



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO
DEL FOSFOSILICATO DE ALUMINIO
EN UNA IMPRIMACIÓN REACTIVA

Tesista: Lic. Ricardo O. Carbonari

Directores: Dra. Beatriz del Amo
Dr. Roberto Romagnoli

2012

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

A mis Directores por su paciencia y estímulo constante

Al Dr. Vicente Francisco Vetere, uno de mis primeros maestros

Al Dr. Alejandro R. Di Sarli, por su valiosa colaboración en el análisis electroquímico de los recubrimientos

Al Técnico Raúl Pérez por su amistad y su asistencia en los diferentes análisis químicos que realicé

A mis compañeros del laboratorio de Estudios Electroquímicos del CIDEPINT

A todo el personal del CIDEPINT que me conoce y me reconoce desde hace tantos años

ÍNDICE

Introducción y objetivos de la tesis	1	
Plan de tesis	2	
Capítulo I: Descripción del proceso de corrosión		
I.1	Definición del término “corrosión”	5
I.2	Clasificación del proceso de corrosión	5
I.3	Métodos de protección	10
I.4	Corrosión de metales pintados	16
I.5	Bibliografía	21
Capítulo II: Imprimaciones y pinturas		
II.1	Definiciones	24
II.2.	Componente básicos de una pintura	26
II.2.1	Ligantes	26
II.2.2	Solventes	29
II.2.3	Pigmentos	32
II.2.4	Aditivos	41
II.3	Bibliografía	42
Capítulo III: Síntesis y caracterización del fosfosilicato de aluminio		
III.1	Curvas de precipitación	55
III.2	Análisis de la composición de los precipitados y de la solución en contacto con ellos en la curva de precipitación del fosfosilicato de aluminio	57
III.3	Preparación del fosfosilicato de aluminio	62
III.4	Caracterización del fosfosilicato de aluminio	63
III.4.1	Composición química y espectro FTIR	63
III.4.2	Estudio de la naturaleza de los productos de corrosión formados por interacción entre el fosfosilicato de aluminio y el sustrato metálico	64
III.4.3	Caracterización electroquímica del fosfosilicato de aluminio	67
III.4.3.1	Medición del potencial de corrosión de los distintos sustratos metálicos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio	67
III.4.3.2	Medición de la velocidad de corrosión de los distintos sustratos metálicos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio	73
III.4.3.3	Curvas de polarización de los distintos sustratos metálicos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio	77
III.4.5	Bibliografía	80

Capítulo IV: formulación, elaboración y aplicación de la imprimación y de las pinturas utilizadas en esta investigación

IV.1	Preparación de la imprimación anticorrosiva a base de fosfosilicato de aluminio	82
IV.2	Preparación de la pintura anticorrosiva a base de “molibdofosfato” de cinc	84
IV.3	Consideraciones sobre la pintura de terminación	91
IV.4	Aplicación de las imprimaciones y de las pinturas	91
IV.5	Normas de ensayo citadas en este capítulo	92
IV.6	Bibliografía	92

Capítulo V: Evaluación de paneles pintados e imprimados

V.1	Ensayos en servicio	95
V.2	Ensayos acelerados	96
V.3	Ensayos de adhesión	102
V.4	Ensayos electroquímicos	104
V.5	Aplicación de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica al estudio de metales pintados	114
V.6	Normas citadas en este capítulo	119
V.7	Bibliografía	121

Capítulo VI: Comportamiento de la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio sobre acero SAE 1010

VI.1	Introducción	126
VI.2	Estudio del comportamiento del acero SAE 1010 imprimado	128
VI.2.1	Curvas de polarización	130
VI.2.2	Morfología y composición de la película protectora formada sobre el sustrato metálico	130
VI.2.3	Ensayos de exposición en cámara de niebla salina y de adherencia del sistema de pintado	132
VI.2.4	Estudio del comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado por espectroscopía de impedancia electroquímica	135
VI.2.4.1	Interpretación de los gráficos de Bode	135
VI.2.4.2	Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados	139
VI.3	Bibliografía	142

Capítulo VII: Comportamiento de la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio sobre acero SAE 1010 oxidado

VII.1	Introducción	146
VII.2	Estudio del comportamiento del acero SAE 1010	148

	oxidado e imprimado	
VII.2.1	Curvas de polarización	148
VII.2.2	Morfología y composición de la película protectora formada sobre el sustrato metálico	149
VII.2.3	Ensayos de exposición en cámara de niebla salina y de adherencia del sistema de pintado	152
VII.2.4	Estudio del comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado por espectroscopía de impedancia electroquímica	153
VII.2.4.1	Interpretación de los gráficos de Bode	153
VII.2.4.2	Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados	154
VII.3	Bibliografía	158

Capítulo VIII: Estudio del comportamiento anticorrosivo del acero galvanizado imprimado

VII.1	Introducción	162
VII.2	Estudio del comportamiento del acero galvanizado imprimado	164
VII.2.1	Curvas de polarización	165
VII.2.2	Morfología y composición de la película protectora formada sobre el sustrato metálico	166
VII.2.3	Ensayos de exposición en cámara de niebla salina y de adherencia del sistema de pintado	168
VII.2.4	Estudio del comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado por espectroscopía de impedancia electroquímica	170
VII.2.4.1	Interpretación de los gráficos de Bode	170
VII.2.4.2	Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados	172
VII.3	Bibliografía	174
	Consideraciones finales	180

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS

En la escena internacional actual, el cuidado del medio ambiente es uno de los principales desafíos que enfrenta la industria, entre ellas, la dedicada a los recubrimientos orgánicos. Es por ello que todos los esfuerzos apuntan a la síntesis de productos que sean amigables con el medio ambiente. Esto significa que en el proceso de fabricación de las pinturas hay que identificar cuáles son los componentes verdaderamente inocuos y cuáles no, para lograr, de este modo, producir pinturas totalmente ecológicas.

Las imprimaciones y pinturas anticorrosivas tradicionales contenían compuestos a base de plomo o de cromo, probadamente efectivos como pigmentos inhibidores de la corrosión. Sin embargo, su fuerte carácter tóxico y poluente condujo a la búsqueda de nuevas sustancias con menor impacto para la salud pública y el medio ambiente. Además, hay que tener en cuenta la emisión de solventes a la atmósfera, lo cual no sólo contribuye directa e indirectamente al efecto invernadero y a la formación de la niebla fotoquímica, sino que también provoca efectos nocivos para la salud humana.

El objetivo de esta tesis fue obtener un material pigmentario para formular una imprimación anticorrosiva ecológica. Este tipo de imprimaciones actúan como protectores temporarios y, también, facilitan la adhesión de las capas posteriores de pintura al sustrato. Este último aspecto es de suma importancia en sustratos difíciles de pintar como el acero galvanizado, etc. El pigmento preparado en esta investigación fue un fosfosilicato de aluminio, libre de cinc, capaz de reemplazar a

los cromatos con igual o superior eficiencia anticorrosiva. La imprimación anticorrosiva formulada utiliza solventes de bajo impacto ambiental; esto es agua y alcoholes, eliminado el problema que genera el uso de hidrocarburos aromáticos, cetonas, etc.

Se eligieron tres sustratos diferentes para aplicar la imprimación: acero SAE 1010, el mismo acero oxidado con pobre preparación superficial y acero galvanizado. Los dos últimos sustratos son particularmente difíciles de pintar debido a la poca adherencia que se logra con los sistemas de pintado convencionales. Cabe agregar que la elección del anión fosfato se sustentó en sus propiedades electroquímicas. La elección del catión es importante porque eliminaría los problemas de toxicidad que se asocian a la presencia del ion cinc. La incorporación de material silíceo tiene que ver con las propiedades inhibitorias que tiene las películas silíceas al generar una barrera a la difusión de iones.

El pigmento resultante es, pues, un producto industrial de bajo costo y amigable con el medio ambiente. La evaluación de la imprimación desarrollada se hizo en forma comparativa con una similar pigmentada con cromato básico de cinc.

DESARROLLO DEL PROYECTO DE TESIS

El primer objetivo que se propone es la preparación en el laboratorio del fosfosilicato de aluminio, por precipitación, a partir de los reactivos adecuados.

Para ello fue necesario estudiar los equilibrios precipitado – solución, implicados en su síntesis.

El fosfosilicato de aluminio preparado fue caracterizado adecuadamente; en primer lugar, en lo que respecta a sus propiedades y estructura y, por otro lado, se evaluó su influencia en la disolución de los diferentes sustratos metálicos elegidos: acero SAE 1010, acero SAE 1010 oxidado y acero galvanizado. Para esto último, se utilizaron técnicas electroquímicas (potencial de corrosión y curvas de polarización). La eficiencia inhibidora de un pigmento depende básicamente de su naturaleza química la que, a su vez, determinará la composición de la solución que se genera en los poros de las películas de pintura cuando el agua difunde a través de la misma y, finalmente, de la composición de la película protectora que esta genera. La formación de esta película compite con la formación de óxidos de hierro, originando películas pasivas de estructura compleja. De la naturaleza de estas películas depende la protección del acero y de cualquier sustrato metálico. Por esta razón se estudió la naturaleza de la película protectora por diferentes técnicas.

En una etapa posterior se estudió su acción en una imprimación de bajo impacto ambiental la cual se integró en un sistema de pintado alquídico que incluyó una pintura anticorrosiva y una de terminación. Tanto para formular la imprimación como la pintura anticorrosiva, se evaluaron las variables de formulación tales como tipo y contenido de sólidos, concentración pigmentaria en volumen, composición de la fórmula pigmentaria, solventes, materiales formadores de película, etc. La capacidad anticorrosiva de la imprimación;

integrada a un esquema de pintado, se evaluó en cámaras para ensayos acelerados; en este caso la cámara de niebla salina. Este ensayo permitió conocer la resistencia a la corrosión de los esquemas seleccionados. En la cámara de niebla salina los paneles pintados se someten a un spray de cloruro de sodio a 35 °C y se evalúa periódicamente la protección ejercida a través del grado de corrosión, del grado de ampollamiento y de la adherencia del sistema de pintado al sustrato.

Sobre los paneles pintados se efectuaron, paralelamente, estudios electroquímicos que consistieron en medidas de potencial de corrosión y espectroscopia de impedancia electroquímica. Las medidas de potencial de corrosión permitieron caracterizar el estado de la superficie del acero (activo o pasivo). A partir de las medidas de impedancia, utilizando circuitos eléctricos equivalentes adecuados, se obtuvieron parámetros tales como la resistencia iónica, la capacidad de la película de pintura, la resistencia a la transferencia de carga del proceso de corrosión y la capacidad de la doble capa electroquímica. La variación de estos parámetros en el tiempo sirvió para estudiar la cinética de degradación de los sistemas de pintado y obtener información sobre el desempeño anticorrosivo de los mismos, en los cuales la imprimación desarrollada jugó un papel importante; particularmente en los sustratos difíciles de pintar (acero SAE 1010 oxidado y acero galvanizado).

CAPÍTULO I

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN

I.1 Definición del término “corrosión”

La corrosión es, en el sentido más amplio de la palabra, el proceso de deterioro que sufren los materiales cuando interactúan con el medio en que están. La corrosión metálica es un proceso de naturaleza electroquímica que ocurre en la interfaz entre un metal y un medio agresivo e involucra, como uno de los reactivos, al propio metal. Su estudio tiene un gran interés económico ya que se ha comprobado, fehacientemente, que los perjuicios causados por la corrosión pueden llegar a ser hasta del 5% del Producto Bruto Nacional (PBN).

La mayoría de los metales, excepto los nobles (oro, platino, etc.), se encuentran en el medio ambiente en un estado termodinámicamente inestable. Por lo tanto, cuando entran en contacto con el oxígeno del aire en un medio húmedo o con cualquier agente químicamente agresivo, reaccionarían generando diversos productos de corrosión. La termodinámica indica la posibilidad de que un determinado proceso tenga lugar y la cinética química nos permite determinar la velocidad con que éste va a ocurrir [1-3].

I.2 Clasificación de los procesos de corrosión

Los procesos de corrosión pueden clasificarse según el medio en el que se desarrollan o por la morfología que presentan.

Clasificación según el medio

Corrosión química: la característica distintiva de este proceso de corrosión es que tanto la oxidación del metal como la reacción de reducción y la formación de un compuesto ocurren en el mismo lugar de la interfaz metal/medio agresivo. Dependiendo de la naturaleza del compuesto formado, la interacción continuará en la interfaz o a través de una delgada película de espesor constante. Si la película que se forma es continua y adherente, se constituye en una barrera física para el pasaje de los reactivos y una interacción posterior necesitará que éstos la atraviesen por difusión y/o migración a través de la misma [2].

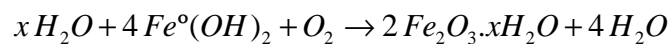
Corrosión electroquímica: es usual designar como corrosión electroquímica a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. Este tipo de corrosión comprende a la corrosión en atmósfera con aire húmedo, la corrosión en suelos, la corrosión en medios electrolíticos (agua de mar; soluciones ácidas, alcalinas, y de sales; sales fundidas, etc.), la corrosión de metales pintados, etc. La oxidación del metal y la reducción de las especies que están en solución en contacto con el metal ocurren en diferentes áreas de la superficie metálica, provocando la conducción de electrones a través del metal desde la zona anódica (donde ocurre la oxidación) hasta la zona catódica (donde ocurre la reducción) y un movimiento de iones en la solución conductora. La fase termodinámicamente estable que se forma en la interfaz metal/medio agresivo puede estar constituida por sólidos

o tratarse de iones hidratados que pueden ser transportados fuera de la interfaz por migración, difusión o convección (forzada o natural). Una reacción subsiguiente de estos iones con la solución puede resultar en la formación de una fase sólida estable, que cuando se forma fuera de la interfaz, no resulta protectora. La capa de óxidos y/o sales, formada a causa del proceso de corrosión, sólo puede afectar la cinética de la reacción si genera una película o precipita sobre la superficie metálica [1, 3, 4, 5].

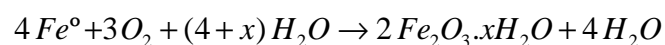
Por ejemplo, en el caso del hierro y del acero, en soluciones neutras o en contacto con la atmósfera, la corrosión se lleva a cabo con la formación de herrumbre. La reacción que ocurre puede desdoblarse en dos hemi-reacciones



En presencia de oxígeno el ion ferroso se oxida a férrico dando herrumbre $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$ según:



Así, el hidróxido ferroso se oxida en presencia de agua y oxígeno dando un compuesto mucho más insoluble, $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$, que se forma en contacto con el metal y retarda un ataque posterior. La reacción completa es:

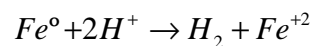


En cambio, si se está en presencia de un medio conteniendo el anión cloruro, se forma cloruro ferroso en el ánodo y en el cátodo hidróxido de sodio, ambos solubles, éstos difunden superficialmente o hacia el seno de la solución, donde reaccionan entre sí, para dar hidróxido ferroso y nuevamente cloruro de sodio. Finalmente el hidróxido de hierro (II) reacciona con el oxígeno para dar herrumbre, pero lo hace a cierta distancia del metal por lo cual ya no lo protege [6].

En medio ácido no oxigenado la reacción catódica que ocurre es la reducción de los iones hidrógeno



mientras que la reacción anódica es la oxidación del hierro a iones ferrosos. En este caso la reacción puede expresarse como [2, 7]:



Clasificación según la forma

La clasificación según el medio es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque, sin embargo, si se quiere evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta muy conveniente la clasificación según la morfología de la misma [3, 6].

Corrosión uniforme: es la forma más benigna de corrosión. El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica, y su penetración media es igual en todos los puntos.

Corrosión localizada: ciertas áreas de la superficie metálica se corroen a velocidades más altas que otras, debido a la presencia de heterogeneidades en el metal, en el medio en el que se encuentra, a la geometría de la estructura, etc. [8].

Corrosión en placas: abarca los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. En este caso el ataque se extiende más en algunas zonas, pero aún se presenta como ataque general.

Corrosión por picado: ocurre a través de una película pasiva cuando ésta se daña en pequeñas zonas. Es un ataque altamente localizado que puede provocar la perforación del metal debido a que se propaga hacia el interior del mismo formando, en ocasiones, túneles microscópicos.

Corrosión intergranular: es un ataque localizado que ocurre en aleaciones en las cuales un componente de la misma, usualmente el más activo, es removido selectivamente. El ataque se extiende hasta inutilizar el material afectado.

Corrosión fisurante o por tensión: ataque localizado o fractura debido a la acción sinérgica entre la corrosión y algún factor mecánico, como por ejemplo, la tensión de tracción a la que pudiera estar sometido el metal. Se forman fisuras que pueden ser transgranulares o intergranulares y que se propagan hacia el interior del metal, hasta que las tensiones se relajan o el metal se fractura. [1, 3].

I. 3 Métodos de protección

En algunos casos la selección adecuada de los materiales es suficiente para evitar la corrosión en el medio al que serán expuestos. Sin embargo, cuando el metal elegido puede sufrir algún tipo de ataque del medio con el que se encuentra en contacto debe protegérselo para que tenga una vida útil considerable. Las técnicas de protección empleadas son variadas y a veces particulares para el equipo o estructura a proteger. No obstante, hay una serie de métodos de protección de uso general que pueden aplicarse solos o combinados, según sea el caso que se trate. Estas formas de protección involucran la formación de películas pasivas, el uso de inhibidores, la aplicación de corriente eléctrica (protección catódica y anódica), la aplicación de cubiertas metálicas y la más utilizada para grandes estructuras es la aplicación de cubiertas orgánicas (*pinturas*).

A continuación se explicará cada una de ellas brevemente y, a lo largo de este trabajo de tesis, se analizará con más detalle la corrosión de metales pintados y la protección por pinturas.

a) Formación de películas pasivas: bajo ciertas condiciones se producen compuestos que forman películas delgadas, continuas y adherentes sobre la superficie metálica, la cual aísla al metal del medio agresivo y pueden disminuir radicalmente (hasta 10000 veces o más) su velocidad de corrosión. Tal es el caso del aluminio, del titanio, del acero inoxidable, etc. que forman, en contacto con el oxígeno, una cubierta protectora de óxidos. En algunos casos

estas películas pueden formarse “ex-profeso”, como en el caso de los fosfatizados y de los cromatizados [9-11].

Ciertamente estas películas son susceptibles de ser destruidas. Como ejemplos se pueden citar la disolución del sulfato de plomo por el medio ácido fuerte, el picado de las películas pasivas formadas sobre el aluminio y el acero inoxidable en medios que contengan cloruros, el ataque de los fosfatizados y cromatizados por productos cáusticos (medio ácido o alcalino), la disolución de los compuestos formados sobre el titanio por medio del ácido fluorhídrico, etc. [3, 5].

b) Uso de inhibidores: los inhibidores son sustancias que se utilizan cuando el metal está confinado o el medio en el que se encuentra inmerso es un circuito cerrado donde éste puede circular sin variación de su concentración. Los inhibidores anódicos son aquellos que polarizan la reacción anódica por precipitación de algún compuesto en los sitios de corrosión. En cambio, los inhibidores catódicos modifican la cinética de la reacción catódica o bien impiden el acceso de los reactivos a la superficie metálica. En general son menos eficientes que los inhibidores anódicos. La eficiencia anticorrosiva se puede mejorar con el empleo simultáneo de los dos tipos de inhibidores descritos, teniendo especial cuidado en la compatibilidad de los mismos. En general el componente catódico actúa sobre la cinética del proceso de corrosión y el anódico sella la película protectora.

c) Protección catódica y anódica: la protección catódica se basa en colocar el metal a proteger (acero, cobre, plomo, etc.), a un potencial

suficientemente negativo como para evitar su disolución; llevándola a la zona de inmunidad del diagrama de Pourbaix. Para ello se utiliza una fuente externa. El terminal positivo de la fuente está conectado a un ánodo auxiliar, separado de la estructura a ser protegida, y el terminal negativo está soldado a la estructura misma. Debe remarcarse que la protección catódica sólo puede utilizarse cuando la estructura a ser protegida y el ánodo auxiliar están en contacto eléctrico y electrolítico, el primero se logra mediante un conductor metálico y el segundo mediante una solución electrolítica en la cual la estructura a proteger y el ánodo están sumergidos [2]. En la práctica, la corriente requerida para proteger una estructura no revestida resulta demasiado considerable para pretender que sea un método de protección económicamente viable. Por esta razón, la protección catódica se usa en combinación con sistemas de pintado adecuados.

Una estructura también puede protegerse católicamente con ánodos de sacrificio. En este caso el electrodo auxiliar es un material más activo que el metal a ser protegido por lo cual éste pasa a ser el cátodo de la celda de corrosión.

La protección anódica se aplica a metales que bajo ciertas condiciones forman películas pasivas que los protegen de la corrosión. Este tipo de cubiertas puede formarse por simple tratamiento con sustancias oxidantes o por polarización anódica en ciertos medios electrolíticos (acero inoxidable en ácido sulfúrico, nitrato de amonio, etc.).

d) Aplicación de cubiertas metálicas: el hierro y el acero, principalmente, pueden protegerse con algún recubrimiento metálico que actúe como ánodo de sacrificio en el medio en el que se vayan a utilizar; por ejemplo el cinc en los galvanizados. También se utilizan recubrimientos de otros metales tales como cadmio o aluminio. Las aleaciones de Al/Zn pueden emplearse para proteger a otras de aluminio, en tanto que las aleaciones de cobre pueden ser protegidas por el cinc. Sea cual fuere el recubrimiento elegido, deberá tener un espesor adecuado y uniforme para proteger el sustrato durante toda su vida en servicio, pues se corroen uniforme y lentamente consumiéndose en el transcurso de su acción protectora.

Otro tipo de protección por cubiertas metálicas es la que se realiza con metales menos activos que el que se va a proteger, por ejemplo cobreado, estañado sobre acero. Estas cubiertas protegen por un mecanismo tipo barrera que aíslan al metal recubierto del medio en el que se encuentra. Estas cubiertas no deberían presentar poros o fisuras ya que el metal de base sería atacado violentamente al ponerse en contacto directo con el medio agresivo.

e) Aplicación de cubiertas orgánicas: las pinturas consisten esencialmente en la dispersión de uno o varios pigmentos en un vehículo constituido por el ligante y el o los disolventes. Según su función principal se las puede clasificar en:

Pinturas anticorrosivas o fondos: son las pinturas que contienen un pigmento anticorrosivo que por diferentes mecanismos contribuye a proteger el metal contra la corrosión. La función de las pinturas es la de actuar entre el

medio agresivo y el sustrato metálico aportando las especies inhibidoras, una vez que se pierde el efecto barrera inicial. Estas pinturas se pueden describir como una combinación de barrera química, inhibición química y resistencia eléctrica [12].

En muchos casos se utilizan imprimaciones para proteger a los metales en la etapa previa al pintado (almacenamiento y transporte). Estas imprimaciones son, básicamente, de dos tipos: de lavado o “wash primers” y de taller o “shop primers”. Además de proteger temporariamente al metal, sirven, en general, como anclaje del sistema de pintado.

Pinturas intermedias: son las que se aplican sobre los fondos anticorrosivos y no contienen pigmentos inhibidores. La función de esta pintura es, además de incrementar el espesor total y la impermeabilidad de la película, sin aumentar exageradamente los costos, actuar de puente entre las pinturas de fondo y las de terminación.

Pinturas de terminación: constituyen la capa final, que no sólo protege a las anteriores; sino que debe tener buena resistencia al medio agresivo (intemperie, agua o reactivos químicos, según el uso de la pintura).

En general, una buena protección se logra con un sistema de pintado que incluye una pintura anticorrosiva, una de terminación, compatible con la primera, es decir, que tengan entre sí una buena adhesión y, según los requerimientos, una pintura intermedia. El espesor total depende del número de capas aplicadas y debe incrementarse en relación directa con la agresividad del ambiente que rodea al material que se desea proteger. En las zonas donde la atmósfera no está contaminada dicho espesor puede ser de 40 a 50 μm , en

atmósferas medianamente contaminadas de 75 a 100 μm y en zonas altamente contaminadas de 100 a 150 μm . Si el metal ha de estar sumergido en agua de mar el espesor de la pintura aplicada puede llegar a los 300 μm y si está en contacto permanente con líquidos agresivos, hasta 500 μm [4].

La protección contra la corrosión de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos se atribuye al efecto barrera que ejerce el recubrimiento y a una inhibición activa de las reacciones electroquímicas que tienen lugar durante el proceso de corrosión. El efecto barrera de un recubrimiento reduce el movimiento de las especies químicas hacia y desde la superficie metálica y, en consecuencia, retarda el inicio del proceso de corrosión. La presencia de inhibidores en las pinturas agrega una protección adicional del sustrato que podría resultar pasivado por la acción de éstas sustancias. Estos pigmentos pueden inhibir, también, la reacción anódica y/o la catódica del proceso de corrosión. En algunos casos, los pigmentos utilizados pueden generar una cupla galvánica con el sustrato metálico; este último sería el cátodo en el proceso de corrosión.

Un recubrimiento polimérico provee protección al sustrato metálico cuando crea una barrera física entre éste y el medio corrosivo. Si bien, inicialmente, algunos recubrimientos protectores se comportan como materiales dieléctricos, en la práctica, con el transcurso del tiempo se vuelven permeables al agua, al oxígeno y a los iones agresivos. La cantidad de agua que permea a través de la película es más que suficiente para que el proceso de corrosión se desarrolle. El flujo de oxígeno a través de la película de pintura es el factor limitante del proceso de corrosión [13-15]. La elevada resistencia óhmica de la

pintura, que es parte del mecanismo de barrera, puede agregar una protección adicional inhibiendo el transporte de carga entre las áreas anódica y catódica. Un aumento tanto de la resistencia iónica y/o electrónica podría reducir la velocidad de corrosión. La aplicación de un recubrimiento orgánico provoca un aumento de la resistencia al flujo de iones debido a la elevada capacidad dieléctrica exhibida por el material polimérico formador de película. Por otro lado, la resistencia electrónica podría verse incrementada por la formación de una película de óxidos de naturaleza aislante sobre el metal.

La adhesión recubrimiento / sustrato también juega un papel importante en la protección anticorrosiva dado que mientras la cubierta orgánica se mantenga adherida al sustrato el proceso de corrosión no se iniciará. La razón para esto es que no será posible la formación de la película de agua en la interfaz, lo cual, como se verá, tiene lugar previo a que se inicie el proceso de corrosión. La adhesión en un sistema de pintura puede ser química, física o mecánica dependiendo del tipo de fuerzas que se creen entre las capas superficiales del material polimérico y del sustrato, siendo las primeras las que general los enlaces más fuertes.

I.4 Corrosión de metales pintados

La corrosión de sustratos metálicos debajo de los recubrimientos orgánicos constituye un fenómeno muy complejo. Los modelos más básicos que describen el mecanismo de propagación de la corrosión son la delaminación catódica [16-20] y el socavamiento anódico [16, 18, 21, 22]. Por

otro lado, en la práctica resulta muy difícil individualizar las contribuciones específicas del recubrimiento, del sustrato, del tratamiento superficial y del medio al mecanismo de degradación.

La formación de ampollas y el comienzo de la corrosión debajo del recubrimiento, ambos, se inician con la exposición del recubrimiento al vapor de agua o a una solución acuosa y se deben a diversos factores tales como el hinchamiento de la película por absorción de agua, la presencia de huecos y/o iones en la misma, la pérdida de adhesión, etc. Cuando el metal es expuesto a una atmósfera húmeda o a una disolución salina el agua y el oxígeno difunden hacia la interfaz metal-recubrimiento en la cual el agua se acumula en forma de una película líquida de varias monocapas de espesor; preferentemente en las zonas donde la adhesión del recubrimiento es más baja (Fig. 1a).

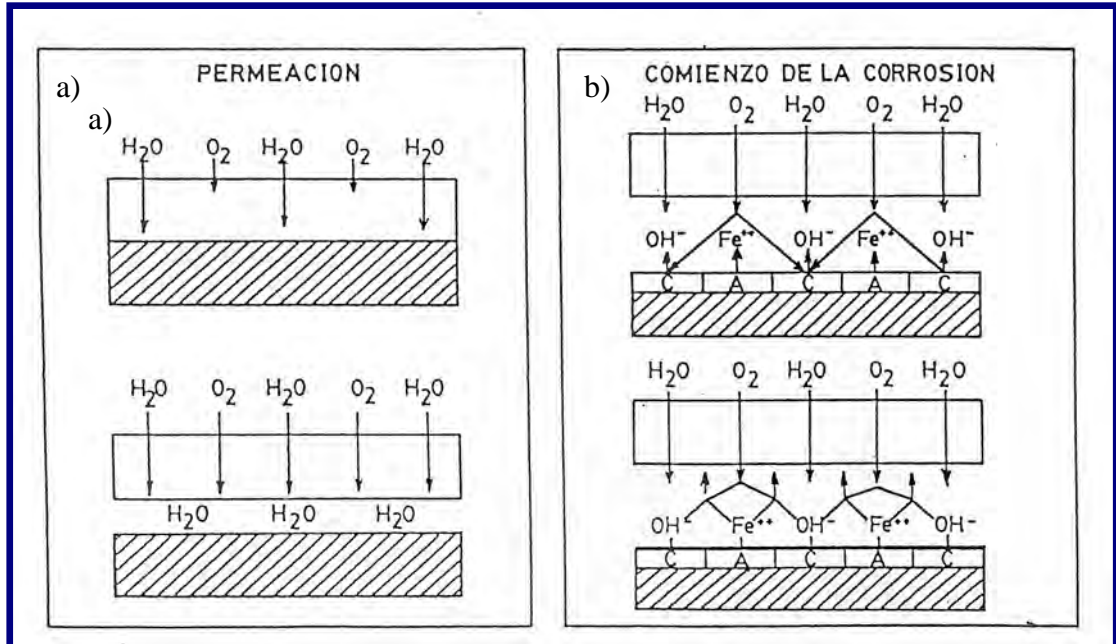


Figura I.1. a) Difusión de moléculas de agua y de oxígeno hacia la interfaz metal/pintura. b) Generación de micropilas. (Reproducida con permiso, Di Sarli, 1997).

En la ampolla están presentes todos los elementos para que se inicie el

proceso de corrosión: el metal (ánodo), el oxígeno (reactivo catódico) y una solución electrolítica. Al comenzar el proceso de corrosión, las áreas anódicas y catódicas están distribuidas al azar y cambian continuamente de lugar, generando ampollas microscópicas que pueden crecer debido a la presión ejercida por el agua y los productos de corrosión solubles acumulados debajo de ellas, combinada con algunos mecanismos de propagación química descritos en los párrafos iniciales de este Capítulo (Fig. 1b).

Debido al elevado pH que se origina por la reacción catódica que tiene lugar en el borde de las ampollas, los enlaces interfaciales metal-pintura se rompen y la ampolla crece lateralmente. El elevado pH causa, también, la precipitación de óxidos e hidróxidos y, en algunos casos, la disolución de los mismos [23-24].

La propagación de una ampolla por delaminación catódica de un recubrimiento intacto aplicado sobre acero se muestra en la Fig. 2a. Como se dijo, la corrosión debajo de recubrimientos intactos comienza en sitios donde la adhesión metal-polímero es baja. Una vez que aparecen los productos de corrosión, Fe^{2+} y OH^{1-} , se pueden formar oxi-hidróxidos ferrosos y férricos; éstos últimos por la acción del oxígeno que penetra a través de la película. Los oxihidróxidos de hierro pueden precipitar sobre la película polimérica formando una estructura semipermeable que restringe el ingreso de oxígeno pero no de agua. A consecuencia de esto la reacción anódica y catódica se separan, moviéndose la reacción catódica hacia el borde de la ampolla donde el oxígeno accede con más facilidad. El pH en el área catódica puede elevarse considerablemente. La zona debajo del precipitado permanece anódica.

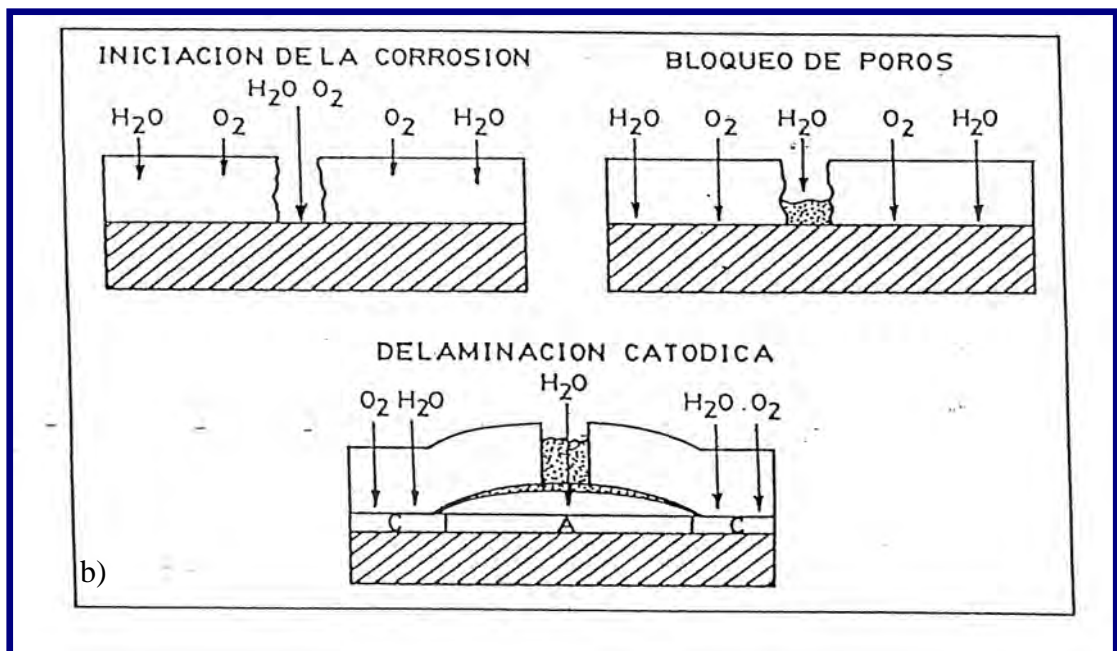
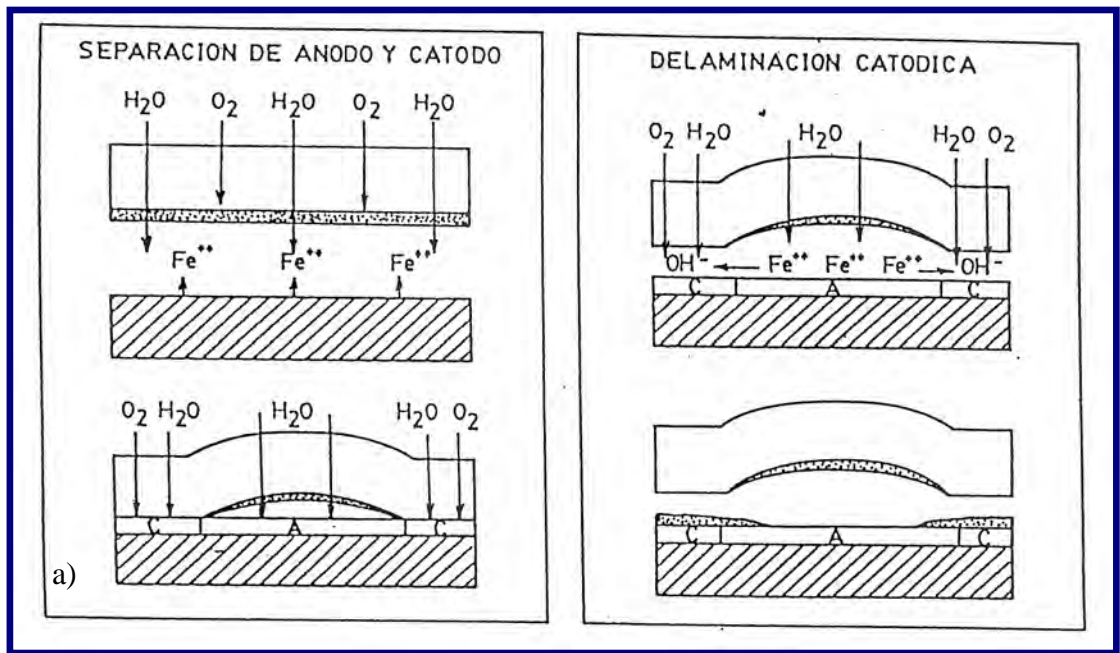


Figura I.2. Iniciación y propagación de una ampolla con delaminación catódica en un recubrimiento: a) intacto y b) con defecto (Reproducida con permiso, Di Sarli, 1997)

En el caso de un recubrimiento defectuoso la situación es similar. El

defecto en el recubrimiento deja expuesto el metal base al medio agresivo. Los productos de corrosión bloquean el defecto (Fig. 2b) formando una membrana permeable o semipermeable. De aquí en más la corrosión se propaga de la misma forma que en una película intacta.

En todos los casos la pérdida de adhesión está determinada por la concentración de OH^{1-} la cual, a su vez, depende de la velocidad de ingreso de oxígeno, de la forma de la ampolla que afecta la difusión de los iones OH^{1-} , del consumo de hidroxilos por el polímero y de las reacciones de hidrólisis que se produzcan a pH altos, principalmente en presencia de metales anfóteros (Zn, Al, etc.).

El socavamiento anódico es un mecanismo alternativo de propagación de la corrosión debajo de un recubrimiento orgánico. La pérdida de adhesión se produce por la disolución del metal base o de su película protectora de óxidos. En este caso el metal es anódico en los bordes de las ampollas. El socavamiento anódico puede iniciarse en un defecto del recubrimiento pero, en la mayoría de los casos, la iniciación está asociada con áreas del metal pintado sensibles a la corrosión. Estas áreas podrían contener partículas ocluidas, residuo de un tratamiento de preparación de superficie previo, o zonas del sustrato con una reactividad mayor frente al proceso de corrosión. Inicialmente la velocidad de corrosión puede ser lenta pero los productos de corrosión solubles pueden fomentar el crecimiento de ampollas debido a fenómenos osmóticos. Estas ampollas crecerán por las razones antes mencionadas. En la corrosión por socavamiento las áreas anódicas están totalmente separadas de las catódicas y, en general, éstas últimas se encuentran en un gran número de

pequeñas ampollas situadas alrededor del área anódica. Los productos de corrosión pueden llegar a precipitar dentro de las ampollas anódicas sin afectar el mecanismo de corrosión. El proceso de socavamiento anódico puede combinarse con el de delaminación catódica si los óxidos del metal o el polímero son influenciados por los iones hidroxilos.

I. 5 Bibliografía

1. J.R. Galvele, "Introducción" en: *Corrosión*, Monografía OEA, Washington, Cap. 3, 15, 1979.
2. L. L. Shreir , "Corrosion in aqueous solutions", en: *Corrosion*, L. L. Shreir (Editor), Vol. I, Metal / Environment reactions, Newnes-Butterworth, London, 1.4, 1:52, 1976.
3. M. Fontana, N. Greene, "The eight forms of corrosion" en: *Corrosion Engineering*, Mc Graw-Hill Book Company, NY, 28, 1967.
4. A.A. Arvía, J.J. Podestá, "Fundamentos de los procesos de corrosión, en: *Manual Ecomar de corrosión y protección*, Servicio Naval de Investigación y Desarrollo (SENID), Buenos Aires, 1, 1981.
5. H. Uhlig, "Iron and Steel" en: *The corrosion Handbook*, H. Uhlig (Editor), John Wiley & Sons, NY, 125, 1948.
6. P. Gellings, "Characteristic forms of electrochemical corrosion" en: *Introduction to corrosion prevention and control*, Delft University Press, The Netherlands, 48, 1985.
7. S. Attwood, "Corrosion and coatings", J. Oil Col. Chem. Assoc. 75 (4), 128 (1992).

