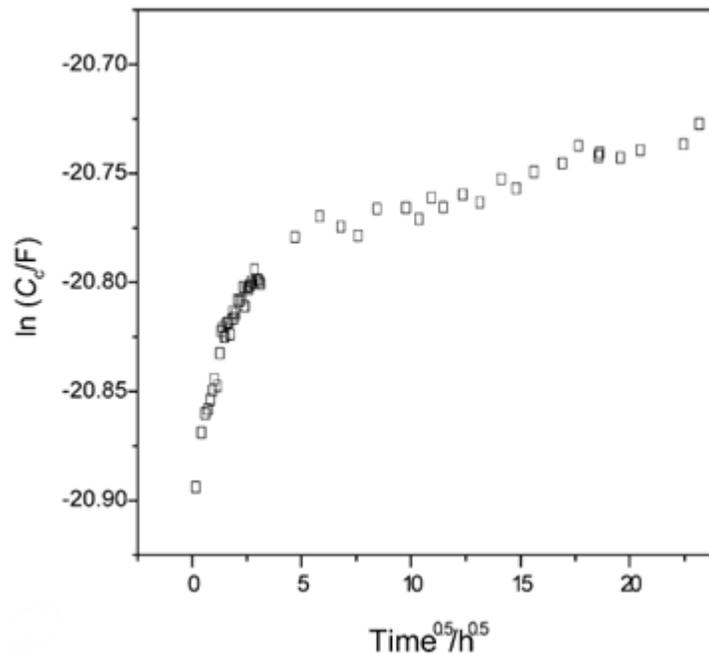


Figura 4. $\ln C_{c(t)}$ vs \sqrt{t} de un recubrimiento epóxico sobre un sustrato de aluminio [13]

Es posible entonces, usando la ecuación anterior, calcular la difusión de agua dentro del recubrimiento en el rango de crecimiento lineal de la capacitancia. La difusividad o coeficiente de difusión del agua en el recubrimiento nos dice Directamente la habilidad que tiene este para desplazarse a través del polímero, mientras más alta la difusividad más alta será la probabilidad de aparición de defectos, en especial ampollamiento.

4.3 SOLUBILIDAD

La solubilidad expresa la cantidad total de agua que puede absorber el recubrimiento y se define como [7]:

$$S = \frac{V_{\infty}}{V_c + V_{\infty}} \times \rho = \frac{\log C_{c(\infty)} / C_{c(0)}}{\log 80} \times \rho \quad (11)$$

Donde, V_{∞} es el volumen total de agua que puede absorber el recubrimiento, V_c es el volumen ocupado por el recubrimiento y ρ es la densidad específica del agua expresada en También, a partir de la solubilidad, es posible calcular el coeficiente de permeación P:

$$P = D \times S \quad (12)$$

Estos parámetros en conjunto con la difusividad brindan información importante sobre el comportamiento del recubrimiento sometido a ambientes húmedos o en inmersión continua.

4.4 COEFICIENTE DE HINCHAMIENTO

Westing et al [7; 14], proponen un modelo de absorción que tiene en cuenta los efectos de hinchamiento en el recubrimiento y que además se puede usar cuando la cantidad de agua absorbida es apreciable. Este método consiste básicamente en el ajuste de las siguientes dos ecuaciones:

$$m_t = M_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 D \pi^2}{4L^2} t \right] \right\} + SC_m t + m_0 \quad (13)$$

$$\log C_t = \log \left(\frac{C_{c(\infty)}}{C_{c(0)}} \right) \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 D \pi^2}{4L^2} t \right] \right\} + SC_c t + \log C_0 \quad (14)$$

El ajuste para la primera expresión se realiza con la ganancia de peso de las probetas, asumiendo que esta solo se debe a la absorción de agua, y el segundo ajuste se realiza con la capacitancia del recubrimiento obtenida a partir de las medidas de EIS a diferentes tiempos; los parámetros a estimar se exponen en la tabla 1.

Parámetro	Masa	Capacitancia
P1	M_∞	$\log(C_{c(\infty)}/C_{c(0)})$
P2	$D/4l^2$	$D/4l^2$
P3	SC_m	SC_c
P4	m_0	$\log C_0$

Tabla 1. Parámetros de ajuste de absorción de agua cuando existe hinchamiento en el recubrimiento.

Los nuevos parámetros presentes en este modelo son los coeficientes de hinchamiento SC_m y SC_c hallados a partir de los datos gravimétricos y las capacitancias. Otra modificación importante es el uso de elementos de fase constante (CPEs) en los circuitos eléctricos equivalentes, usados para ajustar los diagramas EIS experimentales, de tal manera que todas las capacitancias C_c y C_{dl} son reemplazados por Y_c y Y_{dl} en las anteriores ecuaciones.

