

## ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF THE OXYGEN PERMEABILITY FOR ANTICORROSIVE COATING FILMS

C.I. Elsner, R.A. Armas, A.R. Di Sarli\*

**CIDEPINT:** Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. 52, 121 y  
122. CP 1900 La Plata, Argentina. Fax: 54 - 21 - 27 1537

### ABSTRACT

The effect of both the type and thickness of three anticorrosive paints used as primers (chlorinated rubber, vinyl and alkyd binders) on the oxygen transport were studied. The permeability coefficient of oxygen was calculated measuring the evolution of DC current with time for coated steel samples immersed in 3 % NaCl solution with their oxygen being varied by bubbling either oxygen, air or nitrogen. Before, during and after the immersion period a visual inspection of the coated system was also carried out. The results obtained make it possible to conclude that: a) the polarization of the coated steel and the current flux measurements provide useful quantitative information about the oxygen transport through each coated metal/electrolyte system; b) it was verified that the measured current is due to the oxygen reduction on the coated steel surface and its limiting value is characteristic of the system tested; this value was determined by the oxygen transport through the coating and c) the method used is simple and allowed the following order for the tested paints, as a function of their protective efficiency: chlorinated rubber > vinyl > alkyd.

**Keywords:** coated steel, DC measurements, mass transport, oxygen permeability, anticorrosive paints, service behaviour.

### INTRODUCTION

Le recouvrement des métaux avec peinture est une des méthodes la plus courante de protection contre la corrosion. Malgré, cela, fréquemment on ne connaît pas le mécanisme pour lequel le "film" protège chaque métal dans un milieu donné. En général,

\* CIC Researcher

les recouvrements organiques protègent le substrat métallique de la corrosion par deux mécanismes: a) en jouant le rôle de barrière au transport de l'oxygène, de l'eau et des ions et/ou b) en jouant le rôle de réservoir des inhibiteurs de la corrosion. Cependant comme aucun recouvrement est totalement imperméable, des ions, de l'eau et de l'oxygène diffusent, dans une proportion qui dépend du type de recouvrement employé, vers la surface métallique rendant possible la corrosion.

Pour un temps d'immersion donné, en maintenant les autres propriétés constantes, au four et à mesure que la solubilité de l'eau augmente la quantité qui peut être absorbée par la peinture augmente aussi jusqu'au moment où le gradient de pression osmotique entre la solution située devant et dehors la "film" soit zéro [1]. Néanmoins, un état d'équilibre différent, propre des conditions expérimentales ou de service pourrait être atteint si la pression mécanique exercée sur la solution intérieure (résultant de la résistance au gonflement et à la déformation du "film" organique) égale la pression osmotique. Cette condition est fonction des propriétés mécaniques et de l'adhésion du système employé. En plus, elle pourrait expliquer l'influence de la nature de la couverture sur son comportement global [2]. Expériences réalisées avec différentes solutions salines ont démontré que l'augmentation de poids et de volume d'un "film" polymérique exposé au milieu salin est seulement due à l'absorption de l'eau pur [3].

Généralement, la corrosion d'un acier recouvert par une couche de peinture commence aux points faibles ou dans des surfaces mécaniquement endommagées du recouvrement tandis que le reste de la surface joue le rôle de cathode. Une conséquence de cela peut être la délamination cathodique des parties intactes du revêtement. Ce processus conduit à une perte d'adhésion métal/peinture due aux élevées valeurs du pH interfacial provoquées par la réaction de réduction de l'oxygène. Celle-ci est une façon courante de fail en surfaces peintes exposées aux solutions salines type eau de mer.

En plus de l'eau, l'oxygène est indispensable pour la corrosion. Malgré la information expérimentale peu abondante rapportée sur la perméabilité à l'oxygène, on peut démontrer que dans quelques recouvrements étudiés la valeur de ce paramètre est par dessous du seuil ou devant l'intervalle dans lequel la fourniture de l'oxygène est suffisante pour permettre la corrosion; dans très peu de cas la vitesse de perméation de l'oxygène était plus élevée. La vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène dépend de la fourniture de l'eau, de l'oxygène, des ions, des électrons et de la capacité cathodique de la surface métallique.