8. R. Burns, W. Bradley, Protective coatings for metal, Reinhold Publishing Corporation, NY, 1967.
9. T.W. Cape, "Phosphate conversion coatings" en: *ASM Handbook, vol. 13, Corrosion*, ASM Handbook Committee, ASM International, USA, 389, 1992.
10. K.A. Korinek, "Chromate conversion coatings" en: *ASM Handbook, vol. 13, Corrosion*, ASM Handbook Committee, ASM International, USA, 383, 1992.
11. S. Maeda, M. Yamamoto, "The role of chromate treatment after phosphating in paint adhesion", *Prog. Org. Coat*, 33, 83 (1998).
12. G. W. Walter, "A critical review of the protection of metals by paints", *Corros. Sci.*, 26 (1), 39 (1986).
13. R.A. Dickie, "An introduction to corrosion control by organic coatings", en: *Applied Polymer Science* (Eds. R.W. Tess, G.W. Poehlein), ACS Symposium Series, 285, 773 (1985).
14. J.E.O. Mayne, "Protection by paint coatings", en: *Corrosion*, L. L. Shreir (Editor), Newnes-Butterworth, London, Vol. II, Corrosion control, 15: 24, 1976.
15. W. Funke, H. Haagen, "Empirical or scientific approach to evaluate the corrosion protective performance of organic coatings", *Ind. Ing. Chem. Prod. Res & Dev.*, 17, 50 (1978).
16. W. Funke, "Blistering of paints films and filiform corrosion", *Prog. Org. Coat.*, 9, 29 (1981).
17. H. Leidheiser, Jr., "Corrosion of painted metals - A review", *Corrosion (NACE)*, 38, 374 (1982).

18. H. Leidheiser, Jr., "Mechanism of de-adhesion of organic coatings from metal surfaces" *Polymeric Materials for Corrosion Control*, R.A Dickie, F.L. Floyd (Editors), ACS Symposium Series, 322, 124 (1986).
19. H. Leidheiser, Jr., W. Wang, L. Igefot, "The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface", *Prog. Org. Coat.*, 11, 19 (1983).
20. J.S. Thornton, J.F. Cartier, R.W. Thomas, "Cathodic delamination of protective coatings: cause and control", en: *Polymeric Materials for Corrosion Control*, R.A Dickie, R. Floyd (Editors), ACS Symposium Series, 322, 169 (1986)
21. E.L. Koehler, "Corrosion under organic coatings", en: *Localized Corrosion*, R.W. Staehle, J. Kruger , B.F. Brown (Editors), NACE, 117, 1981.
22. G.M. Hoch, "A review of filiform corrosion", en: *Localized Corrosion*, R.W. Staehle, J. Kruger , B.F. Brown, (Editors), NACE, 134, 1981.
23. J.J. Ritter, J. Kruger, "Studies on the subcoating environment of coated iron using qualitative ellipsometric and electrochemical techniques", en: *Corrosion Control by Organic Coatings*, H. Leidheiser, Jr., NACE, USA, 28, 1981.
24. J.S. Hammond, J.W. Holubka, R.A. Dickie, "Surface analysis of interfacial chemistry in corrosion-induced paint adhesion loss", *J. Coat. Technol.*, 51(655), 45 (1979).

CAPÍTULO II

IMPRIMACIONES Y PINTURAS

II. 1 Definición

Las imprimaciones y pinturas son **materiales compuestos** los cuales, desde el punto de vista físico-químico, se pueden considerar como sistemas heterogéneos constituidos por una o más fases sólidas finamente divididas (pigmentos) dispersas en un medio fluido, denominado vehículo (ligante y solventes) y, también, por otros constituyentes que se agregan en bajas proporciones (aditivos), los cuales aportan alguna función a la pintura ya sea en el estado líquido o como película seca. Cuando este *material* es aplicado en forma de capas delgadas se obtiene, por secado o curado del mismo, una película sólida [1]. Los ligantes son los responsables de la formación de dicha película, los solventes aportan la fluidez necesaria para la aplicación de la pintura y regulan la velocidad de secado y, finalmente, los pigmentos le dan a las pinturas propiedades específicas, tales como dureza, adhesión, opacidad, resistencia a las radiaciones, a los agentes químicos, resistencia a la corrosión, etc.

Como se mencionó en el capítulo anterior, un sistema de pintado está compuesto básicamente por tres tipos de pinturas, según la función que cumpla cada una de ellas. También puede contener una imprimación cuya finalidad, como se dijo, es la protección temporaria del metal en una etapa previa al pintado, particularmente durante el almacenamiento y el transporte. Las imprimaciones se formulan de manera tal que permitan el posterior anclaje del sistema de pintado

sin necesidad de eliminación de la misma. Estas imprimaciones resultan particularmente útiles en la industria de fabricación de metales laminados y de chapas pre-pintadas [2].

Las imprimaciones de pre-tratamiento, tal como la que se estudió en esta investigación, pertenecen al grupo de los tratamientos de superficie. Estos tratamientos tienen como finalidad principal ofrecer protección temporaria al acero o mejorar la capacidad protectora de los sistemas de pintado. Los mismos generan una película adherente de compuestos metálicos insolubles, generalmente a base de fosfatos o de compuestos de cromo. En algunos casos esta protección se mejora incorporando un material formador de película, por ejemplo una resina. Estos tratamientos son variados y pueden consistir en un simple lavado con ácido fosfórico, la fosfatización, las imprimaciones de pre-tratamiento (“etch primers” y “wash primers”) y los “shop primers” o imprimaciones de taller. Estos últimos se aplican luego de las operaciones de arenado o granallado, en bajo espesor, y su función principal es proteger al metal hasta tanto se aplique el recubrimiento final. Una de las imprimaciones de taller más difundidas es la que utiliza como pigmento activo al polvo de cinc.

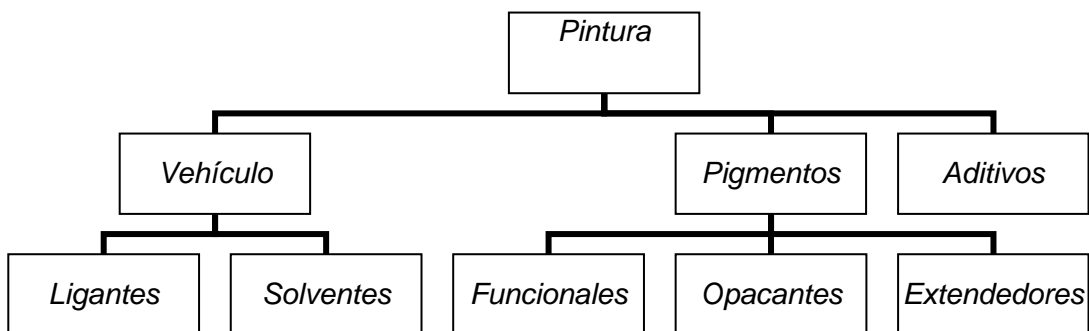
Más recientemente se ha desarrollado una amplia variedad de pre-tratamientos a base de precursores derivados de los silanos, tanto de base solvente como de base acuosa. Su comportamiento se modificó, también, por el empleo de nanopartículas y de diversos inhibidores solubles.

En la presente tesis se estudia una imprimación tipo “wash primer”,

traducido como imprimación de lavado, con propiedades anticorrosivas, a causa del material pigmentario que interviene en su formulación. Esta imprimación, como se verá más adelante, es capaz de permitir la adhesión del sistema de pintado en el caso de algunos sustratos como el acero oxidado y el acero galvanizado.

En la Fig. II. 1 se muestra un esquema sencillo de los componentes básicos de una pintura. Según sea el tipo de pigmentos funcionales utilizados será, valga la redundancia, la función que cumplirá la pintura en cuestión.

Figura II. 1
Esquema de los componentes básicos de una pintura



II.2 Componentes básicos de una pintura

II.2.1 Ligantes

Los ligantes son los materiales formadores de película. Son responsables de mantener en íntima unión a los pigmentos dentro de la película seca de pintura y permitir la adhesión de la misma al sustrato. En general, determinan la mayoría de las propiedades físicas y químicas de la pintura tales como la resistencia a los agentes atmosféricos, la permeabilidad al agua, oxígeno y electrolitos, dureza,

elasticidad, etc. Los ligantes también son responsables de sus características de aplicación y prestaciones posteriores. Existen numerosos ligantes para ser empleados en la tecnología de pinturas, pero la elección del ligante adecuado dependerá de cual sea el rol que cumplirá dicha pintura. Se clasifican en tres grandes grupos: ligantes naturales, resinas sintéticas de base solvente y resinas sintéticas de base acuosa [1].

Como **ligantes naturales** se pueden citar los aceites vegetales, el caucho y los aceites derivados del petróleo [2, 3].

Las **resinas sintéticas de base solvente** mayormente empleadas en la industria de las pinturas, son las vinílicas [4, 5], las acrílicas [6, 7], las celulósicas [8], las alquídicas [9], los poliésteres [10], las fenol-formaldehído [11], las epoxídicas [12-14], los poliuretanos [15], las siliconas y todas las posibles combinaciones entre las resinas descritas o modificaciones de las mismas.

Otro tipo de resinas sintéticas son las llamadas **resinas de base acuosa** las cuales pueden clasificarse en tres grupos: a) dispersiones acuosas o emulsiones (látices), b) dispersiones coloidales y c) reducibles o solubles en agua. Las principales características de estos sistemas se muestran en la Tabla II. 1.

Las **dispersiones acuosas o látices** están compuestas, principalmente, por partículas poliméricas dispersas en agua, estabilizadas mediante agentes emulsificantes y espesantes. La escasa estabilidad que presentan causa problemas durante la fabricación de la pintura, mientras que el tamaño de las partículas modifica las propiedades reológicas como el flujo y el nivelado. Entre

los polímeros que se emplean para obtener látices se encuentran los acrílicos y las resinas epoxídicas. Las ventajas más importantes de los *látices acrílicos* están relacionadas con una buena resistencia al agua, retención del color, estabilidad y buena adhesión.

Tabla II. 1
Características más importantes de los sistemas acuosos

Propiedad	Dispersión	Coloidal	Reducible
Apariencia	Opaca dispersa la luz	Traslúcida dispersa la luz	Clara no dispersa la luz
Tamaño de partícula	$\geq 0,1\mu\text{m}$	20 - 100 nm	$< 5\text{nm}$
Peso molecular	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	$2-5 \cdot 10^4$
Viscosidad (dependencia con el PM del polímero)	Independiente	Baja	Elevada
Durabilidad	Excelente	Excelente	Muy buena
Formulación	Compleja	Intermedia	Simple
Dispersabilidad de los pigmentos	Pobre	Buena- Excelente	Excelente
Dificultades en la aplicación	Varias	Algunas	Pocas
Brillo	Bajo	Alto	Alto

Si bien las resinas epoxídicas no son solubles en agua se las puede dispersar con el uso de emulsificantes. La estabilidad de los *látices epoxídicos* puede ser un problema de consideración, lo mismo que su vida útil durante el almacenamiento. Además, como la película formada contiene emulsificante, esto afectará su posterior resistencia al agua. Aún cuando se produce entrecruzamiento, la resistencia al agua de la película puede ser inferior a la de un sistema similar en base solvente, sin embargo, exhiben excelentes propiedades

para la protección anticorrosiva y de durabilidad [14].

Las **dispersiones coloidales** tienen propiedades intermedias entre las resinas solubles en agua y las dispersiones, tanto en lo que respecta a las propiedades físicas como a las características de su aplicación. Esto se debe a que las moléculas de polímero son parcialmente solubles en agua. Se las utiliza principalmente en pinturas para cuero, plásticos y papel, debido a su buena penetración en sustratos porosos.

Los **sistemas reducibles en agua** utilizan diversos tipos de ligantes solubles entre los que se incluyen los aceites maleinizados, los aductos de polibutadieno y las resinas alquídicas o poliéster [14].

II.2.2 Solventes

En general las formulaciones de imprimaciones y pinturas emplean mezclas o sistemas de solventes que se diseñan para facilitar el manejo y mejorar las propiedades de flujo y nivelado de la película formada y, a la vez, disminuir la concentración de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y el costo total de la pintura. Estos sistemas contienen un *disolvente* de la resina y *diluyentes*, que no actúan como disolvente del material polimérico sino que permiten diluir el producto, reducir los costos de fabricación (son menos costosos) y facilitar la aplicación. La elección de la mezcla solvente es importante ya que debe asegurar que se mantenga soluble a la resina hasta que toda la mezcla se haya evaporado. La composición del sistema de solventes varía durante la evaporación. Los solventes con mayor presión de vapor se evaporan más rápido que los de menor presión de vapor, quedando estos últimos retenidos por más tiempo en la película.

Así, en el diseño del sistema de solventes se debe tener en cuenta que el solvente con menor presión de vapor sea el que disuelve la resina dado que si esto no ocurre precipita la resina y resulta una película débil y porosa [16]. Además, la selección de los solventes adecuados es de gran importancia para la formación de la película seca. Si los solventes se evaporan excesivamente rápido la película aparecerá con defectos en su superficie tales como cráteres o burbujas, o bien puede resultar un mojado inadecuado del sustrato causando problemas en la adhesión de la pintura. En cambio, si los solventes se evaporan lentamente, la pintura puede "chorrear" y aparecerá un efecto cortina en la película seca. La evaporación lenta del solvente también puede afectar el curado de la película.

Para que una determinada resina pueda disolverse en un solvente o mezcla de solventes y/o diluyentes, debe haber cierta interacción entre las moléculas de la resina y las de la mezcla disolvente. La magnitud de esta interacción determina la solubilidad o compatibilidad de las moléculas por lo que se requieren disolventes "fuertes" para disolver resinas "difíciles" y "débiles" para disolver las "fáciles" [17-20]. Una forma de determinar la compatibilidad resina-solvente es a través de los llamados parámetros de solubilidad [18-20]. El parámetro de solubilidad tiene tres contribuciones: los enlaces de H, las contribuciones polares y los componentes dispersivos. Conociendo, por ejemplo, los parámetros de solubilidad pertinentes será posible determinar si un ligante es soluble en un determinado solvente o mezcla de solventes.

Entre los solventes más empleados se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) los cuales, debido a su toxicidad, y a las restricciones

que se han impuesto a su uso, se están reemplazando por agua [21, 22]. Entre los solventes orgánicos más utilizados se encuentran los hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres, éteres glicoles, etc. El hidrocarburo alifático más utilizado es el aguarrás mineral, que es una mezcla de destilados del petróleo y se usa fundamentalmente con resinas alquídicas. Los aromáticos más utilizados son el xileno y tolueno que son de bajo costo y pueden usarse tanto como disolventes y/o diluyentes [23, 24]. Otros solventes empleados en la formulación de pinturas son las cetonas, los ésteres, los alcoholes y los éteres glicólicos [24-27]. Algunos de estos solventes se utilizan como co-solventes en las formulaciones de base acuosa [27].

El empleo de agua como solvente requiere el diseño de nuevos polímeros y demanda innovación y diligencia ya que solubiliza a pocas resinas debido a sus propiedades polares. Sin embargo, ya existen en el mercado resinas para ser utilizadas en pinturas acuosas las cuales tienen buena aceptación y rendimiento. La velocidad de evaporación del agua está afectada por la humedad relativa durante la aplicación, por el movimiento del aire a través del film y por la temperatura. Cuando la humedad relativa aumenta, la capacidad de la atmósfera de aceptar vapor de agua adicional disminuye; la velocidad de evaporación en pinturas de base acuosa tiende, entonces, a disminuir [22, 27].

En pinturas acuosas, el uso de polímeros aniónicos o catiónicos con gran cantidad de cargas que pueden neutralizarse con aminas o con ácido acético requieren un co-solvente para mejorar la solubilidad, la continuidad de la película y las propiedades de aplicación.

II.2.3 Pigmentos

Son sustancias sólidas, minerales u orgánicas, generalmente insolubles en los constituyentes de una pintura, que le otorgan diferentes propiedades. Los grupos de pigmentos más importantes en una pintura son: los opacantes, los extendedores y los anticorrosivos [28, 29].

Opacantes

Estos pigmentos tienen un índice de refracción mayor que el de las resinas utilizadas por lo cual la luz que penetra en la película pigmentada es refractada varias veces antes de que pueda penetrar hasta el sustrato. El efecto final es que el sustrato no resulta visible [28-34].

El pigmento opacante que más comúnmente se emplea en las pinturas anticorrosivas es el óxido de hierro rojo, el cual provee de color, opacidad y resistencia a la radiación ultravioleta. El óxido de hierro rojo es resistente al calor, a la luz solar, a los álcalis y a los ácidos débiles. Además, no reacciona frente a los solventes y resinas empleados frecuentemente en pinturas [33]. Este pigmento no inhibe ni estimula el proceso de corrosión y por lo tanto su empleo se debe fundamentalmente a que actúa de barrera contra la radiación ultravioleta además de aumentar la impermeabilidad de la película de pintura [34].

El dióxido de titanio se usa fundamentalmente en pinturas de terminación [28, 30, 31]. El dióxido de titanio, en su variedad rutilo, es blanco e inerte, excepto en medios fuertemente ácidos. Tiene moderada absorción de aceite, es fácil de

dispersar y por tener un alto índice de refracción le otorga opacidad a la película [32-34].

Las imprimaciones, por su ubicación en el sistema de pintado, no contienen pigmentos opacantes aunque pueden incluir negro de humo en su formulación. La incorporación de negro de humo tiene como finalidad colorear la película y observar si quedan lugares sin proteger.

Extendedores

Se utilizan para proporcionar ciertas características a la película como dureza, adhesión, brillo y durabilidad. También juegan un papel importante en la estabilización del brillo, en las propiedades reológicas, en algunas propiedades mecánicas, en la aplicación y en los procesos de nivelado y flujo, etc. Pueden actuar como pigmentos auxiliares en la optimización de las propiedades funcionales de la pintura. Se los clasifica, según su naturaleza química, en carbonatos, sulfatos y silicatos [28, 35, 36].

La tiza (carbonato de calcio) es usada como extendedor debido a su bajo costo y reducida absorción de aceite. Tiene la desventaja de ser alcalino y por lo cual reduce la resistencia de la pintura a los ácidos [35, 37], sin embargo dicha alcalinidad es aprovechada en la formulación de látices, donde funciona como buffer.

El único sulfato realmente importante es la barita (sulfato de bario), que es resistente al agua, a los ácidos, a las bases, a los gases corrosivos, al calor y a la

luz y extremadamente insoluble en agua lo que lo hace muy útil para pinturas que deban tener resistencia química. Además, le da dureza a la película, lo que lo hace un buen pigmento para pinturas intermedias. Tiene, sin embargo, una alta densidad que hace necesario cuidar las propiedades reológicas de la pintura para evitar su sedimentación [36-38].

Entre los silicatos más empleados en pinturas anticorrosivas se encuentra al talco y la mica [35, 36]. El talco es un pigmento muy utilizado en pinturas anticorrosivas debido a que es fácilmente humectado y dispersado, confiriéndole a las mismas propiedades antisedimentantes. La variedad laminar se utiliza en pinturas anticorrosivas debido a que, por su estructura, genera una mayor “tortuosidad” en el camino difusional del agua a través de la película. Esta variedad mejora las propiedades de aplicación de la pintura: nivelado, uniformidad, etc. [36-38]. La mica es un pigmento laminar que mejora la protección anticorrosiva, reduce el cuarteado (grietas que se extienden a través de la superficie pintada), la sedimentación de los pigmentos y el fenómeno de “flash rusting” que ocurre durante el secado de la película causando coloración de la misma y favoreciendo la corrosión de la base de acero [39-41].

Pigmentos anticorrosivos

Los pigmentos inhibidores son los agentes químicos responsables de reducir la velocidad de corrosión de la superficie metálica al interactuar con ella. En general, los productos de reacción forman una película protectora, pudiendo el inhibidor ser parte de estos productos de reacción. Las películas protectoras más

eficientes tienen un espesor no mayor a los 10 nm. La pasivación ocurre cuando, a consecuencia de la reacción en la superficie del metal, su potencial se desplaza hacia valores más positivos que el que corresponde al potencial crítico de pasivación del metal [40, 41]. Son los pigmentos funcionales de imprimaciones y pinturas anticorrosivas.

Los inhibidores deben reunir varias condiciones, tal vez una de las más importantes es que deben tener una baja solubilidad para no ser lixiviados rápidamente de la película de pintura, por el agua que pueda permear a través de la misma. Por otro lado, la solubilidad debe ser tal que provea suficiente concentración de especies pasivantes para poder reducir significativamente la velocidad de corrosión [41-43]. En general se los clasifica en cuatro grupos: oxidantes, compuestos orgánicos, cationes metálicos y sales (orgánicas o inorgánicas) no oxidantes.

Los oxidantes forman una delgada película de óxidos sobre la superficie metálica con el catión del metal base como catión principal. A esta clase de inhibidores pertenecen los cromatos, nitratos, nitritos, peróxidos, etc. [41, 44]. La inhibición de la corrosión por cromatos se logra con la incorporación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o Cr_2O_3 a la película natural de óxidos sobre el metal que queda así protegido debido a la baja solubilidad de los óxidos de cromo.

Los inhibidores orgánicos son compuestos que tienen en su estructura grupos de naturaleza polar capaces de adsorberse fuertemente sobre el metal y una "cola" hidrofóbica constituida por el resto de la cadena hidrocarbonada. De esta manera, se logra la formación de monocapas que impiden el acceso del

oxígeno y el agua, reduciendo, de este modo, drásticamente la velocidad de corrosión del metal base [45-48].

Los cationes metálicos protegen al sustrato metálico mediante diversos mecanismos [41]. Entre ellos pueden citarse la alteración de la cinética de la reacción catódica, el cambio en la morfología del producto de corrosión, el cambio en la naturaleza de la película superficial de óxidos, la formación de una película insoluble del tipo barrera, la formación de compuestos intermetálicos y la adsorción de cationes o de átomos metálicos [49]. En ciencia y tecnología de pinturas los cationes metálicos más importantes son el cinc [50-53], el cobalto, el níquel, el plomo [50-51, 54, 55], el calcio y el aluminio. [41].

Entre las sales no oxidantes se destacan los fosfatos, los molibdatos, boratos, etc., las cuales son efectivas sólo en soluciones aireadas [56-59]. La velocidad de corrosión disminuye solamente si la concentración del anión excede un determinado valor, también existe un valor crítico de pH a partir del cual la acción del inhibidor es efectiva [45, 57-59]. Estos inhibidores no participan en la formación de la película de óxido sino que se agrupan en las discontinuidades de la misma y controlan el pH en las inmediaciones de la superficie metálica [56]. La oclusión de los poros en las áreas defectuosas se lleva a cabo por la precipitación del anión. El O_2 disuelto convierte rápidamente al Fe^{+2} en Fe^{+3} , cuyas sales, menos solubles, precipitan donde se formaron las sales ferrosas, es decir, en zonas defectuosas de la película [55, 56, 60].

Tanto los inhibidores oxidantes como las sales no oxidantes involucran la acción de aniones inhibidores. En su mayoría, estos aniones provienen de ácidos

débiles. Los provenientes de ácidos fuertes, tales como haluros, sulfato, nitrato, tienden, en cambio, a evitar la acción de los aniones inhibidores y estimulan la ruptura de la capa protectora de óxido formada sobre el metal [41, 56, 60-62].

Los pigmentos inhibidores de la corrosión más difundidos han sido los cromatos, los compuestos de plomo y, más recientemente, el polvo de cinc y los fosfatos. Los cromatos [63-65] y los compuestos a base de plomo (minio) han sido descartados por su impacto negativo sobre el medio ambiente y la salud humana.

Los cromatos más utilizados fueron el amarillo de cinc ($4\text{CrO}_3 \cdot 4\text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y el tetroxicromato de cinc ($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Los cromatos son solubilizados por acción del agua que ingresa a la película (en mayor o menor cantidad, según las características y el espesor del esquema protector), generando soluciones del anión cromato las cuales inhiben el proceso de corrosión [1]. La alta solubilidad de los cromatos alcalinos y la facilidad con que el Cr(VI) se reduce a Cr(III) asegura la presencia de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sobre toda la superficie metálica [43, 66-69].

Los compuestos de plomo son aún utilizados a pesar de su elevada toxicidad aunque la prohibición de su empleo se está extendiendo a casi todos los países. El ortoplumbato plumboso (minio) fue el compuesto de plomo más difundido e inhibe la oxidación del sustrato ferroso por precipitación de una película de plumboferrita [55]. También su efecto inhibidor se debe a que es capaz de formar jabones si la pintura tiene aceites secantes, como ocurre con las alquídicas. Así, cuando el agua difunde a través de una pintura que contiene

jabones de plomo, los rompe lentamente dando productos solubles que inhiben la corrosión [1, 70-72].

Las pinturas ricas en cinc protegen el acero aún en ambientes industriales, donde el agente agresivo principal es el dióxido de azufre. En estas pinturas el contenido de cinc sobre el contenido total de sólidos alcanza valores de 92-96% porque sólo así se asegura el contacto directo entre las partículas metálicas y entre éstas y el acero base. En estas circunstancias se genera una celda cinc-acero en donde el acero es el cátodo y, por lo tanto, no se corroe [70, 72]. El consumo de líquidos que estuvieron en contacto con metales galvanizados puede causar dolores gastrointestinales y diarrea; aunque esto no es muy frecuente [63].

En la mayoría de los países desarrollados los pigmentos anticorrosivos tradicionales enumerados precedentemente, a base de cromo y de plomo, han sido reemplazados por pigmentos anticorrosivos no tóxicos que no comprometan ni la salud del trabajador durante la producción, aplicación y/o remoción de la pintura ni dañen el medio ambiente [74]. Esta tendencia comenzó hace un cuarto de siglo con la famosa “Regla 66”, adoptada por el estado de California (Estados Unidos), y continuó cuando fue creado, en ese país, un organismo de carácter federal, la EPA (Agencia de Protección Ambiental). Esta Agencia constituye el órgano oficial para el control de las emisiones de disolventes y del uso de sustancias tóxicas en la industria según las leyes de Aire Limpio (Clean Air Act) y de Control de Sustancias Tóxicas (Toxic Substances Control Act), respectivamente. La EPA se ocupa también de lo concerniente al depósito definitivo o liberación al medio ambiente de residuos peligrosos, de acuerdo a la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos Naturales (Resource

Conservation and Recovery Act), etc. [75, 76]. En 1979, la Convención sobre Contaminación del Aire fue el comienzo de las regulaciones sobre la emisión de compuestos orgánicos volátiles en Europa [77]. Así, las compañías situadas en países donde ya están en plena vigencia las nuevas normas de protección ambiental deben realizar un enorme esfuerzo de reformulación general de sus productos, esfuerzo que lleva a desarrollar o a comprar nuevas tecnologías.

En la búsqueda de reemplazos para los pigmentos anticorrosivos se ha estudiado una gran variedad de compuestos entre los que se encuentran las ferritas [78-85], los metaboratos [66, 86-91], los molibdatos [86, 92, 93] y las distintas generaciones de fosfatos inorgánicos de cinc, los cuales son hasta el momento los sustitutos más difundidos y empleados [94, 95].

El fosfato de cinc es un pigmento inhibidor que ha adquirido importancia en los últimos años. Cuando es incorporado a una película de pintura, la humedad que penetra a través de los poros de la pintura causa una leve hidrólisis del pigmento liberando iones fosfato. Estos iones afectan el proceso de oxidación mediante la formación de una película pasiva protectora. La película crece hasta un espesor suficientemente alto como para proveer una aparente pasividad. Además, la presencia del catión Zn(II) conduce a la polarización de las áreas catódicas debido a la precipitación de sales poco solubles sobre la superficie metálica [95].

Algunos investigadores proponen que la inhibición se debe a la formación de una película de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se mantiene en constante reparación debido al oxígeno disuelto [40, 94, 96]. Se considera que el anión fosfato no interviene

directamente en la formación de la película de óxido, sino que su función está confinada a las imperfecciones que pudieran encontrarse en ella. Los poros en las áreas defectuosas del óxido férrico son tapados mediante la precipitación del anión fosfato. El Fe (II) reacciona con el oxígeno disuelto para dar más iones Fe (III), que precipitan con el fosfato debido a que sus sales son más insolubles que las ferrosas.

Los resultados experimentales, al utilizar fosfato de cinc como pigmento anticorrosivo en pinturas fueron, en un principio, contradictorios dado que los ensayos acelerados eran poco satisfactorios en tanto que las pruebas de larga duración, especialmente las realizadas en ambientes industriales, mostraban buenos rendimientos. Es por ello que el fosfato de cinc tradicional ha sido modificado dando lugar a una **segunda generación de fosfatos inorgánicos**. Las más importantes de estas modificaciones han sido la disminución del tamaño de partícula, la adición de molibdeno, aluminio, manganeso, etc., la adición de grupos básicos y la incorporación de pre-tratamientos orgánicos superficiales [97-107].

Para aplicaciones tecnológicas más exigentes se desarrollaron los **fosfatos de tercera generación** los cuales pueden dividirse en dos grupos. El primero incluye fosfatos, fosfatos básicos de metales como hierro, bario, calcio, cromo, manganeso y cinc entre los cuales los más importantes son: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaHPO_4 y $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [42, 98]. También se encuentran los fosfatos ácidos aunque sólo algunos han logrado trascender como el fosfato ácido de calcio [108, 109]. El segundo grupo está constituido por los

polifosfatos [110-121]. Entre éstos se han desarrollado los pirofosfatos de cinc y aluminio, el de estroncio y aluminio, y el de calcio y aluminio, etc. Otra clase de polifosfatos basan su acción en el anión tripolifosfato. El primero en ser utilizado en pinturas fue el tripolifosfato de aluminio con resultados poco satisfactorios que dependían del tipo de resina utilizado y de la incorporación de pigmentos laminares para mejorar las propiedades de barrera de la pintura. Debido a esto, en el CIDEPINT se sintetizaron nuevos y más eficientes tripolifosfatos, como el de calcio y el de cinc con resultados satisfactorios [115-118].

El tripolifosfato es una especie condensada que se hidroliza dando lugar a especies de menor peso molecular como pirofosfato y ortofosfato. De esta forma cuando el agua penetra la película de pintura el nuevo ion reacciona con la superficie metálica dando lugar a una capa protectora de estructura compleja [78, 119, 110]. Además, la gran cantidad de grupos polares presentes en el anión tripolifosfato hace de este último un buen complejante de iones férricos, lo cual evita la precipitación de óxidos indeseables en la interfaz metal/pintura [111].

II.2.4 Aditivos

Son aquellos componentes que están incluidos en la formulación de la pintura en pequeñas cantidades (entre 0,05 y 2%) y que sirven para controlar determinadas propiedades de la misma tanto al estado fluido como una vez que ha curado. La función de cada aditivo es específica [122]. Entre la larga lista de aditivos se encuentran los emulsificadores [122-124], agentes humectantes [125], aditivos reológicos [126], promotores de adhesión [127], absorbedores U.V. [123, 128], secantes [1, 122, 129, 130], antiespumantes [131-134], plastificantes [1,

135], dispersantes [122, 136-139], surfactantes [122, 140-143], inhibidores de “flash rusting” [39, 135, 142-148], etc.

II.3 Bibliografía

1. V. Rascio, W. Bruzzoni, R. Bastida, E. Rozados, “Propiedades generales de las pinturas”, en *Protección de superficies metálicas*, Serie III-Manuales Científicos-Nº 1, LEMIT, La Plata, 1, 1978.
2. C. Hare, “Anatomy of paints. Vegetable oils”, JPCL (The Journal of Protective Coatings and Linings), 11 (1), 79 (1994).
3. C. Hare, “Anatomy of paints. Introduction to coating binders. Natural resins”, JPCL, 10 (3), 59 (1993).
4. C. Hare, “Anatomy of paints. Vinyl resins”, JPCL, 10 (7), 67 (1993).
5. M. Powel, “Vinyl resins”, Federation Series on Coatings Technology Nº 19, USA, abril 1972.
6. C. Hare, “Anatomy of paints. Acrylic resins, solvent soluble”, JPCL, 10 (8), 69 (1993).
7. S. Paul, “Industrial resins” en: *Surface Coatings. Science and Technology* (S. Paul, Ed.), J. Wiley & Sons, UK, capítulo 2, 82, 1996.
8. C. Hare, “Anatomy of paints. Cellulosic resins”, JPCL, 10 (12), 73 (1993).
9. C. Hare, “Anatomy of paints. Alkyd resins”, JPCL, 11 (2), 87 (1994).
10. C. Hare, “Anatomy of paints. Polyester resins”, JPCL, 11 (3), 85 (1994).
11. C. Hare, “Anatomy of paints. Phenolic resins”, JPCL, 11 (4), 71 (1994).
12. C. Hare, “Anatomy of paints. Epoxy resins”, JPCL, 11 (7), 65 (1994).
13. C. Hare, “Chemically induced degradation of coatings: part II”, JPCL, 17

(Jan), 63 (2000).

14. V. Rascio, "Pinturas: definiciones y clasificación" en *Propiedades y control de calidad de recubrimientos*, OEA, Programa Latinoamericano de lucha contra la corrosión, Vol. 2, Buenos Aires, 15, 1989.
15. C. Hare, "Anatomy of paints. Polyurethanes", JPCL, 11 (11), 71(1994).
16. C. Hare, "Introduction to viscosity and the evaporation of solvent systems", J PCL, 8 (2), 117 (1991).
17. J. J. Caprari. "Conceptos básicos sobre pinturas" en: *Pinturas* (Ed. J.M. Martínez), Vol. 1. Red CYTED VIII.D España, 57, 2003.
18. C. M. Hansen, "The three dimensional solubility parameter-key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizer, polymers and resins", J. of Paint Technol., 505 (39), 104 (1967).
19. J. L. Gardon, "The influence of polarity upon the solubility parameter Concept", J. Paint Technol., 38(492), 43 (1966).
20. D. Rasmussen, E. Walmström, "HPS-solubility parameter: a tool for development of new products-modelling of the solubility of binders in pure and used solvents", Surf. Coat. Int., 77(8), 323 (1994).
21. R. Stout, "Solvents: health, safety and environmental issues", J. Coat. Technol., 70 (885), 161 (1998).
22. C. Hare "Water as solvent", JPCL, 8 (7), 65 (1991).
23. C. Hare, "Solvent family 1: hydrocarbons", JPCL, 8 (4), 45 (1991).
24. W. Ellis, "Solvents", Federation Series on Coatings Technology, 1986.
25. C. Hare, "Solvent family II: oxygenated solvents", JPCL, 8 (5), 47 (1991).
26. A.L. Montes, "Tabla de aplicaciones de los disolventes orgánicos" en: *Los disolventes orgánicos. Sus propiedades, aplicaciones y análisis*, Eudeba

Manuales, Buenos Aires, 95, 1974.

27. C. Hare, "Co-solvents in water-borne coatings", JPCL, 8 (8), 67 (1991).
28. C. Hare, "Anatomy of paints. Pigments: their manufacture, classification, and role", JPCL, 6 (1), 63 (1989).
29. C. Hare, "Aesthetics: opacity and gloss", JPCL, 7 (5), 75 (1990).
30. C. Hare, "Prime colour and hiding pigments", JPCL, 7 (4), 67 (1990).
31. W.C. Johnson, "Cost-effective pigmentation in alkyd primers for steel: barrier anticorrosion mechanism", J. Coat. Technol., 66, 47 (1994).
32. F. B. Stieg, "Effect of titanium dioxide particle size on exterior durability", J. Paint Technol., 45 (577), 55 (1973).
33. J. G. Balfour, "Fine particle titanium dioxide; its properties and uses", J. Oil Col. Chem. Assoc., 1, 21 (1992).
34. J. J. Caprari. "Pigmentos en la formulación de pinturas" en: *Pinturas* (Ed. J.M. Martínez), Vol. 1. Red CYTED VIII.D España, 97, 2003.
35. C. Hare, "Anatomy of paints: Extender pigments", JPCL, 7 (6), 43 (1990).
36. R.F. Hall, "Calcium carbonate pigments", Off. Dig., 36(469), 183 (1964).
37. C. Hare, "Chemically induced degradation: Part III, pigments", JPLC, 17(Feb), 58 (2000).
38. J. Winkler, "Electrostatic charge and pigment stabilising properties of fine particle sized barium sulphates", J. Coat. Technol., 65 (822), 29 (1993).
39. S. Gee, "Water-borne coatings for steel", Surf. Coat. J., 80 (7), 316 (1997).
40. U.R. Evans, "The passivity of metals. Part I. The isolation of the protective film", J. Chem. Soc., 1020 (1927).
41. H. Leidheiser, Jr., "Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings", J. Coat. Technol., 53 (678), 29 (1981).

42. C. Hare, "Design strategies for modern inhibitive metal primers", *Coatings World*, May, 58 (2000).
43. C. Martorell, ¿Es necesario que sean oxidantes los pigmentos anticorrosivos eficaces?, *Rev. Iber. Corros. y Prot.*, XIX (6), 347 (1988).
44. Z. Szklarska-Smialowska, R.W. Stahele: "Ellipsometric study of the formation of films on iron in orthophosphate solution", *J. Electrochem. Soc.*, 121(11), 1393 (1974).
45. G. Blustein, J. Rodríguez, R. Romagnoli, C. F. Zinola, "Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions", *Corros. Sci.* 47, 369, (2005).
46. P. N. S. Yadav, A. K. Singh and R. Wadhvani, "Role of hydroxyl group in the inhibitive action of benzoic acid towards corrosion of aluminium in nitric acid", *Corrosion (NACE)* 55 (10), 937 (1999).
47. I.A. Raspini, "Influence of sodium salts of organic acid as additives on localized corrosion of aluminium and its alloys", *Corrosion (NACE)* 49 (10), 821 (1993).
48. A.K. Mohamed, S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fonda, "Substituted benzoic acid derivatives as corrosion inhibitors for aluminium in H_3PO_4 ", *Portugaliae Electrochim. Acta*, 15, 27 (1997).
49. H. Leidheiser Jr., "A review of proposed mechanisms for corrosion inhibition and passivation by metallic cations", *Corrosion (NACE)*, 36, 339 (1980).
50. H. Leidheiser, Jr., I. Suzuki, "Towards a more corrosion resistance galvanized steel", *Corrosion*, 36(12), 701 (1980).
51. B. Bieganska, M. Zubielewicz, E. Zmieszek, "Influence of barrier pigments on the performance of organic coatings", *Prog. Org. Coat.*, 16, 219 (1988).

52. H. Leidheiser, Jr., I. Suzuki, "Cobalt and nickel cations as corrosion inhibitors for galvanized steel", *J. Electrochem. Soc.*, 128(2), 242 (1981).
53. Szklarska-Smialowska, Z, Mankowsky, J., "Cathodic inhibition of the corrosion of mild steel in phosphate, tungstate, arsenate and silicate solutions containing Ca^{2+} ions", *Brit. Corr. J.*, 4(9), 271 (1969).
54. J.E.O. Mayne, "The use of metallic pigments in the preparation of protective paints", *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, 93 (1947).
55. V. F. Vetere, R. Romagnoli. "Study of the heterogeneous reaction between iron oxide and lead oxide", *J. Chem. Technol. Biotech.* (35) 97 (1985).
56. M. Pryor, M. Cohen, "The inhibition of the corrosion of iron by some anodic inhibitors", *J. Electrochem. Soc.*, 100 (5), 203 (1953).
57. D. Eurof Davies, Q. J. M. Slaiman, "Mechanism of the corrosion inhibition of Fe by sodium benzoate – I. The influence of concentration and pH in air-saturated solutions of sodium benzoate", *Corros. Sci.* 11, 671 (1971).
58. Q. J. M. Slaiman, D. Eurof Davies, "Mechanism of the corrosion inhibition of Fe by sodium benzoate –II. The inhibitive properties of sodium benzoate in de-aerated and air-saturated solution", *Corros. Sci.* 11, 683 (1971).
59. D. Eurof Davies, Q. J. M. Slaiman, "Mechanism of the corrosion inhibition of iron by sodium benzoate – III. The role of oxygen", *Corros. Sci.*, 13 (11), 891 (1973).
60. M. Cohen, "The breakdown and repair of inhibitive films in neutral solutions", *Corrosion (NACE)*, 32 (12), 461 (1976).
61. S. Dean, R. Derby, G. von dem Bussche, "Inhibitors types", *Mat. Perf.*, Dec., 47 (1981).
62. N. Wheat, "Protection since the lost Ark: a review of primers and barrier

coatings for steelwork”, *Protect. Coat. Europe*, 3 (6), 24 (1998).

63. R.A. Goyer, “Toxic effects of metals”, en: *Casarett and Doull’s toxicology. The basic science of poisons*. Fifth Edition, McGraw Hill, USA, Capítulo 23, 691, 1996.

64. L. Fishbein, “Sources, transport and alteration of metal compounds: an overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel”, *Environ. Health Prospect*, 40, 43 (1981).

65. EPA, “Evaluation of the potential carcinogenicity of lead and lead compounds”, EPA-600/8-89/045^a, Washington DC, US Environmental Protection Agency, 1989^a.

66. Eickhoff, “Corrosion inhibitive pigments and how they function (Part II)”, *Pitt. & Vern.*, 13, 41 (1998).

67. V. Vetere, E. Rozados, O. Eugeni, “Estudio sobre inhibidores de corrosión. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección”, *Corr. y Prot.*, 3 (6), 25 (1972).

