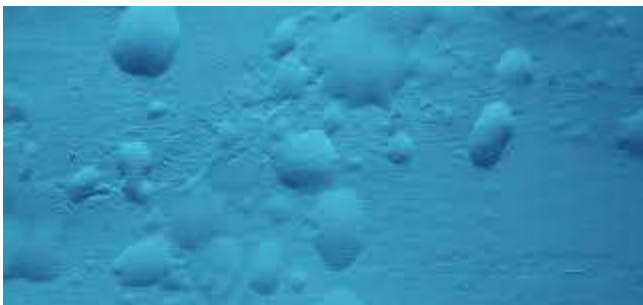


DEGRADACIÓN DEL METAL RECUBIERTO.

La degradación de aceros recubiertos se produce como resultado de la penetración de agua y de oxígeno a través del recubrimiento, proceso seguido por el establecimiento de una doble capa eléctrica en la interfase metal-recubrimiento, que se termina separando del sustrato metálico. Lo más común, durante la corrosión de los aceros recubiertos, las reacciones parciales catódica y anódica se producen en lugares diferenciados de la superficie del metal, dando lugar a la producción de embolsamientos o ampollas anódicas y catódicas, en las que se deben de seguir cumpliendo las condiciones de electroneutralidad. En el caso de un acero recubierto que presenta defectos tales como poros o grietas, estos fallos actúan como lugares para la reacción anódica y aceleran la formación de embolsamientos catódicos debido a la acción galvánica.

La corrosión de los aceros recubiertos se puede producir por la combinación de diversos procesos elementales, que se enumeran seguidamente:

Ampollamiento y deslaminación.



Entre las formas más comunes de fallo de los recubrimientos poliméricos se encuentran el ampollamiento y la deslaminación, dos procesos que presentan las mismas características, aún cuando todavía no se ha podido establecer que se traten del mismo fenómeno.

El mecanismo de ampollamiento para recubrimientos poliméricos expuestos a medios acuosos presenta cuatro características comunes:

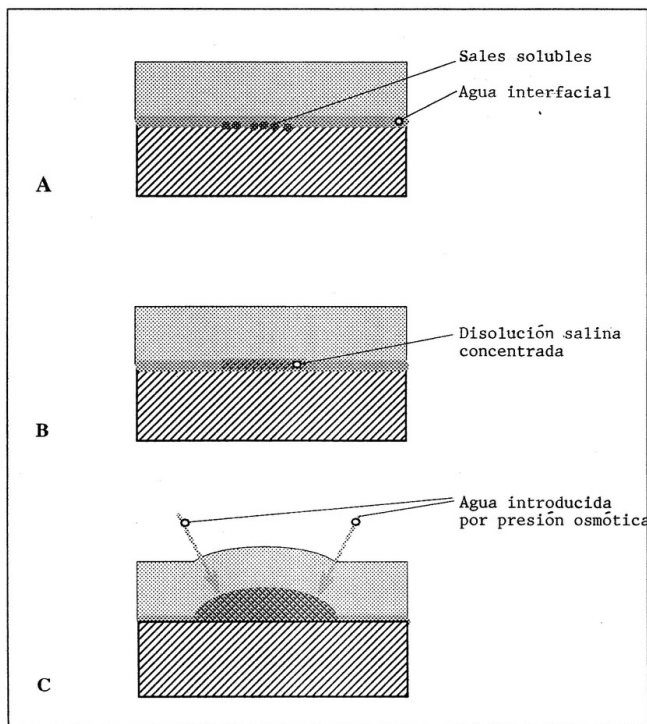
- La cantidad de ampollamiento que se produce es menor cuánto más alta sea la presión osmótica del líquido al que está expuesto;
- el fluido contenido en los ampollamientos formados en la exposición a agua de mar es invariablemente alcalino y contiene una menor salinidad que la del agua marina;

- el acero bajo los ampollamientos presenta habitualmente una apariencia brillante sin signos de corrosión; y
- frecuentemente se observa que las zonas de ampollamiento se encuentran asociadas con otras áreas diferentes en que se ha producido corrosión.

En la mayoría de los casos, con anterioridad a que se observe ningún fenómeno de ampollamiento, se encuentra algún grado de corrosión en puntos débiles del recubrimiento, no observándose nunca un ampollamiento significativo en muestras en las que no había corrosión. La secuencia de eventos conducente a la formación de ampollamientos es así la siguiente:

- La película polimérica se empapa de agua proveniente de la disolución, la cual posiblemente contenga algunas sales disueltas;
- en algún instante se alcanza una situación en la que la cantidad de líquido conteniendo iones cloruro que ha atravesado la película y alcanzado el metal sea suficiente para activar zonas de corrosión primarias en la interfase;
- según avanza la corrosión en las zonas anódicas debajo de la película, se acumulan iones hidróxido en las zonas catódicas;
- el ambiente alcalino que se establece en las zonas catódicas debilita o destruye la adhesión de la película a la superficie, a la vez que se producen sustancias activas osmóticamente en la interfase metal recubrimiento;
- la presencia de estas sustancias en la interfase favorece el paso osmótico o endosmótico de agua de la disolución a través de la película polimérica. El principio de la transferencia endosmótica de agua a través de la película fue introducido por Mayne [73] al observar que la contribución de agua debida a ósmosis era del 6% en el caso de los polímeros estudiados por él.

Estos pasos se recogen de forma esquemática en la figura 1. En la figura 1-A se muestra la existencia de una capa interfacial de agua en contacto con el metal, la cual contiene sales disueltas. En 1-B las sales en la interfase han formado una disolución concentrada, y finalmente 1-C representa el estadio en que la presión osmótica producida por el gradiente de concentración existente a través del recubrimiento, introduce agua desde el medio exterior produciendo el ampollamiento.