Les études des processus diffusives à travers des "films" libres ont démontré que le transport de l'eau ne limite pas la réaction de corrosion, mais que il peut le faire le transport de l'oxygène [4,5]. Il faut prendre en considération que ces conclusions ont été fondées sur des données obtenues avec "films" libres, mais ils peuvent être non représentatives dans le cas des "films" attachées au substrat métallique. Dans ce cas les réactions qui ont lieu sur la surface métallique affectent les caractéristiques du revêtement, par exemple, en rendant possible la migration des ions. Avec très peu des exceptions on ne connaît pas la vitesse de réaction de l'oxygène sur des surfaces d'acier peint [6].

L'épaisseur du recouvrement est un autre facteur important. Essais réalisés avec "films" vinyliques et en caoutchouc chloré, appliqués avec des épaisseurs variables, mais soumis aux mêmes conditions du séchage, ont démontré que le coefficient de perméabilité n'est pas constant. Pour cela, les données de perméabilité obtenues pour les différents "films" essayés peuvent être seulement confrontées si les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions et avec des "films" ayant la même histoire préalable [4].

Il y a des nombreux méthodes électriques pour étudier les propriétés protectrices des recouvrements organiques [7,8]. Parmi les essais accélérés de laboratoire qui ont démontré leur utilité pour prédire la vie utile des recouvrements de différente qualité, on trouve: a) la mesure de la conductivité ionique du "film" avec courant continu [9-11] et b) la mesure de l'impédance avec courant alternatif [12-15].

L'objectif du présent travail a été de quantifier le coefficient de perméabilité (P) à l'oxygène moléculaire de différents systèmes acier naval/"film" organique/solution de NaCl à 3%. Dans la technique électrochimique employée le système a été soumis à une polarisation potentiostatique. Le calcul de P a été fait à partir de la mesure de l'évolution du courant de réduction de l'oxygène en fonction du temps d'immersion et de la concentration de l'oxygène dissous.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Des plaques d'acier SAE 1020 (20x8x0.2 cm) ont été utilisées comme substrat métallique. La surface a été nettoyée au jet de sable conformément au Standard Suédois SIS 05 5900/67 Asa 2 1/2. Le profil de rugosité superficielle de l'acier nue a été obtenu avec une équipe Hommel Tester P-3 n-z avec enregistreur. A partir de l'enregistrement

(Fig. 1) les valeurs des rugosités maximale (R<sub>m</sub>), moyenne (R<sub>z</sub>) et moyenne arithmétique (R<sub>a</sub>) ont été calculées [16]; la valeur de R<sub>z</sub> obtenue pour les éprouvettes essayées a été de 25 µm. Après le sablage, les éprouvettes ont été dégraissées avec du toluène et revêtues avec des peintures commerciales indiquées dans le Tableau I.

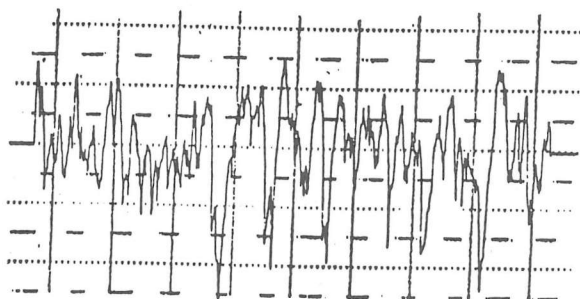


Fig.1 Profil de rugosité du substrat métallique [16]

TABLEAU I

Composition des formulations essayées

Échantillon	Revêtement Anticorrosive	Solides en poids	Teneur en pigment
1	Alkydique rouge	43,3 %	27,0 %
2	Vinylique rosé	54,2 %	26,0 %
3	Caoutchouc chloré rouge	60,8 %	34,5 %

(Les % sont en rapport du poids total de la peinture)

Afin d'éviter la contamination par la poussière atmosphérique, les plaques d'essai ont été gardées dans des dessiccateurs à la température de laboratoire (20 ± 2 °C). Les épaisseurs des "films" secs ont été mesurés avec une jauge électromagnétique (Elcometer 300), utilisant comme référence une plaquette sablée et des standards aux épaisseurs connus.