68. J. Galvele. “Ataque intergranular de metales y aleaciones”, en: *Corrosión*, Monografía de la OEA, Washington, Capítulo 8, 37, 1979.

69. S. Haupt, H.H. Strehblow, “Combined electrochemical and surface analytical investigations of the formation of passive layers”, *Corros. Sci.*, 29(2-3), 163 (1989).

70. P. M. Svodoba, J. Mleziva, “Properties of coatings determined by anticorrosive pigments”, *Prog. Org. Coat.*, 12, 251 (1984).

71. A.J. Eickhoff, “Corrosion inhibitive pigments and how they function”, en: *Good painting practice*, J. Keane (Executive Editor), The Society for Protective Coatings, Cap. 4.3, 138, 1966.

72. A.J. Eickoff, "Corrosion inhibitive pigments and how they function. Part I.", *Pitt. & Vern.*, 12, 39 (1998).
73. J. Boxall, "Progress in pigments for structural steelwork paints", *Paint & Res.*, Aug., 35 (1985).
74. S. Krieg, "Lead and chromate free anticorrosive pigments based on phosphates", *Pitt. & Vern.*, 72 (12), 18 (1996).
75. C. Hare, "VOC Compliance", *JPCL*, 16 (7), 57 (2001).
76. S. de Vito, "Present and future regulatory trend of the U.S. Environmental Protection Agency", *Prog. Org. Coat.*, 35, 55 (1999).
77. B. Giordan, "When do the regulations stop?", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 83(11), 541 (2000).
78. L. Chromy, E. Kaminska, "Non-toxic anticorrosive pigments", *Prog. Org. Coat.*, 18 (4), 319 (1990).
79. Th. Skoulikidis, P. Vassiliou, S. Vlachos, "New anticorrosive pigments. *Pitt. & Vern.*, 4, 26 (1995).
80. S. El-Sawy, S. Salah, "Protective properties of nickel ferrite and its paint films against corrosion", *Corros. Prev. Contr.*, 44 (5), 135 (1997).
81. A. Kalendová, "Anticorrosive spinel-type pigments of the second generation", *Pig. & Res. Technol.*, 27 (4), 225 (1998).
82. Sekine, K. Sakaguchi, "Effects of pigment composition on corrosion protection by ferrite paint films". *Corros. Eng.*, 38, 3 (1989).
83. Sekine, T. Kato, "Corrosion protection properties of various ferrite pigmented paint films", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 70 (9), 256 (1987).
84. S.M. El-Sawy, S.H. Salah, "Protective properties of nickel ferrite and its paint films against corrosion", *Corros. Prevent. Contr.*, 44(5), 135 (1997).

85. M. Bota, D. Blandu, L. Nábosnyj, G. Baciú, G. Varga, D. Stanciu, M. Balan, "Study on the anticorrosive protection of some inorganic non-toxic pigments", XXII FATIPEC Congress, Budapest, III-113, Mayo de 1994.
86. C. Hare, "Inhibitive primers for metals: fundamental considerations", JPCL, mayo, 15, 48 (1998).
87. Amirudin, C. Barreau, R. Hellouin, D. Thierry, "Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy", Prog. Org. Coat., 25(4), 339 (1995).
88. K. Haagenson, R. Ross, "Modified barium metaborate: a non-lead, non chromate corrosion inhibitor for alkyd paint", Pig. & Res. Technol., 8 (7), 5 (1979).
89. S. Koskieniemi, W. Conti, "Inhibición de la corrosión: pasado, presente y futuro", Inpra Latina, 3 (4), 29 (1998).
90. F. Bellingham, "Corrosion inhibition in solvent- and water-borne paints", Paint & Ink International, 5 (3), 8 (1992).
91. K. Quill, D. Schbert, "Zinc borate in water-borne coatings", Paint RA Symposium, Harrogate, paper 9, 1992.
92. C. Simpson, "Corrosion-inhibiting molybdate pigments", Am. Paint J., 76 (47), 66 (1992).
93. M. Garnaud, "White corrosion inhibitive molybdate pigments", Polymer Paint Colour J., Apr, 268 (1984).
94. N. Sato, T. Noda, K. Kudo, "Thickness and structure of passive films on iron in acidic and basic solution", Electrochim. Acta, 19, 471 (1974).
95. R. Romagnoli, V. Vetere, "Non-pollutant corrosion inhibitive pigments: zinc phosphate, a review", Corros. Rev., 13 (1), 45 (1995).
96. L. L. Shreir, "Chemical conversion coatings" en: *Corrosion*, Newnes-

Butterworth editor, London-England, Vol.2 Chap. 16, 16:1, 1976.

97. A. Bittner, "Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers", *J. Coat. Technol.*, 61 (777), 111 /1989).

98. A. Bittner, J. Ruf, "Testing of phosphates in anticorrosive primers", *Polymer Paint Colour J.*, 187 (4397), 22 (1997).

99. A. Gerhard, A. Bittner, M. Gawol, "New phosphate-based anti-corrosion pigments", *European Supplement of Polymer Paint Colour J.*, October, 14, 62 (1981).

100. L.S. Hernández, G. García, C. López, B. del Amo, R. Romagnoli, "Evaluation, using EIS, of anticorrosive paints pigmented with zinc phosphate", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 81 (1), 19 (1998).

101. L.S. Hernández, B. del Amo, R. Romagnoli, "Accelerated and EIS tests for anticorrosive paints pigmented with ecological pigments", *Antic. Meth. Mater.*, 46 (3), 198 (1999).

102. F. Fragata, J. Dopico, "Anticorrosive behaviour of zinc phosphate in alkyd and epoxy binders", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 74(3), 92 (1991).

103. A. Gerhard, A. Bittner, "Second generation phosphate anti-corrosive pigments", *J. Coat, Technol.*, 58 (740), 59 (1986).

104. Simpson, "Second generation corrosion inhibitors", *Polymer Paint Colour J.*, 185 (4371), 23 (1995).

105. L. Veleva, J. Chin, B. del Amo, "Corrosion electrochemical behaviour of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdophosphate and zinc oxide", *Prog. Org. Coat.*, 36, 211 (1999).

106. R. Romagnoli; B. del Amo, V.F. Vetere, L. Vèleva, "High performance anticorrosive epoxy paints pigmented with zinc molybdenum phosphate", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 83 (1), 27 (2000).
107. B. del Amo, R. Romagnoli, V. Vetere, "Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests", *J. Appl. Electrochem.*, 29 (12), 1401 (1999).
108. V. Vetere, R. Romagnoli, "Role of calcium acid phosphate as corrosion inhibitive pigment", *Brit. Corros. J.*, 29 (2), 115 (1994).
109. B. del Amo, R. Romagnoli, V. Vetere, "Steel corrosion by means of alkyd pigmented with calcium acid phosphate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (6), 2310 (1999).
110. M. Nishihara, G. Nakano, M. Kobayashi, M. Nagita, M. Murakami, "Studies on anticorrosive properties of aluminium triphosphate pigments. Corrosion inhibition properties in alkyd resin coatings system", *Polymer Paint Colour J.*, 174 (4125), 590 (1984).
111. T. Noguchi, J. Nahono, M. Kobayashi, M. Nagita, M. Kinugasa, M. Murakami, "Studies on anticorrosive properties of aluminium triphosphate pigments. Corrosion inhibition properties in epoxy resin coatings system", *Polymer Paint Colour J.*, 174 (4133), 888 (1984).
112. T. Schauer, W. Liu, L. Dulog, "Corrosion protective pigments: their efficiency in organic and waterborne primers", *European Coat. J.*, 3, 233 (1997).
113. M. Deyá, V.F. Vetere, R. Romagnoli, B. del Amo, "Aluminium tripolyphosphate pigments for anticorrosive paints", *Pig. & Res.*, 30 (1), 13 (2001).

114. A. Amirudin, D. Thierry, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin", *Brit. Corros. J.*, 30 (2), 128 (1995).
115. M. Deyá, V. Vetere, R. Romagnoli, B. del Amo, "Calcium Tripolyphosphate an Anticorrosive Pigment for Paints", *J. Coat. Technol.*, 73 (917), 57-63, (2001).
116. M.C. Deyá, G. Blustein, R. Romagnoli, B. del Amo, "The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates", *Surf. and Coat. Technol.*, 150 (2-3), 133 (2002).
117. M. Deyá, V. F. Vetere, R. Romagnoli, B. del Amo, "Zinc tripolyphosphate: an anticorrosive pigment for paints", *Surf. and Coat. Technol.* 86 (B1) 79 (2003).
118. M. Deyá, R. Romagnoli, B. del Amo, "The influence of zinc oxide on the anticorrosive behaviour of eco-friendly paints", *Corros. Rev.*, 22(1), 1 (2004).
119. K. Kamiya, M. Okuda, M. Okajima, "Combination effect of K-white and chromate pigments in coil coatings systems", *Polymer Paint Colour J.*, 178, 974 (1988).
120. K. Jackson, M. Kropman, "Novel water borne high performance steel primers", *Polymer Paint Colour J.*, 178 (4219), 558 (1988).
121. M. Takahashi, "Characteristics and applications of aluminium triphosphate as a special chemical", *Polymer Paint Colour J.*, 1984, abril 18, 281.
122. J. J. Caprari. "Aditivos" en: *Pinturas* (Ed. J.M. Martínez), Vol. 1. Red CYTED VIII.D España, 133, 2003.
123. V. Duecoffre, "Emulsifiers with high chemical resistance: a key to high performance water-borne coatings", *Prog. Org. Coat.*, 34 (1-4), 200 (1998).
124. V. Verkholantsev; "Coating additives, part III. Emulsification process and emulsifiers", *European Coat. J.*, (3), 92 (1999)..

125. C.M. Gallon, "Who needs wetting agents", J. Oil Col. Chem. Assoc., 71(10), 310 (1988).
126. V. Verkholtantsev, "Coating additives, part VII. Rheology control additives", European Coat. J., (7-8), 66 (1999).
127. V. Verkholtantsev, "Coating additives, part X. Adhesion promoters", European Coat. J., (11), 52 (1999).
128. A. Valet, "Stabilization of paints" en: *Light stabilisers for paints*, Vincentz Verlag, Alemania, 60, 1997.
129. U. Poth, "Drying Oils and Related Products" en: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Publicado on-line 15Ju2001, [doi:10.1002/14356007.a09_055](https://doi.org/10.1002/14356007.a09_055).
130. Magnesium Elektron, Inc, "Compuestos de circonio en la formulación de pinturas", Inpra Latina, 3 (4), 42 (1998).
131. R. Reinhardt, "Defoamer selection in water-borne coatings", J. Coat. Technol., 70 (885), 157 (1998).
132. V. Verkholtantsev, "Coating additives, part V. Additives for foam control", European Coat. J., (5), 50 (1999).
133. E. Orr, "Using additives to formulate environmentally friendly coatings", Coat. World, Nov/Dec, 34 (1997).
134. E. Orr, "Performance reengineering in environmentally friendly coatings. Part II", Coat. World, April, 58 (1998).
135. G. Pollano, A. Lurier, "Factors affecting salt spray resistance of an aqueous coating on metal", Paint & Coat. Ind., Mayo/Junio, 15 (1987).
136. R. Athey, E. Porowska, "Dispersants in aqueous anti-corrosion systems", European Coat. J., (1-2), 20 (1995).

137. V. Verkholtantsev, "Coating additives, part IV. Pigment suspensions and dispersing agents", *European Coat. J.*, (4), 108 (1999).
138. S. Creutz, "Design of polymeric dispersants for waterborne coatings", *J. Coat. Technol.*, 70 (883), 41 (1998).
139. M. Hourani, "Use of AMP as dispersing and pH stabiliser agent in emulsion paints", *Pitt. & Vern.*, 19 (75), 7 (1999).
140. J. Schwartz, "The importance of low dynamic surface tension in water-borne coatings", *J. Coat. Technol.*, 64 (812), 65 (1992).
141. K. Holmerg, "Novel surfactants for paints", *Surf. Coat. Int.*, 1993, (12), 481.
142. F. Galliano, D. Landolt, "Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel", *Prog. Org. Coat.* 44 (3), 217 (2002).
143. S. A Hodges, W. M. Uphues, M. T. Tran, "Non-toxic corrosion inhibitive synergistic system", *Surf. Coat. Technol.* 4, 178 (1997).
144. C.H. Simpson, "US Navy Develops Non-toxic, self-priming coatings for aluminium and steel", *Paint & Coat. Ind.*, June, 1993.
145. M.A. Jackson, "Formulation of waterborne epoxy primers: An evaluation of anticorrosive pigment", *JPCL*, 7(4), 54 (1990).
146. A. Kalendová, "Methods for testing and evaluating the flash corrosion", *Prog. Org. Coat.* 44 (3) 201 (2002).
147. Halox[®] Flash-X330 Halox Flash Rust Inhibitors. Technical Sheet.
148. G. Pollano, A. Lurier (Polyvinyl Chemicals Inc.), "Factors affecting salt spray resistance of an aqueous coating on metal", *Paint & Coat. Ind.* May/June, 45 (1987).

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL FOSFOSILICATO DE ALUMINIO

III.1 Curvas de precipitación

Para obtener las curvas correspondientes a todos los equilibrios involucrados en la precipitación del fosfosilicato de aluminio, se prepararon distintas soluciones las cuales se titularon con hidróxido de sodio 0,5000 M, exceptuando la solución de silicato de sodio que se valoró con ácido clorhídrico de la misma concentración. La composición de las soluciones utilizadas figura en el epígrafe de la Fig. III.1. Las soluciones se prepararon de tal manera que fue posible estudiar los equilibrios ácido-base y de precipitación en sistemas constituidos por los reactivos que se utilizaron en la síntesis del fosfosilicato de aluminio. En la preparación de las soluciones a titular se incluyeron cada uno de los mencionados reactivos; en primer lugar solos, luego combinados de a dos y finalmente los tres juntos. Excepto para la solución de silicato de sodio, el resto se acidificó con ácido clorhídrico a fin de lograr que el pH de las mismas descendiera por debajo de 1,20 para poder observar los cambios que se producen al aumentar el pH, los cuales, finalmente, deberían conducir a la precipitación del fosfosilicato de aluminio. Las titulaciones se hicieron siguiendo los procedimientos descritos en la literatura [1, 2].

Del análisis de las curvas de titulación de la Fig. III.1 puede observarse que no hay cambios significativos, en lo que respecta a la formación de nuevas fases, en la titulación del silicato de sodio acidificado con ácido clorhídrico, produciéndose un brusco aumento de pH al comienzo de la titulación. Algo similar

se observó al titular la solución que contenía silicato de sodio alcalino. A pH ~10,9 se observó, en ambos casos, una pequeña inflexión en la curva de titulación que podría asociarse a algún cambio en la estructura del silicato de sodio en solución.

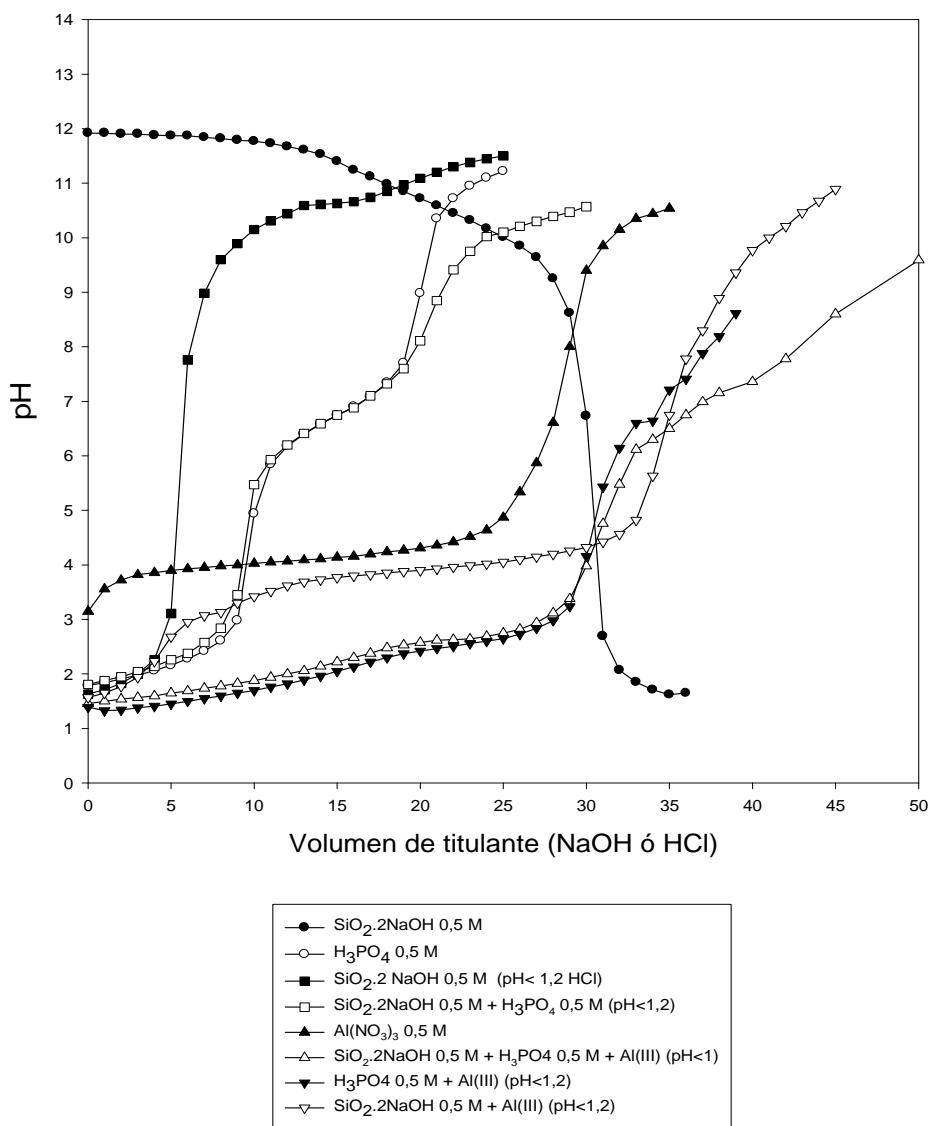


Figura III-1. Estudio de los equilibrios en los que intervienen los reactivos para sintetizar el fosfosilicato de aluminio

La valoración del ácido fosfórico no cambia significativamente por la presencia de sílice, al menos en la zona de pH < 7. Sin embargo, se notan diferencia entre ambas curvas a pH > 7 debido, probablemente a la hidrólisis de los compuestos que coprecipitaron y que podrían ser de naturaleza silícea.

La curva de precipitación del hidróxido de aluminio tiene el perfil convencional al igual que la de precipitación del fosfato de aluminio. Cuando la precipitación se hace en presencia de silicato de sodio se observaron diferencias a partir del punto final de la titulación debido, probablemente, a la hidrólisis alcalina de compuestos que se formaron. Además, existen evidencias claras de que se formó un compuesto entre la sílice y el aluminio, a un pH inferior al que corresponde a la precipitación del hidróxido de aluminio.

III.2 Análisis de la composición de los precipitados y de la solución en contacto con ellos en la curva de precipitación del fosfosilicato de aluminio.

A fin de comprender la naturaleza de los compuestos que se fueron formando en el sistema $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaOH}$ 0,1 M + H_3PO_4 0,1 M + Al(III) 0,1 M, se realizó una titulación por pasos colocando en una serie de vasos de precipitación 10,00 mL de H_3PO_4 0,1 M + 10 mL Al(III) 0,1 M y se agregaron, a cada vaso de precipitación, volúmenes crecientes de $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaOH}$ 0,1000 M. Se registraron los volúmenes agregados, se homogeneizó el contenido de cada vaso y se dejó el sistema en reposo por un lapso de 24 horas a fin de permitir una completa reacción entre los reactivos utilizados. Luego, se midió el pH de la solución en cada vaso con lo cual se graficó la curva de la Fig. III.2. Se analizaron los precipitados obtenidos por el agregado de distintos volúmenes de reactivo titulante, mediante espectroscopía IR, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer 580 B. Paralelamente se determinó la composición del líquido en equilibrio con el precipitado, por técnicas analíticas corrientes, a fin de determinar el contenido de las especies SiO_2 , PO_4^{3-} y Al^{3+} . A partir de estos valores se calculó la cantidad de milimoles de estas especies en el precipitado.

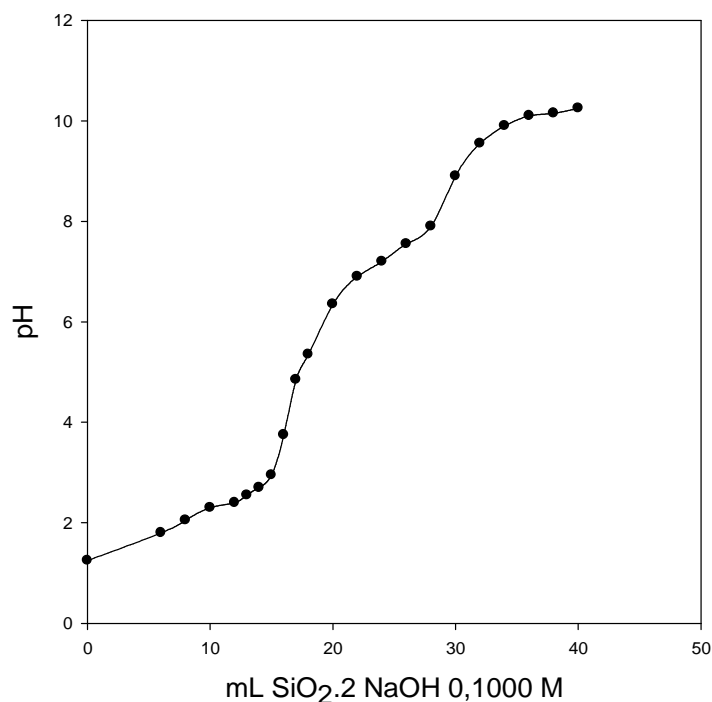


Figura III.2. Curva de titulación de la solución H_3PO_4 0,1 M + Al(III) 0,1 M con $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaOH}$ 0,1 M

Para efectuar este análisis se consideraron los siguientes volúmenes de las curvas de titulación de la Fig. III.2: a) 11,00 mL; b) 14,00 mL; c) 17,00 mL; d) 23,00 mL; e) 27,00 mL y f) 38 mL, respectivamente.

Los espectros IR obtenidos en las distintas etapas de la titulación (Fig. III.3a-f) se compararon con espectros patrones obtenidos de la literatura especializada [3-5]. Los espectros obtenidos corresponden al fosfosilicato de aluminio [3]. Si bien la banda que aparece en $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ es común a todos los fosfatos y fosfosilicatos, las bandas que aparecen en ~ 917 y 1640 cm^{-1} , respectivamente, son típicas de los fosfosilicatos. Puede decirse lo mismo de la banda compleja que está centrada en $\sim 532 \text{ cm}^{-1}$. La banda a 1385 cm^{-1} podría atribuirse a los contraiones de la fracción silícea, en este caso nitratos.

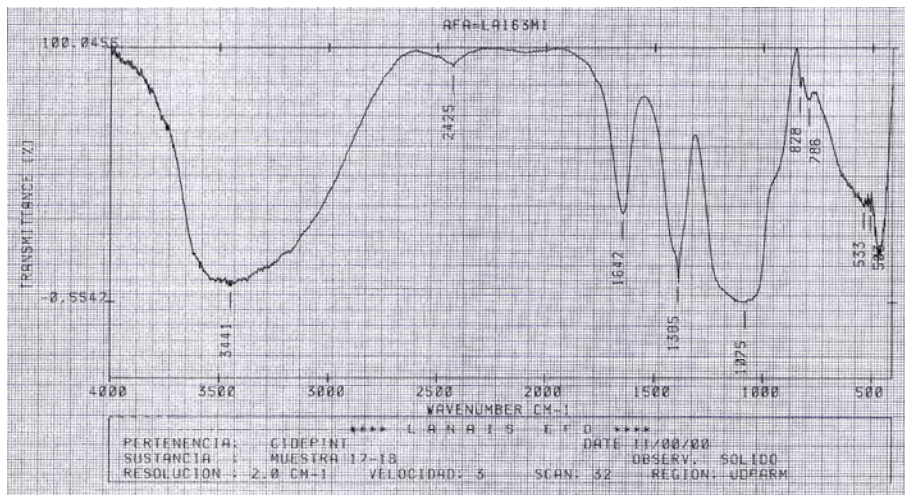
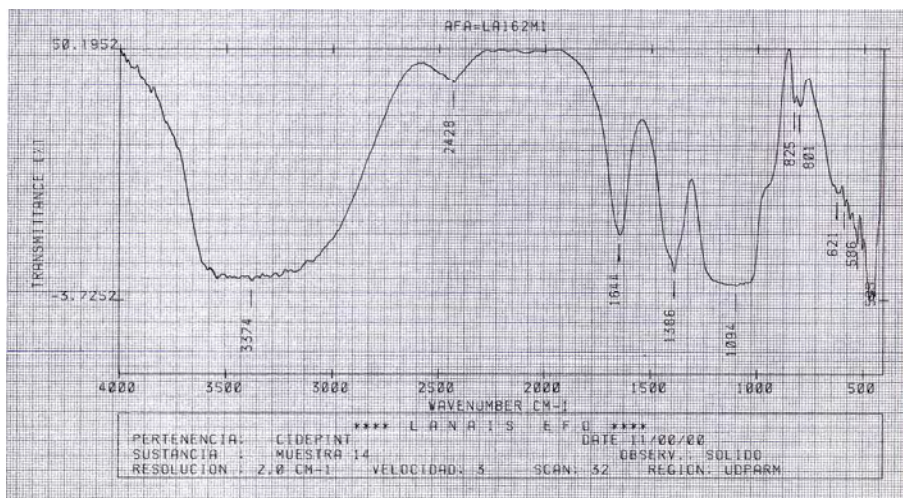
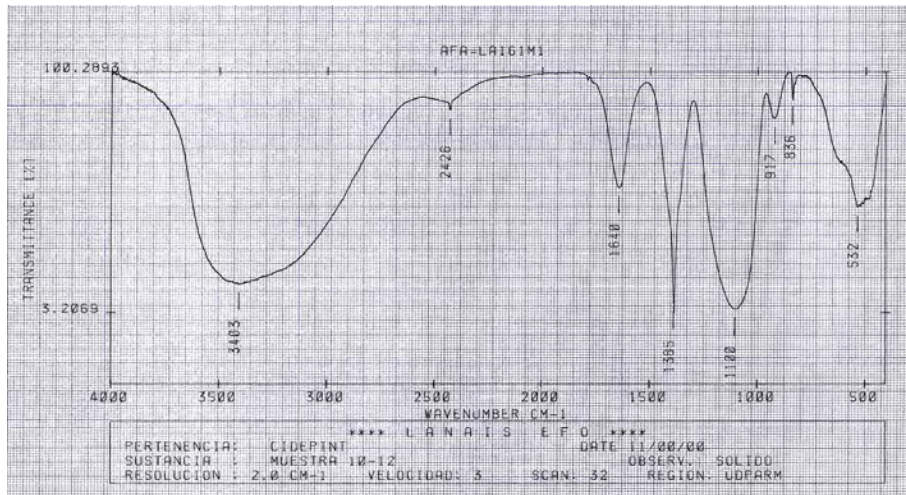


Figura III.3a-c. Espectros IR de los precipitados obtenidos en la titulación del sistema: H_3PO_4 0,5 M + Al(III) (pH<1) para distintos agregados de reactivo titulante, $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaOH}$ 0,5 M: a) 11 mL, b) 14 mL y c) 17 mL.

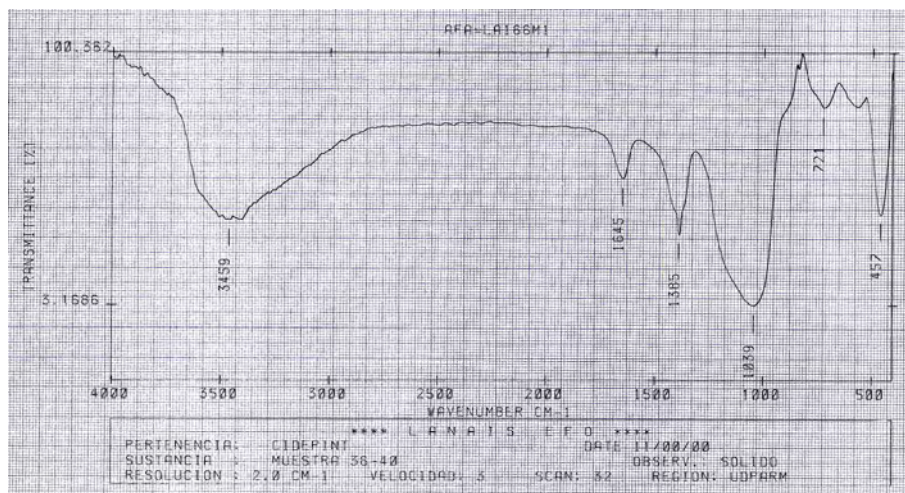
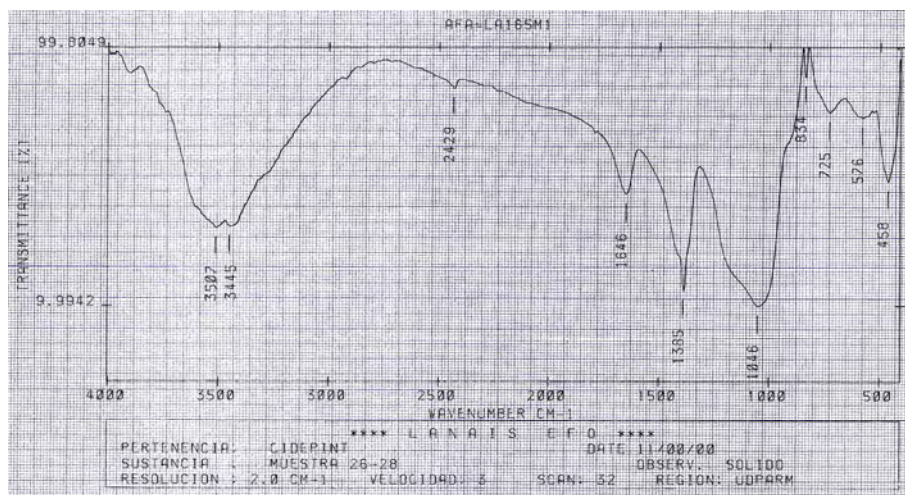
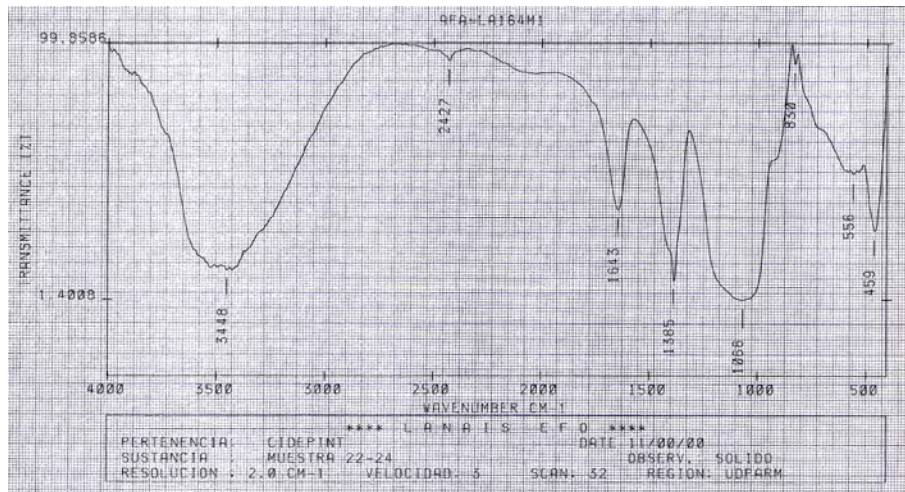


Figura III.3d-f. Espectros IR de los precipitados obtenidos en la titulación del sistema: H_3PO_4 0,5 M + $Al(III)$ ($pH < 1$) para distintos agregados de reactivo titulante, $SiO_2 \cdot 2NaOH$ 0,5 M: d) 23 mL, e) 27 mL y f) 40 mL.

El fosfato de aluminio presenta una banda en 1660 cm^{-1} pero no tiene la banda de 1385 cm^{-1} [4]. Por esta razón, se concluye que se ha formado un fosfosilicato de aluminio y que no ha precipitado fosfato de aluminio durante la titulación.

La banda centrada en $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ modificó su forma a lo largo de la titulación. El ensanchamiento de esta banda se atribuyó a la presencia de sílice en el precipitado. Esta modificación en la banda de absorción de los fosfatos fue perceptible a partir del agregado de $14,00\text{ mL}$ de reactivo titulante. El par de bandas que se observaron en la región comprendida entre 786 y 836 cm^{-1} pueden atribuirse, también, a la presencia de sílice y tienden a desaparecer para los volúmenes mayores de silicato de sodio agregado. Igualmente, la banda que se detectó a $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ se originó por la presencia de sílice en el precipitado. Esta banda se hizo más intensa a medida que aumentó el volumen de silicato de sodio agregado. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el análisis de las soluciones en equilibrio con los distintos precipitados (Tabla III.2).

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla III.2, se puede apreciar que, en un amplio intervalo de volúmenes de silicato de sodio agregado, la relación de moles de PO_4^{3-} y de Al^{3+} , en el precipitado, corresponde a la relación de moles del fosfosilicato de aluminio. En cambio, la cantidad de moles de sílice por mol de fosfosilicato de aluminio se mantiene cercana a uno para un intervalo de volúmenes comprendido entre $14,00$ y $23,00\text{ mL}$ de reactivo. Luego, el contenido de sílice por mol de fosfosilicato de aluminio crece significativamente por encima de la unidad. Por lo tanto, se concluye que la sílice co-precipita con el fosfato de aluminio en cantidades variables que dependen, fundamentalmente, de la cantidad de sílice utilizada para la precipitación. Estos resultados están de acuerdo con el hecho de que muchos fosfosilicatos comerciales difieren,

básicamente, en el contenido de sílice, el cual, como se vio, depende de los moles de sílice utilizados en la precipitación [5, 6].

Tabla III.2. Composición del líquido en equilibrio con el precipitado para distintos volúmenes de reactivo titulante agregado.

Volumen de titulante (mL)	Contenido de las especies iónicas en mili-moles					
	PO ₄ ³⁻		Al ³⁺		SiO ₂	
	líquido	precipitado	líquido	precipitado	líquido	precipitado
11	0,46	0,54	0,16	0,84	0,91	0,20
14	0,14	0,86	0,11	0,89	0,61	0,79
17	0,16	0,84	0,07	0,93	0,51	1,24
23	0,33	0,67	0,17	0,83	0,91	1,39
27	0,24	0,76	0,07	0,93	0,15	2,55
38	0,28	0,72	0,10	0,90	0,60	3,20

III.3 Preparación del fosfosilicato de aluminio

A fin de obtener el precipitado de fosfosilicato de aluminio, se preparó, en primera instancia, una solución de silicato de sodio. Para ello se partió de una sílice nanométrica (Aerosil 200), tamaño de partícula entre 12 y 16 nm y superficie específica de 200 m²g⁻¹; disolviendo 0,6000 g de la misma en 100 mL de agua destilada que contenía 0,800 g de hidróxido de sodio. Luego, se agregó ácido fosfórico a esta solución hasta que su pH descendió a 1,2. Finalmente, se agregaron 3,75 g de nitrato de aluminio nonahidratado. El agregado de los

reactivos se realizó con agitación constante de 300 rpm. El sistema resultante se dejó reposar durante 24 horas y se ajustó el pH del mismo a 3,0, empleando un electrodo de vidrio y solución de NaOH 0,50 M.

Una vez obtenido el precipitado, éste se filtró al vacío por medio de un embudo tipo Büchner, con papel de filtro de poro mediano (Whatman 40), se secó al aire y se molió para que pase por el tamiz Sieve N° 20. Finalmente, el precipitado fue secado a 50°C hasta peso constante.

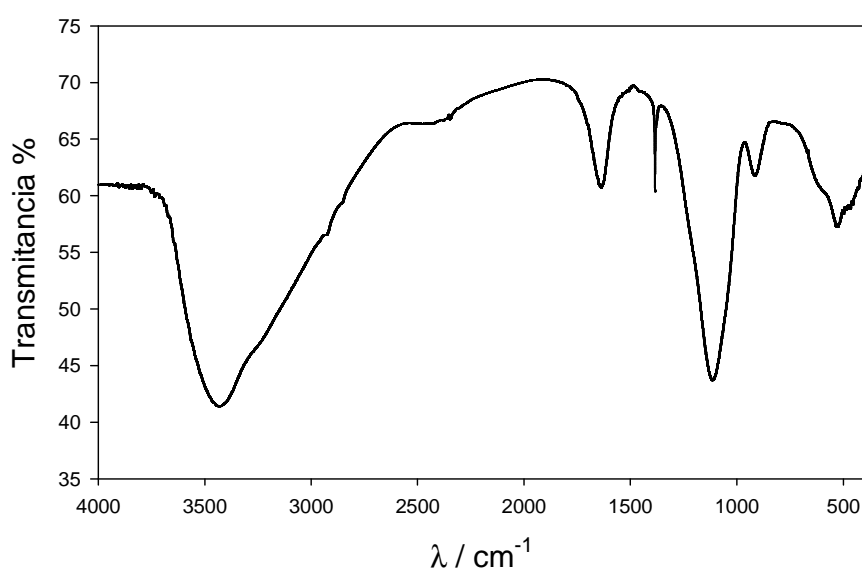


Figura III.4. Espectro FTIR del fosfosilicato de aluminio

III. 4 Caracterización del fosfosilicato de aluminio

III.4.1 Composición Química y espectro FTIR

Para caracterizar el sólido precipitado se obtuvo su espectro FTIR (Fig. III.4) y la composición química del mismo. El espectro presentó la banda característica correspondiente al estiramiento de los enlaces del anión fosfato en la región de 1000-1100 cm⁻¹ y la banda entre 500-600 cm⁻¹ que puede asignarse a la torsión de los enlaces del mencionado anión.

El análisis químico del precipitado mostró que los moles de PO_4^{3-} y los moles de aluminio del precipitado estaban en la relación 1:1. La relación de moles de sílice con respecto a los moles de fosfato de aluminio era 1:1,5 similar a la reportada en la bibliografía [7].

III. 4.2 Estudio de la naturaleza de los productos de corrosión formados por interacción entre el fosfosilicato de aluminio y el sustrato metálico

Para estudiar la naturaleza de los productos de reacción entre el fosfosilicato de aluminio y el sustrato metálico se prepararon mezclas de los respectivos metales y del óxido que estaba sobre los paneles oxidados con el fosfosilicato de aluminio. En el caso del acero SAE 1010 se realizaron mezclas de hierro en polvo p.a. con el pigmento en una relación molar 1:1, tratando de respetar la estequiometría del posible producto de reacción; en este caso fosfato de hierro. Para estudiar la reacción del óxido de hierro con el fosfosilicato de aluminio la relación de mezcla óxido:pigmento fue 2:1. Para ello se utilizó el óxido crecido naturalmente sobre un panel de acero oxidado conservado en atmósfera de laboratorio durante 2 años (20 ± 2 °C, HR 70%). Este óxido estaba compuesto, básicamente por ferrihidrita (bandas a: 463, 539 y 1384 cm^{-1}), feroxihita (banda típica a: 477 cm^{-1}) y lepidocrosita (bandas a: 742 and 1020 cm^{-1}) (Fig. III.5). Finalmente, la relación de mezcla zinc:fosfosilicato de aluminio fue 3:2. Las mezclas preparadas se dejaron en ambiente de laboratorio (20 ± 2 °C; HR 70%) durante 15 días, humedeciéndolas periódicamente con agua destilada. Luego, se secaron a 100 ± 5 °C hasta peso constante y se obtuvieron los espectros FTIR de las mismas preparando una pastilla de bromuro de potasio. El espectrómetro IR utilizado fue el SPECTRUM ONE de Perkin Elmer.