4.5 PARAMETROS CPE: Y_c y n

Mucho se ha trabajado con circuitos equivalentes que usan capacitancias puras para ajustar los diagramas EIS experimentales y con los cuales se han logrado buenos resultados en la obtención de correlaciones [3], cuantificación del deterioro debido a poros y delaminación [15], y los efectos de diferentes ciclos de exposición y preparación superficial del sustrato sobre las impedancias [10; 16]. Recientemente se ha empezado a reemplazar la capacitancia por elementos de fase constante, donde se ha visto una mejora en los ajustes de las ecuaciones teóricas respecto a resultados experimentales [7], en la predicción del tiempo de vida útil de un recubrimiento [17],

y en el estudio estadístico del efecto de diferentes variables para recubrimientos en inmersión continua [18]. Un elemento de fase constante tiene la siguiente impedancia característica:

$$Z = \frac{(j\omega)^{-n}}{Y_0} \quad (15)$$

Un capacitor ideal se caracteriza cuando $n \rightarrow 1$, un resistor cuando $n \rightarrow 0$ y un inductor cuando $n \rightarrow -1$, sin embargo como se ha visto experimentalmente los valores de n para el CPE del recubrimiento no permanecen constantes en el tiempo. Como se observa en la Figura 4, en las etapas iniciales donde existe difusión tipo Fick, el valor de n se mantiene invariable respecto a la cantidad de agua absorbida X_v (Brasher), sin embargo cuando otros fenómenos empiezan a tomar parte, como el hinchamiento, se nota una disminución linear apreciable en el valor de n [7].

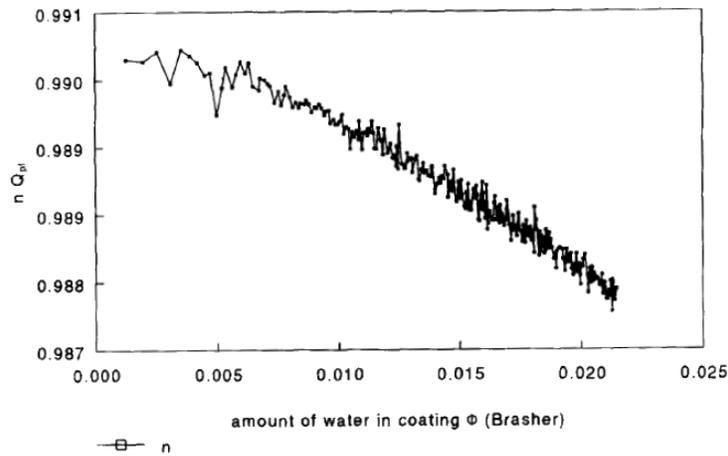


Figura 4. Variación del parámetro n como función de X_v para un recubrimiento epóxico a lo largo del tiempo [7]

5 CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES

En la literatura se pueden encontrar gran variedad de circuitos equivalentes usados según las características del sistema, en general se hace referencia a dos circuitos que en muchos de los casos tienen buen ajuste respecto a los datos experimentales, y que además tienen una explicación fenomenológica aceptada por la comunidad científica, estos son el circuito de Randles y de Haruyama. El primero, Figura 5, se usa principalmente para recubrimientos nuevos o sin defectos. El segundo circuito, que ya ha sido expuesto al inicio de la revisión, Figura 1, aplica especialmente para recubrimientos con algún grado de deterioro o levemente porosos, este circuito además incluye una impedancia de Warburg encargada de explicar la difusión, adsorción o desorción de sustancias electroactivas en la interfase metal/recubrimiento. Este circuito ha sido utilizado exhaustivamente ya que brinda información que puede asociarse fácilmente a fenómenos físicos o químicos verificados experimentalmente, incluso en estudios modernos este circuito sigue siendo la base de muchas aproximaciones y modelos de impedancia [17; 18].

Hirayama [15] propone un circuito modificado en el cual se tienen en cuenta los efectos de los poros en un recubrimiento degradado. Básicamente consiste en la adición de una constante de tiempo que funciona en paralelo con el resto del recubrimiento, ver Figura 6.

Otros circuitos han surgido debida a la necesidad de explicar fenómenos que normalmente se presentan en las últimas etapas de deterioro de un recubrimiento, entro los cuales se destaca el propuesto por Grundmeier [8], Figura 7. Según el autor, este circuito aplica cuando existe delaminación provocada por un rayón en la superficie. Hu et al [12], encuentran que para el circuito de la Figura 8 el ajuste con respecto a datos experimentales es muy bueno cuando se tiene certeza de que existe una capa de ión cloruro incorporada dentro del recubrimiento en serie con una capa de óxido en contacto con el sustrato. En su investigación, Hu et al, empiezan con un modelo (A) similar al circuito de Randles sin la componente de difusión, que se ajusta a un sistema recubierto de aluminio en su etapa inicial de inmersión, luego un modelo (B) similar al propuesto por Haruyama sin la impedancia de Warburg, y finalmente un modelo (C) que tiene en cuenta difusión de especies electroactivas y que presenta en general muy buen ajuste. Sin embargo, cuando el proceso de corrosión está avanzado se propone el modelo (D) que nos es más que el circuito de la Figura 8, este circuito también es empleado en investigaciones anteriores realizadas por Bonora et al [16].