Dans chaque plaque deux cellules électrochimiques ont été montées, en fixant dans chaque cas un tube cylindrique transparent à l'aide d'un adhésif époxydique, dans le but d'assurer une bonne adhérence au substrat revêtu. La surface géométrique de l'électrode de travail était de 15,9 cm<sup>2</sup>. Comme contre-électrode on a utilisé un grand cylindre en graphite et un électrode au calomel saturé (ECS) a été utilisé comme référence. L'électrolyte était une solution de NaCl à 3 % saturée par un gaz de concentration en oxygène connue. Dans chaque cas la concentration d'oxygène dissous a été établie conformément au Standard ASTM D-888/66. Tous les essais ont été effectués à la température de laboratoire (20 ± 2 °C).

La technique que nous avons employée consiste à utiliser un substrat métallique comme cathode à fin de réduire électrochimiquement la totalité de l'oxygène diffusée à travers le "film" de peinture.

Si la réduction à la cathode est rapide et totale, la concentration de l'oxygène sur la cathode reste toujours nulle: la diffusion de l'oxygène à travers la membrane, qui dépend de la différence des concentrations des deux côtés de la membrane tend vers une valeur limite après une période de transition. Le courant de réduction de l'oxygène sur la cathode tend donc vers une limite I<sub>∞</sub> pour laquelle la disparition de l'oxygène par voie électrochimique est exactement compensée par l'apport d'oxygène par diffusion. La mesure du courant I lorsque l'état stationnaire est atteint, c'est-à-dire lorsque I = f(t) = constante, permet le calcul de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le revêtement.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les éprouvettes en acier revêtues ont été polarisées à -0,75V(ECS). Au pH de la solution employée, et pour le potentiel appliqué la réaction de réduction de l'oxygène est celle qui prédomine. Cela a été vérifié puisque le courant de réduction qui traverse la cathode pour une concentration d'oxygène donnée, est proportionnel à cette concentration (Fig.2).

Les peintures anticorrosives utilisées ont été: alkydiques (échantillon 1), vinyliques (échantillon 2) et caoutchouc chloré (échantillon 3). Dans tous les cas l'acier recouvert a joué de cathode, la réaction cathodique était la réduction d'oxygène et le courant mesuré était la valeur limite caractéristique du système essayé. Par cette raison,

pour chaque type de peinture essayée, dans des couches d'épaisseur uniforme, nous avons vérifié que le flux d'oxygène traversant la "film" est inversement proportionnel à l'épaisseur du revêtement. Cela est tout a fait d'accord avec un control par transfert de matière à travers le "film".