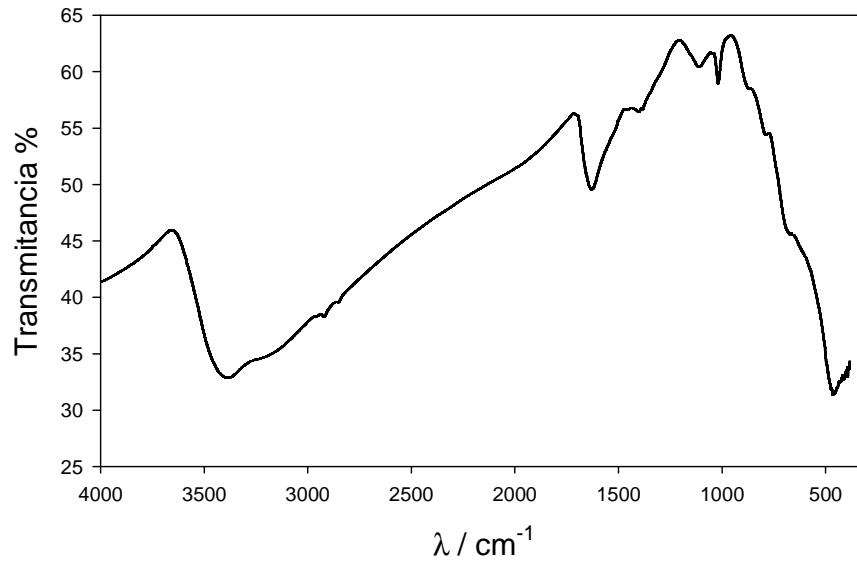


Figura III.5. Espectro FTIR de los óxidos crecidos naturalmente sobre paneles de acero SAE 1010 ($20 \pm ^\circ\text{C}$, HR 65%)

El análisis de los espectros mostró que no se formaron óxidos de hierro, en el caso de los metales ferrosos (Fig. III.6 y 7). Por otro lado, los óxidos de hierro de la chapa oxidada fueron convertidos en fosfatos (Fig. III. 7). En ambos casos el producto de reacción fue un fosfato.

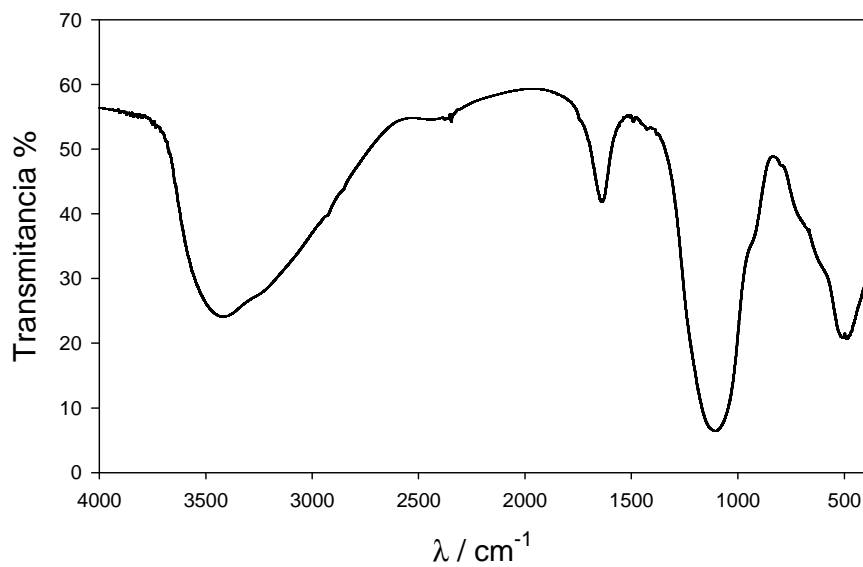


Figura III. 6. Espectro FTIR de los productos de reacción entre el hierro y el fosfosilicato de aluminio

Algo similar puede decirse de la reacción entre el cinc y el fosfosilicato de aluminio dado que no se detectó la formación de óxidos de cinc sino la de un fosfato según puede verse en la Fig. III.8.

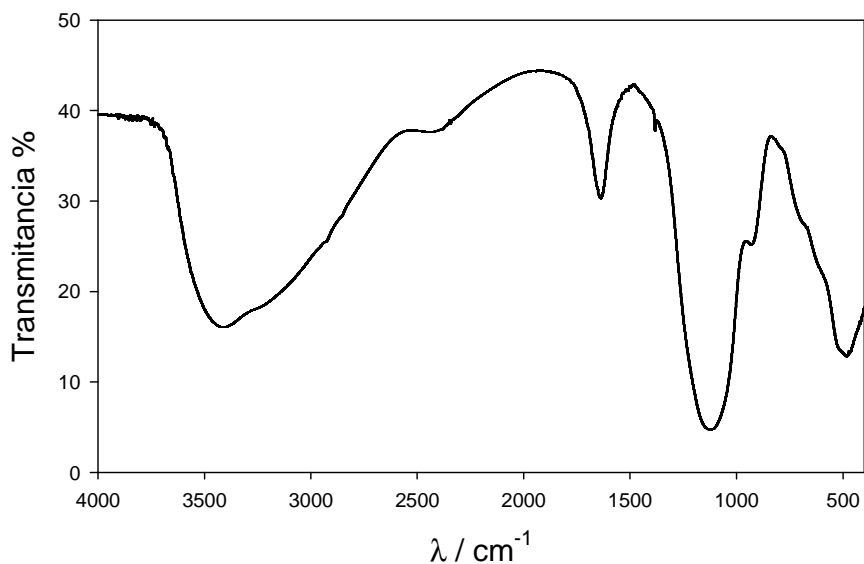


Figura III. 7. Espectro FTIR de los productos de reacción entre los óxidos crecidos sobre el acero SAE 1010 y el fosfosilicato de aluminio

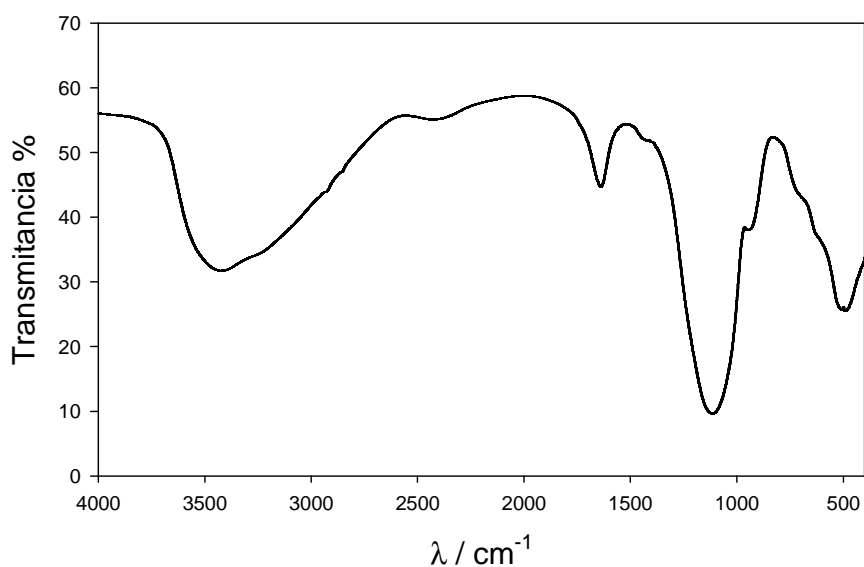


Figura III. 8. Espectro FTIR de los productos de reacción entre el cinc y el fosfosilicato de aluminio

Los espectros de las mezclas son muy similares y se observó un corrimiento del máximo de absorción a 1000 cm^{-1} , correspondiente al fosfato, lo cual estaría indicando, probablemente, un cambio en la estructura química del mismo. No se observó la banda a 1380 cm^{-1} que aparecía en el espectro FTIR del fosfosilicato de aluminio.

III. 4. 3 Caracterización electroquímica del fosfosilicato de aluminio

El comportamiento electroquímico del fosfosilicato de aluminio se estudió mediante la medida del potencial de corrosión y de la velocidad de corrosión de los metales seleccionados (acero SAE 1010, acero SAE1010 oxidado y acero galvanizado) en un electrolito que contenía cloruro y fosfosilicato de aluminio en suspensión. También se obtuvieron las curvas de polarización de cada metal en un medio similar. Para los controles se utilizó como electrolito soporte una solución de cloruro de sodio. Luego de la medición del potencial de corrosión, los paneles de ensayo se observaron por microscopía electrónica de barrido (MEB).

III.4.3.1 Medición del potencial de corrosión de los distintos sustratos metálicos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio

Para la medida del potencial de corrosión se delimitaron áreas de 4 cm^2 sobre los correspondientes paneles metálicos, enmascarando el resto de la superficie con cera de abejas. El electrodo de acero SAE 1010 oxidado se obtuvo de manera similar pero utilizando paneles cortados de una placa de acero SAE 1010 oxidado, de la manera que se describió primeramente. La preparación superficial de los electrodos se realizó según el procedimiento descrito en la

Sección IV.1. El electrolito soporte utilizado fue NaCl 0,025 M y las medidas se hicieron en soluciones agitadas (300 rpm), normalmente aireadas. El potencial de corrosión se midió con un voltímetro de alta impedancia de entrada durante 4 horas y, finalmente, a las 24 horas. Las medidas se hicieron con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS).

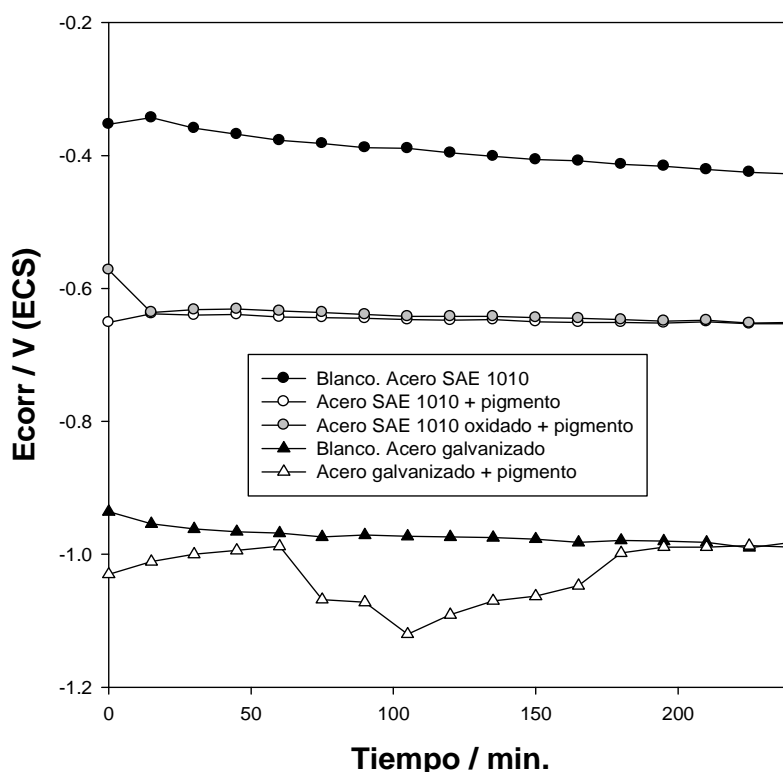


Figura III.9. Potencial de corrosión de los metales en NaCl 0,025M.

Las medidas de potencial de corrosión de los paneles de acero mostraron que los metales estudiados eran más activos en las suspensiones de pigmento (Fig. III.9) dado que la presencia del pigmento produjo un corrimiento inicial del potencial de -200 mV. La curva del acero oxidado en el electrolito soporte fue similar a la del acero SAE 1010; por esta razón no se la incluyó en el dibujo. El potencial de corrosión del acero galvanizado se corrió a valores más negativos a partir de los 50 minutos de inmersión. Esto estaría indicando la formación de una

película de origen anódico sobre la superficie del metal el cual, finalmente, adquirió el potencial que tenía el acero galvanizado en ausencia de pigmento.

Una vez finalizada la medición del potencial de corrosión, los paneles se retiraron de la solución, se lavaron con agua destilada y, luego, con acetona y se secaron con aire caliente a ~50 °C. La superficie de los paneles expuesto, como se dijo anteriormente, se observó por MEB, utilizando un microscopio marca FEI, modelo Quanta 200, con filamento de tungsteno. La composición elemental de la película protectora se obtuvo con un microanalizador de RX, dispersivo en energía, marca EDAX y detector Apollo 40.

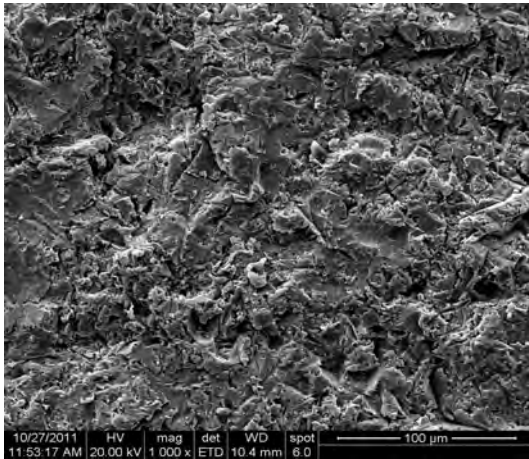
En la Micrografía III.1 puede verse el aspecto que presentó el panel arenado sin tratar. Luego del contacto con la suspensión de fosfosilicato de aluminio, la superficie adquirió una textura granular (Micrografía III.2). La Micrografía III.3 es una ampliación del ángulo superior izquierdo de la Micrografía III.2. La superficie observada estaba constituida por una película de productos de reacción con algunas cavidades. El contenido de P y de Al en la película eran algo elevados; 8,18 y 8,68%, respectivamente (Espectro III.1). El valor elevado del contenido de fósforo en la película protectora estaría indicando que se alcanzó un grado de fosfatización importante del metal base. El valor del contenido de O sugiere que el aluminio podría estar como óxido junto con algo de oxihidróxidos de hierro. Para observar las partículas más pequeñas, de oxihidróxidos de hierro, se utilizó una magnificación mayor (18000X, Micrografía III.4). Además de las partículas pequeñas, se pudo apreciar la existencia de placas formadas por productos similares a los que cubren el resto de la superficie (Espectro III.2).

La Micrografía III.5 muestra la superficie del acero oxidado luego del

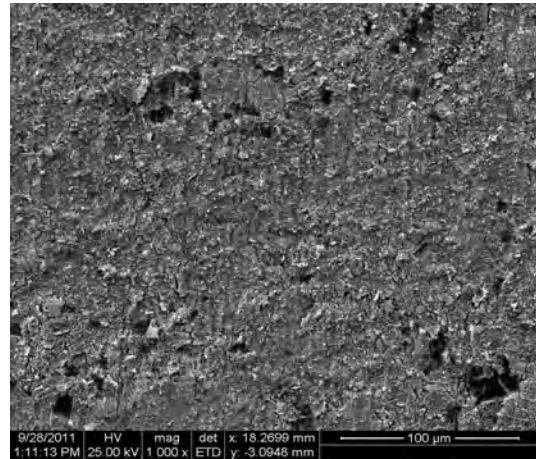
cepillado manual y el pulido con papel esmeril N° 100, observándose, claramente, las líneas de pulido. Las Micrografías III.6 y III.7 muestran el aspecto distintas zonas de la superficie luego del tratamiento de la misma con la suspensión de fosfosilicato de aluminio; pudiendo apreciarse la casi desaparición de estas líneas. Se observan áreas con una textura más lisa y otras áreas con manchas oscuras y la formación de una película. La Micrografía III.8 permite apreciar que, junto con las zonas de textura lisa existen otras morfologías como de gránulos y de formaciones con aspecto de “lajas”.

La composición de los gránulos era, básicamente, oxihidróxidos de hierro (Espectro III.3) con bajo contenido de P (2,81%), Al (1,13%) y Si (0,81%). El contenido de oxihidróxidos en el resto de las formaciones es sensiblemente menor, con una fuerte contribución del metal base. Finalmente, se detectó la presencia de geles formados por oxihidróxidos de hierro fosfatizados (Micrografía III.9); contenido de P de ~16%, y con un contenido relativamente elevado de Al (5,22%). El contenido de Si, como en todos los casos, es bajo (0,11%). También en este caso pudo apreciarse la fosfatización del metal base.

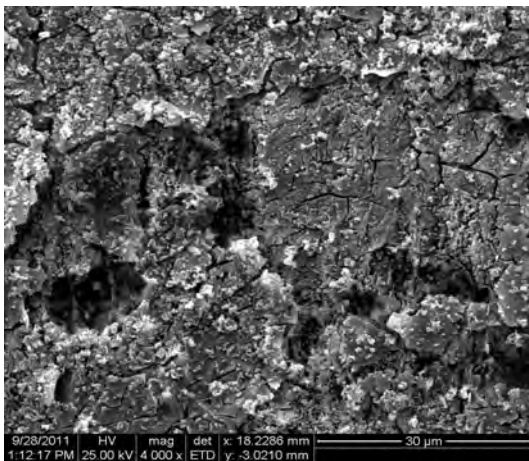
El acero galvanizado en contacto con el pigmento inhibidor estaba cubierto con una película de productos de reacción y partículas blancas en algunos sectores (Micrografía III.10). La película estaba compuesta por oxihidróxidos de cinc con un elevado contenido de P (12,2%) y algo de aluminio (0,90%). No se detectó la presencia de Si. Las partículas blancas presentaron mayor contenido de Al (5,61%). Observada con una magnificación mayor (11000X) la película estaba agrietada (Micrografía III.11). Se detectaron otras zonas con una estructura superficial diferente (Micrografía III.12) pero con similar composición en lo que respecta a los oxihidróxidos de cinc. También se detectó la presencia de Si



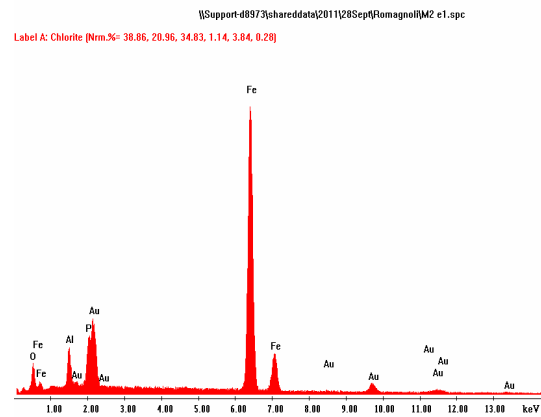
Micrografía III. 1



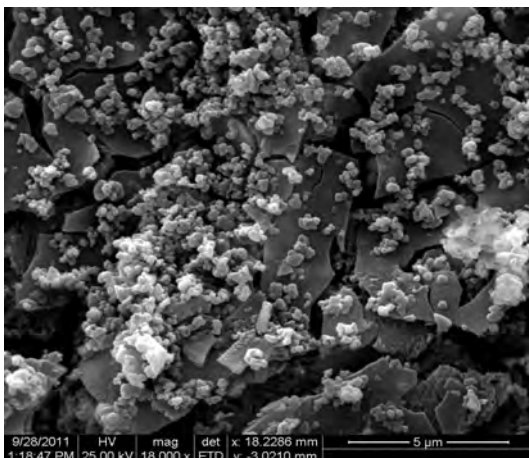
Micrografía III. 2



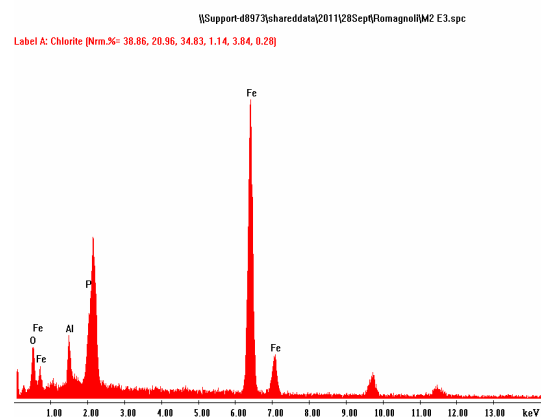
Micrografía III. 3



Espectro III. 1

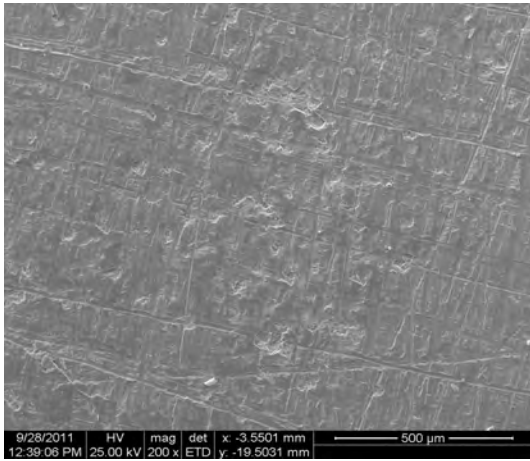


Micrografía III. 4

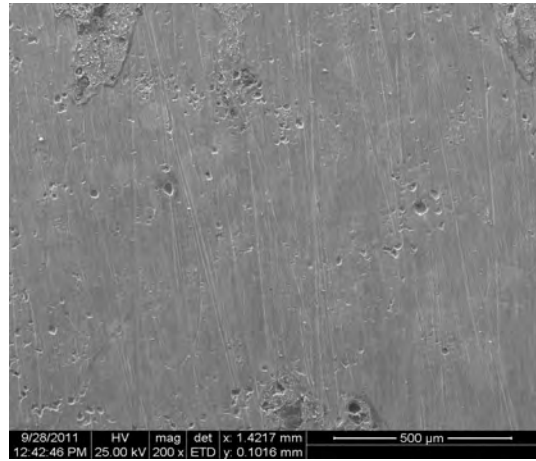


Espectro III. 2

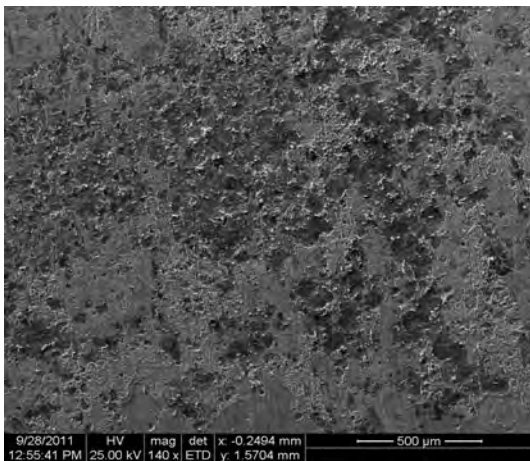
Micrografías y espectros EDX del acero SAE 1010 en suspensiones de fosfosilicato de aluminio



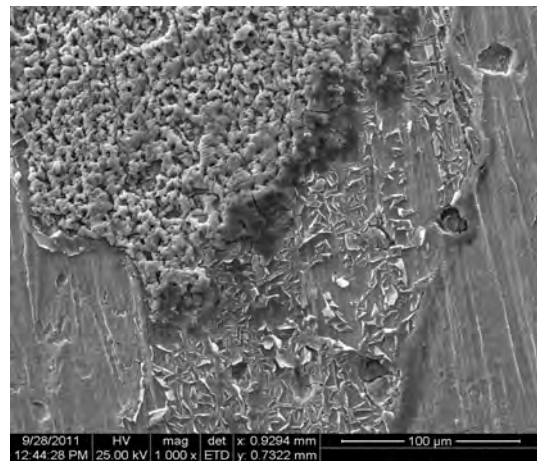
Micrografía III. 5



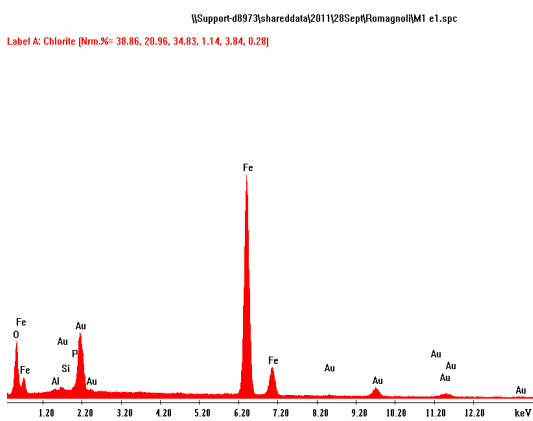
Micrografía III. 6



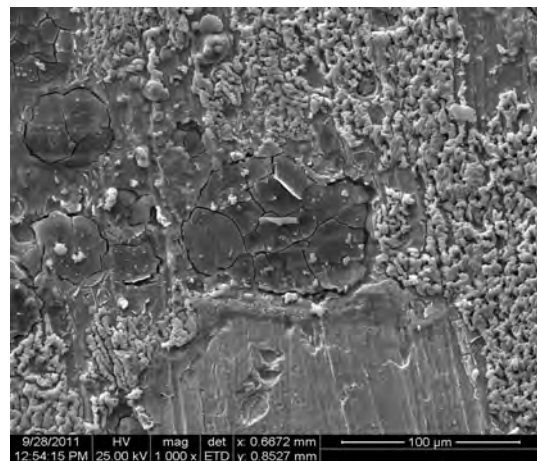
Micrografía III. 7



Micrografía III. 8

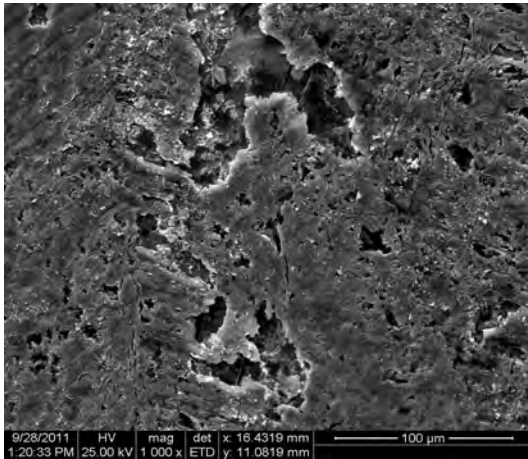


Espectro III. 3

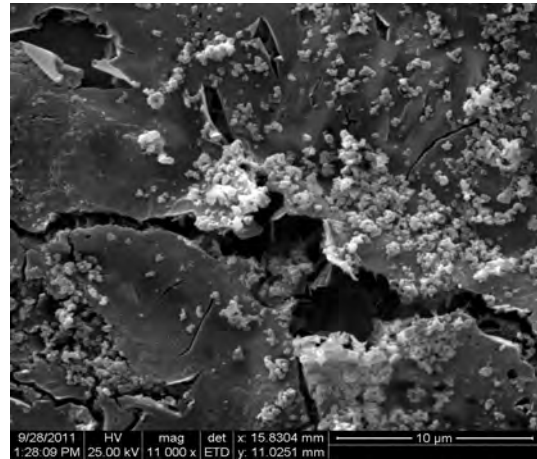


Micrografía III. 9

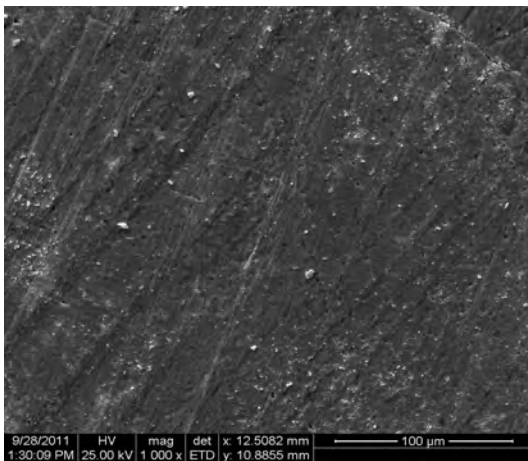
Micrografías y espectros EDX del acero SAE 1010 oxidado en suspensiones de fosfosilicato de aluminio



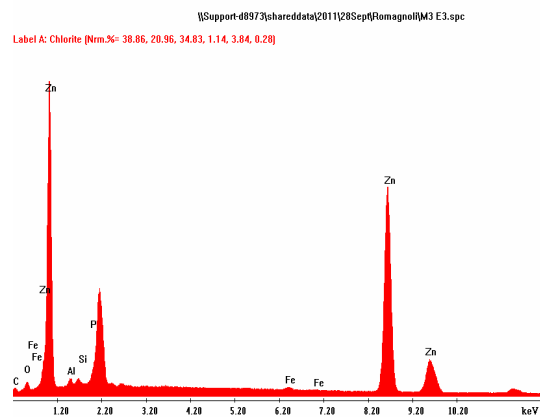
Micrografía III. 10



Micrografía III. 11



Micrografía III. 12



Espectro III. 4

Micrografías y espectros EDX del acero galvanizado en suspensiones de fosfosilicato de aluminio

en pequeñas proporciones (0,23%). La presencia de fosfosilicato de aluminio permitió incorporar tenores algo elevados de fosfato a la película protectora.

III.4.3.2 Medición de la velocidad de corrosión de los distintos sustratos metálicos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio

Para determinar la velocidad de corrosión de los distintos sustratos

estudiados se utilizó una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un disco del metal de interés de 0,50 cm de diámetro, el contraelectrodo una malla de Pt de gran área y el de referencia el de calomel saturado (ECS). La superficie del electrodo se pulió con esmeril nº 600. En el caso del acero oxidado, la superficie se preparó de la manera descrita en la sección III.4.1, delimitando un área similar, utilizando cera de abeja.

Tabla III.3. Resistencia a la polarización de los distintos metales ensayados.

Electrodo	Electrolito	2 horas		4 horas		6 horas		24 horas	
		Rpsc	Rpcc	Rpsc	Rpcc	Rpsc	Rpcc	Rpsc	Rpcc
Acero SAE 1010	1	0,98	0,92	0,88	0,82	0,81	0,74	1,25	1,07
Acero SAE 1010	2	0,62	0,57	0,46	0,27	0,44	0,42	0,30	0,25
Acero SAE 1010 oxidado	1	0,22	0,20	0,30	0,23	0,26	0,21	0,31	0,30
Acero SAE 1010 oxidado	2	0,14	0,11	0,15	0,13	0,16	0,12	0,32	0,30
Cinc	1	0,15	0,10	0,17	0,10	0,19	0,13	0,32	0,23
Cinc	2	0,42	0,30	0,24	0,17	0,31	0,25	0,35	0,38

Referencias:

Electrolito 1: NaCl 0,1 M, normalmente aireado, agitación 300 rpm.

Electrolito 2: suspensión de fosfosilicato de aluminio en NaCl 0,1 M, normalmente aireado, agitación 300 rpm.

Rpsc: resistencia a la polarización sin compensación de caída óhmica, expresada en $k\Omega cm^2$.

Rpcc: resistencia a la polarización con compensación de caída óhmica, expresada en $k\Omega cm^2$.

Se barrieron potenciales en un rango de ± 20 mV con respecto al potencial de reposo a una velocidad de $0,166$ mVs⁻¹. Las medidas se realizaron con un potenciostato PAR modelo 273 A. Los datos obtenidos se procesaron con el Software de Corrosión M352 de EG&G Princeton Applied Research. A fin de dispersar el pigmento, la solución se agitó con un agitador de hélice de VELP Scientifica, siendo la velocidad de rotación 300 rpm. El valor de la velocidad de

corrosión, a distintos tiempos de exposición, se obtuvo a partir de la determinación de la resistencia a la polarización, con compensación de caída óhmica, siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [7-9]. La resistencia a la polarización, con y sin compensación de caída óhmica, se consignó en la Tabla III.3 mientras que las velocidades de corrosión en la Tabla III.4.

Las diferencias entre la resistencia a la polarización sin compensación por caída óhmica y con compensación por caída óhmica no son significativas lo cual estaría indicando que la película formada sobre el electrodo no tiene una resistencia importante al flujo de iones y, en consecuencia, tienen un pobre efecto barrera (Tabla III.3).

Tabla III.4. Velocidad de corrosión de los distintos metales ensayados

Electrodo	Electrolito	2 horas	4 horas	6 horas	24 horas
Acero SAE 1010	1	84,2 μAcm^{-2}	94,4 μAcm^{-2}	0,41 mAcm^{-2}	72,4 μAcm^{-2}
Acero SAE 1010	2	0,13 mAcm^{-2}	0,27 mAcm^{-2}	0,18 mAcm^{-2}	0,30 mAcm^{-2}
Acero SAE 1010 oxidado	1	82,7 μAcm^{-2}	93,7 μAcm^{-2}	0,10 mAcm^{-2}	70,8 μAcm^{-2}
Acero SAE 1010 oxidado	2	0,19 mAcm^{-2}	0,16 mAcm^{-2}	0,18 mAcm^{-2}	71,8 μAcm^{-2}
Cinc	1	0,72 mAcm^{-2}	0,75 mAcm^{-2}	0,57 mAcm^{-2}	0,32 mAcm^{-2}
Cinc	2	0,25 mAcm^{-2}	0,44 mAcm^{-2}	0,31 mAcm^{-2}	0,20 mAcm^{-2}

Referencias:

Electrolito 1: NaCl 0,1 M, normalmente aireado, agitación 300 rpm.

Electrolito 2: suspensión de fosfosilicato de aluminio en NaCl 0,1 M, normalmente aireado, agitación 300 rpm.

La velocidad de corrosión del acero SAE 1010, como puede verse en la Tabla III.4, aumentó hasta las 6 horas de exposición y disminuyó a las 24 horas

debido a la formación de una película de productos de oxidación sobre el acero. En presencia de fosfosilicato de aluminio, la velocidad de corrosión del acero resultó, en general, más alta que en el electrolito soporte debido a la protonación de la fracción silícea del fosfosilicato de aluminio. Al elevarse el pH de la suspensión a 7, con una solución diluida de hidróxido de sodio, la velocidad de corrosión disminuyó significativamente a ~ 10% de su valor inicial. Esta propiedad del fosfosilicato de aluminio es interesante para la formulación de imprimaciones reactivas, como la desarrollada en esta investigación, dado que puede producir una reacción más intensa con el sustrato metálico y, luego, al elevarse el pH, generar una película de conversión con características protectoras por la precipitación de fosfatos y oxihidróxidos de hierro.

En el caso del acero oxidado, la velocidad de corrosión en presencia del pigmento fue, en general, algo menor que la del acero SAE 1010, particularmente al cabo de 4 horas de exposición. No varió significativamente al cabo de las 6 horas y descendió luego de un día de inmersión en el electrolito soporte. Esto puede atribuirse a la estructura de la película que formaron, sobre el electrodo, el óxido original, los productos de corrosión del acero y el fosfosilicato de aluminio.

La velocidad de corrosión del acero en suspensiones de fosfosilicato de aluminio resultó, en general, sensiblemente más alta que la del acero en suspensiones de fosfato de aluminio que fue ~ $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ [11].

La velocidad de corrosión del cinc en el electrolito soporte desciende a medida que aumenta el tiempo de exposición debido a la naturaleza de los productos de corrosión depositados sobre el electrodo. En presencia de

fosfosilicato de aluminio, la disolución del cinc se activa para, luego, adquirir valores más bajos que los obtenidos en electrolito soporte. En este caso, la naturaleza de los productos de corrosión originó una mayor protección del sustrato metálico.

III.4.3.3 Curvas de polarización de los distintos sustratos metálicos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio

Las curvas de polarización de los distintos sustratos metálicos, en ausencia y en presencia de fosfosilicato de aluminio, se obtuvieron en soluciones normalmente aireadas (300 rpm), con agitación, utilizando una celda convencional de tres electrodos similar a la utilizada para determinar la velocidad de corrosión, también con NaCl 0,1 M como electrolito soporte.

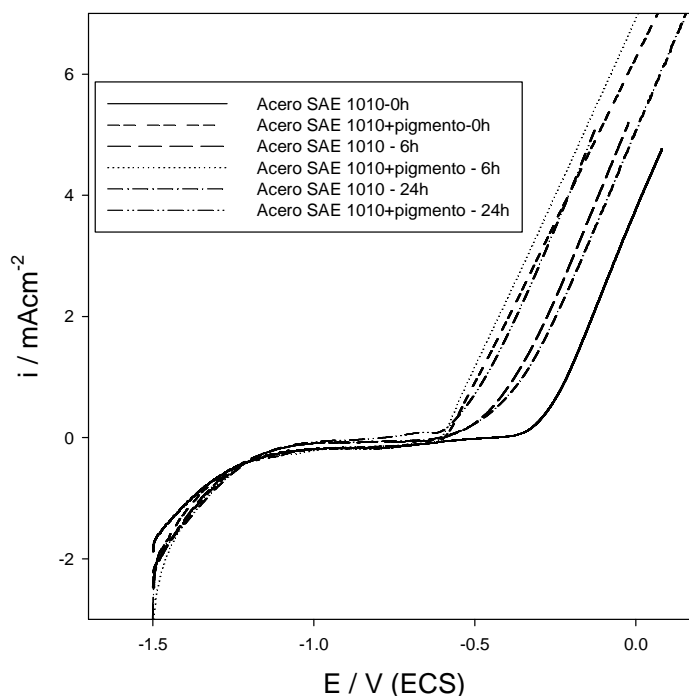


Figura III.10. Curvas de polarización del acero SAE 1010 en soluciones de NaCl 0,1 M, en ausencia y en presencia de fosfosilicato de aluminio

Las curvas de polarización se obtuvieron utilizando el Software de Corrosión M 352 the EG&G Princeton Applied Research. La velocidad de barrido de potencial fue de 1mVs^{-1} .

El análisis de las curvas de polarización del acero SAE 1010 (Fig. III.10) mostró que las densidades de corriente más altas se obtuvieron cuando el sustrato metálico estuvo en contacto con las suspensiones que contenían fosfosilicato de aluminio, particularmente a las 6 horas de inmersión. Al cabo de un día, la corriente disminuyó ligeramente debido, probablemente, a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo. Estos resultados estarían mostrando que el fosfosilicato de aluminio es un pigmento activo que favorece la disolución del sustrato metálico. Esto último resulta particularmente efectivo cuando se desea formular un tratamiento imprimante que genere películas de conversión sobre la superficie metálica.

El análisis de las curvas de polarización del acero oxidado mostró un comportamiento similar de este sistema con respecto al acero SAE 1010 en el sentido de que el acero oxidado fue, en general, más activo en suspensiones del pigmento, mostrando, en consecuencia, mayor velocidad de disolución (Fig. III.11). Este comportamiento se revierte a las 24 horas. La reacción de reducción de oxígeno para ambos aceros estaba inhibida.

Las curvas de polarización del acero galvanizado en presencia y en ausencia del pigmento son muy similares al inicio del período de inmersión (Fig. III.12).

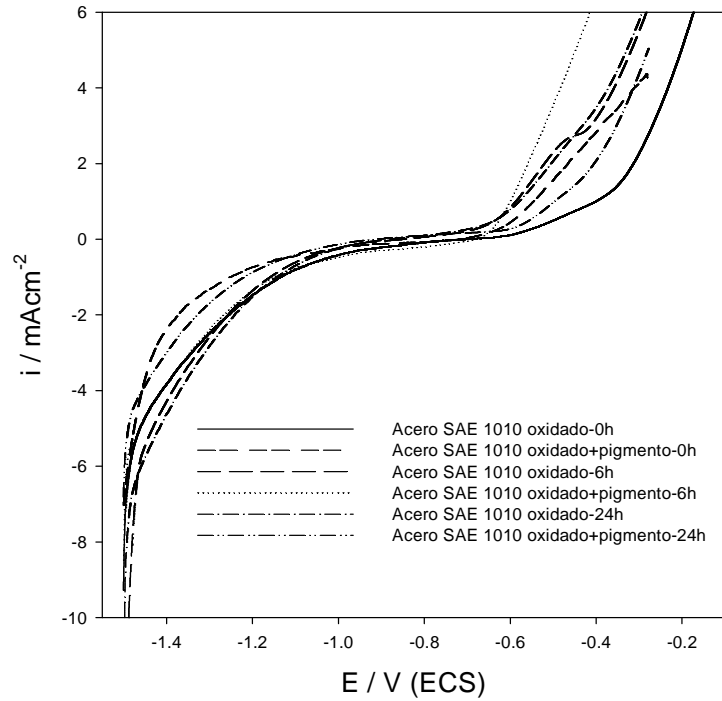


Figura III.11. Curvas de polarización del acero SAE 1010 oxidado en soluciones de NaCl 0,1 M, en ausencia y en presencia de fosfosilicato de aluminio.