Bonora [16] también proponen un circuito equivalente para un recubrimiento epóxico sobre acero galvanizado en presencia de macrodefectos, ver Figura 9. Estos autores aclaran que la interpretación de las impedancias mediante este circuito suele ser difícil debido a la cantidad de constantes de tiempo implicadas. Este circuito tampoco debe usarse cuando el sustrato genera capas de óxido protectoras e indetectables por impedancia electroquímica, por ejemplo con el acero inoxidable.

Finalmente, se han propuesto circuitos equivalentes para sistemas multicapa, por ejemplo cuando se tienen dos capas de diferentes materiales aplicados a un sustrato. El circuito de la Figura 10 es usado especialmente para este tipo de sistema, que tiene en cuenta, además, los efectos causados por la existencia de defectos o poros [19].

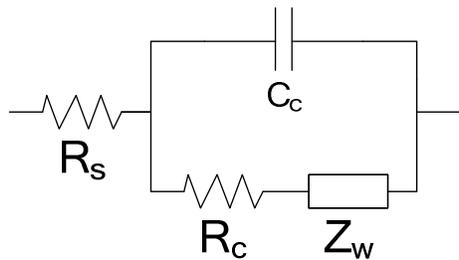


Figura 5. Circuito de Randles

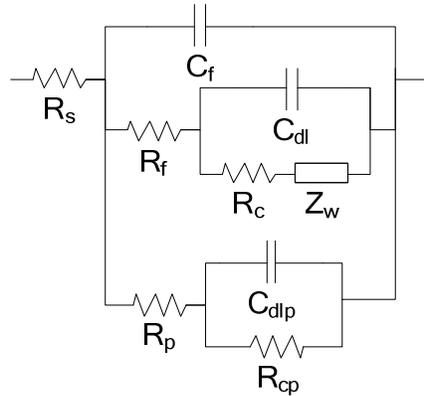


Figura 6. Circuito de Haruyama modificado para recubrimiento con poros [15].

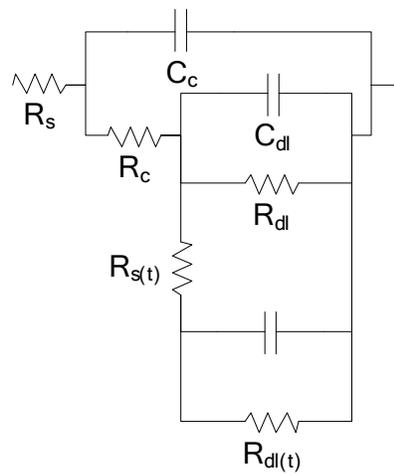


Figura 7. Circuito de Grundmeier para recubrimientos con delaminación [8].

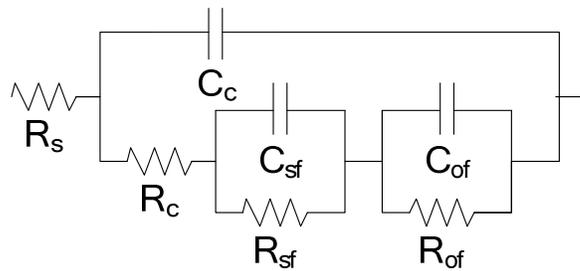


Figura 8. Circuito de Hu usado para recubrimientos con capas de óxido internas [12].

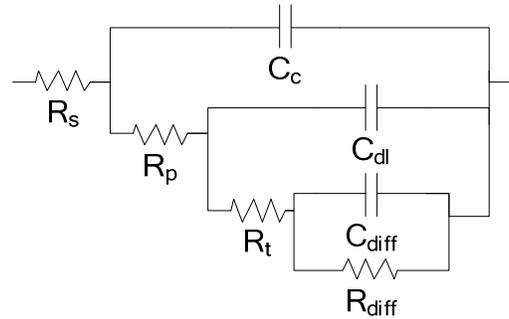


Figura 9. Circuito de Bonora modificado para recubrimiento con macro defectos en solución salina [16].