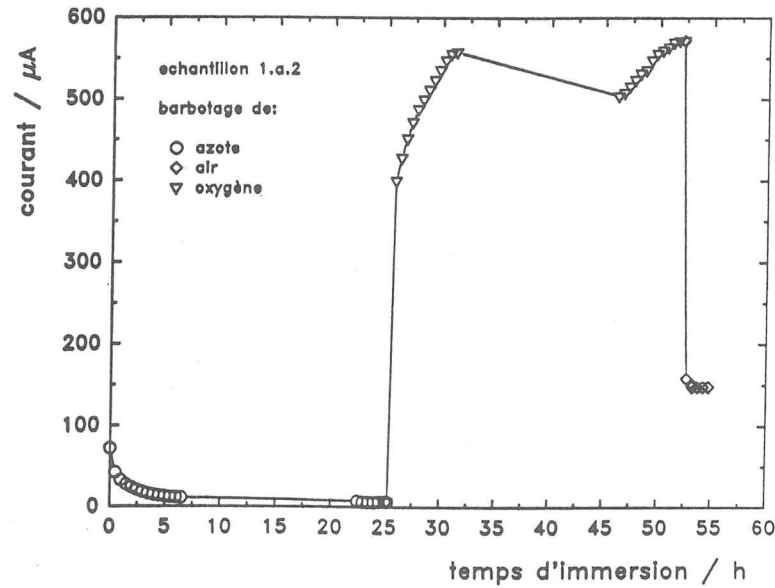


Fig.2 Transitoire de courant en fonction de la concentration d'oxygène dissous.

Comme il a été établi auparavant [4,5], l'apport d'eau est suffisant mais celui de l'oxygène peut limiter le courant.

La Fig.3 montre l'allure des courbes expérimentales. L'examen de ces courbes montre une période de transition avant que la diffusion de l'oxygène n'atteigne un équilibre de régime pendant lequel la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le "film" de peinture est égale à sa vitesse de réduction sur la cathode. En relevant les valeurs du courant à l'état stationnaire ( $I_{\infty}$ ) pour une même éprouvette, en fonction de la concentration d'oxygène dans le sein de la solution ( $c_s$ ) nous avons vérifié que le flux d'oxygène traversant le "film", dans l'état stationnaire, est proportionnel à la

concentration  $c_s$ , la concentration de l'oxygène sur le substrat métallique étant maintenue nulle.

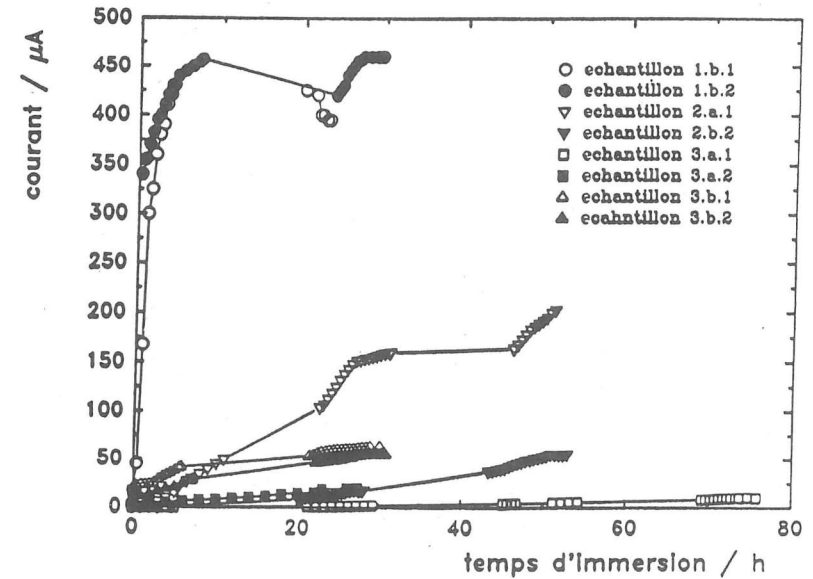


Fig.3 Transitoire de courant pour les échantillons essayés dans une solution de NaCl à 3% barbotée avec de l'oxygène pur.

La première loi de Fick s'applique donc et la perméabilité de ces "films" peut être exprimée par un coefficient de perméabilité (P) [17]. Nous définissons ce coefficient de perméabilité comme le produit du coefficient de diffusion (D) de l'oxygène dans le "film" et du coefficient de partage (k) de l'oxygène entre le "film" et le fluide en contact avec lui [18]; il s'écrit donc:

$$P = k D \quad (1)$$

et sera exprimé en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ . Etant donné que la valeur de  $I_{\infty}$  correspond toujours à une concentration zéro sur le substrat métallique, le gradient de concentration dans le "film" est pratiquement égal à  $kc/dx$  soit, si  $dx = d$  est l'épaisseur de "film"

$$\frac{d[O_2]}{dx} = -\frac{kc_s}{d} \quad (2)$$

La première loi de Fick s'écrira donc:

$$\bar{N} = -D_{O_2} \frac{d[O_2]}{dx} = \frac{Pc_s}{d} \quad (3)$$

où  $\bar{N}$  est le flux d'oxygène traversant le "film".