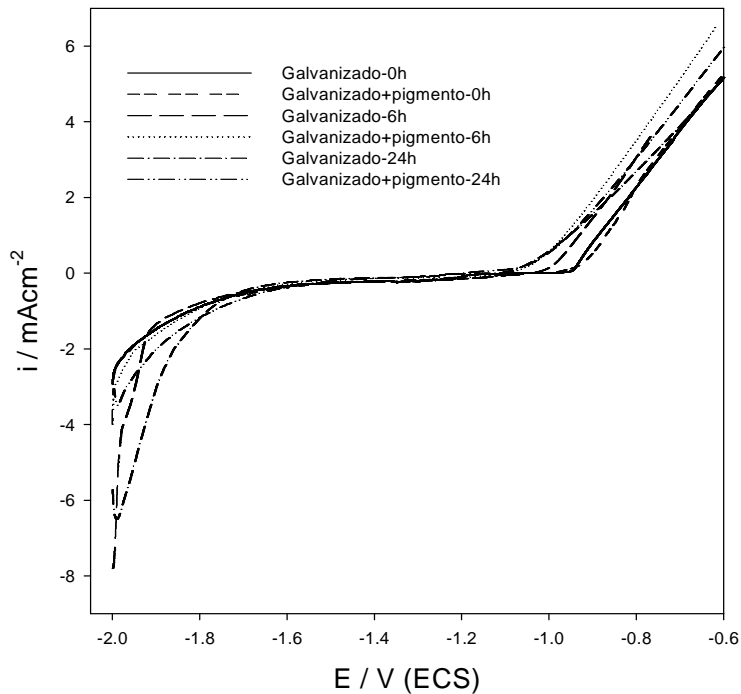


Figura III.12. Curvas de polarización del acero galvanizado en soluciones de NaCl 0,1 M, en ausencia y en presencia de fosfosilicato de aluminio

Luego, el acero galvanizado se mostró más activo en la suspensión de fosfosilicato de aluminio. Como en los casos anteriores, este comportamiento fue percibido luego de 6 horas de inmersión. A las 24 horas la velocidad de disolución del metal disminuyó debido a la formación de una película de productos de corrosión. En las curvas catódicas pudo observarse, en muchos casos, la reducción de productos de corrosión antes del desprendimiento de hidrógeno.

III.5 Bibliografía

1. C. Wilson, D. Wilson, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1960.
2. R.B. Fischer, D.G. Peters, *Quantitative Chemical Analysis*, W.B. Saunders Co, Mexico, 1968.
3. D.G. Anderson, J.K. Duffer, J.M. Julian, R.W. Scott, T.M. Sutliff, M.J. Vaickus, (The Infrared Spectroscopy Committee of the Chicago Society for Coatings Technology), "Pigments, extenders and other crystalline materials" in: *An infrared spectroscopy atlas for the coating industry*, USA, Vol. I, Chapter IX, 111, 1980.
4. U. Schwertman, R.M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*, Wiley-VCH, Deutschland, Chapters 5-14, 67, 2000
5. B. Smith, "Inorganic compounds", en; *Infrared spectral interpretation. A Systematic approach*, CRC Press, USA, Capítulo 7, 168, 1999.
6. A. kalendova. D. Veselý, V. Jašková, "Efficiency of anticorrosive pigments based on metal phosphates", *Transfer inovácií*, 15, 151 (2009).

7. B.N. Rupa, H.M. Bhavnagary, "Preparation of precipitated metal silicophosphates. Part-I. Low temperature synthesis of aluminium silicophosphates", J. Indian Chem. Soc., 389-392 (1987).
8. M. Stern, A. L. Geary, "Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", J. Electrochem. Soc., 104(1), 56 (1957).
9. S. Wolyneć, "Determinação da taxa de corrosão e de outros parâmetros" en: *Técnicas eletroquímicas en corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, Brasil, 95, 2003.
10. F.J. Rodríguez Gómez, "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosion. Resistencia a la polarización" en: *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosion*, Ed. J. Genescá LLongueras, Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM, México, capítulo2, 1.
11. R.Romagnoli, L-S. Hernández, G. Blustein, M. Deyá, B. Del Amo, V.F. Vetere, "A comparative study of the anticorrosive performance of different phosphate pigments", Proceedings of LATINCORR 2000, Trabajo 0616.

CAPÍTULO IV

FORMULACIÓN, ELABORACIÓN Y APLICACIÓN DE LA IMPRIMACIÓN Y DE LAS PINTURAS UTILIZADAS EN ESTA INVESTIGACIÓN

IV.1 Preparación de la imprimación anticorrosiva a base de fosfosilicato de aluminio

Para preparar esta imprimación se partió de una formulación base que contenía cromato básico de cinc la cual puede apreciarse en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1

Imprimación de lavado (“wash primer”) a base de cromato (Norma: SSPC-PT 3-64)

Parte A		Parte B	
Componentes	Porcentaje	Componentes	Porcentaje
Resina polivinil butiral	9,2	Ácido fosfórico (85%)	18,5
Cromato básico de cinc	8,8	Isopropanol	16,2
Slicato de magnesio	1,3	Agua (máximo)	65,0
Negro de humo	0,1		
n-butanol	20,5		
Isopropanol	57,7		
Agua (máximo)	2,4		

Relación de mezcla (en peso): 4 partes de A + 1 parte de B

La imprimación cuyo comportamiento anticorrosivo se estudió en esta investigación se obtuvo reemplazando, en volumen, el cromato básico de cinc por fosfosilicato de aluminio, preparado en la forma indicada en el sección III.3. Para preparar la imprimación, se dispersaron los componentes de la parte A en un molino a bolas durante 24 horas para alcanzar un grado aceptable de dispersión.

La parte A y la parte B se mezclaron justo antes de aplicar la imprimación sobre el sustrato elegido, en la proporción de mezcla indicada al pie de la Tabla IV.1.

Antes de proceder al pintado, se realizó la preparación de la superficie a pintar. El sustrato de acero SAE 1010 fue arenado hasta conseguir una rugosidad superficial, medida de pico a valle, de $20\pm 2\mu\text{m}$ con el rugosímetro HOMMEL TESTER T-1000 Wave. Cabe destacar que esta condición de la superficie es la más desfavorable si se compara la rugosidad con el espesor de película aplicada. Sin embargo, la reactividad de la imprimación y su elevada capacidad de fluir aseguran una completa reacción en todos los puntos de la superficie tratada. Los residuos del proceso de arenado se eliminaron con aire caliente a presión. Una vez finalizada la operación de arenado, los paneles se desengrasaron con tolueno. En el caso del acero oxidado se eligió como método de preparación de superficie el cepillado manual a fin de eliminar los óxidos que estaban flojamente adheridos a la superficie del metal, seguido de lijado con papel esmeril N° 100. Luego del cepillado manual el espesor de la capa de óxido remanente, determinada por microscopía, en corte transversal, era del orden de 10 - 20 μm . El acero galvanizado utilizado tenía un contenido de cinc de 200 gm^{-2} , por cara, y fue desengrasado en caliente, a la temperatura de ebullición, con una solución de Na_2CO_3 al 5%. Luego se lavó cuidadosamente con agua destilada y se secó con una corriente de aire seco a 50°C . La solución de carbonato de sodio no sólo actuó como agente de limpieza sino que, además, eliminó los restos de inhibidores superficiales que suelen contener las chapas de acero galvanizado. La aplicación de la imprimación se realizó a pincel, generando, en todos los casos, un espesor de película seca de $7\pm 1\mu\text{m}$ que se midió con el medidor ELCOMETER 456.

IV.2 Preparación de la pintura anticorrosiva a base de “molibdofosfato” de cinc

Los pigmentos complementarios utilizados en la formulación de la pintura anticorrosiva fueron barita y talco como pigmentos extendedores y dióxido de titanio para proveer opacidad a la película de pintura (Tabla IV.2). Se tuvo, además, especial precaución en seleccionar pigmentos blancos para que no interfieran en la evaluación de la oxidación de los paneles. El volumen de pigmento anticorrosivo fue, en todos los casos, de 30 % sobre el volumen total de pigmentos [1-3].

Tabla IV. 2
Composición de las mezclas pigmentarias

Pigmentos	Composición (% en volumen)
Anticorrosivo	30,0
Barita	27,9
Talco	27,9
Dióxido de titanio	11,2
Óxido de cinc	3,0

La resina seleccionada para elaborar las pinturas utilizadas en esta investigación fue una alquídica de mediano contenido de aceite. A fin de controlar las características de la resina, se obtuvo su espectrograma FTIR, el cual se comparó con espectrogramas patrones que figuran en la bibliografía [4],

confirmándose la estructura química de la resina Además se determinó el contenido de sólidos y la viscosidad de la resina utilizada, Tabla IV.3.

El contenido de sólidos, según IRAM 1109, Método A VIII, se obtuvo pesando en un recipiente previamente tarado 1,0 gramo de resina. Luego se agregó tolueno y se colocó el recipiente en estufa durante 1 hora. La temperatura utilizada fue de 120° C. Pasado ese lapso se lo dejó enfriar en un desecador y luego se lo pesó nuevamente. Se repitió la operación hasta lograr peso constante. El porcentaje de sólidos se determina según:

$$\text{porcentaje de sólidos} = \frac{\text{masa de resina sólida}}{\text{masa de muestra}} \times 100$$

La viscosidad de la resina alquídica se determinó mediante el método de la burbuja siguiendo la norma ASTM D 1545.

Tabla IV. 3
Contenido de sólidos y viscosidad de la resina alquídica

<i>Resina</i>	<i>Contenido de sólidos (%)</i>	<i>Viscosidad (s)</i>
Alquídica	50	1500

El método consiste en colocar en un tubo estándar el líquido de interés hasta la marca de 100 mm. El tubo se coloca en un baño termostatzado a 25°C durante 10 minutos y se enrasa. Luego se tapa el tubo con un tapón, se mantiene la temperatura constante durante 20 minutos más y se invierte rápidamente. Se determina el tiempo (en segundos) que tarda la burbuja en ascender a través del líquido, desde la marca de 27 mm hasta la de 100 mm. El contenido de sólidos y la viscosidad de la resina pueden verse en la Tabla III.3.

El solvente elegido fue aguarrás mineral debido a que es el menos tóxico de los posibles disolventes de la resina alquídica. Éste tiene una densidad de $0,77\text{g.mL}^{-1}$ y un rango de temperatura de destilación comprendido entre 155 y 195 °C, sin componentes aromáticos ni olefinas.

La concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) es la condición en la cual hay suficiente resina para satisfacer la sorción que demanda el pigmento (V_a) y para llenar los intersticios entre las partículas individuales de pigmento en un empaquetamiento compacto (V_b). Si V_p es el volumen que ocupan los pigmentos:

$$CPVC = \frac{V_p}{V_p + V_a + V_b}$$

Teóricamente, para cualquier combinación de pigmentos, sólo existe una CPVC para un dado volumen de ligante. Si se modifica el tipo de pigmento o la cantidad, el valor de la CPVC varía [5].

La concentración de pigmento en volumen (PVC) es el porcentaje en volumen que ocupa el pigmento con respecto al volumen total de la pintura seca. En general, en el caso de la pinturas anticorrosiva, la relación PVC/CPVC óptima es $\sim 0,7-0,9$ [2, 5, 6-8].

La relación entre la concentración de pigmentos en volumen (PVC) y la concentración crítica de pigmentos en volumen (CPVC) es fundamental en la tecnología de pinturas anticorrosivas. Esta relación es la representación matemática de la estructura espacial de la película seca en lo que respecta a la distribución y empaquetamiento de los pigmentos. Si consideramos a la película de pintura, según un modelo microscópico, cada partícula de pigmento en la

película seca es recubierta por una delgada capa de resina no volátil que se encuentra sorbida por el pigmento. Si una serie de pinturas con los mismos constituyentes se prepara aumentando los valores de PVC, pero manteniendo el mismo grado de dispersión, factores tales como la permeabilidad a la humedad, ampollamiento y brillo de las pinturas secas se ven afectados como así también sus propiedades protectoras [9].

El valor de CPVC puede predecirse empíricamente determinando la absorción de aceite y la densidad de la formulación pigmentaria [8, 10-12]. Existen otros métodos que consisten en medir sobre una serie de pinturas, con diferentes PVC, alguna propiedad de la pintura o de la película de pintura que cambie abruptamente en el CPVC. Algunas de estas propiedades son brillo, densidad, adhesión, etc. [6].

La absorción de aceite es una medida de la cantidad de aceite de lino que se requiere para humectar y llenar el espacio entre las partículas de pigmentos [13]. Se obtiene según la norma ASTM D 281, agregando desde una bureta el aceite de lino a un vidrio de reloj con una determinada cantidad de muestra pesada al 0,1 mg. A medida que se va agregando aceite, éste se mezcla con el pigmento con una espátula plana. El punto final se alcanza cuando se logra una pasta firme; si la pasta está brillante se ha sobrepasado el punto final. La absorción de aceite se determina según:

$$\text{Absorción de aceite} = \frac{M \times \delta_{\text{aceite}}}{P} \times 100$$

donde M son los mililitros de aceite consumidos; P, la masa de pigmento, en gramos y δ_{aceite} la densidad del aceite, en g.cm⁻³. El valor obtenido depende de

varios factores, entre ellos: el tamaño, la distribución de tamaños, la forma y morfología superficial, la humectabilidad, la capilaridad de las partículas y la geometría del empaquetamiento.

La densidad de los pigmentos se determinó según el procedimiento descrito en la norma ASTM D 1475 que consiste en llenar parcialmente con el sólido un picnómetro previamente pesado (A) y pesarlo, luego, con el pigmento (B). Luego se llena el picnómetro con aguarrás y se hace vacío para eliminar el aire ocluido. Se vuelve a pesar el picnómetro (C). Finalmente se vacía el picnómetro, se lava bien, se lo llena con aguarrás y se lo pesa nuevamente (D). La densidad se determina por cálculo como sigue:

$$\delta_{pig} = \{(B - A) / [(D - A) - (C - B)]\} \times \delta_{aguarrás}$$

Donde δ_{pig} es la densidad del pigmento y $\delta_{aguarrás}$ la del aguarrás. La absorción de aceite y la densidad de las mezclas pigmentarias, son dos parámetros importantes que deben conocerse para poder formular correctamente una pintura. Ellos se muestran en la Tabla IV. 4.

Cálculo del valor de la CPVC: la concentración crítica de pigmento en volumen se determina según:

$$CPVC = \frac{100/\delta_{pigmento}}{100/\delta_{pigmento} + \frac{Absor.aceite}{\delta_{aceite}}} \times 100$$

Donde δ_{aceite} se refiere a la densidad del aceite de lino que es 0,93 g.ml⁻¹.

Determinación del valor de PVC: con los datos de CPVC para la mezcla pigmentaria se calculó el PVC, manteniendo la relación PVC/CPVC igual a 0,8 [2, 6-8]. Los valores de CPVC y de PVC se consignan en la Tabla IV. 4.

Tabla IV. 4
Densidad de los pigmentos anticorrosivos. Absorción de aceite, PVC y CPVC de las mezcla pigmentaria

<i>Pigmento</i>	<i>Densidad (g.cm⁻³)</i>	<i>Absorción de aceite</i>	<i>CPVC</i>	<i>PVC</i>
Mezcla pigmentaria con "molibdofosfato" de cinc	3,15	39 mL/100g	43,5	34,8

Con el valor de PVC determinado anteriormente se calculó, para la mezcla pigmentaria, la cantidad de resina necesaria para formular la pintura:

$$Volumen\ de\ resina = \frac{Volumen\ de\ pigmento\ (1 - \frac{PVC}{100})}{PVC} \times 100$$

Luego, teniendo en cuenta la cantidad de sólidos presentes en la solución de resina, se determinó la cantidad de la misma necesaria para elaborar la pintura anticorrosiva.

La pintura se preparó por dispersión de los pigmentos en el vehículo en un molino de bolas. La dispersión es el proceso por el cual los pigmentos sólidos se incorporan en el medio líquido (resina y solvente) para obtener un producto final donde el pigmento está distribuido uniformemente en el medio. Este proceso es uno de los factores más importantes en la preparación de la pintura y se desarrolla en tres etapas: humectación, molienda y dispersión propiamente dicha.

La humectación es el proceso que consiste en el desplazamiento, por parte del vehículo, de gases (aire) o de otros contaminantes adsorbidos en la superficie del pigmento o existente en el espacio intersticial de los aglomerados de partículas. El agregado de agentes humectantes y surfactantes mejora la dispersión de los pigmentos, pero puede afectar el comportamiento posterior de la pintura, fundamentalmente en las de base acuosa. A través de la molienda se reduce el tamaño de los aglomerados de pigmentos a fin de obtener un tamaño de partícula óptimo. La dispersión propiamente dicha se refiere al proceso mediante el cual las partículas permanecen separadas, sin flocular [14].

La dispersión se llevó a cabo en un molino a bolas con una olla de porcelana de 3,3 litros de capacidad llena hasta el 50% con bolas de porcelana de tres tamaños diferentes. Las bolas de pequeño tamaño proporcionan un máximo número de impactos y una máxima área de dispersión, mientras que bolas de mayor tamaño proporcionan mayor espacio intersticial lo que permite preparar una mayor cantidad de pintura. La carga de pintura óptima es aquella que ocupa los espacios intersticiales dado que un volumen menor de pintura implica el choque de las bolas entre sí provocando un innecesario desgaste de las mismas y una acción dispersante poco eficaz. Una carga muy grande hace que el exceso no sea dispersado hasta que quede aleatoriamente incorporado en la porción activa; retardando así el tiempo del proceso [10].

En la primera etapa del proceso de dispersión se agregaron el pigmento anticorrosivo y todo el solvente y se los dejó en el molino durante 24 horas. Durante este lapso se logró una buena dispersión del pigmento; luego, se agregaron la resina y el resto de los pigmentos. Se continuó con la dispersión durante 24 horas más a fin de lograr un grado de dispersión adecuado [15].

Debido a que las resinas alquídicas requieren la presencia de agentes secantes (sales orgánicas de cobalto y/o de calcio) para acelerar las reacciones de secado estos aditivos fueron agregados inmediatamente antes de pintar [16-17]. Las soluciones del aditivo secante empleadas fueron una de octoato de cobalto con 12% de cobalto y una solución de octoato de calcio con 11% de calcio. De la primera solución se utilizaron 0,05 g por cada 100 g de resina y de la segunda 0,6 g cada 100 g de resina.

IV.3 Consideraciones sobre la pintura de terminación

La pintura de terminación que se utilizó en esta investigación fue una pintura comercial constituida por una resina alquídica siliconada, que contenía 39,6% de dicha resina, 35,8% de solventes y 24,6% de material pigmentario.

IV.4 Aplicación de las imprimaciones y de las pinturas

Tanto las imprimaciones como las pinturas se aplicaron a pincel sobre los sustratos elegidos. La preparación superficial de los paneles fue descrita en la sección IV.1. El espesor de la imprimación fue, en todos los casos $7 \pm 1 \mu\text{m}$ y se la dejó secar durante 48 horas antes de realizar el pintado con el sistema alquídico constituido por la pintura anticorrosiva a base de fosfato de cinc y la pintura de terminación de origen comercial. El espesor de película seca de cada una de las pinturas alquídicas fue de $35 \pm 5 \mu\text{m}$. las pinturas alquídicas se curaron durante 14 días en atmósfera de laboratorio ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, HR 70%) antes de ser ensayadas.

IV.5 Normas de ensayo citadas en este capítulo

ASTM D 281-95. Standard test method for oil absorption of pigments by spatula rub-out.

ASTM D1475-98. Standard test method for density of liquid coatings, inks, and related products.

ASTM D 1545-07 (2012). Standard test method for viscosity of transparent liquids by bubble time method

IRAM 1109. Método A VIII. Pinturas. Métodos de ensayo generales. Método de determinación de las materias volátiles. Año 1979.

IV.6 Bibliografía

1. R. Romagnoli and V. F. Vetere, "Non pollutant corrosion inhibitive pigments: zinc phosphate, a review", *Corros. Rev.*, 13(1), 45 (1995).
2. A. Gerhard and A. Bittner, "Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments", *J. Coat. Technol.*, 58(740), 59 (1986).
3. A. Bittner, "Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers", *J. Coat. Technol.*, 61(777), 14 (1984).
4. J.M. Julian, D.G. Anderson, A.H. Brandau, J.R. McGinn, A.M. Millon, *An infrared spectroscopy atlas for the coating industry*, Fourth Edition, Vols. I y II, D.R. Brezinsky (Editor), Federation Society for Coatings Technology, USA, 1991.
5. T. Patton, "Critical Pigment Volume Concentration (CPVC)", en: *Paint flow and pigment dispersion: a rheological approach to coatings and ink technology*, 2nd edition, Wiley, USA, 121, 1979.

6. J.V. Koleske, "Oil absorption of pigments", en *Paint and Coating testing Manual*, J.V. Koleske (Editor), 14th Edition of the Gardner-Sward Handbook, ASTM Manual Series MNL 17, USA, 252, 1995.
7. L.S. Hernández, G. García, C. López, B. del Amo, R. Romagnoli, "Evaluation, using EIS, of anticorrosive paints pigmented with zinc phosphate", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 81 (1), 19 (1998).
8. A. Ruvolo-filho, E. da Costa, "Behaviour of some anticorrosive epoxy polyamide primers free of lead and chromate and in the presence of chloride ions", *J. Coat. Technol.*, 65 (818), 67 (1993).
9. W. Asbeck, M. van Loo, "Critical pigment volume relationships", *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1470 (1949).
10. Z. Wicks Jr., F.N. Jones, S.P. Pappas, "Pigment volume relationships", en *Organic coatings: science and technology*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, Vol. II, Capítulo 21, 55, 1994.
11. B. del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, L.S. Hernández, "Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints", *Prog. Org. Coat.*, 33, 28 (1998).
12. G. Bierwagen, "Critical PVC as a transition point in the properties of coatings", *J. Coat. Technol.*, 64 (806), 71 (1992).
13. C. Hare, "Oil absorption and pigment volume relationships", *JPCL*, 7 (7), 47 (1990).
14. V. Rascio, W. Bruzoni, R. Bastida, E. Rozados, "Pinturas anticorrosivas", en *Protección de superficies metálicas*, Serie III, Manuales científicos N° 1, LEMIT, La Plata, Capítulo III, 79, 1978.

15. C. Giúdice, J.C. Benitez, V. J. Rascio, "Study of variables which affect dispersion of antifouling paints in ball mills", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62 (3), 153 (1980).
16. C. Hare, "Chemically induced degradation of coatings: part II", *JPCL*, Jan., 63 (2000).
17. Z. Wicks Jr., F.N. Jones, S.P. Pappas, "Alkyd resins", en: *Organic Coatings: Science and Technology*, Ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, Vol. I, Capítulo 10, 144, 1994.

CAPÍTULO V

EVALUACIÓN DE PANELES PINTADOS E IMPRIMADOS

El mecanismo mediante el cual las pinturas protegen el sustrato metálico contra la corrosión, como se dijo en el capítulo I.4, es complejo y se encuentra influido por factores tales como la adhesión de la pintura al sustrato, la absorción y la permeación de agua, oxígeno y electrolitos a través de la película, las propiedades dieléctricas de ésta, la cinética y el mecanismo de las reacciones que ocurren en la interfaz metal/pintura, la adición de pigmentos e inhibidores a la pintura, las características corrosivas del medio ambiente con el que está en contacto el metal pintado, etc. Por esta razón, a fin de evaluar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos se realizan cuatro tipos diferentes de ensayos: reales en servicio, acelerados, de adhesión y electroquímicos.

V.1. Ensayos en servicio

Los ensayos reales en servicio son los que dan la información exacta respecto a la durabilidad del sistema de protección en una determinada atmósfera pero, lamentablemente, requieren de largos períodos para su ejecución, es por ello que se utilizan los ensayos acelerados dado que brindan una rápida respuesta. Hace algunos años se construyeron mapas de corrosividad atmosférica de metales en la región iberoamericana para guiar a los profesionales en la selección de materiales metálicos [1]. Debido a los buenos resultados que se obtuvieron algunos países han retomado la iniciativa y están

actualizando y ampliando los datos existentes [2]. Posteriormente se realizó un estudio similar, con el empleo de paneles pintados, pero con una utilidad restringida porque las empresas de pintura participantes no suministraron las formulaciones de las pinturas ensayadas [3]. En consecuencia, no se tuvo la certeza de estar comparando sólo la corrosividad de la zona experimental.

V.2. Ensayos acelerados

Los ensayos acelerados son técnicas de laboratorio de corta duración que, en general, tratan de reproducir en forma acelerada las condiciones que deberá soportar el sustrato pintado en sus condiciones normales de uso. Los ensayos acelerados más comunes para evaluar la protección que brinda una pintura a un sustrato metálico son la cámara de niebla salina, la cámara de humedad, la cámara de prohesión y el test de Kesternich.

La **cámara de niebla salina** permite someter las películas aplicadas sobre distintos metales a la acción de una niebla de cloruro de sodio en condiciones establecidas por la norma ASTM B 117; esto es temperatura $35 \pm 1^\circ\text{C}$, pH de la solución salina entre 6,5 y 7,2, concentración de sal $5 \pm 1\%$ en peso. La niebla no incide directamente sobre los paneles (que están colocados con un ángulo que varía entre 10° y 30° con respecto a la vertical), sino que es recibida por un deflector. El condensado es recirculado, no así el que escurre de los paneles, que se elimina por la parte inferior de la cámara. El ensayo de cámara de niebla salina tiende a reproducir fundamentalmente las condiciones agresivas de un ambiente marino [4, 5].

Las reacciones de oxidación del acero en presencia de cloruro de sodio (que simula al agua de mar o al spray marino) dan como productos principales cloruro ferroso e hidróxido de sodio, lo que, finalmente, conduce a la formación de oxihidróxidos de hierro [4].

Cuando la película de pintura contiene poros, el medio corrosivo llega, en estos puntos, directamente al sustrato. Usualmente, si la pintura no estuvo correctamente formulada, aparecen ampollas en la zona afectada circundante a los poros y se genera corrosión debajo de dichas ampollas. La película de pintura se deforma y puede perderse en forma parcial, produciéndose corrosión en el metal expuesto. La aparición de ampollas y la delaminación se deben a que alrededor del metal desnudo se forman zonas catódicas, donde la reacción del O_2 y del H_2O da lugar a la producción de OH^- que destruyen la adhesión de la película al sustrato [6]. Por lo tanto, a fin de comprobar que ocurre si la pintura se daña y el sustrato queda expuesto, se realiza un corte en forma de cruz sobre la superficie pintada dejando al descubierto el metal, según indica la ASTM D 1654. Un buen sistema anticorrosivo debe circunscribir la oxidación a la zona dañada. La aparición de ampollado en la zona del corte y el progreso de la oxidación a partir del mismo son datos a tener en cuenta para evaluar el poder protector de la pintura [7]. La evaluación del avance de la corrosión en la zona dañada se realiza según una tabla que está incluida en la norma anterior

La **cámara de humedad** (ASTM B 2247) consiste en un gabinete aislado térmicamente, donde la temperatura asciende de $42^{\circ}C$ a $48^{\circ}C$ en un período de 30 minutos para descender a $42^{\circ}C$ en los 30 minutos siguientes. Durante este

ciclo tiene lugar la condensación de humedad sobre los paneles en ensayo, la evaluación del nivel de absorción de vapor de agua por parte de la película de pintura se realiza a través del grado de ampollamiento que presenta la superficie según la norma ASTM D 714.

Las posibles causas de ampollamiento son:

- Hinchamiento: algunos polímeros tienen la propiedad de hincharse, es decir, de aumentar su volumen cuando son expuestos a determinados medios.
- Retención de gases: aún después de secado, los componentes volátiles del recubrimiento pueden quedar incorporados a la película y conducir a la formación de huecos en y debajo de la matriz polimérica en los que, posteriormente, se facilita la acumulación de agua.
- Procesos osmóticos: la entrada de agua a través del recubrimiento impulsada por un gradiente de concentración [8].
- Reacciones catódicas: normalmente el ampollamiento catódico no contiene agua neutra sino una solución alcalina. Esta alcalinidad se debe a la generación de OH^{1-} por la reacción de reducción del O_2 en el medio acuoso que, según se mencionara precedentemente, afecta en forma negativa la adhesión metal/polímero.

Si bien el ampollado debido a procesos osmóticos es el más importante, es difícil establecer qué especie presente en la interfaz sustrato metálico/pintura es la causante de la formación de ampollas. Impurezas tales como residuos salinos del proceso de fosfatizado o del arenado húmedo, solventes hidrofílicos, etc. pueden causar ampollado osmótico [9]. Durante el secado de la pintura la estructura de la película se modifica y puede quedar solvente atrapado en los poros de la misma.

Por ejemplo, en presencia de un solvente hidrofílico, el agua difunde hacia el interior del poro que lo contiene y, consecuentemente, se desarrollan ampollas. Obviamente, la difusión del solvente atrapado a través de la película seca es más lenta que la entrada de agua debido al proceso osmótico. Pinturas con solventes como los éteres glicoles o los ésteres tienden a este tipo de ampollado. Si se extrae la película poco después de aparecida la ampolla, no se observan productos de corrosión tales como iones ferrosos; aunque luego de un tiempo, sin embargo, se pueden observar sobre la superficie metálica productos verdes y posteriormente herrumbre.

Otra causa del ampollado es la presencia de pequeños defectos en la pintura. Esto se debe a que los productos de corrosión formados en la base del poro (óxidos hidratados) lo bloquean, haciendo esa zona semipermeable lo cual favorece la formación de ampollas. Este tipo de ampollas se presenta con un punto de corrosión en el centro, lo que indica la formación de iones férrico [10].

Tanto en la cámara de niebla salina como en la cámara de humedad se evalúa la aparición de puntos o placas de productos de oxidación. Ésto puede deberse a las defectuosas propiedades anticorrosivas de todo el sistema y/o a un bajo poder inhibidor de la pintura anticorrosiva empleada. La formación de óxidos también puede tener lugar debido a que el sustrato ha quedado al descubierto por ampollado, cuarteado o también por deterioro mecánico (choques, golpes). El primer caso se manifiesta en forma de puntos aislados que en un determinado momento afloran a la superficie de la película. En el segundo caso, en cambio, se trata de oxidación localizada en la zona de impacto. La norma ASTM D 610 da

una escala de valores para distintos grados de corrosión así como también patrones fotográficos para la comparación. Una vez que el panel pintado fue evaluado en cuanto al grado de corrosión y de ampollamiento se puede proceder a despintarlo de forma tal de evaluar las condiciones en que se encuentra el sustrato de acuerdo con la norma ASTM D 610.

La **cámara de prohesión** permite evaluar paneles pintados de una manera más ajustada a la realidad que lo que permite la cámara de niebla salina. Dado que las exposiciones naturales incluyen, generalmente, condiciones húmedas y secas, tiene sentido configurar pruebas de laboratorio que reproduzcan esas condiciones. De esta manera las pruebas cíclicas tienen mejor correlación con las condiciones a la intemperie que las pruebas en cámara de niebla salina [11, 12]. Las pruebas de corrosión cíclicas son efectivas para evaluar una variedad de mecanismos de corrosión, incluyendo la corrosión galvánica y la corrosión en el interior de fisuras y hendiduras. En estas pruebas las muestras se exponen a una serie de ambientes diferentes y repetitivos.

Una prueba de corrosión cíclica puede utilizar todos o cualquiera de los siguientes ambientes: a) medio ambiente, b) ambiente de cámaras de distinto tipo, c) ambiente de niebla o pulverización, d) ambiente húmedo, e) ambiente de secado y f) ambiente de inmersión corrosiva. En todos los casos las condiciones de ejecución se deben estipular, programar y controlar meticulosamente. Las pruebas de corrosión cíclica se concibieron, originalmente, como procedimientos manuales que exigían mucha mano de obra. Actualmente hay disponible cámaras automáticas multifuncionales capaces de realizar las pruebas de corrosión cíclica

en una única cámara.

Hay distintas pruebas de corrosión cíclica tales como ciclos de corrosión / envejecimiento, exposiciones especialmente diseñadas para industrias automotrices, pruebas de corrosión cíclica con lluvia ácida, etc. [13, 14]. La norma SAE 15 J1563 es una guía para la realización de pruebas de corrosión cíclica. La prueba de prohesión fue desarrollada en Inglaterra para las aplicaciones de recubrimiento de mantenimiento industriales y es, al mismo tiempo, buena para evaluar corrosión filiforme. La solución electrolítica utilizada en este ensayo es mucho más diluida que la niebla salina tradicional y el aire pulverizador de niebla no está saturado de agua. La solución electrolítica contiene cloruro de sodio 0,05% y sulfato amónico 0,35% con un pH regulado entre 5,0 y 5,4. El ciclo típico de exposición de prohesión es 1 hora de aplicación de niebla salina a 25°C y 1 hora de secado a 35°C. El secado se logra purgando la cámara con aire fresco de tal forma que dentro en un lapso no mayor de tres cuartos de hora todas las gotas visibles se hayan secado de la superficie de las muestras. Luego, se repiten los ciclos.

Entre los ensayos de corrosión en atmósferas artificiales, el ensayo al dióxido de azufre con condensación general de la humedad, “test” de Kesternich, es el más utilizado. El ensayo de corrosión Kesternich ha sido concebido para simular atmósferas industriales o urbanas mediante la formación de una atmósfera artificial añadiendo dióxido de azufre. Con el ensayo Kesternich se obtiene una aproximación máxima a los resultados que se alcanzan cuando se exponen metales en atmósferas naturales sulfurosas. La prueba de Kesternich

consta de un ciclo de 24 horas dividido en dos partes. La primera comprende la introducción de las piezas en el interior de la cámara durante 8 horas a una temperatura de 40°C y una humedad relativa del 100%, con una concentración de SO₂ de 0,2-2 L.g⁻¹. Pasado este tiempo, sigue una segunda etapa de 16 horas en la cual se abre la puerta de la cámara, se para la calefacción y las piezas quedan expuestas al aire a temperatura ambiente. El ensayo termina cuando se produce una variación inadmisible en el aspecto de las piezas expuestas, o cuando se ha alcanzado el número de ciclos acordados para la duración del ensayo. La norma ASTM G 87, entre otras, regula los parámetros operativos para la realización de este ensayo con la finalidad de que sean reproducibles y comparativos.

V. 3. Ensayos de adhesión

La naturaleza de los distintos tipos de uniones adhesivas depende tanto del sustrato como de la pintura. El sustrato puede proveer de adhesión mecánica y de puntos donde la pintura pueda unirse química o fisicoquímicamente y la pintura, a su vez, tiene grupos químicos con los cuales puede interactuar con el sustrato y unirse a él.

En general, según el tipo de unión que tenga lugar entre la pintura y el sustrato, la adhesión puede considerarse puramente química, fisicoquímica o mecánica; aunque, finalmente, se deberá a más de un tipo de unión. Si el proceso es puramente químico habrá una reacción irreversible entre las moléculas del polímero y el sustrato y la adhesión pintura/metal será excelente. Si el proceso es fisicoquímico, las macromoléculas de polímero y el sustrato se atraen

reversiblemente debido a puentes de hidrógeno o fuerzas del tipo van der Waals. Dado a que no existe una unión química, las fuerzas son mucho más débiles que las del primer tipo y pueden romperse más fácilmente. En estos casos la unión sólo es posible si el metal y la pintura están suficientemente cerca (< 5 nm) como para que haya interacción, por lo cual es esencial una muy buena preparación de la superficie, que la libere de partículas extrañas que impedirían un buen mojado.

La adhesión debida a las fuerzas mecánicas está influenciada por el tipo de rugosidad superficial. La importancia de lograr una adecuada rugosidad es crucial dado que aumenta la superficie del metal sobre la cual la pintura tiene la oportunidad de adherirse y, además, incrementa el número de sitios polares sobre el metal lo que facilita la interacción con grupos presentes en la pintura [8-10, 15-18].

La cohesión de una pintura se refiere a la unión que existe dentro de la pintura misma de tal manera que la mantiene como una unidad. Cuando las fuerzas de cohesión fallan, la pintura se rompe por dentro, dejando una parte adherida al sustrato y otra removida. Este tipo de falla es preferible a la falla por adhesión, ya que en éste caso una parte de la pintura aún queda adherida al metal, protegiéndolo, mientras que si falla la adhesión el metal puede entrar rápidamente en un proceso de corrosión.

El grado de adhesión de una pintura al sustrato se puede determinar según la norma ASTM D 3359. Este método se utiliza para establecer si la adhesión de la pintura al sustrato metálico es la adecuada, pero no para diferenciar altos valores de adhesión. En sistemas multicapas, si se presentan fallas por cohesión, la adhesión pintura-sustrato no puede determinarse.

La **pérdida de adhesión** entre un recubrimiento y un sustrato metálico puede ocurrir por ampollado, delaminación entre capas o daño de la pintura. En los dos primeros casos, la falla se debe a la presencia de agua en la interfaz metal / pintura. El agua luego de permear a través del polímero forma una delgada película en las zonas menos resistentes de la interfaz y esto produce una pérdida de adhesión por rotura de los enlaces covalentes y del tipo puente de hidrógeno o bien produce un aumento del área delaminada. La rotura de enlaces polares permite luego que la pintura ampolle. En el caso de la delaminación entre capas de pintura el vapor de agua penetra a través de la interfaz entre las capas, rompe los enlaces polares y produce la separación de las capas.

Cuando el recubrimiento es dañado la adhesión falla, y produce la apertura de canales o poros que permiten la entrada de agua, oxígeno e iones y se da lugar a que comience la corrosión [8].

La evaluación de la pérdida de adhesión se realiza comparando lo resultados obtenidos sobre paneles expuestos y sin exponer al ambiente de la cámara de niebla salina, según la norma ASTM D 3359, anteriormente mencionada. Este tipo de evaluación puede realizarse, también, durante la exposición en otras cámaras como la de prohesión, humedad, etc.

V.4. Ensayos electroquímicos

Las medidas de corriente continua se han utilizado tradicionalmente para evaluar la velocidad de corrosión y determinar las características

voltamperométricas de los metales desnudos en diversos medios electrolíticos [19, 20]. Para ello se obtienen las curvas de polarización galvanostáticas y/o potencioestáticas de los metales en estudio. Estas curvas, además de permitir la determinación de la velocidad de corrosión, brindan información útil sobre los procesos de pasivación, picado, transpasividad, etc [21-23].

Los estudios electroquímicos de los metales desnudos han mostrado la complejidad de los procesos que se llevan a cabo en la interfaz metal/medio corrosivo que incluyen reacciones electroquímicas, químicas, procesos de solvatación y de sorción de intermediarios, transporte de materia por migración, difusión y convección natural o forzada, etc. La presencia de un recubrimiento orgánico sobre el metal introduce propiedades eléctricas y electroquímicas adicionales como el comportamiento dieléctrico y resistencia iónica de la película, así como también el efecto barrera de la película en la difusión de las especies químicas. En este último caso, las medidas que emplean corriente continua no son capaces de discriminar los aportes de cada uno de estos procesos, sino que lo que detectan es la respuesta global del sistema, normalmente determinada por la más o menos elevada resistencia iónica del mismo [24, 25]. En realidad, la elevada resistencia óhmica de las películas de pintura hace que sea imposible aplicar las técnicas de corriente continua para su estudio. Sólo es posible utilizarla en el caso de recubrimientos con baja resistencia al flujo de iones.

En cambio, cuando se utiliza corriente alterna en un amplio rango de frecuencia es posible discriminar los diversos procesos en función de sus constantes de tiempo, tal como propone la espectroscopía de impedancia

electroquímica (EIS). Idealmente, todo fenómeno físico puede ser cuantificado usando modelos que permitan calcular una curva teórica de impedancia y compararla con los datos experimentales. Sin embargo, los procesos de degradación de un sistema metal/pintura son demasiado complejos para describirlos mediante razonables aunque hipotéticos modelos; por lo tanto, los datos de la impedancia de tales procesos son ajustados usando circuitos eléctricos equivalentes capaces de representarlos físicamente.

La teoría básica de la EIS puede consultarse en obras clásicas de referencia [26-28]. Para un circuito eléctrico por el que circula una corriente continua, la ley de Ohm predice que:

$$E = IR$$

Se puede aplicar un voltaje E (voltios) al circuito, medir la corriente resultante I (amperios) y registrar el valor de la resistencia R (ohms). Cuando la frecuencia no es cero existe una relación similar

$$E = IZ$$

Donde E e I son las amplitudes de las ondas para el potencial y la corriente, respectivamente. Z se define como la impedancia que sería el equivalente de la resistencia en el campo de las medidas con corriente alterna. Ambos términos impedancia y resistencia implican una obstrucción al flujo de la corriente por un circuito. En un circuito de corriente alterna también los

capacitores y las inductancias pueden afectar el flujo de la corriente. Estos elementos pueden afectar no sólo la magnitud de la onda de corriente alterna sino también la fase de la misma.

La onda sinusoidal de corriente se puede describir por la ecuación:

$$I = A \sin(\omega t + \theta)$$

donde: I : corriente instantánea; ω : frecuencia en radianes. s^{-1} , igual a $2\pi f$; f : frecuencia en Hz; A : amplitud máxima; θ : corrimiento de fase en radianes.

El análisis vectorial provee un método satisfactorio para caracterizar una onda de alterna. Por ejemplo, para el vector corriente resulta útil representarlo en términos de una coordenada real (I') y una imaginaria (I''). Usando esta convención cualquier vector corriente ac puede representarse como la suma de sus componentes reales e imaginarias:

$$I_{TOTAL} = I' + I'' j \quad \text{donde} \quad j = \sqrt{-1}$$

De manera similar el vector voltaje puede ser expresado a través de la siguiente ecuación:

$$E_{TOTAL} = E' + E'' j$$

Las componentes real e imaginaria de una onda de alterna se refieren con respecto a alguna onda de referencia. La componente real está en fase con respecto a la onda de referencia y la imaginaria, también conocida como

cuadratura, está exactamente 90° fuera de fase.