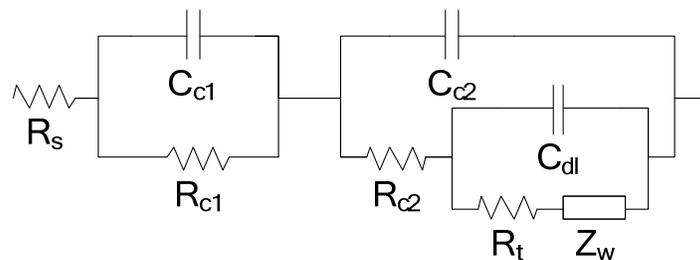


Figura 10. Circuito equivalente para un sustrato recubierto por dos capas porosas [19].

6 CONCLUSIONES

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se ha desarrollado lo suficiente en las últimas dos décadas hasta el punto que permite evaluar con certeza las propiedades protectoras de recubrimientos orgánicos. Sin embargo, el uso de los datos experimentales y la interpretación que se puede llegar a través de ellos siguen en debate. Por esto, es de vital importancia tener bien definidas las características de un sistema y el tipo de falla que se presenta para usar satisfactoriamente cualquiera de las herramientas previamente descritas, haciendo uso de técnicas complementarias. El uso de circuitos equivalentes para el análisis de los espectros de impedancia experimentales puede describir el comportamiento de un recubrimiento en términos tangibles, que además se pueden complementar con otros parámetros como lo son los tiempos de falla y la frecuencia de ruptura para evaluar el desempeño del recubrimiento durante el tiempo de exposición; no obstante todas las metodologías hasta ahora propuestas tienen un gran número de supuestos y consideraciones que deben ser tenidas en cuenta para que las expresiones sean lo suficientemente válidas, lo cual hace que la técnica EIS tenga limitaciones para dicho fin. Se ha demostrado, además, la abundante cantidad de información que puede extraerse de un espectro de impedancia si se hace uso de los supuestos y circuitos equivalentes apropiados.

7 AGRADECIMIENTOS

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia, proyecto de sostenibilidad 2011.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] S. Haruyama; M. Asari; T. Tsuru, Proc. Symp. Corrosion Protection by Organic Coatings, The Electrochemical Society, 1987, pp. 958.
- [2] A. Amirudin; D. Thierry. "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals". Progress in Organic Coatings, 26, 1995, 1-28.
- [3] J.R. Scully. "Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration". J. Electrochemical Society, 136, 1989, 979.
- [4] M.W. Kendig; S. Jeanjaquet; J. Lumsden, Electrochemical Impedance of Coated Metal Undergoing Loss of Adhesion, Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188, ASTM International, 1993, pp. 407.
- [5] G. Bierwagen; D. Tallman; J. Li; L. He; C. Jeffcoate. "EIS studies of coated metals in accelerated exposure". Progress in Organic Coatings, 46, 2003, 149-158.
- [6] R.G. Kelly; J.R. Scully, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, 2003.
- [7] E.P.M.V. Westing; G.M. Ferrari; J.H.W.D. Wit. "The determination of coating performance with impedance measurements - II. water uptake of coatings". Corrosion Science, 36, 1994, 957.
- [8] G. Grundmeier; W. Schmidt; M. Stratmann. "Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation". Electrochimica Acta, 45, 2000, 2515.
- [9] D.M. Brasher; A.H. Kingsbury. "Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake". Journal of Applied Chemistry, 4, 1954, 49.
- [10] F. Deflorian; L. Fedrizzi; S. Rossi; P.L. Bonora. "Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends". Electrochimica Acta, 44, 1999, 4243.
- [11] U. Rammelt; G. Reinhard. "Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals". Progress in Organic Coatings, 21, 1992, 205-226.
- [12] J.M. Hu; J.Q. Zhang; C.N. Cao. "Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy". Progress in Organic Coatings, 46, 2003, 273.

- [13] J.-T. Zhang; J.-M. Hu; J.-Q. Zhang;C.-N. Cao. "Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS". *Progress in Organic Coatings*, 51, 2004, 145.
- [14] E.P.M.V. Westing; G.M. Ferrari;J.H.W.D. Wit. "The determination of coating performance with impedance measurements". *Electrochemical Acta*, 7, 1994, 899.
- [15] R. Hirayama;S. Haruyama. "Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores". *Corrosion*, 47, 1991, 952.
- [16] P.L. Bonora; F. Deflorian;L. Fedrizzi. "Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion". *Electrochemical Acta*, 41, 1996, 1073.
- [17] S. Shreepathi; A.K. Guin; S.M. Naik;M.R. Vattipalli. "Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life". *Journal of Coatings Technology and Research* 2010.
- [18] A. Miszczyk;K.Darowicki. "Multispectral impedance quality testing of coil - coating system using principal component analysis". *Progress in Organic Coatings*, 69, 2010, 330.
- [19] M.E. Orazem;B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2008.