Attendue que la réduction de l'oxygène se produit à la cathode suivant la réaction



lorsque l'équilibre de régime est réalisé,  $\bar{N}$  d'après l'équation (3) peut être exprimé par:

$$\bar{N} = \frac{j_\infty}{zF} = \frac{I_\infty}{4FA} \quad (5)$$

où 4F représente le nombre de Faradays nécessaires pour la réduction d'une mole d'oxygène à l'électrode revêtue et A la surface de réaction en cm<sup>2</sup>. En remplaçant dans l'équation (3)

$$I_\infty = \frac{4FPAc_s}{d} \quad (6)$$

Donc, le coefficient de perméabilité à l'oxygène peut être déterminé à partir des valeurs mesurées de  $I_\infty$ , du moment que aucune autre réaction n'épuise l'oxygène dissous en solution.

Dans le Tableau II ont été présentées aussi bien les valeurs du coefficient de perméabilité des différents peintures que les épaisseurs des revêtements employés.

À la fin des essais, les éprouvettes peintes avec l'anticorrosive alkydique ont présentée une attaque généralisée. Les photos 1 et 2 montrent l'existence des différents produits de corrosion à l'interface acier revêtue/électrolyte. Celles peintes avec

l'anticorrosive vinylique ont présentée le cloquage du revêtement. Ce processus était partiellement irréversible pendant le temps du séchage (photos 3 et 4). Les éprouvettes revêtues avec l'anticorrosive à base de caoutchouc chloré ont présentée corrosion non uniforme (photos 5, 6 et 7). Dans ce dernier cas, la piqûre ("pitting") présentée par le substrat métallique est attribuée à l'existence des imperfections ponctuelles caractéristiques des "films" de faible épaisseur. Dans ces points, la densité de courant est beaucoup plus élevée.

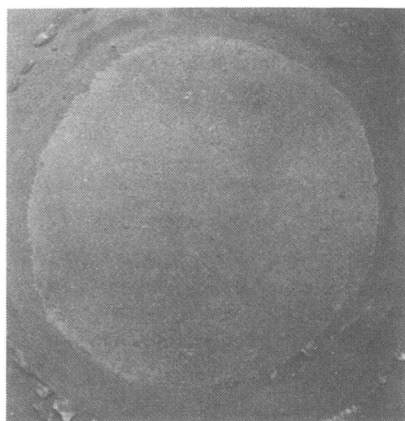
TABLEAU II

Épaisseurs des "films" sèches et résultats obtenus dans les essais de perméabilité

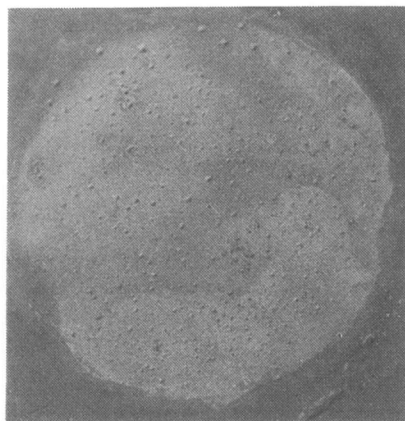
Échantillon	Épaisseur μm	Coefficient de perméabilité cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$\bar{N}$	t	F
			mgO <sub>2</sub> cm <sup>-2</sup> jour <sup>-1</sup>	h	mgFe cm <sup>-2</sup>
1.b.1	30	1,85 10 <sup>-7</sup>	17,63 10 <sup>-2</sup>	23,21	0,396
1.a.2	40	3,61 10 <sup>-7</sup>	56,81 10 <sup>-3</sup>	29,58	0,162
2.a.1	60	1,92 10 <sup>-7</sup>	91,50 10 <sup>-3</sup>	51,20	0,453
2.b.2	116	9,23 10 <sup>-8</sup>	22,75 10 <sup>-3</sup>	52,90	0,116
3.b.2	29	2,32 10 <sup>-8</sup>	22,87 10 <sup>-3</sup>	30,70	0,068
3.b.1	32	2,95 10 <sup>-8</sup>	26,35 10 <sup>-3</sup>	30,00	0,087
3.a.2	57	1,72 10 <sup>-8</sup>	8,62 10 <sup>-3</sup>	27,40	0,023