La impedancia se puede calcular con la expresión:

$$Z_{TOTAL} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j}$$

La expresión resultante para el vector impedancia sería, utilizando el mismo sistema de ejes coordenados (Fig. V.1):

$$Z_{TOTAL} = Z' + Z''$$

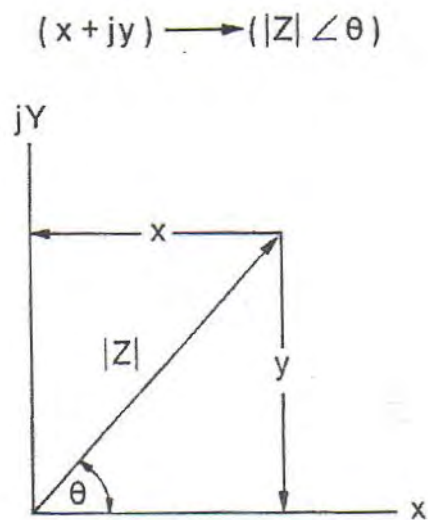


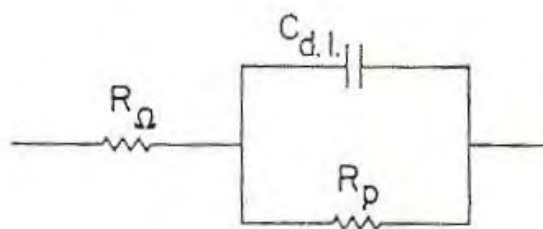
Figura V.1. Componentes real e imaginaria del vector impedancia

Se deduce fácilmente que:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{y} \quad \tan \theta = \frac{Z''}{Z'}$$

A partir de las expresiones para el cálculo de la impedancia de una resistencia R ($Z = R + 0j$) y de un capacitor C ($Z = 0 - j/\omega C$) se puede calcular la impedancia de circuitos que resultan de la combinación de estos elementos.

Los sistemas electroquímicos pueden examinarse con respecto a sus circuitos eléctricos equivalentes. En la Fig. V.2 se muestra uno de los circuitos más simples, el circuito de Randles. En este circuito R_{Ω} es la resistencia no compensada entre la punta del electrodo de referencia y el electrodo de trabajo; R_p es la resistencia a la polarización de la interfaz electrodo-solución y C_{dl} representa la capacidad de la doble capa electroquímica en esta interfaz. El conocimiento de R_p permite el cálculo de las velocidades de reacción electroquímicas mientras que las medidas de C_{dl} proveen información de procesos de adsorción-desorción, formación de películas sobre el electrodo, etc.



R_{Ω} : resistencia no compensada
 R_p : resistencia de polarización
 C_{dl} : capacidad de la doble capa

Figura V.2. Circuito equivalente de Randles para una celda electroquímica sencilla

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada fuertemente por la difusión de uno o más reactivos hacia la superficie del electrodo, particularmente a través de una película (productos de reacción,

especies adsorbidas, pinturas, etc.) que está sobre la superficie metálica. Cuando los efectos de difusión dominan el mecanismo de la reacción electroquímica aparece una impedancia difusional que se denomina impedancia de Warburg cuando el ángulo de fase es 45° .

Para una reacción electroquímica controlada por difusión, cuando la corriente está defasada 45° con respecto al potencial de excitación, las componentes real e imaginaria del vector impedancia son iguales a todas las frecuencias. El valor del $|Z|$ para un proceso que está controlado por difusión varía con $\omega^{-1/2}$.

El objetivo que se persigue al realizar una medida de impedancia es obtener los valores de los elementos que componen el circuito o, simplemente, confirmar que un sistema electroquímico puede ser descrito por un circuito determinado. Esto se logra estudiando la respuesta del sistema electroquímico a una perturbación con corriente alterna en un amplio rango de frecuencias. La perturbación puede ser de potencial o de corriente. La respuesta será una corriente alterna o un voltaje de alterna, respectivamente, a partir del cual se puede calcular la impedancia del sistema. La mayoría de los sistemas electroquímicos se caracterizan bien haciendo un barrido de frecuencias entre 1 mHz y 10^4 Hz.

Una vez que se ha realizado el experimento, los datos que se obtienen a cada frecuencia medida son: E' , E'' , I' e I'' . A partir de estos datos será posible calcular el corrimiento de fase de la respuesta (θ), Z' , Z'' y $|Z|$, para cada frecuencia de medida. Para graficar estos datos se han desarrollado varias

formas, cada una de las cuales ofrece una ventaja particular.

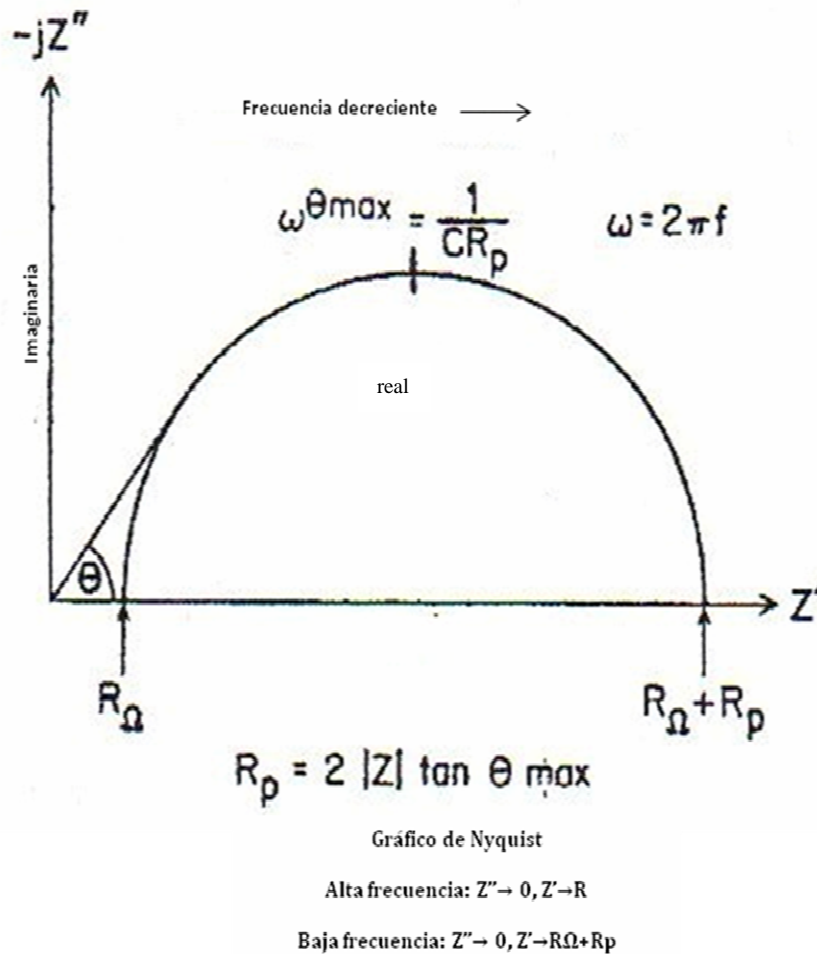


Figura V. 3. Diagrama de Nyquist para una celda sencilla que responde al circuito de Randles

Una de las representaciones más populares son los diagramas de Nyquist (Fig. V.3). En estos diagramas se representa la componente imaginaria de la impedancia (Z'') en función de la componente real (Z') para cada frecuencia de medida. En la Fig. V.3 se muestra el diagrama de Nyquist para el circuito de Randles y la información que se puede obtener del mismo.

En los gráficos de Bode se representa el $|Z|$ y el ángulo de fase de la respuesta (θ) en función de la frecuencia. En la Fig. V.4 se puede apreciar el

gráfico de Bode para una celda electroquímica sencilla que se describe adecuadamente utilizando el circuito de Randles.

La curva $\log |Z|$ vs $\log f$ permite obtener los valores de R_p y de R_Ω . A frecuencias intermedias el “punto de ruptura” de esta curva debería encontrarse en una línea de pendiente -1. Extrapolando esta línea al eje $\log |Z|$ para $\log f = 0$, se obtiene el valor de C_{dl} a partir de la relación:

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}}.$$

El gráfico de θ vs $\log f$ tiene un pico a una frecuencia correspondiente a $\omega^{\theta_{m\acute{a}x}}$. A partir de este punto, donde el corrimiento de fase de la respuesta es máximo, se puede calcular, también, C_{dl} a partir de la expresión:

$$\omega^{\theta_{m\acute{a}x}} = \frac{1}{CR_p} \sqrt{1 + \frac{R_p}{R_\Omega}}$$

$$\omega^{\theta_{m\acute{a}x}} = 2\pi f^{\theta_{m\acute{a}x}}$$

En general, el gráfico de Bode provee una descripción mejor del comportamiento del sistema en función de la frecuencia que lo que se puede ver en el gráfico de Nyquist, donde los valores de frecuencia sólo están implícitos. Esta representación es útil cuando la dispersión de los datos hace que sea difícil el ajuste de los datos a un semicírculo de Nyquist.

Cuando los sistemas electroquímicos tienen más de un paso determinante, cada paso representa un componente del sistema de impedancia y contribuye a la

constante global de reacción. La EIS puede, a menudo, distinguir entre estos pasos y proveer información sobre sus respectivas velocidades o tiempos de relajación.

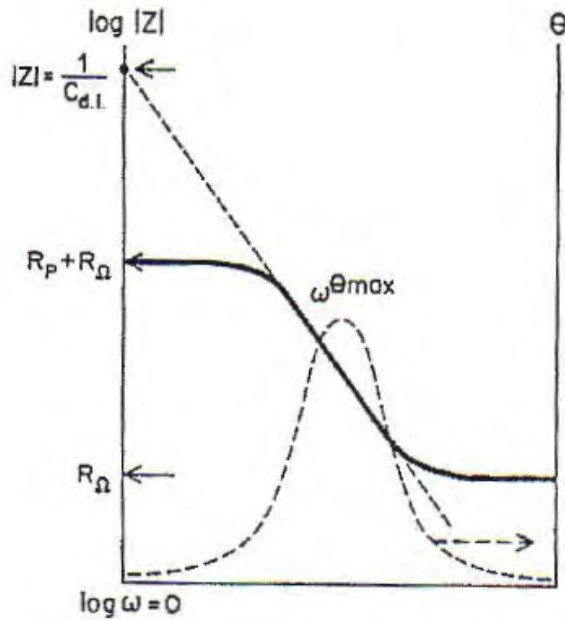


Figura V.4. Gráfico de Bode para una celda sencilla que responde al circuito de Randles

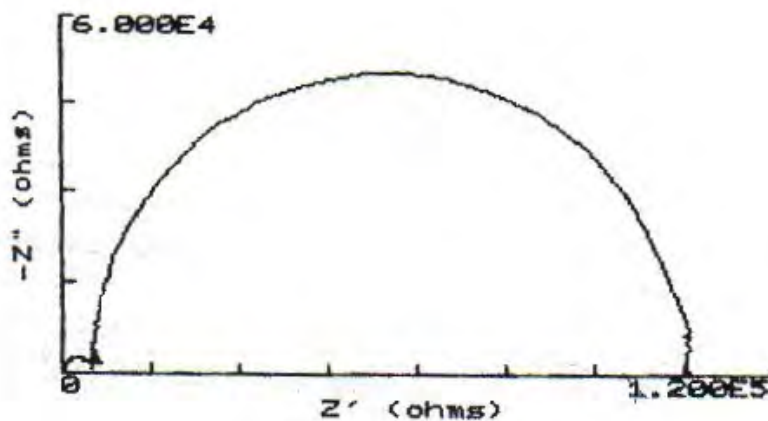


Figura V.5. Diagrama de Nyquist para un proceso electroquímico con dos constantes de tiempo

La Fig. V.5 representa un diagrama de Nyquist para un proceso con dos constantes de tiempo y la Fig. V.6 es el gráfico de Bode correspondiente.

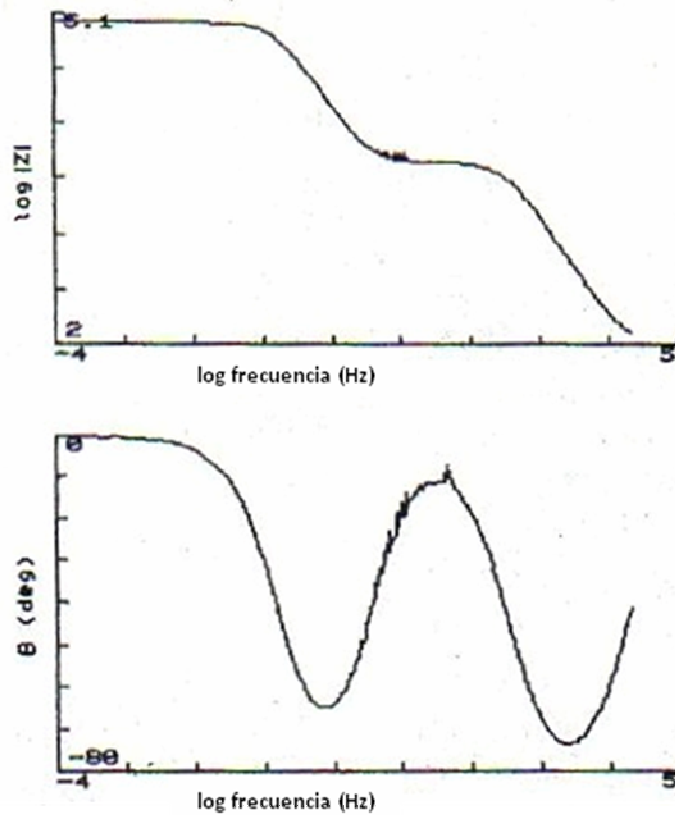


Figura V.6 Gráfico de Bode para un proceso electroquímico con dos constantes de tiempo

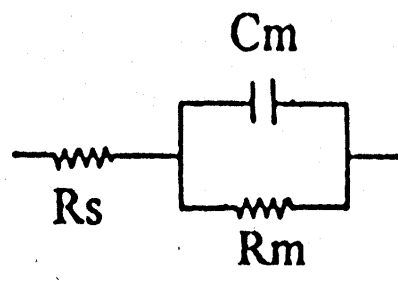
En el caso que se plantea en las Figs. V.5 y V.6 es difícil saber cuántas constantes de tiempo están involucradas en el proceso, por simple inspección visual. En estos casos conviene determinar el número de constantes de tiempo a través del ajuste de datos utilizando circuitos equivalentes adecuados, tal como se explicará más adelante.

V.5 Aplicación de la EIS al estudio de metales pintados

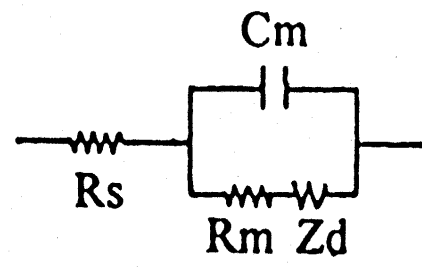
El comportamiento de los metales pintados puede describirse por los circuitos representados en la Fig. V.7.

Figura V. 7. Circuitos equivalentes propuestos para el estudio de la degradación de un metal pintado

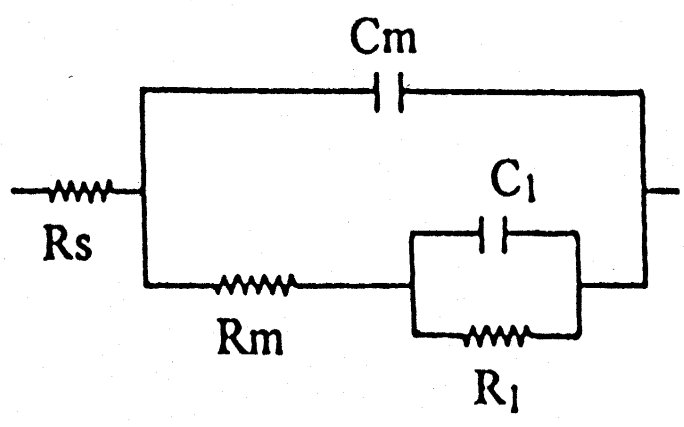
a



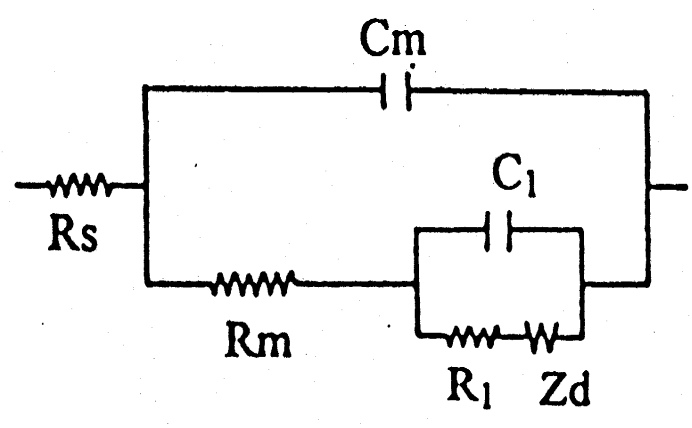
b



c



d



La naturaleza dinámica del efecto barrera de la membrana, la acción anticorrosiva de los pigmentos, los cambios en el área delaminada de la pintura, etc. son procesos responsables de la variación de la impedancia en la interfaz metal/pintura de tal manera que, a medida que avanza el tiempo de ensayo, los circuitos que interpretan el comportamiento del metal pintado pueden ser diferentes, según puede apreciarse en la mencionada figura. En consecuencia, existe un circuito adecuado para cada etapa del proceso de degradación de la cubierta orgánica. Estos circuitos permiten obtener información sobre la evolución de las propiedades protectoras de la cubierta orgánica y de la cinética del proceso de corrosión del sustrato metálico en función del tiempo de inmersión en un electrolito dado. Estos circuitos han sido descritos previamente por varios autores [29-34].

En esta investigación, el análisis de los datos de impedancia se realizó de acuerdo al punto de vista propuesto por Amirudin and Thierry [35] en el sentido de que la observación visual del espectro de impedancia no indica, necesariamente, el número exacto de constantes de tiempo involucradas en el proceso de degradación del sistema cubierta orgánica/metal en un medio corrosivo. En cambio, el número exacto de constantes de tiempo deberá ser determinado por el análisis de los datos, empleando los circuitos equivalentes descritos previamente. Los datos experimentales se ajustan por el método de mínimos cuadrados, utilizando algoritmos no lineales que involucran la función de transferencia derivada de los circuitos equivalentes y que permiten obtener los parámetros de los mismos [36-41].

La impedancia de una cubierta orgánica de buena calidad, libre de defectos, es la de un dieléctrico con una dependencia de la frecuencia expresada por la ecuación:

$$Z_c = -\frac{j}{\omega C}$$

A medida que la cubierta se degrada aparece una componente en fase al poner en cortocircuito la capacitancia de la pintura con una resistencia en paralelo (Fig. V.7a). Esta resistencia representa el desarrollo de caminos para la conducción de iones que son poros microscópicos o áreas donde el polímero tiene un grado bajo de entrecruzamiento de tal manera que se originan zonas de alto transporte de iones. De esta manera. R_s representa la resistencia medida entre el electrodo de referencia y el sustrato metálico pintado mientras que R_m es la resistencia al flujo de iones, comúnmente denominada “resistencia de poro”. C_m es la capacitancia de la parte intacta de la película de pintura.

La penetración de los agentes corrosivos (oxígeno, agua e iones) a través de la película de pintura pueden controlar el proceso de degradación de la misma (Fig. V.7b). Cuando estos agentes alcanzan las áreas activas del sustrato metálico, particularmente el fondo de los poros que tiene la película de pintura, comienza el proceso de corrosión metálica (Fig. V.7c). Los parámetros asociados a este proceso: la capacitancia de la doble capa (C_1) y la resistencia a la transferencia de carga (R_1) se pueden obtener a través del proceso de ajuste de los datos experimentales. Es importante remarcar que R_1 y C_1 varían en forma inversa y directamente proporcional, respectivamente, al tamaño del área metálica

en corrosión. Hay una opinión unánime de que en este caso el circuito de la figura representa esta situación. En algunos casos, la impedancia del sistema puede incluir Z_d , la impedancia del proceso difusional (Fig. V.7d).

Cuando la fuerza de los enlaces en la interfaz metal/pintura se afectan de tal manera que dan lugar a la difusión lateral del electrolito aparecen otros procesos debajo de las partes intactas de la película de pintura que pueden ser gráfica y/o numéricamente separados [42] y que se revelan por la aparición de una constante de tiempo adicional (R2C2).

Las distorsiones observadas en las contribuciones de tipo resistivo-capacitivo generan una desviación de los modelos teóricos debido, probablemente, a varias causas tales como la penetración lateral del electrolito en la interfaz metal/pintura, la heterogeneidad de la superficie metálica debajo de la pintura debido a causas topológicas, de composición química o de distribución de sitios de energía y a procesos difusionales que pueden ocurrir durante el tiempo de ensayo [43, 44].

Estos factores causan que la relación impedancia/frecuencia sea no lineal. Para dar cuenta de ello se reemplazan los componentes capacitivos (C_i) de la función de transferencia de los circuitos equivalentes por los correspondientes elementos de fase constante Q_i (CPE) a fin de obtener un mejor “fitting” de los datos [35, 45].

El elemento de fase constante se define por la ecuación [46]:

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

donde:

Z: impedancia del CPE ($Z = Z' + Z''$). (Ω)

j: número imaginario ($j^2 = -1$)

ω : frecuencia angular (rad)

n: exponente ($n = \alpha/(\pi/2)$). (adimensional)

$\alpha \Rightarrow$ ángulo de fase constante del CPE. (rad)

$Y_0 \Rightarrow$ parte de la admitancia (Y_{01}/Z), independiente de la frecuencia (Ω^{-1})

La bondad del ajuste de los datos experimentales se mide por el parámetro χ^2 que se obtiene a partir de la diferencia entre los datos experimentales y los datos del ajuste. Se selecciona el circuito equivalente más probable de tal manera que $\chi^2 < 10^{-4}$.

En esta investigación los datos experimentales se ajustaron utilizando elementos de fase constante en lugar de capacitancias dieléctricas. Sin embargo, para no perder de vista el sentido físico del parámetro en cuestión, se mantuvo la nomenclatura C_i para facilitar la visualización e interpretación de los resultados.

V.6 Normas citadas en este capítulo

ASTM G87-02. American Society for Testing and Materials, 2007 Annual Book of ASTM Standards, volume 03.0,2 Corrosion of Metals; Wear and Erosion: "Standard Practice for Conducting Moist SO_2 Tests".

ASTM B 117-90. American Society for Testing and Materials, 1992 Annual Book of ASTM Standards, Section 6, volume 06.01, Paint-Tests for Formulated products

and Applied Coatings: “Standard Method of Salt Spray (Fog) Testing”.

ASTM D 610-95. American Society for Testing and Materials, 1996 Annual Book of Standards, Section 6, volume 06.02, Paint-Products and Applications; Protective Coatings; Pipeline Coatings: “Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces”.

ASTM D 714-87. American Society for Testing and Materials, 1996 Annual Book of Standards, Section 6, volume 06.01, Paint-Tests for Chemical, Physical and Optical Properties; Appearance: “Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints”.

ASTM D 1654-92. American Society for Testing and Materials, 1996 Annual Book of Standards, Section 6, volume 06.01, Paint-Tests for Chemical, Physical and Optical Properties; Appearance: “Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments”.

ASTM D 2247-94. American Society for Testing and Materials, 1996 Annual Book of Standards, Section 6, volume 06.01, Paint-Tests for Chemical, Physical and Optical Properties; Appearance: “Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity”.

ASTM D 3359 – 92a. American Society for Testing and Materials, 1996 Annual Book of Standards, Section 6, volume 06.01, Paint-Tests for Chemical, Physical and Optical Properties; Appearance: “Standard test method for measuring adhesion by tape test”.

ASTM 4541-95. American Society for Testing and Materials, 1996 Annual Book of

Standards, Section 6, volume 06.02, Paint-Products and Applications; Protective Coatings; Pipeline Coatings: “Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers”.

IRAM 1186 (1965). Productos vinílicos para el pre-tratamiento de superficies metálicas (“wash-primer” vinílico). Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

SAE J1563 Guidelines and Limitations Laboratory Cyclic Corrosion Test Procedures for Exterior, Painted, Automotive Body Panels.

V. 7 Bibliografía

1. M. Morcillo, E. Almeida (coordinadores), “Corrosión atmosférica de metales desnudos. Una vision global e integradora de los resultados obtenidos en el proyecto MICAT”, en *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, M. Morcillo, E. Almeida, B. Rosales, J. Uruchurtu, M. Marrocos (Editores), CYTED, Madrid, 473, 1999.
2. R. Vera Aravena, M. Puentes Riffo, D. Delgado Disselkoen, R. Araya Álvarez; P. Rojas Saperas, I. Guerrero Santana, G. Cabrera Guerrero, S. Erazo Lea, A. M. Carvajal Guerra, “Mapa de corrosión atmosférica de Chile”, Memorias del XI Congreso Nacional de Corrosión. II Congreso Internacional de Integridad. Foro Iberoamericano de Corrosión y Protección, Bucaramanga, Colombia, Anales en CD-ROM (ISBN: 978-

- 958-99903-0) Sección "Corrosión Atmosférica", 2011.
3. F. Fragata, E. Almeida, Z. Panossian, J.A. González, M. Morcillo, B. Rosales, O.T. Rincón, "Selección de sistemas de protección anticorrosiva mediante recubrimientos en función de la agresividad atmosférica", en *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II. Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temática Pátina, XV.D/CYTED)*, M. Morcillo, E. Almeida, F. Fragata, Z. Panossian, Madrid, 473, 2002.
 4. B. Appleman, B. Campbell, "Salt spray testing for short term evaluation of coatings. Part I: reaction of coatings in SALT spray", *J. Coat. Technol.*, 54(686) 17 (1982).
 5. M. Morcillo, "Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints", *Prog. Org. Coat.*, 36(3), 21 (1999).
 6. S.Attwood, "Corrosion and Coatings", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 75(4), 128 (1992).
 7. B.R. Appleman, "Predicting exterior marine performance of coatings from salt fog, two types of errors", *JPCL*, October, 134 (1992).
 8. M. Huldén, C. Hansen, "Water permeation in Coatings" *Prog. Org. Coat.*, 13, 171 (1985)
 9. H. Leidheiser, W. Funke, "Water disbondment and wet adhesión of organic coatings on metals: a review and interpretation", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 70(5), 121 (1987)
 10. C. Hare, "Corrosion and its control by coatings" en *Protective coatings. Fundamentals of chemistry and composition*, Technology Publishing Company, SSPC 94-17, USA, 331, 1994.

11. Q-Lab. Boletín Técnico LF-8144. Introducción a la prueba de corrosión cíclica.
12. N.D. Cremer, "Prohesion compared to salt spray and outdoors: cyclic methods of accelerated corrosion testing", Federation of Societies for Coatings Technology, 1989, Paint Show.
13. C.H. Simpson, C.J. Ray, B.S. Skerry, "Accelerated corrosion testing of industrial maintenance paints using a cyclic corrosion weathering method", JPCL, 8(5), 28 (1991).
14. B.S. Skerry, A. Alavi, K.I. Lindren, "Environmental and electrochemical test methods for the evaluation of protective organic coatings", J. Coat. Technol., 60(765), 97 (1988).
15. X. Jin, K. Gowers, J. Scantlebury, "The effect on environmental conditions on the adhesion of paints to metals", J. Oil Col. Chem. Assoc, 71(3), 78 (1988).
16. J.S. Hammond, J.W. Holubka, R.A. Dickie, "Surface analysis of interfacial chemistry in corrosion-induced paint adhesion loss", J. Coat. Technol, 51(655), 45 (1979).
17. P.A. Schweitzer, "Theory of adhesión", en: *Paints and coatings. Application and corrosion resistance*, .Chapter 3, CRC Press, UK, 37, 2005.
18. M. Arif Butt, Arshad Chughtai, Javaid Ahmad, Rafiq Ahmad, Usman Majeed, I.H. Khan, "Theory of Adhesion and its Practical Implications. A Critical Review", Faculty of Engineering & Technology, University of the Punjab, Quaid-e-Azam Campus, Lahore. Journal of Faculty of Engineering & Technology, 21, 2007-2008.

19. H. S. Isaacs, Y. Ishikawa, in "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering", R. Baboian (Ed.). NACE, Houston, 17, 1986.
20. S. Wolynech, "Potencial de Corrosão, e curvas de polarização" en *Técnicas electroquímicas em corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, Brasil, Cap. 4, 73, 2003.
21. J.R. Galvele, "Corrosión Electroquímica" en *Corrosión*, Monografía OEA, Washington, Cap. 3, 15, 1979.
22. J.R. Galvele, "Curvas de polarización" en *Corrosión*, Monografía OEA, Washington, Cap. 4, 31, 1979.
23. J.R. Galvele, "Pasividad de metales", en *Corrosión*, Monografía OEA, Washington, Cap. 5, 37, 1979.
24. G.W. Walter, "A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals", *Corros. Sci.*, 26(1), 39 (1986).
25. G.W. Walter, M.A.D. Mudurasinghe, "Corrosion rate from low polarization data calculated by a galvanostatic, non-linear curve fitting method", *Corros. Sci.* 29(8), 1039 (1989).
26. M. Kendig, J. Scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance. Application for the life prediction of organic coatings on metals", *Corrosion*, 46, 22 (1990).
27. G.W. Walter, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals", *Corr. Sci.*, 26(9), 681 (1986).
28. T. Szauer "Impedance Measurements for the evaluation of protective non-metallic coatings", *Prog. Org. Coat.*, 10, 171 (1982).
29. M. Kendig, J. Scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance. Application for the life prediction of organic coatings on metals",

- Corrosion, 46(1), 22 (1990).
30. D. Brasher, T.J. Nurse, "Electrical measurements of immersed paint coatings on metal. II. Effect of osmotic pressure and ionic concentration of solution on paint breakdown", *J. Appl. Chem.* 9, 96 (1959).
 31. H.J. Leidheiser; M.W. Kendig, "Mechanism of corrosion of polybutadiene-coated steel in aerated sodium chloride", *Corrosion (NACE)*, 32, 69 (1976).
 32. M. Kendig, H.J. Leidheiser, "Electrical properties of protective polymer coatings as related to corrosion of the substrate", *J. Electrochem. Soc.*, 23 (7), 982 (1976).
 33. F. Mansfeld, M. Kendig, *Electrochemical Impedance Tests for protective coatings*. ASTM Publication STP 866 (Eds. C. Haynes and R. Baboian.), Philadelphia, PA, ASTM, 122, 1985.
 34. L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade, H. Takenouti, "Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture", *Surf. Technol.*, 3, 237 (1976).
 35. A. Amirudin, D. Thierry, "Application of Electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epòxy-polyamide resin", *Br. Corr. J.*, 30 (2), 128 (1995).
 36. O. Ferraz, E. Cavalcanti, A.R. Di Sarli, "The characterization of protective properties for some naval steel/polymeric coatings/3%NaCl solution systems by EIS and visual assessment", *Corros. Sci.*, 37(8), 1267 (1995).
 37. P.R. Seré, D.M. Santágata, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, "The influence of the method of application of paint on the corrosion of the substrate as assessed by ASTM and electrochemical methods", *Surf. Coat. Intern.*, 3,

- (1998) 128.
38. D.M. Santágata, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, "Evaluation of the surface treatment effect on the corrosion performance of paint coated carbon steel", *Prog. Org. Coat.*, 33, (1998) 44.
 39. P. Seré, R.A. Armas, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, "The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel/chlorinated rubber/artificial sea water systems", *Corros. Sci.*, 38 (6), 853 (1996).
 40. F. Mansfeld, "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. Background and methods of analysis", *Corrosion (NACE)*, 36(5), 301 (1981).
 41. B.A. Boukamp, Report CT88/265/128, CT89/214/128, University of Twente, The Netherlands, 1989.
 42. C. Gabrielli, M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, "Charge Transfer resistance measurements by galvanostatic double pulse and impedance methods", *J. Electroanal. Chem.*, 117, 813 (1987).
 43. T. Szauer, A. Brandt, "Impedance measurement on zinc-rich paints", *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 67, 13 (1984).
 44. D.J. Frydrych, G.C. Farrington, H.E. Townsend, "Corrosion Protection by Organic Coatings" (M.W. Kendig & H. Leidheiser, JR., Editors), vol. 87-2, *The Electrochem. Soc.*, Pennington, NJ, 240 1987.
 45. J.B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy". http://oatao.univ-toulouse.fr/643/1/jorcin_643.pdf

CAPÍTULO VI

COMPORTAMIENTO DE LA IMPRIMACIÓN A BASE DE FOSFOSILICATO DE ALUMINIO SOBRE ACERO SAE 1010.

VI.1 Introducción

Lejos de ser un tema que ha perdido actualidad, la ciencia y la tecnología de los protectores temporarios para metales está en constante evolución, ya sea reformulando los productos más antiguos o desarrollando nuevas alternativas. Actualmente se cuenta con una gran variedad de pre-tratamientos para metales. El trabajo del UK National Measurement Institute presenta una clasificación de estos protectores temporarios junto con algunos lineamientos generales para su uso [1]. Estos tratamientos van desde los aceites [2] hasta las películas adhesivas que pueden eliminarse del sustrato por simple arrancamiento, sin dejar rastros para el posterior pintado.

Si bien las imprimaciones tipo “wash-primer” han sido empleadas desde hace mucho tiempo en el campo de la tecnología de las pinturas, como protectores temporarios, recientemente ha resurgido el interés por el uso de las mismas aplicadas a distintos sustratos metálicos [3]. Por otro lado, los protectores temporarios tipo “wash-primer” cumplen un rol esencial en el pintado de algunos metales tales como el aluminio y el zinc sobre los que la adhesión del sistema de pintado es dificultosa [4, 5]. Actualmente, pese a las reglamentaciones vigentes y a los peligros que entraña, todavía se utilizan los cromatos para generar películas de conversión eficientes contra la corrosión y de buenas propiedades físicomecánicas [6]. Los tratamientos a base de Cr(VI),

para algunos metales han sido reemplazados, parcialmente, por tratamientos a base de compuestos de Cr(III), menos contaminantes [7]. Como se dijo anteriormente, en esta investigación se intentó reemplazar al cromato de las imprimaciones de lavado o “wash-primers” por otro pigmento igualmente eficiente, el fosfosilicato de aluminio.

Hay una lista bastante amplia de posibles reemplazantes de los cromatos, tanto en imprimaciones reactivas como en pinturas anticorrosivas. En el Capítulo II.2.3 se mencionaron los fosfatos. Además de los fosfatos se han empleado con éxito los polímeros conductores derivados de la polianilina [8, 9] y del pirrol [10-12] y, más recientemente de la *m*-fenilendiamina [13].

Los polímeros conductores actúan como un oxidante del acero, induciendo un corrimiento del potencial hacia valores más nobles al facilitar la pasividad del acero por la película que generan. El oxígeno que penetra por los poros de la película reacciona con la forma reducida del polímero. La película protectora formada constituye, también, una barrera a la difusión de los iones agresivos. Estos materiales han sido combinados, también, con micro y nanopartículas de otros materiales pigmentarios para lograr una mejor protección anticorrosiva de los sustratos metálicos [14-16].

Desde hace tiempo ha habido gran interés en las películas de conversión generadas por compuestos de cerio y de los metales pertenecientes al grupo de las “tierras raras”. El mecanismo de acción de estos inhibidores descansa en la precipitación de oxihidróxidos del metal con los cationes de las “tierras raras” [17-19].

También, se han utilizado distintos silanos y sus derivados para generar películas protectoras delgadas sobre metales [20]. Los organosilanos forman puentes moleculares con el sustrato metálico promoviendo la adhesión y, por lo tanto, disminuyen el proceso de corrosión. Los enlaces covalentes que se forman a través de la superficie son fuertes y durables [21, 22]. Los silanos pueden ser multifuncionales y se utilizan para promover el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas [23]. Los organosilanos se unen químicamente a una gran variedad de sustratos y han sido utilizados con éxito sobre acero inoxidable, cadmio, cobre, cinc, etc. aunque las mayores aplicaciones han sido sobre acero inoxidable y sobre acero galvanizado [24, 25]. Para mejorar el comportamiento anticorrosivo de estos tratamientos superficiales, se han combinado los silanos con distintos inhibidores como fosfatos, sales de cerio y de lantano, molibdatos, nanopartículas, etc. [26-28]. Las principales desventajas del uso de los silanos son, entre otros, el costo de la materia prima, la temperatura de curado de la película y la fragilidad de la cubierta obtenida.

VI.2 Estudio del comportamiento del acero SAE 1010 imprimado

En primera instancia se estudió el comportamiento del acero SAE 1010 arenado e imprimado. La rugosidad superficial se determinó luego del arenado y fue de $20 \pm 2 \mu\text{m}$. La imprimación se elaboró y se aplicó según lo expuesto en la sección IV.1 de esta investigación.

El estudio del comportamiento anticorrosivo de la imprimación reactiva a base de fosfosilicato de aluminio se hizo en forma comparativa con una similar a base de tetroxicromato de cinc, como se dijo anteriormente. Para ello se obtuvieron las curvas de polarización delimitando áreas de 1 cm^2 sobre los paneles imprimados. El procedimiento seguido en este caso es el mismo que se detalla en las secciones III.4.3.2 y III.4.3.3. El estudio voltamperométrico de la imprimación fue posible debido a la baja resistencia iónica de la película de imprimación, $\sim 0.2\text{-}0,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ [29]. Paralelamente, se removió el ligante de los paneles de acero imprimado de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}$, utilizando una mezcla de solventes compuesta por diclorometano, metilisobutilcetona y alcohol isopropílico en partes iguales. La superficie de los paneles despintados se observó por MEB.

Finalmente, para realizar el ensayo acelerado en cámara de niebla salina y las medidas por EIS se siguió el criterio especificado en la norma IRAM 1186. Según esta norma, los ensayos acelerados para evaluar el comportamiento anticorrosivo de la imprimación deberían realizarse utilizando un sistema de pintado debido a la baja resistencia al flujo de iones de la imprimación. Éste último aspecto reduciría notablemente el tiempo de ensayo en las cámaras correspondientes, dificultando así la comparación que se intenta realizar entre las distintas imprimaciones. Para ello, los paneles imprimados se recubrieron con un sistema alquídico, como se indicó en las secciones IV.2 a IV.4.

Este esquema de ensayos se utilizó para los tres sustratos metálicos estudiados.

VI.2.1 Curvas de polarización

El comportamiento de los tres sistemas ensayados es similar durante la primera hora de inmersión (Fig. VI.1). A partir de la segunda hora de ensayo, los paneles de acero SAE 1010 imprimados mostraron, en general, corrientes anódicas menores que las que se detectaron para el panel de control sin imprimación. Al cabo de 24 horas la menor corriente anódica observada correspondió al panel imprimado con la formulación a base de fosfosilicato de aluminio. Esta disminución de la corriente se atribuye a un efecto barrera. Sin embargo, la medición de potenciales de corrosión, consignada en la sección VI.2.4.2 muestra que además del efecto barrera las imprimaciones pasivaron al sustrato de acero.

VI.2.2 Morfología y composición de la película protectora formada sobre el sustrato metálico

La superficie metálica, debajo de la película de imprimación a base de cromato, estaba cubierta con una película de material amorfo y presentó cavidades (Micrografía VI.1). Estas cavidades contenían partículas de tamaño sub-micrométrico (Micrografía VI.2). El análisis elemental del material amorfo mostró que éste poseía un elevado tenor de P (~21%, Espectro VI.1) que podría encontrarse como fosfato férrico.