Efecto de la superficie. En un nivel de idealidad, los recubrimientos poliméricos que se aplican para la protección anticorrosiva son mezclas perfectamente homogéneas y libres de defectos de cualquier tipo. Además, la superficie sobre la que se aplican los recubrimientos se encuentra en una condición ideal, libre de cualquier forma de contaminación y con un acabado apropiado. Sin embargo, en el mundo real los sustratos metálicos a proteger presentan situaciones muy alejadas de esta descripción.

La contaminación de la superficie suele deberse a factores tales como la existencia de depósitos salinos o formas de corrosión. Además, se ha demostrado que, incluso en el caso de sustratos limpiados de acuerdo a normas de laboratorio, la presencia de inclusiones menores tales como sulfuros pueden tener un efecto dañino sobre el comportamiento de un recubrimiento polimérico.

Incluso, la existencia de atmósferas industriales puede dar lugar a que se encuentren presentes niveles de contaminantes en las películas naturales de óxido presentes sobre el metal.

La compatibilidad superficial de los recubrimientos, que responde a la capacidad de impregnación de la superficie metálica. Especial consideración reciben los denominados convertidores de óxido con base de taninos, que son especialmente activos en la

desactivación de algunos contaminantes superficiales, o las pinturas de base agua que permiten la disolución o la fijación de los iones solubles durante el secado de la pintura.

Las técnicas de preparación de las superficies también tienen un importante efecto sobre la capacidad del recubrimiento polimérico para enfrentar al medio agresivo, pudiéndose destacar el considerable efecto derivado del uso de procedimientos abrasivos por chorreo seco, los cuales no sólo exponen sales enterradas, sino que además las dispersan por la superficie.

En conclusión, la superficie a recubrir es una parte importante del sistema, por lo que el estado y condición del sustrato previamente al proceso de recubrimiento afecta de forma significativa a las demandas que pueden exigirse al propio recubrimiento.

Adhesión. La adhesión del recubrimiento polimérico al sustrato metálico a proteger es uno de los requerimientos básicos al recubrir una superficie.

Para que dos superficies se adhieran entre sí, sean del mismo material o de materiales distintos, es necesario que se establezca entre ellas un contacto próximo a nivel atómico. En el caso de un recubrimiento líquido, el grado de proximidad del contacto viene determinado por la habilidad del recubrimiento para mojar el sustrato. Esta habilidad de mojado no sólo ha de establecerse en un sentido estático, para el que es posible determinar la eficiencia de mojado en términos del ángulo de contacto entre el sustrato y el líquido, sino también en un sentido dinámico, puesto que la velocidad de mojado del sustrato no debe verse compensada por la velocidad de desplazamiento que existe durante la aplicación del recubrimiento.

Según Bikerman, es improbable que se pueda producir una verdadera falla adhesiva, lo cual han suscrito otros investigadores. De suscribirse esta opinión, entonces debe asumirse que todos los fallos que se deban a un desprendimiento del recubrimiento de la superficie deben presentar algún componente de fallo cohesivo, bien del recubrimiento o de la capa de óxido presente sobre la superficie del metal. Este punto de vista ha sido refrendado con diversos experimentos realizados con XPS, al haberse observado restos del material polimérico sobre la superficie del metal en el caso de fracturas a nivel de la interfase metal-polímero que parecían haberse debido a un fallo adhesivo

exclusivamente durante el examen visual previo. Aunque la explicación de un fallo cohesivo del recubrimiento o del óxido pueda justificar estas observaciones, ha de considerarse que pueda tratarse todavía de una sobresimplificación del problema.

La función de una unión adhesiva es eliminar de forma efectiva la interfase entre dos materiales diferentes, para lo que es necesario que se produzca un cambio gradual en la composición del recubrimiento y del sustrato en la zona interfacial. La consecuencia de esto es que en una verdadera unión adhesiva no se pueda encontrar una interfase claramente definida, sino más bien una región interfacial en la que se observe una fase transitoria gradual donde el recubrimiento y el sustrato se afecten mutuamente. Así, de la misma forma que se tiene que la estructura atómica del metal cambia gradualmente desde la estructura que tiene en su interior a la del óxido formado sobre su superficie, se ha propuesto que en el caso de un recubrimiento también se pueden observar cambios en la estructura del polímero según se pasa del seno de éste hacia la región interfacial con el metal.

Aunque pueden producirse pérdidas de adhesión en una variedad de situaciones, una forma de fallo habitual es la pérdida de adhesión como resultado de la exposición a medios acuosos o húmedos. A partir de estudios realizados sobre la pérdida de adhesión por el ingreso de agua en la película polimérica, se ha concluido que los ensayos de adhesión convencionales en estado seco tienen poca utilidad en el caso de aplicaciones en medios inmersos o húmedos, y son insuficientes por sí mismos para determinar la habilidad de un cierto recubrimiento para la prevención de la corrosión.

Es cierto que la adhesión tiene un efecto fundamental en el mecanismo protector de los recubrimientos, pero no debe sobreestimarse. Cuando se considera el proceso de deslaminación catódica, una vez que la pintura se ha desprendido del sustrato, el metal debajo queda expuesto al medio agresivo y el recubrimiento polimérico no le puede suministrar protección. Aunque la pérdida de adhesión resultante del proceso de deslaminación no posibilita seguir brindando protección anticorrosiva al sustrato metálico, la cuestión clave es descubrir si el factor determinante en el proceso de deslaminación era la adhesión original. Gowers y Scantlebury han propuesto que el efecto beneficioso que aporta la adhesión en un recubrimiento polimérico

se debe a que se dificulta el establecimiento de una película de electrolito en la interfase recubrimientosustrato, lo que evita el flujo de corriente y la extensión de la corrosión sobre la superficie.