Dans quelques cas, la diffusion latéral des ions peut augmenter la vitesse de réaction de l'oxygène. Bien que dans le présent travail cette augmentation n'a été pas évidenciée, les éprouvettes 1 et 3 n'ont pas montrée le même comportement que les autres. Cela a été représenté par le fait que au début de l'essai correspondant à la deuxième cellule montée dans une éprouvette, la réponse en courant n'était pas zéro ( $I \neq 0$ ), Fig.2. échantillons 1.b.2, 3.a.2 et 3.b.1. En principe cet effet est attribué à la diffusion latéral de l'électrolyte depuis une cellule vers la deuxième qui a été montée sur la même éprouvette. De même, la diffusion latéral de l'oxygène est aussi possible mais il n'est pas probable parce que selon Leidheiser et al [7], l'oxygène arrive au front de delamination

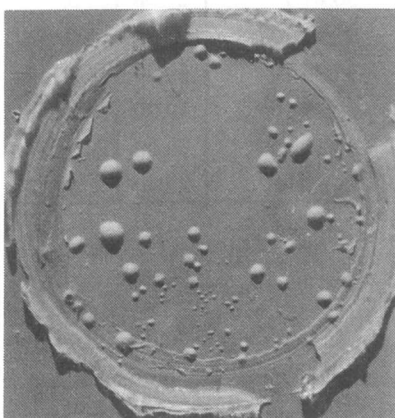
fondamentalement par diffusion à travers le revêtement. Toutes ces questions sont maintenant en étude.