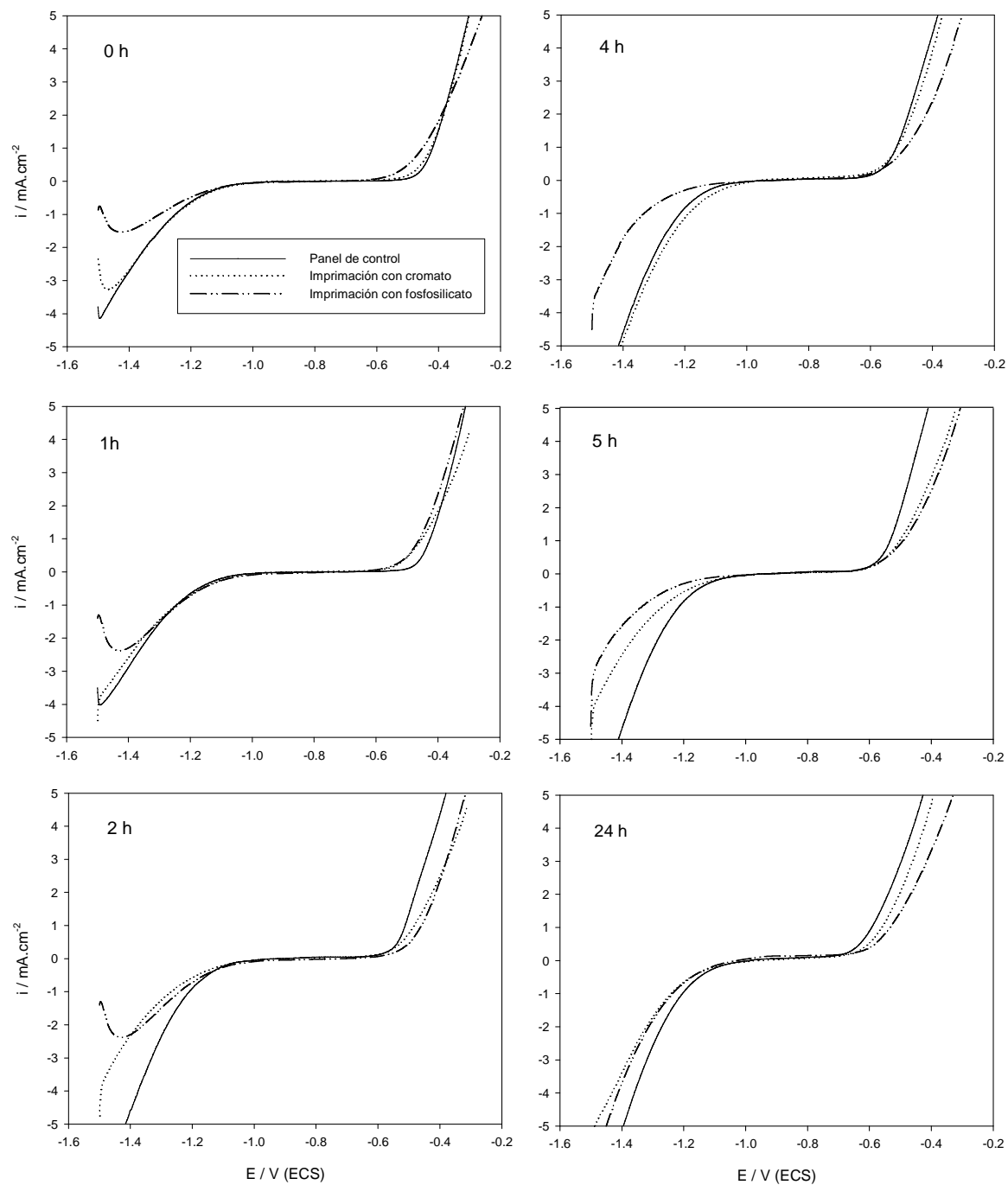


Fig. VI.1. Curvas de polarización del acero SAE 1010 sin y con imprimación tipo “wash-primer”

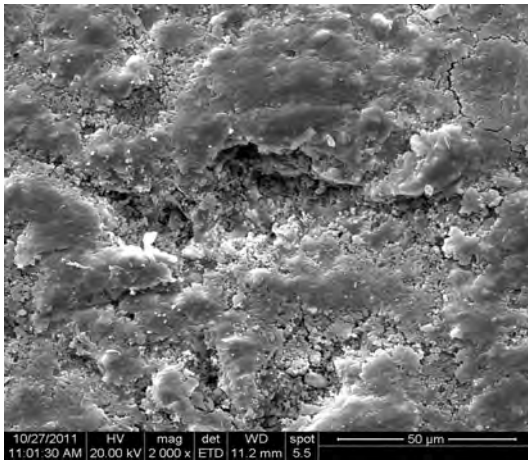
El contenido de Cr no fue elevado (~0,10%). Las partículas sub-micrométricas estaban constituidas, básicamente, por óxidos de hierro (Espectro VI.2).

Cuando el metal se trató con la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio, la película de conversión era más homogénea y poco porosa (Micrografía VI.3). La composición básica de la película era de oxihidróxidos de hierro no expansivos con un elevado tenor de sílice (10,0%). La presencia de la sílice se considera beneficiosa por cuanto disminuye significativamente la velocidad de corrosión al disminuir drásticamente el coeficiente de difusión de los iones del hierro [30]. No se pudo detectar fehacientemente la presencia de fosfato en la película, probablemente porque estaba en baja proporción y su pico superpuesto con el pico del Au utilizado para metalizar la muestra.

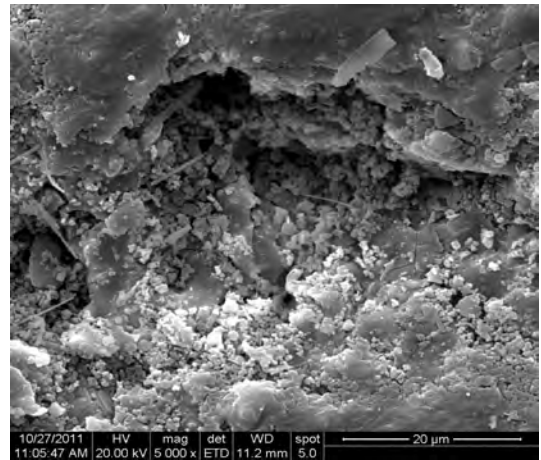
VI.2.3 Ensayos de exposición en cámara de niebla salina y de adherencia del sistema de pintado

Los ensayos en cámara de niebla salina se realizaron según se estableció en la sección V.2 y los de adherencia según las pautas fijadas en la sección V.3.

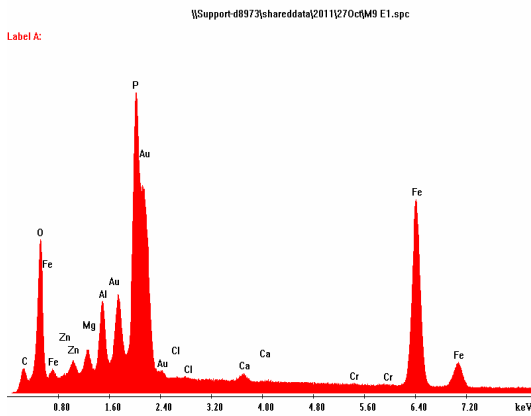
Como se puede apreciar en la Tabla VI.1, no hay diferencias entre el comportamiento de los paneles imprimados con la formulación a base de cromato y la que contenía fosfosilicato de aluminio hasta las 2200 horas de exposición. A partir de este tiempo, se detectaron signos de corrosión en los paneles imprimados con la formulación a base de cromato.



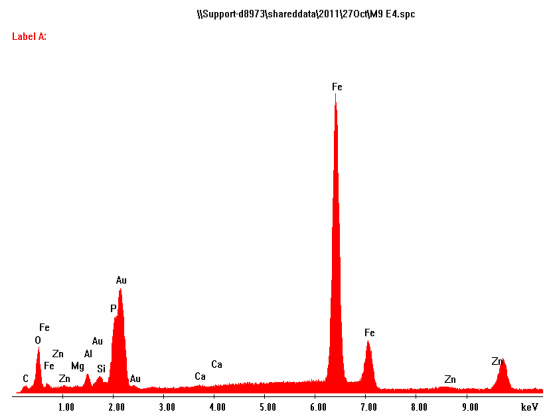
Micrografía VI. 1 (cromato)



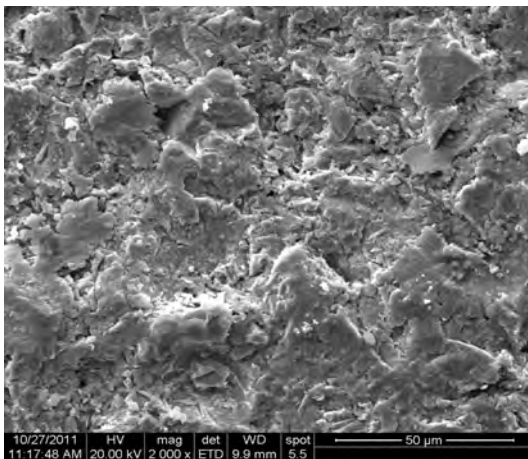
Micrografía VI. 2 (cromato)



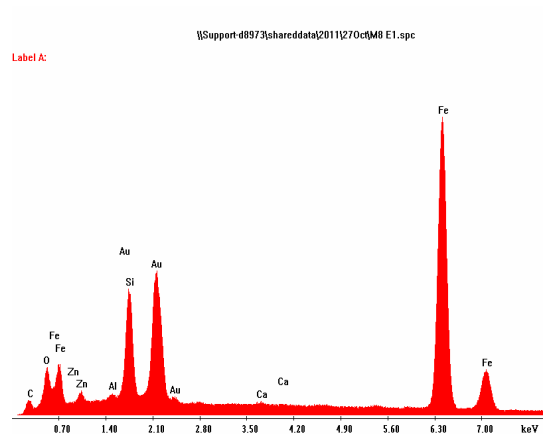
Espectro VI. 1 (cromato)



Espectro VI. 2 (cromato)



Micrografía VI. 3 (fosfosilicato)



Espectro VI. 3 (fosfosilicato)

Micrografías y espectros EDX de la película protectora formada debajo de las imprimaciones reactivas aplicadas sobre el acero SAE 1010

Estos paneles debieron ser retirados de la cámara al cabo de 3600 horas por el grado de desarrollo que había alcanzado el proceso de corrosión mientras que para ese tiempo de exposición los paneles imprimados con fosfosilicato de aluminio todavía mostraron un buen comportamiento anticorrosivo.

Tabla VI.1
Grado de oxidación (ASTM D 610) de los paneles imprimados y pintados expuestos en la cámara de niebla salina (ASTM B 117)

Imprimación	Tiempo de exposición (horas)							
	1000	1345	1550	1800	2200	2620	3240	3600
Cromato básico de cinc	10	10	10	10	10	9	7-8	6
Fosfosilicato de aluminio	10	10	10	10	10	10	9	8
Control (sin inhibidor)	10	9	9	8	7	6	---	---

Grado de oxidación (ASTM D 610)

Grado de oxidación	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
% de area oxidada	Sin óxido	0.03	0.1	0.3	1	3	10	16	33	50

La ventaja de emplear imprimaciones de lavado resulta clara cuando se compara el comportamiento de los paneles imprimados con los que no contenían ningún tipo de imprimación (blanco). Estos últimos comenzaron a mostrar un comportamiento deficiente a partir de las 2620 horas de exposición, momento a partir del cual tuvieron que ser retirados de la cámara. En cambio, en los paneles imprimados la protección anticorrosiva del acero se extendió en 980 horas.

La adherencia de todo el sistema de pintado fue satisfactoria durante todo el tiempo que duró el ensayo en la cámara de niebla salina.

VI.2.4 Estudio del comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado por espectroscopía de impedancia electroquímica

Para los ensayos de impedancia se usó una celda “ad-hoc” en la que el panel pintado era el electrodo de trabajo. El área geométrica expuesta al electrolito, en cada celda, fue de $15,9\text{cm}^2$. Como contra electrodo se usó una malla de Pt-Rh de impedancia despreciable y como electrodo de referencia el ECS. Los espectros de impedancia, realizados en función del tiempo de inmersión en la solución 3% NaCl, fueron realizados en modo potencioestático al potencial de corrosión, en el rango de frecuencia $5 \cdot 10^{-3}\text{Hz} < f < 1 \cdot 10^6\text{Hz}$; la amplitud de la señal fue de 10mV pico a pico. El procesamiento de los datos fue llevado a cabo de la manera descrita en la sección V.5.

VI.2.4.1 Interpretación de los gráficos de Bode

Los paneles que no fueron pintados con la imprimación anticorrosiva tipo “wash-primer” sirvieron como blanco del estudio. El resto de los paneles fue pintado con la imprimación a base de cromato, que se utilizó como referencia, o con la imprimación formulada con fosfosilicato de aluminio. El sistema de pintado se completó con una pintura anticorrosiva y una pintura de terminación, ambas de naturaleza alquídica, como ya se mencionó (sección IV.4).

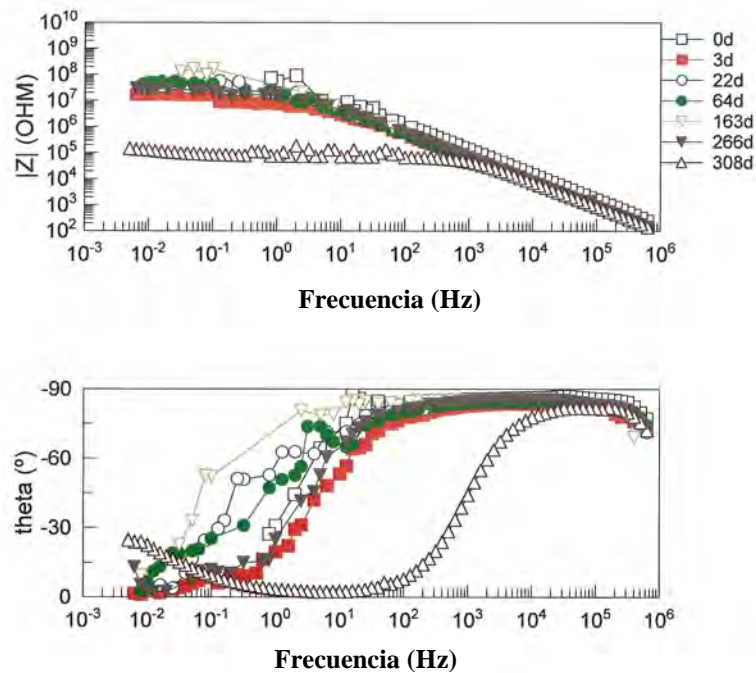


Figura VI.2 Diagramas de Bode del acero no imprimado pintado para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

Los paneles que se utilizaron como control (sin imprimación) presentaron un comportamiento de tipo más bien capacitivo durante el primer día de inmersión (Fig. VI.2). A partir del tercer día de inmersión los espectros presentaron un comportamiento resistivo-capacitivo debido a la penetración del electrolito por los poros de la película.

El módulo de la impedancia aumentó desde $10^7 \Omega\text{cm}^2$ hasta valores superiores a $10^8 \Omega\text{cm}^2$, fluctuando ligeramente entre éstos debido, probablemente, a la oclusión temporaria de los poros por los productos de corrosión (Fig. VI.2). Luego de 308 días de inmersión, el módulo de la impedancia descendió a valores que indican la ausencia de un efecto barrera importante.

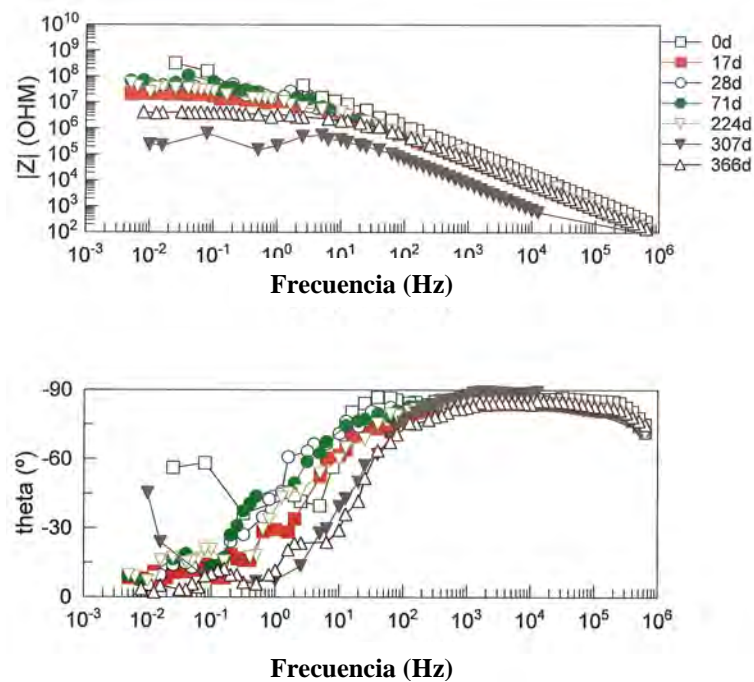


Figura VI.3 Diagramas de Bode del acero con la imprimación a base de cromato y pintado para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

Los paneles imprimados con la formulación a base de cromato evolucionaron, también, desde un comportamiento capacitivo, desde el primer día de inmersión, hacia un comportamiento resistivo-capacitivo, a partir del tercer día de inmersión. Al igual que los paneles correspondientes al control, el módulo de la impedancia aumentó desde $10^7 \Omega\text{cm}^2$ hasta valores superiores a $10^8 \Omega\text{cm}^2$, fluctuando ligeramente entre éstos; lo cual indicaría la presencia de un importante efecto barrera en el sistema de pintado (Fig. VI.3).

A diferencia de lo que ocurre con el blanco, el módulo de la impedancia se mantiene relativamente elevado aún al finalizar el primer año de inmersión; siendo en esta etapa dónde puede apreciarse el efecto de la imprimación aplicada.

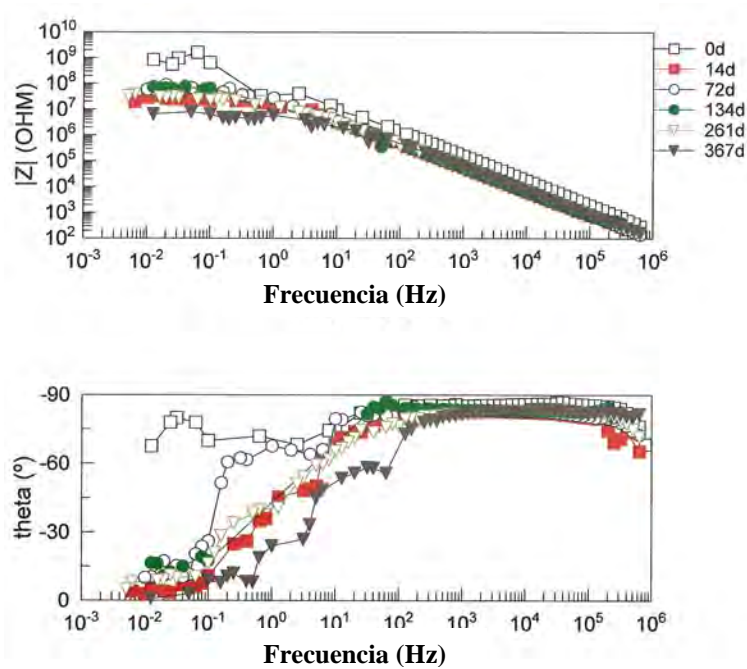


Figura VI.4 Diagramas de Bode del acero con imprimación de fosfosilicato de aluminio, pintado, para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

El comportamiento del sistema de pintado que contiene la imprimación formulada con el fosfosilicato de aluminio es similar al del que contiene la imprimación a base de cromato (Fig. VI.4). La diferencia importante es que el fosfosilicato de aluminio tiene un impacto mucho menor sobre el medio ambiente y sobre la salud humana. El comportamiento capacitivo observado durante el primer día de inmersión cambia, como en los casos anteriores, a uno capacitivo-resistivo aunque la impedancia durante el primer día de inmersión superó el valor de $10^9 \Omega\text{cm}^2$. Al cabo de un año de inmersión, la impedancia se mantuvo del orden de $10^7 \Omega\text{cm}^2$ (Fig. VI.4).

VI.2.4.2 Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados

El potencial de corrosión de los tres sistemas estudiados se mantuvo desplazado hacia valores positivos durante más de 200 días de inmersión, indicando la pasividad del sustrato de acero (Fig. VI.5). En todos los casos el sustrato experimentó un proceso de corrosión al iniciarse el ensayo hasta que se formó la película pasiva. Las diferencias entre los tres sistemas de pintado no fueron significativas durante el lapso de tiempo comprendido entre, aproximadamente, los 100 y los 250 días de inmersión. A partir de los 266 días de inmersión, el potencial de corrosión del sistema pintado que no contenía la imprimación se movió hacia valores más negativos, indicando el comienzo del proceso de corrosión. El potencial de corrosión de los paneles que estaban imprimados mostró un comportamiento similar pero a partir de los 350 días de inmersión.

Esto está indicando que la presencia de las imprimaciones introdujo mejoras importantes en el desempeño del sistema anticorrosivo. El comportamiento de la imprimación que contenía fosfosilicato de aluminio fue ligeramente superior a la formulada a base de cromato.

En general, todos los sistemas estudiados presentaron valores de $R_m > 10^6 \Omega \text{cm}^2$, al menos en el primer período de inmersión. Esta situación se extendió a todo el tiempo que duró el ensayo en el caso de los sistemas de pintado que contenían las imprimaciones estudiadas; los cuales, en consecuencia, no perdieron sus propiedades de barrera.

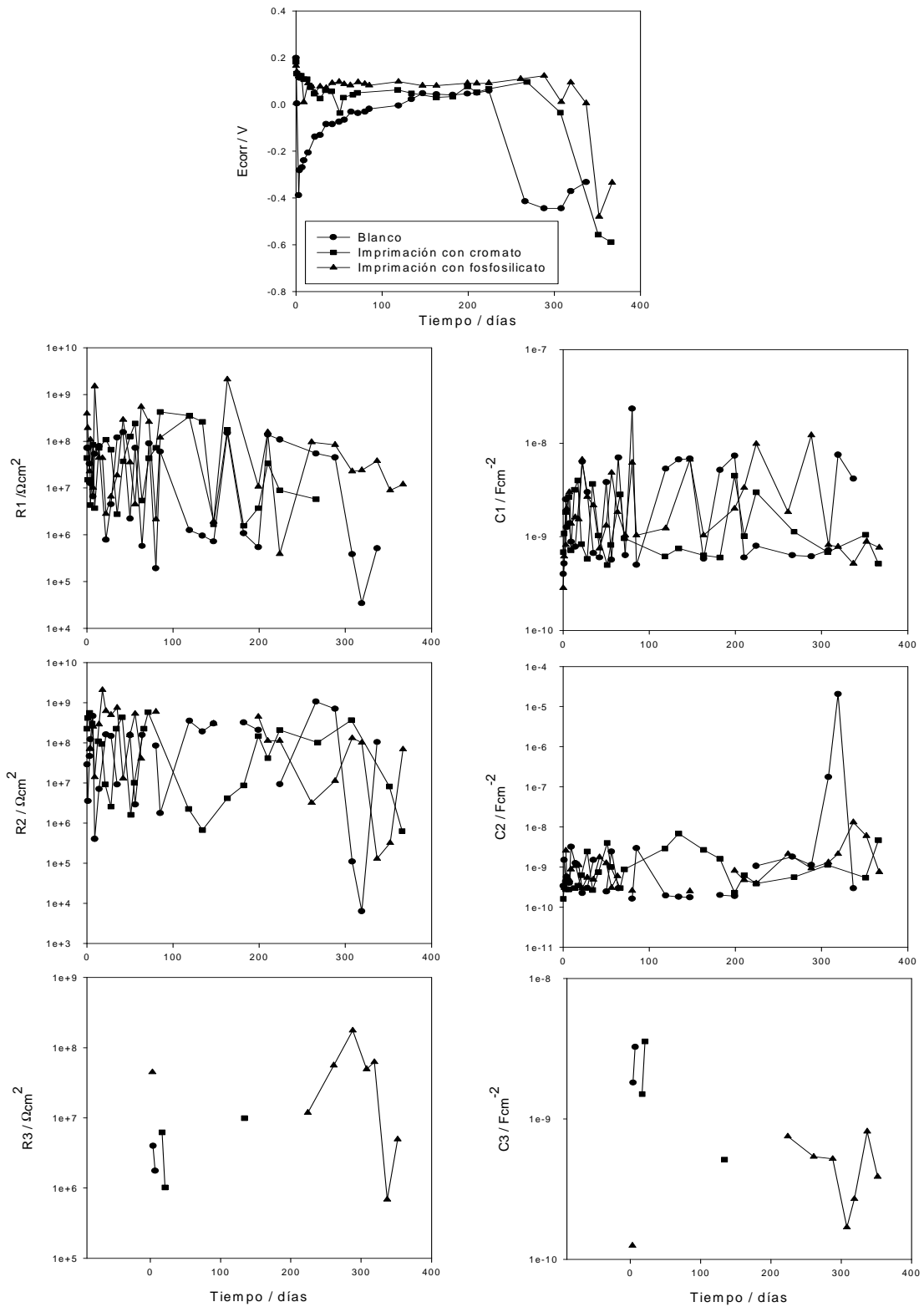


Figura VI. 5 Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados.

Los paneles pintados usados como control, sin imprimación aplicada, perdieron este efecto barrera, en forma abrupta, a partir de los 308 días de ensayo. Las oscilaciones observadas se atribuyen al taponamiento temporario de los poros con productos de corrosión. Este proceso generó valores peculiares del parámetro C_m que también osciló en la franja de valores $\sim 3 \times 10^{-9}$ y $\sim 7 \times 10^{-8} \text{ Fcm}^{-2}$ lo cual indicaría que el sistema de pintado sólo experimentó un leve deterioro durante el tiempo de inmersión en el electrolito elegido. Hacia el final del ensayo, más allá de los 300 días, se pudo apreciar que el deterioro fue mayor para el sistema que no contenía imprimaciones.

La reacción de transferencia de carga estuvo fuertemente restringida en todos los casos, como lo muestra la evolución del parámetro R_1 . La capacidad de la interfaz electroquímicamente activa fue relativamente baja según se deduce de los valores de C_1 lo cual muestra que el área afectada por los procesos de corrosión fue pequeña. La inhibición de los procesos de corrosión se debió a la presencia de los pigmentos inhibidores activos incorporados tanto en las imprimaciones como en la pintura anticorrosiva.

Desde el comienzo del ensayo apareció la contribución de los productos de corrosión de los paneles que fueron imprimados lo cual se tradujo en la aparición de una tercera constante de tiempo (R_2C_2). Sin embargo, los valores de dichos parámetros mostraron que la reacción de corrosión estaba localizada en un área activa muy pequeña.

VI. 3 Bibliografía

1. UK National Measurement Institute, "Guide to temporary corrosion protectives", www.npl.co.uk/upload/pdf/temporary_corrosion_protective.pdf, UK, 1, (2003)
2. A. Ghanbarzadeh, E. Akbarinezhad, "Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment", *Prog. Org. Coat.*, 56 (1), 39 (2006).
3. T.N. Tate, E.W. Beale, "Temporary Protectives", en *Shreir's Corrosion*, 4th Edition (Editors: R.A. Cottis, M.J. Graham, R. Lindsay, S.B. Lyon, J.A. Richardson), Volume 4, Part III, Paints and Organic Coatings, Elsevier, 2010, 2678.
4. R. Joseph, "ABCs of painting on aluminium", *Met. Finish.*, 106 (2), 39 (2008).
5. E. Groshart, "Pretreatment preparations of nonferrous metals for painting", *Met. Finish.*, 108 (11-12), 64 (2010)
6. F.W. Eppensteiner, M.R., Jenkind, "Chromate conversion coatings", *Met. Finish.*, 105 (10), 413 (2007).
7. H. Bhatt, A. Manavbasi, D. Rosenquist, "Trivalent chromium for enhanced corrosion protection on aluminum surfaces", *Met. Finish.*, 107(6), 39 (2009).
8. S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, D.C. Trivedi, "Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating", *Prog. Org. Coat.*, 53 (4), 297 (2005).
9. T. Ohtsuka, "Corrosion protection of steels by conducting polymer coatings", Review article, *Int. J. Corr.*, 2012, Article ID 915090, 7 pages.

10. M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, G. Venkatachari , "Polypyrrole as a protective pigment in organic coatings", *Synthetic Metals*, 158(21-24), 888 (2008).
11. V. Johnston Gelling, M. M. Wiest, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, G. G. Wallace, "Electroactive-conducting polymers for corrosion control: 4. Studies of poly(3-octyl pyrrole) and poly(3-octadecyl pyrrole) on aluminum 2024-T3 alloy", *Prog, Org. Coat.*, 43 (1-3), 149 (2001).
12. T. Van Schaffinghen, C. Deslouis, A. Hubin, H. Terryn, "Influence of the surface pre-treatment prior to the film synthesis, on the corrosion protection of iron with polypyrrole films", *Electrochim. Acta*, 51(8-9), 1695 (2006).
13. B. Duran, G. Bereket, M. Duran, "Electrochemical synthesis and characterization of poly(*m*-phenylenediamine) films on copper for corrosion protection", *Prog, Org. Coat.*, 73(2-3), 162 (2012).
14. Ali Olad, Mohammad Barati, Hamidreza Shirmohammadi, "Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: Investigation of zinc particle size and distribution effect", *Prog, Org. Coat.*, 72(4), 599 (2011).
15. J. Bonastre, P. Garcés, J.C. Galván, F. Cases, "Characterisation and corrosion studies of steel electrodes covered by polypyrrole / phosphotungstate using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Prog, Org. Coat.*, 66(3), 235 (2009).
16. M. Ioniță, A. Prună, "Polypyrrole/carbon nanotube composites: Molecular modeling and experimental investigation as anti-corrosive coating", *Prog, Org. Coat.*, 72(4), 647 (2011)

17. M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodríguez Chacón, "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review", *Corros. Sci.*, 40(11) 1803 (1998)
18. H. wang, R. Akid, "Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel", *Corros. Sci.*, 50, 1142 (2008).
19. Ch. Wang, F. Jiang, F. Wang, "The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel", *Corros. Sci.*, 46, 75 (2004).
20. E.M. Petrie, "Silanes as primers and adhesion promoters for metal substrates *Met. Finish.*, 105 (7-8), 85, 2007, (un trabajo general).
21. V.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, "Corrosion protection properties of organofunctional silanes: an overview", *Tsinghua Sci. & Technol.*, 10(6), 639 (2005).
22. Shiquan Liu, Min Zuo, "Research Progress in Protective Organic Silane Films", *Advanced Mat. Res.*, 306-307, 1537 (2011).
23. Roohangiz Zandi Zand, Kim Verbeken, Annemie Adriaens, "The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating ", *Prog. Org. Coat.*, 72(4), 709 (2011).
24. V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij, "Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminium alloys", *Prog. Org. Coat.*, 47, 384 (2003).
25. M.L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, "So-gel coatings for corrosion protection of metals", *J. Mater. Chem.*, 15, 5099 (2005).

26. Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, Guannan Mu, "Synergism between rare earth cerium(IV) ion and vanillin on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution", *Corros. Sci.*, 50(12), 3599 (2008).
27. P. Hammer, M.G. Schiavetto, F.C. dos Santos, A.V. Benedetti, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, "Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping", *J. of Non-Crystalline Solids*, 356(44-49), 2606 (2010).
28. F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel, C. Motte, "Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles", *Prog. Org. Coat.*, 69, 158 (2010).
29. G.W. Walter, "A critical review of d.c. electrochemical tests for painted metals", *Corros. Sci.*, 26 (1), 39 (1986).
30. G.W. Walter, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals", *Corros. Sci.*, 26 (9), 681 (1986).
31. M.J. Bennet, M.R. Houlton, R.W.M. Hawes, "The improvement by a CVD silica coating of the oxidation behaviour of a 20% Cr/25% Ni niobium stabilized stainless steel in carbon dioxide", *Corros. Sci.* 22(2), 111 (1982).

CAPÍTULO VII

COMPORTAMIENTO DE LA IMPRIMACIÓN A BASE DE FOSFOSILICATO DE ALUMINIO SOBRE ACERO SAE 1010 OXIDADO

VII.1 Introducción

La preparación de superficie es un factor primordial previo a las operaciones de pintado tanto que el éxito del sistema protector, a base de pintura, depende de su correcta realización. Una deficiente preparación superficial seguida de un buen sistema de pintura normalmente acarrea peores resultados que el empleo de productos de baja calidad sobre una superficie bien preparada.

Por limpieza manual se entiende un procedimiento de preparación de superficies mediante el cepillado, rascado, picado o lijado del metal para eliminar el óxido, la cascarilla de laminación poco adherida o la pintura vieja. Es un método lento y trabajoso pero muy utilizado cuando existe imposibilidad de emplear otros procedimientos, tales como el arenado y el granallado, por dificultades de acceso, configuración o costo. Los cepillos normalmente utilizados son de alambre o de púas de acero. Cuando se utilizan aparatos tales como cepillos mecánicos radiales de alambre, pistolas neumáticas o picadoras de impacto, pulidoras de discos abrasivos, etc., hablamos de limpieza mecánica.

Tanto la limpieza manual como la mecánica no eliminan totalmente el óxido, la cascarilla, etc., con lo cual el pintado posterior acarrea problemas serios como la falta de adherencia del sistema de pintado al metal base. El

efecto de los óxidos y de los distintos grados de preparación de las superficies sobre el desempeño del sistema de pintado, fue estudiado por diferentes autores [1, 2] a través de estudios de exposición a la intemperie de larga duración y de ensayos electroquímicos. Se encontró que las superficies más resistentes al proceso de corrosión eran aquellas imprimadas con pinturas a base de polvo de cinc y ligante silicato de etilo. Igual conclusión se obtuvo con las pinturas a base de resinas epoxídicas y pigmentos a base de plomo, cuyo uso está prohibido [2]. En muchos casos se encontró que la influencia de la presencia de óxidos sobre la superficie en el desempeño del sistema de pintado era despreciable.

Cuando no se puede arenar o granallar la superficie y existen restos de óxido o de cascarilla de laminación, uno de los métodos recomendados en este caso es la conversión físicoquímica de la superficie. La imprimación diseñada en esta investigación tiene como finalidad la generación de películas de conversión [3-5].

Los agentes más utilizados para realizar la conversión de las superficies fueron, tradicionalmente, los taninos. Los taninos reaccionan con los óxidos de hierro remanentes formando “tanatos” de hierro [6-10]. Se han utilizado distintos tipos de taninos como el de: mimosa [11-14], castaño [15-16], pino [17], quebracho [18], mangle [19-20], etc. Los resultados obtenidos con el empleo de taninos son controversiales aunque, en general, cuando son aplicados sobre sustratos corroídos mejoran el comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado [16, 21-22].

Más recientemente, se desarrollaron pinturas autoimprimantes. El ácido fosfórico incorporado durante la preparación de estas pinturas reacciona con uno de sus componentes, el alcohol polivinílico, para formar un éster. El éster difunde dentro de la película de óxidos, en presencia de humedad, durante la exposición de la película, y transforma las diferentes fases de óxido de hierro en una más estable constituida por maghemita. La capa de óxidos transformada adhiere fuertemente con enlaces O-P-O que están presentes en el ligante y forma, de esta manera, una capa pasivante que mejora el desempeño anticorrosivo de la pintura [23, 24].

VII.2 Estudio del comportamiento del acero SAE 1010 oxidado e imprimado

Los estudios se realizaron según el procedimiento general descrito en la sección VI.2. La preparación de superficie de los paneles de acero oxidado se efectuó siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.1 y IV.4 y los óxidos fueron caracterizados de la manera descrita en la sección III.4.1.

VII.2.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización de la Fig. VII.2 mostraron que la corriente de disolución del acero fue menor en presencia de las imprimaciones de lavado, lo cual fue más notorio a medida que aumentó el tiempo de exposición. Esto puede atribuirse a la existencia de un efecto barrera debido a la película de imprimación y a los productos de la disolución del sustrato metálico. En

general, las corrientes observadas para la imprimación a base de cromato son menores.

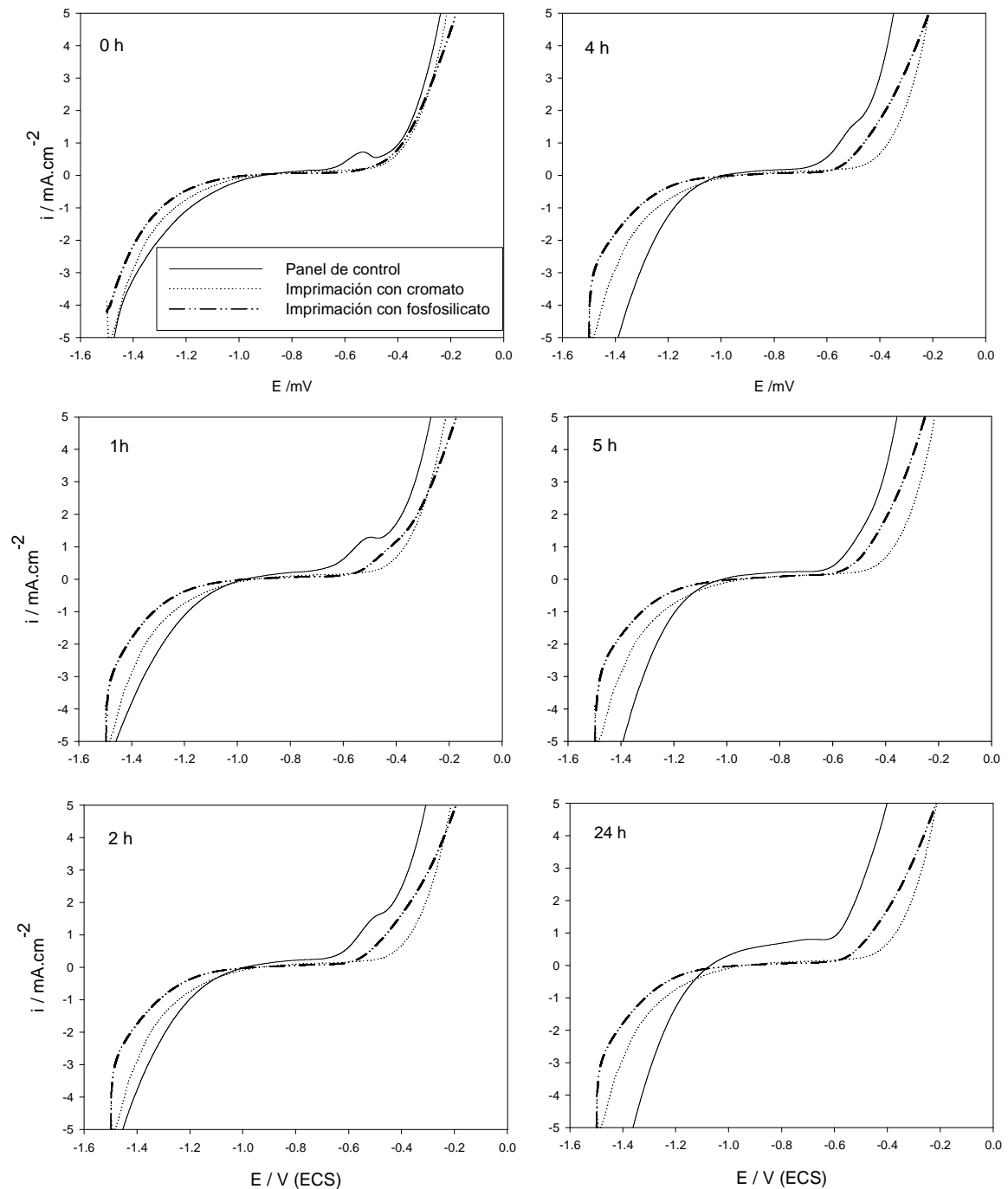
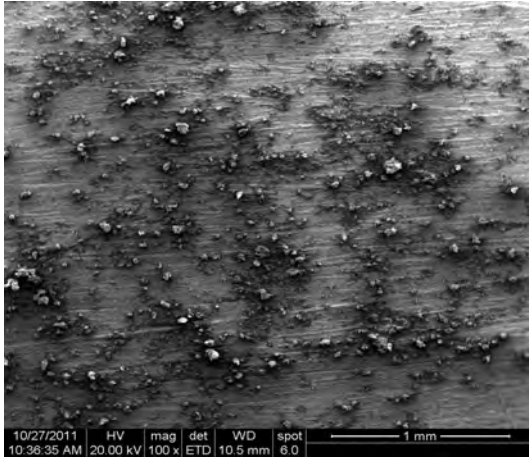


Fig. VI.1. Curvas de polarización del acero SAE 1010 sin y con imprimación tipo “wash-primer”

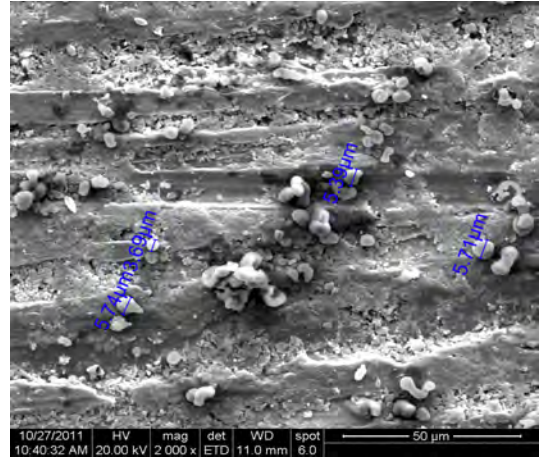
VII.2.2 Morfología y composición de la película protectora formada sobre el sustrato metálico

La superficie metálica, debajo de la imprimación que contenía cromato, estaba cubierta con una película de base sobre la que crecieron aglomeraciones de tamaño micrométrico (Micrografía VII.1). Las formaciones globulares eran, básicamente, oxihidróxidos de hierro con bajo contenido de Cr (0,85%) y de Zn (5,14%). La película de base, observada con mayor magnificación, presentó cavidades con partículas micrométricas más pequeñas (Micrografía VII.2). La película de base estaba compuesta por oxihidróxidos de hierro con bajos porcentajes de Cr, que variaron entre 1,67 y 3,24%, y de P, ~3,6%. El contenido de cinc en esta película de base fue relativamente elevado y osciló entre 11,6 y 21,8% (Espectro VII.1). La presencia de cinc se consideró beneficiosa dado que cuando precipita como hidróxido de cinc inhibe la reacción de reducción de oxígeno, total o parcialmente [25]. Las formaciones globulares de la Micrografía VII.2 son, básicamente, oxihidróxidos de hierro con algo de Cr (0,30%), bajo contenido de cinc (~1,1%) y sin fósforo. No se pudo detectar, fehacientemente, la presencia de P en las formaciones globulares, debido a la superposición de su pico con el del Au del recubrimiento.