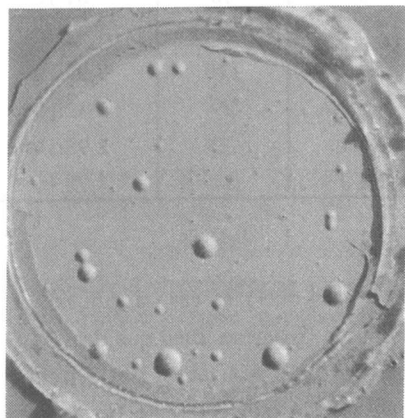
**Photo 1: Echantillon 1.a.2**



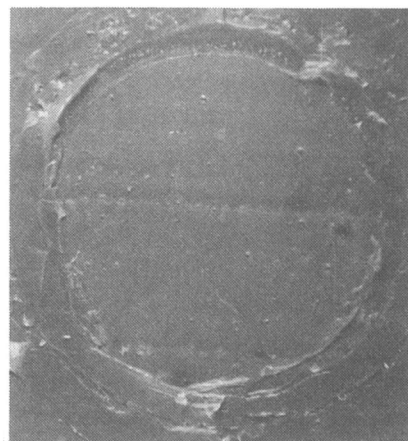
**Photo 2: Echantillon 1.b.1**



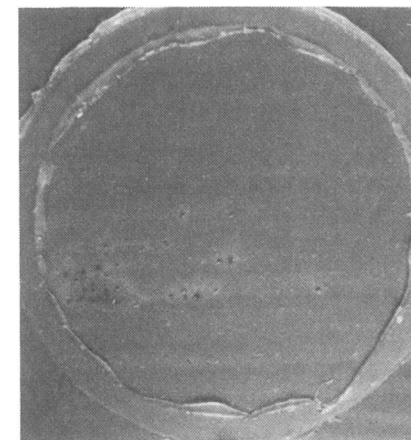
**Photo 3: Echantillon 2.a.1**



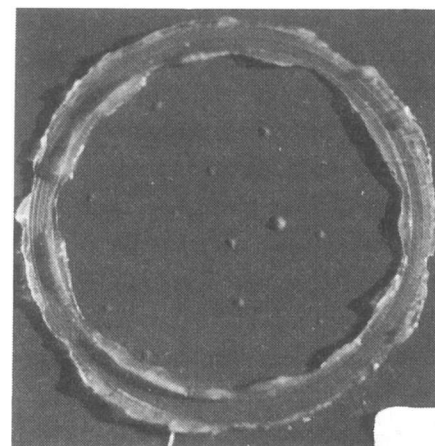
**Photo 4: Echantillon 2.b.2**



**Photo 5: Echantillon 3.b.2**

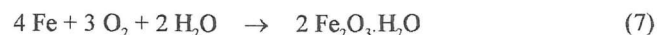


**Photo 6: Echantillon 3.b.1**



**Photo 7: Echantillon 3.a.2**

En présence d'eau et d'oxygène, la corrosion du fer a lieu selon:



Par stoechiométrie, par chaque mg de O<sub>2</sub> on peut dissoudre 2,32 mg de Fe; pour cela la quantité de fer dissous par unité d'aire, dès l'instant d'immersion peut être établie par:

$$F(\text{mgFe cm}^{-2}) = \frac{\bar{N}(\text{mgO}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ jour}^{-1}) \cdot t(\text{h}) \cdot 2,32(\text{mgFe} / \text{mgO}_2)}{24(\text{h. jour}^{-1})} \quad (8)$$

Les résultats obtenus pour les différents systèmes substrat métallique/peinture anticorrosive/électrolyte, ont été présentés dans le Tableau II. Le niveau de protection plus important a été donné par la peinture anticorrosive à base de caoutchouc chloré, qui est celle qui présente aussi le plus bas coefficient de perméabilité à l'oxygène.

Au même temps d'immersion, t = 30h, il est possible remarquer que pour arriver au même niveau de protection (dissolution de  $\cong 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mgFe cm}^{-2}$ ) avec les éprouvettes 3.b.2 et 2.b.2, il faut appliquer un "film" de l'anticorrosive vinylique d'une épaisseur quatre fois supérieure à celui de l'anticorrosive à base de caoutchouc chloré. Par surcroît, on a vérifié que pour un temps d'immersion donné, la puissance protectrice de chacun des anticorrosives essayés augmente d'autant plus que le fait l'épaisseur du "film" appliqué. En rapport aux données présentées dans le Tableau II, on a ordonné les revêtements essayés en fonction de leur efficacité protectrice selon:

caoutchouc chloré > résine vinylique > résine alkydique

### CONSIDERATIONS FINALES

- 1) La polarisation des éprouvettes en acier recouvert par peinture et la mesure du flux de courant fournissent utile et importante information en rapport des propriétés de transport de l'oxygène dans les systèmes métal peinte/électrolyte essayés.

- 2) On a constaté que le courant mesuré correspond à la réduction de l'oxygène sur le substrat métallique et que sa valeur limite était caractéristique du revêtement essayé. Cette valeur est réglée par le flux d'oxygène à travers le "film".
- 3) On a constaté, en général, que le taux de protection est directement proportionnel à l'épaisseur du "film". Par surcroît, on a pu évaluer que l'efficacité protectrice des différentes peintures anticorrosives suivent l'ordre:

caoutchouc chloré > résine vinylique > résine alkydique.

- 4) Dans le but d'étendre et d'approfondir la connaissance d'un sujet bien peu développé comme celui des processus de transport à travers des "films" de peinture, on est en train de mettre en marche des recherches tendant à déterminer l'influence des facteurs tels comme: composition de l'électrolyte, épaisseur et composition chimique des différents schémas de peinture, etc..
- 5) La méthode employée est simple et apporte information quantitative relative au comportement des revêtements en service.

### REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leurs remerciements à la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) et au Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) pour le support financier accordé pour ce travail de recherche.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Lowry, H. H., Kohman, C. T. - *J. Phys. Chem.*, **31**, 23 (1927).
- [2] Guruviah, S. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **53**, 669 (1970).
- [3] Kittelberger, W. W., Elm, A. C. - *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 7 (1946).
- [4] Haagen, H., Funke, W. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 359 (1975).
- [5] Corti, H., Fernández Prini, R. and Gomez D. - *Prog. Org. Coatings*, **10**, 5 (1982).
- [6] Husa, E.M., Bardal, E. - *The Use of Electrochemical Techniques to Evaluate the Performance of Epoxy Paints*, UK National Corrosion Conference, London (1982).

- [7] Leidheiser, H. Jr. - *Prog. Org. Coatings*, **7**, 79 (1979).  
[8] Sato, Y. - *Prog. Org. Coatings*, **9**, 85 (1981).  
[9] Kinsella, E. M., Mayne, J. E. O. - *Brit. Polym. J.*, **1**, 173 (1969).  
[10] Bacon, R. C., Smith, J. J., Rugg, F. M. - *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 161 (1948).  
[11] Mayne, J. E. O., Mills, D. J. - *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58**, 155 (1975).  
[12] Leidheiser, H. Jr., Kendig, M. W. - *Corrosion*, **32**, 69 (1976).  
[13] Touhsaent, R. E., Leidheiser, H. Jr. - *Corrosion*, **28**, 435 (1972).  
[14] Brasher, D. M., Kingsbury, A. H. - *J. Appl. Chem.*, **4**, 62 (1954).  
[15] Holtzman, K. A. - *J. Paint Technol.*, **43**(554), 47 (1971).  
[16] Slutzky, O., Caprari, J. J., Pessi, P. L. and Meda, J. F. - *CIDEPINT Anales*, **1** (1987).  
[17] Treagear, R. T. - *J. Invest. Dermato*, **4**, 16 (1966).  
[18] Crank, J. and Park, G. S. - *Diffusion in Polymers*. Academic Press. London (1966).

(Received, 19 December 1994

Revised form, 6 March 1995)

## EFFECT OF SURFACE PREPARATION OF Pt(111) ON Cu UPD

D.N.Upadhyay\*  
Central Electrochemical Research Institute  
Karaikudi-623006, Tamil Nadu, India

### SUMMARY

The influence of surface preparation such as annealing, cooling, quenching of Pt(111) and the way of contacting to the electrolyte on characteristics of Pt(111) in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and underpotential deposition (UPD) of copper on such treated surfaces have been investigated using cyclic voltammetry. Effects of Cu<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions concentration on the UPD of copper have been monitored using coulometric data and the results are discussed in terms of coadsorptions of Cu<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>.

### INTRODUCTION

Several phenomena such as adsorption - desorption of hydrogen and oxide formation-reduction occurring on metal electrodes during electrolysis generate useful information on the surface states of the electrodes. Typically, the results obtained on single crystal Pt(111) surfaces by different workers [1-4] vary considerably, specially as regards the adsorption-desorption of hydrogen and the hydrogen coverage. This variation may arise from the difficulty to obtain Pt(111) surfaces of identical properties (e.g. work function, dielectric constant, electronic and optical properties) or due to difference in surface states of the electrode as a result of pretreatment procedures. It is relevant to note from the literature [1,4-6] that Pt(111) surfaces behaves differently when different pretreatment routes was used. Clavilier [3] and others [1,2,4-6] have shown that

\* This work has been carried out as DAAD fellow in the Department of Electrochemistry, Ulm University, Ulm, Germany.