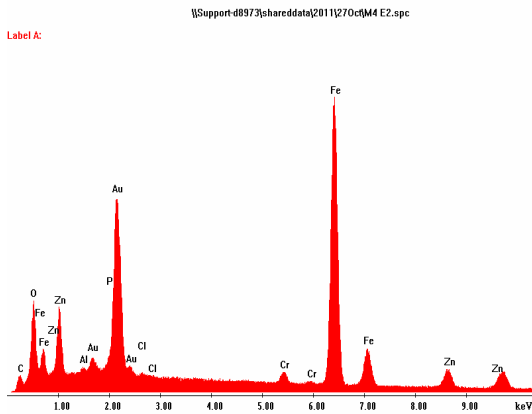
La película protectora formada debajo de la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio estaba constituida por geles y acumulaciones de partículas (Micrografía VII.3). Los geles estaban compuestos, básicamente, por oxihidróxidos de hierro (Fe: 54,2%) fosfatizados (P: 9,75%). El contenido de silicio fue bajo, del orden de 1,3% (Espectro VII. 2).



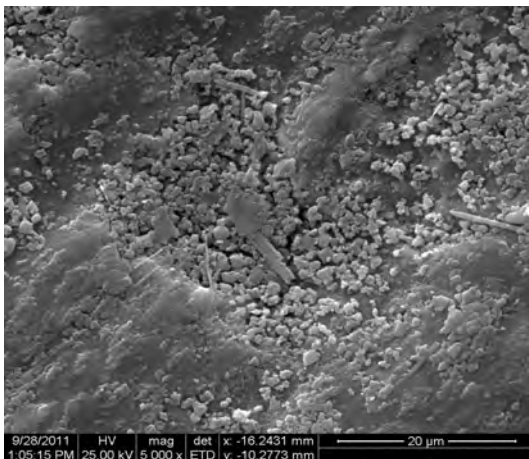
Micrografía VII. 1 (cromato)



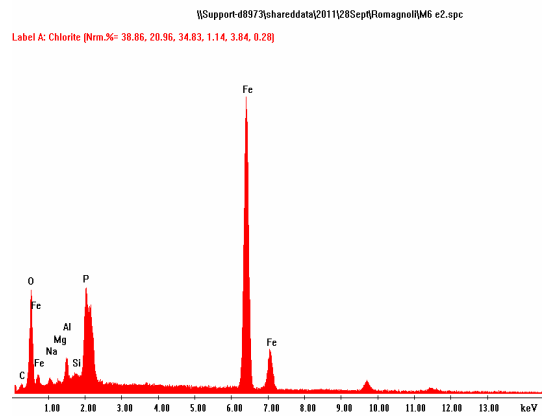
Micrografía VII. 2 (cromato)



Espectro VII. 1 (cromato)



Micrografía VII. 3 (fosfosilicato)



Espectro VII. 2 (fosfosilicato)

Micrografías y espectros EDX de la película protectora formada debajo de las imprimaciones reactivas, sobre el acero SAE 1010 oxidado

En las formaciones globulares el contenido de hierro fue menor (~35%) y el de fósforo sensiblemente mayor (~15%). La presencia de la sílice se considera beneficiosa por cuanto disminuye significativamente la velocidad de corrosión disminuyendo drásticamente el coeficiente de difusión de los iones del hierro [26].

VII.2.3 Ensayos de exposición en cámara de niebla salina y de adherencia del sistema de pintado

El comportamiento anticorrosivo de los paneles de acero oxidado, imprimado y pintado, en la cámara de niebla salina, fue ligeramente inferior al del acero arenado.

Tabla VII.1

Grado de oxidación (ASTM D 610) de los paneles de acero oxidado pintados y expuestos en la cámara de niebla salina (ASTM B 117)

Imprimación	Tiempo de exposición (horas)							
	1000	1400	1780	1900	2190	2550	2860	3050
Cromato básico de cinc	10	10	9	8	7	6	---	---
Fosfosilicato de aluminio	10	10	10	10	9	8	8	6
Control (sin inhibidor)	10	10	8	7	7	6	---	---

Grado de oxidación (ASTM D 610)

Grado de oxidación	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
% de area oxidada	Sin óxido	0.03	0.1	0.3	1	3	10	16	33	50

En el caso de los paneles de acero arenados, el ensayo se prolongó durante 3600 horas; en cambio los paneles de acero oxidado debieron ser retirados a las 3050 horas de exposición. En ambos casos, el sistema de

pintado que contenía la imprimación anticorrosiva a base de fosfosilicato de aluminio tuvo mejor comportamiento que el que contenía cromato básico de cinc. El peor comportamiento anticorrosivo lo mostraron los paneles que no contenían imprimación anticorrosiva (Tabla VII.1).

VII.2.4 Estudio del comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado por espectroscopía de impedancia electroquímica

VII.2.4.1 Interpretación de los gráficos de Bode

La impedancia de los tres sistemas estudiados es inicialmente alta, superior a $10^7 \Omega\text{cm}^2$; indicando la existencia de un efecto barrera aceptable. La impedancia de los paneles de acero oxidado no imprimado descendió sensiblemente a partir de los 138 días de inmersión (Fig. VII.2). En cambio, la impedancia de los paneles de acero oxidado e imprimados se mantuvo elevada durante 213 días y las de los paneles que contenían la imprimación con cromato (Fig. VII.3) fue ligeramente inferior a la de los paneles con la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio (Fig. VII.4). Este hecho pone de manifiesto la protección adicional que se logra al incluir la delgada película de imprimación.

Los valores del ángulo de fase en todo el intervalo de frecuencias analizado indicarían un comportamiento resistivo-capacitivo del sistema. Como se dijo, el mejor procedimiento para encontrar las constantes de tiempo

involucradas es realizar un ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados (sección V.5).

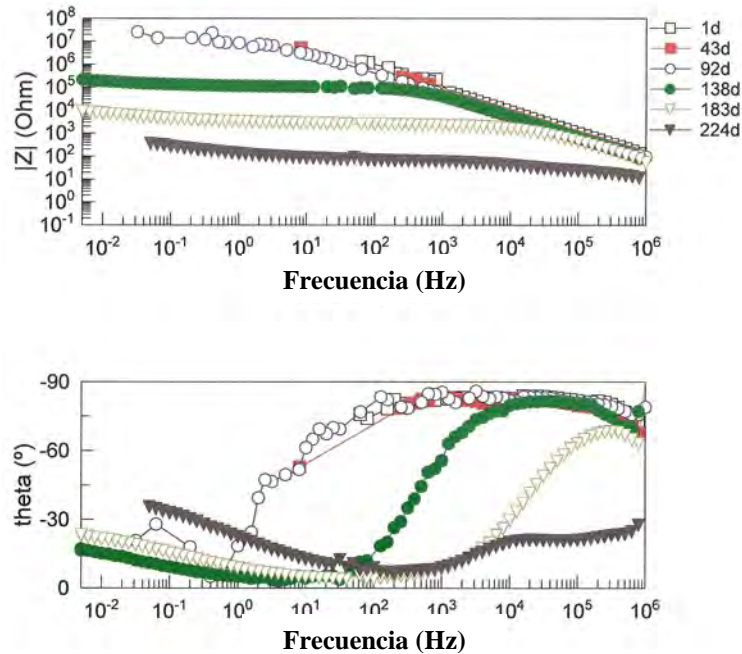


Figura VII.2 Diagramas de Bode del acero oxidado no imprimado pintado para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

VII.2.4.2 Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados

Los potenciales de corrosión se mantienen desplazados hacia valores más positivos durante, por lo menos, 100 días de ensayo, por encima de -100 mV (ECS), indicando que el metal base está protegido. Durante este período el panel de control, sin imprimación, mostró algunas oscilaciones hacia valores más negativos y, finalmente, luego de 111 días, el potencial de corrosión de este panel descendió revelando el inicio del proceso de corrosión.

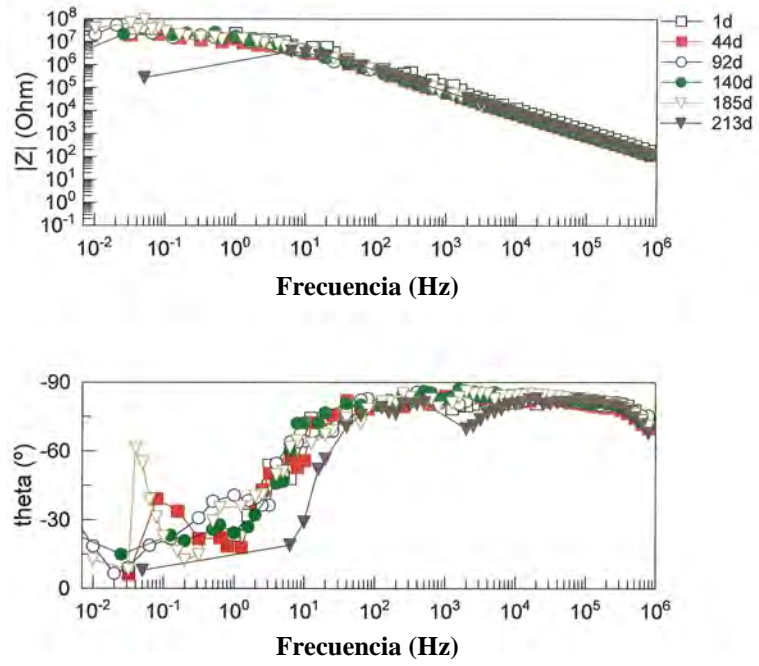


Figura VII.3 Diagramas de Bode del acero oxidado, con la imprimación a base de cromato, pintado, a distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

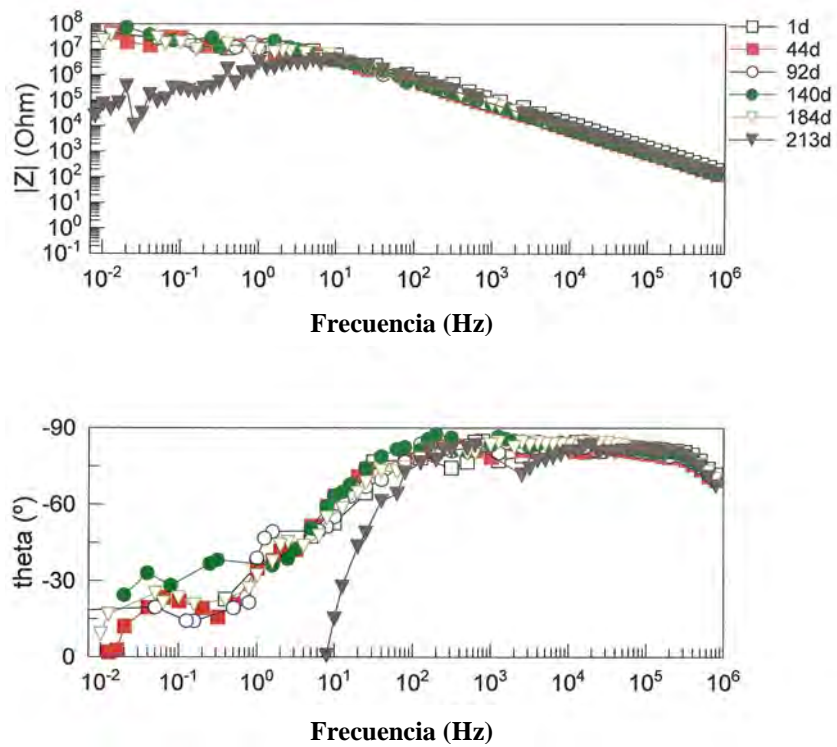


Figura VII.3 Diagramas de Bode del acero oxidado, con la imprimación con fosfosilicato, pintado, a distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

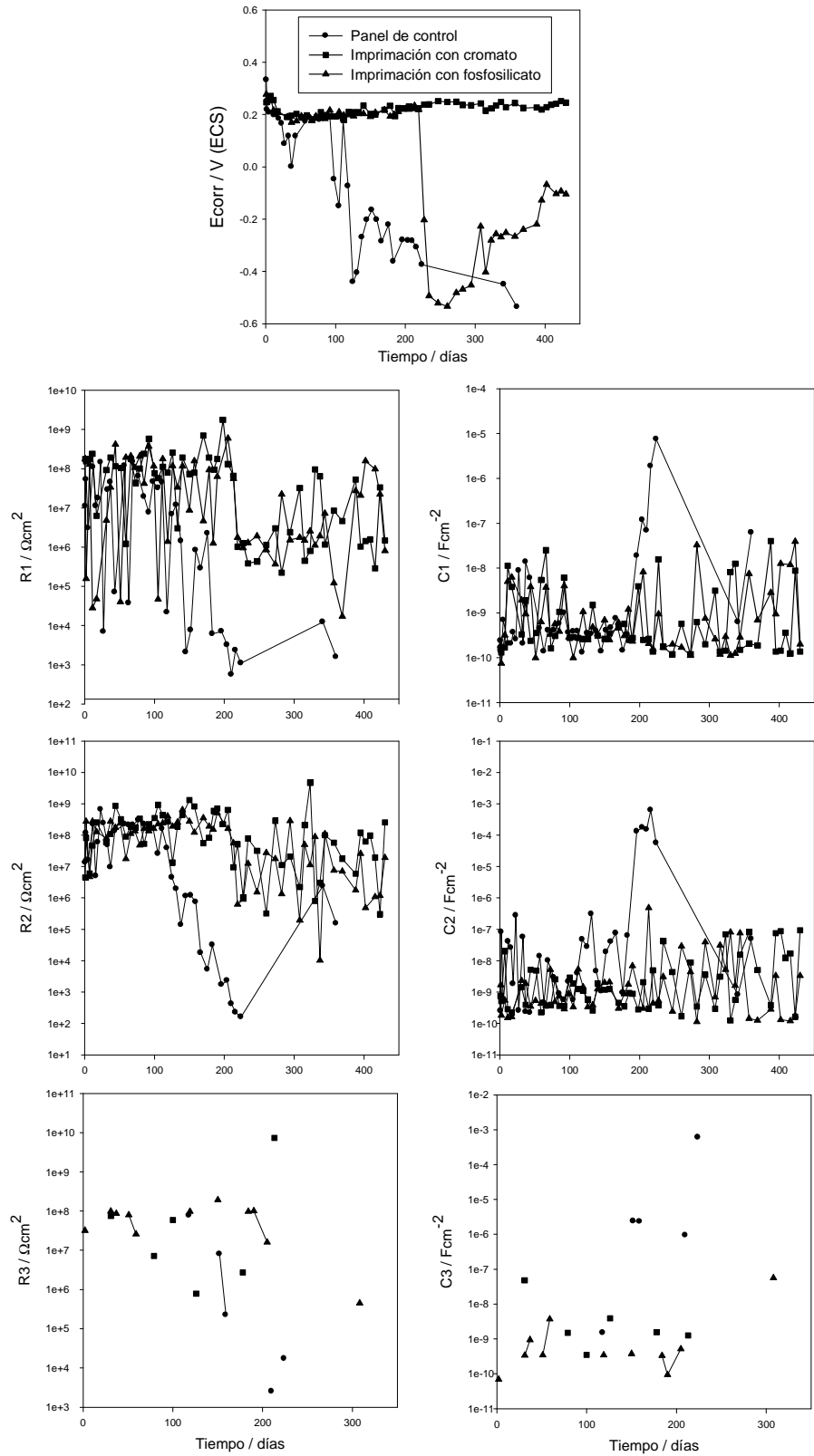


Figura VII. 5 Resultado del ajuste de los datos experimentales de EIS con modelos adecuados

El potencial de corrosión de los paneles que contenían la imprimación a base de cromato mantuvieron un potencial de corrosión característico del acero protegido durante todo el tiempo que duró el ensayo. En cambio, los paneles que contenían el “wash primer” a base de fosfosilicato de aluminio se mostraron protegidos durante 200 días y, a partir de los 227 días de inmersión, el potencial de corrosión comenzó a hacerse más negativo aunque mostró una marcada tendencia a la repasivación a medida que aumentó el tiempo de ensayo. Teniendo en cuenta que todos los paneles tienen el mismo sistema de pintado alquílico, se concluye que estas imprimaciones mejoran sensiblemente el comportamiento del acero oxidado pintado.

La presencia de ambas imprimaciones contribuyen a mantener un efecto barrera aceptable ($R_m > 10^6 \Omega \text{cm}^2$) durante ~213 días mientras que este efecto se pierde a los 111 días de inmersión en el panel no imprimado. Se observaron oscilaciones en los valores de la resistencia iónica debido, probablemente, a la oclusión temporal de los poros por productos de corrosión. La capacidad de la película de pintura varía en forma solidaria siendo el panel testigo (sin imprimación) el que muestra una mayor tendencia a la degradación. No se observaron diferencias significativas entre los paneles que contenían las imprimaciones estudiadas.

La resistencia a la transferencia de carga de los paneles con “wash-primers” (R1) fue, en general, superior a $10^6 \Omega \text{cm}^2$, lo cual indica una significativa inhibición del proceso de corrosión. La resistencia a la transferencia de carga del panel de control comenzó a descender luego de 125

días de inmersión, exhibiendo cierta tendencia a la repasivación. Los valores observados del parámetro C1, relativamente bajos, indicarían que el área electroquímicamente activa está reducida aunque variable, lo cual se evidencia por las fluctuaciones observadas. La mayoría de los valores estuvo por debajo de 10^{-8} Fcm^{-2} .

La aparición de una tercera constante de tiempo (R2C2) muestra la existencia del efecto barrera provisto por los productos de corrosión acumulados dentro y en el fondo de los defectos del recubrimiento. También las áreas afectadas son pequeñas pues los valores de C2 permanecen por debajo de 10^{-8} Fcm^{-2} . Estas contribuciones no se observaron luego de 210 días de inmersión.

De acuerdo a estos resultados se vé que es posible realizar el pintado del acero oxidado en forma satisfactoria utilizando cualquiera de las dos imprimaciones. El comportamiento de ambas imprimaciones es similar lo cual estaría indicado que sería posible el reemplazo de los cromatos por pigmentos como el fosfosilicato de aluminio, manteniendo el buen desempeño anticorrosivo.

VII.3 Bibliografía

1. D. de la Fuente, J. Simancas, M. Morcillo, "Effect of variable amounts of rust at the steel/paint interface on the behaviour of anticorrosive paint systems", Prog. Org. Coat., 46(4), 241 (2003).

2. C.I. Elsner, E. Cavalcanti, O. Ferraz, A.R. Di Sarli , Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel, *Prog. Org. Coat.*, 48(1), 50 (2003).
3. B.A. Scott, R.E. Shaw, H.G. Cole, "Chemical conversion coatings", en *Corrosion*, L. L. Shreir (Editor), Vol. II, Corrosion Control, Newnes-Butterworth, London, Capítulo 16, 1, 1976.
4. S. Paul, "Surface preparation and paint application", en *Surface Coatings. Science and Technology*, S. Paul (Editor), Second Edition, John Wiley and Sons, England, 1996, Chapter 6, 477, 1996.
5. P.A. Schweitzer, "Conversion coatings", en: *Paints and coatings. Application and corrosion resistance*, .Chapter 11, CRC Press, UK, 357, 2005.
6. T.K. Ross, R.A. Francis, "The treatment of rusted steel with mimosa tannin" *Corros. Sci.*, 18 (4), 351 (1978)
7. J.A. Jaén, E.Y. Araúz; J. Iglesias, Y. Delgado, "Reactivity of tannic acid with common corrosion products and its influences on the hydrolysis of iron in alkaline solutions", *Hyperfine Interact.* 148-149, 199 (2003).
8. J.A. Jaén, L. González, A. Vargas, G. Olave, "Gallic acid, ellagic acid and pyrogallol. Reaction with Metallic Iron", *Hyperfine Interact.* 148-149, 227 (2003).
9. J. Gust, J. Suwalski, "Use of Mössbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds", *Corrosion*, 50(5), 355 (1994).
10. J. Iglesias, E. García de Saldaña, J.A. Jaén, J.A., "On the Tannic Acid Interaction with Metallic Iron", *Hiperfine Interact.*; 134, 109 (2001).
11. S. Martinez, I. Štern, "Ferric-Tannate Formation and Anticorrosive Properties of Mimosa Tannin in Acid Solutions", *Chem. Biochem. Eng. Q.* 13(4), 191 (1999).

12. S. Martinez, I. Štern, "Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions", *J. Appl. Electrochem.* 31(9), 973 (2001).
13. S. Martinez, I. Štern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the steel/mimosa tannin/sulfuric acid", *Appl. Surf. Sci.* 199 (1-4), 83 (2002).
14. S. Martinez, "Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms", *Mater. Chem. Phys.* 77(1), 97 (2002).
15. O.R. Pardini, J.I., Amalvy, A.R., Di Sarli, R., Romagnoli, V.F., Vetere, "Formulation and testing of a water-borne primer containing chestnut tannin", *J. Coat. Technol.* 73 (913), 99 (2001)
16. S. Hornus Sack, R. Romagnoli, V.F., Vetere, C.I., Elsner, O., Pardini, J.I., Amalvy, A.R. Di Sarli, "Evaluation of steel/primer based on chestnut tannin/paint film systems by EIS", *J. Coat. Technol.* 74(3), 63 (2002).
17. G. Matamala, W. Smeltzer, G. Droguett, "Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark", S. Martinez, I. and Štern, "Ferric-Tannate Formation and Anticorrosive Properties of Mimosa Tannin in Acid Solutions", 42 (8), 1351 (1994).
18. J.A. Jaén, J. de Obaldía, M.V. Rodríguez, M. V., "Application of Mössbauer spectroscopy to the study of tannins inhibition of iron and steel corrosion", *Hyperfine Interact.*, 202(1-3). 25 (2011).
19. Afidah A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M.J. Kassim, R. Adnan, M. Sani Ibrahim, "Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium", *Corros. Sci.* 49(2), 402 (2007).

20. A.A. Rahim, E., Rocca, J., Steinmetz, M. Jain Kassim, "Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods", *Corros. Sci.* 50, 1546 (2008).
21. A. Collazo, X.R. Nóvoa, C. Pérez, B. Puga , EIS study of the rust converter effectiveness under different conditions, *Electrochim. Acta*, 53(25), 7565 (2008).
22. L.M Ocampo, I.C.P Margarit, O.R Mattos, S.I Córdoba-de-Torresi, F.L Fragata, "Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids", *Corros. Sci.*, 46(6), 1515 (2004).
- 23 D.D.N. Singh, Dhrubo Bhattacharya, "Performance and mechanism of action of self-priming organic coating on oxide covered steel surface", *Prog. Org. Coat.*, 67(2), 129 (2010).
24. D.N. Singh, Dhrubo Bhattacharya, "Performance and mechanism of action of self-priming organic coating on oxide covered steel surface", *Prog. Org. Coat.*, 68(1-2), 62 2010.
25. Z. Szklarska-Smialowska, R.W. Staehle: "Ellipsometric study of the formation of films on iron in orthophosphate solution", *J. Electrochem. Soc.*, 121(11), 1393 (1974).
26. M.J. Bennet, M.R. Houlton, R.W.M. Hawes, "The improvement by a CVD silica coating of the oxidation behaviour of a 20% Cr/25% Ni niobium stabilized stainless steel in carbon dioxide", *Corros. Sci.*, 22(2), 111 (1982).

CAPÍTULO VIII

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL ACERO GALVANIZADO IMPRIMADO

VIII.1 introducción

El acero galvanizado se emplea como material estructural en varias industrias y en diferentes tipos de construcciones tales como puentes, tuberías, torres de enfriamiento, artefactos para el hogar, carreteras, etc. Las cubiertas de cinc depositadas por inmersión en caliente son un medio efectivo para proteger al acero del proceso de corrosión en distintos medios agresivos. Los recubrimientos de cinc actúan como una barrera entre el medio agresivo y el acero y, además, como ánodos de sacrificio que proveen protección catódica al acero. La velocidad de corrosión del cinc es más baja que la del acero de manera que la durabilidad del acero galvanizado es mayor que la de acero sin recubrimientos de cinc. La disolución del cinc también se ve dificultada por sus productos de corrosión que tienden a bloquear los sitios activos que intervienen en el proceso de corrosión. Particularmente, los oxihidróxidos de cinc causan la polarización de las áreas catódicas.

La capacidad protectora de la película de cinc aumenta si se aumenta su espesor, por ejemplo, empleando recubrimientos de hasta $\sim 610 \text{ g.m}^{-2}$. En el caso de los sistemas dúplex, la capacidad protectora del sistema se incrementa pintando la superficie metálica adecuadamente. El pintado del acero galvanizado se realiza por diferentes razones que van de lo puramente estético hasta la prevención de la corrosión. El pintado del acero galvanizado es indispensable en zonas marinas e industriales pero puede prescindirse de él en

áreas rurales [1, 2]. Las pinturas extienden la vida útil del acero galvanizado actuando como una barrera entre éste y los agentes corrosivos presentes en el medio ambiente. Los productos de corrosión del cinc ocupan un volumen ligeramente mayor (20-25%) que el cinc metálico mientras que los productos de corrosión del acero son mucho más voluminosos; de esta manera las fuerzas expansivas en la interfase metal/pintura se reducen notablemente en el caso del cinc [1, 2]. El problema principal en el pintado del acero galvanizado es la adherencia entre la pintura y la superficie de cinc. Las superficies de cinc normalmente no permiten la adherencia mecánica de la pintura y sólo se pueden pintar directamente, en forma satisfactoria, inmediatamente después del proceso de galvanizado o luego de un extenso período de exposición a la atmósfera [1, 3]. A menudo la adherencia parece satisfactoria después del pintado pero se pierde, prematuramente, cuando el agua, el oxígeno, etc. pasan a través de los poros de la película polimérica. Las fallas de los sistemas dúplex son complejas y dependen de diversos factores tales como el brillo, el tamaño de grano y su orientación cristalográfica, la rugosidad, los contaminantes presentes en la interfaz, etc. [1, 2, 4].

Para mejorar la adhesión de un sistema de pintado al acero galvanizado se emplean diversos pre-tratamientos cuya función principal es formar películas pasivas estables o evitar la formación de películas inestables [1, 2, 5]. Estas películas deberán ser, obviamente, resistentes a los agentes agresivos. Existe una gran variedad de pre-tratamientos que se pueden resumir en distintos grupos: películas de conversión (fosfatizados, cromatizados, películas generadas por: iones molibdato, iones Cr(III), cationes de tierras raras, etc.), películas de silanos, cubiertas originadas en la deposición química y/o física de

vapores, películas de difusión, deposición por láseres pulsantes, etc. [6]. La mayoría de estos pre-tratamientos son del tipo no imprimante en el sentido de que no contienen un material formador de película que asegure la compatibilidad con el sistema de pintado. Se pueden encontrar ejemplos de estos pre-tratamientos en la literatura especializada sobre el tema [7-32]. Existen otros pre-tratamientos que consisten en el desarrollo de una rugosidad superficial por medios mecánicos de tal manera que se logre una buena adhesión del sistema de pintado [1]. Los pre-tratamientos imprimantes contienen un material polimérico formador de película que serviría de anclaje del sistema de pintado [33].

En esta investigación, como se dijo, se desarrolló una imprimación de lavado o “wash-primer” que incorporó como pigmento activo al fosfosilicato de aluminio en lugar del tetroxicromato de cinc. Para lograr una mejor adherencia al metal base se cambió la composición de la parte B: ácido fosfórico, 26,0%; agua, 9,0% e isopropanol, 65%.

VIII.2 Estudio del comportamiento del acero galvanizado e imprimado

Los estudios se realizaron según el procedimiento general descrito en la sección VI.2. La preparación de superficie de los paneles de acero galvanizado y su posterior pintado se efectuaron siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.2 a IV.4.

VII.2.1 Curvas de polarización

El análisis de la curva de polarización, obtenida inmediatamente después de la inmersión (Fig. VIII.1), mostró que la corriente catódica era relativamente baja ($\sim 20 \mu\text{A cm}^{-2}$), en el rango de potenciales comprendidos entre el potencial de corrosión y $\sim -1.3 \text{ V}$ (ECS). Este valor está de acuerdo con los valores reportados en la literatura [34]. El desprendimiento de hidrógeno se detectó a partir de -1.5 V (ECS); observándose, previamente, un hombro que correspondería a la reducción de productos de corrosión. En la rama anódica se observó un pequeño pico a $\sim -1.25 \text{ V}$ (ECS); luego, la corriente aumentó. La diferencia entre las curvas obtenidas a distintos tiempos de inmersión, lejos del potencial de corrosión, no fue significativa.

La corriente catódica del acero galvanizado pintado con la imprimación a base de cromato fue, en términos generales, más baja ($\sim 4.1 \mu\text{Acm}^{-2}$), en un amplio rango de potenciales (Fig. VIII.1). Entre otras cosas, cabe destacar que el área activa es menor debido a la presencia de la imprimación y a la deposición de los productos de reacción entre los componentes activos de la imprimación y el sustrato metálico [42]. El desprendimiento de hidrógeno se pudo apreciar a partir de -1.4 V (ECS). El análisis de la rama anódica a bajos sobrepotenciales, reveló que las corrientes anódicas aumentaron con el tiempo de exposición; esto indicaría que el sistema estaría perdiendo sus propiedades protectoras. En cambio, a altos sobrepotenciales, se pudo observar que la corriente decreció durante las dos primeras horas de inmersión y, luego, aumentó exhibiendo el valor más alto a las 24 horas.

La curva de polarización del acero galvanizado recubierto con la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio, obtenida en el momento de la inmersión (Fig. VIII.1), mostró que la corriente catódica era pequeña ($3.9 \mu\text{Acm}^{-2}$) desde el potencial de corrosión hasta $\sim -1.3 \text{ V}$ (ECS); un comportamiento parecido al de la imprimación a base de cromato. Algo similar ocurrió, también, con la reacción anódica durante las primeras horas de inmersión, en la cercanía del potencial de corrosión. A sobrepotenciales más altos, la corriente de disolución comenzó a descender a partir de las dos horas de inmersión, alcanzando los valores más bajos a las 24 horas de inmersión.

VIII.2.2 Morfología y composición de la película protectora formada sobre el sustrato metálico

La superficie metálica, debajo de la imprimación que contenía cromato, estaba cubierta con una película de un gel más o menos compacto y bastante uniforme (Micrografía VIII.1). Los geles están constituidos, básicamente, por oxihidróxidos de cinc con un contenido relativamente elevado de P (12,8%) y algo de Cr (3,50%) (Espectro VIII.1). Las formaciones más pequeñas tienen una composición similar, pero el contenido de los elementos diferentes al Zn es menor.

El acero galvanizado, imprimado con la formulación a base de fosfosilicato de aluminio, estaba recubierto con una película amorfa y poco porosa (Micrografía VIII.2).

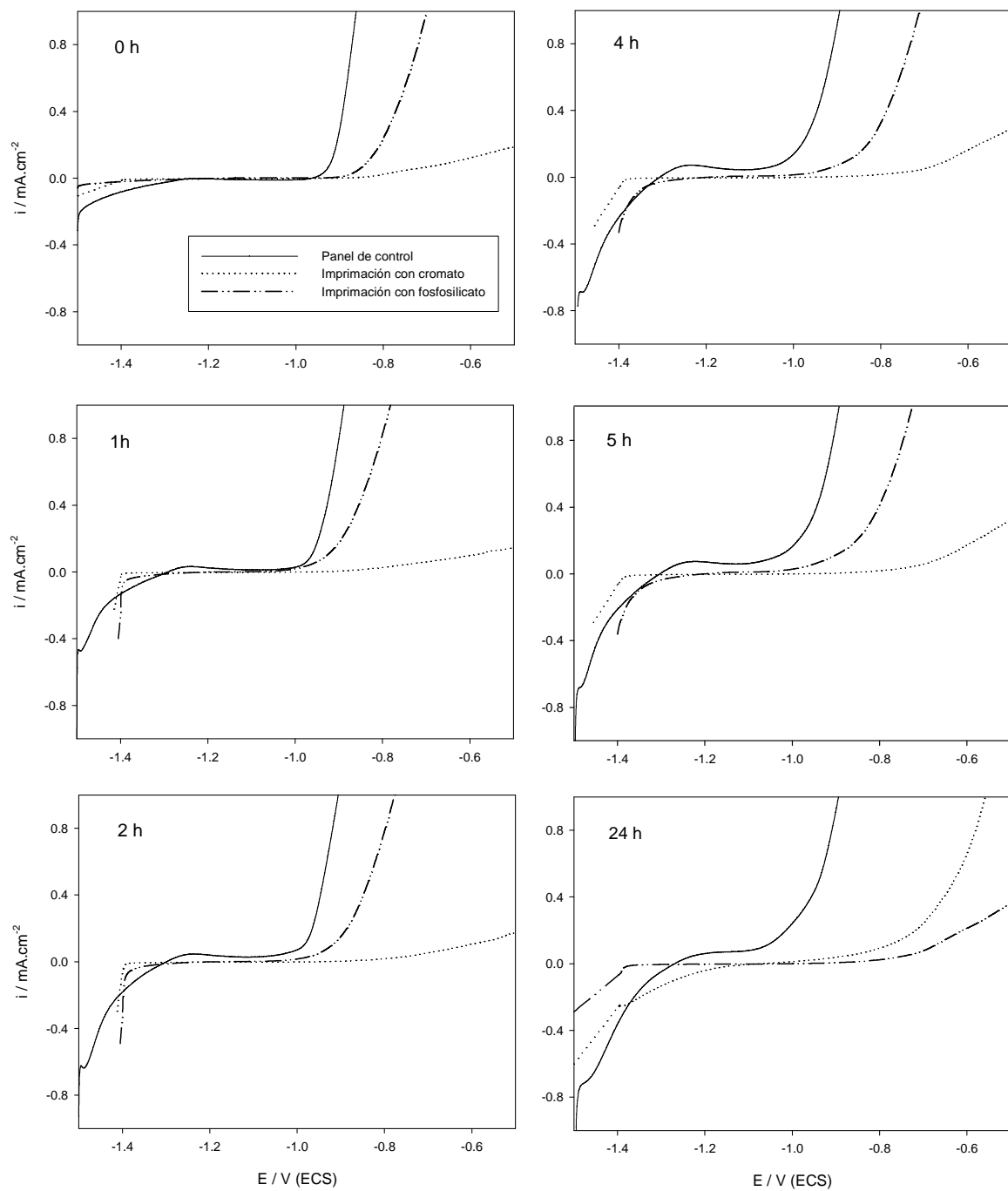
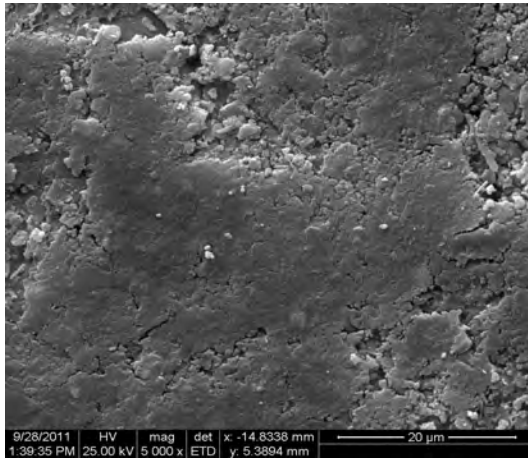
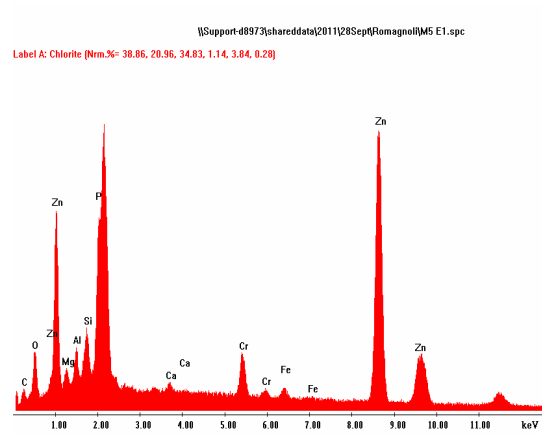


Fig. VIII.1. Curvas de polarización del acero galvanizado sin y con imprimación tipo “wash-primer”

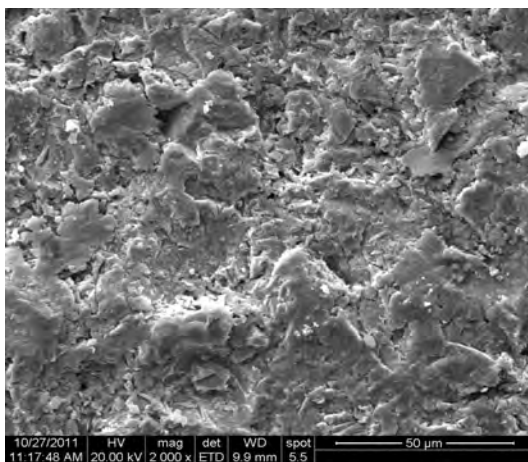
Según el Espectro VIII.2, se encontró que el contenido de sílice es alto (10,0%) y, como se dijo, su presencia se considera beneficiosa por cuanto disminuye significativamente la velocidad de corrosión disminuyendo drásticamente el coeficiente de difusión de los iones del hierro [35].



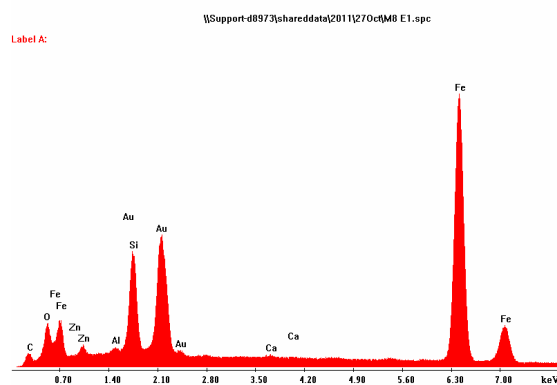
Micrografía VIII. 1.
Imprimación con cromato



Espectro VIII. 1



Micrografía VIII. 2. Imprimación con
fosfosilicato de aluminio



Espectro VIII. 2

Micrografías y espectros EDX del acero galvanizado imprimado, luego de remover la imprimación correspondiente

VIII.2.3 Ensayos de exposición en cámara de niebla salina y de adherencia del sistema de pintado

Los resultados obtenidos en la cámara de niebla salina mostraron que la imprimación pigmentada con fosfosilicato de aluminio tuvo un mejor comportamiento anticorrosivo que la que contenía cromato básico de cinc dado que, luego de 2600 horas de exposición, obtuvo una calificación de 7 puntos mientras que la que contenía cromatos presentó el 3% del área expuesta corroída (calificación 5). La importancia de estas imprimaciones en el pintado del acero galvanizado puede apreciarse cuando se analiza, también, el comportamiento del control que fue poco satisfactorio a partir de las 1780 horas de exposición.

Tabla VIII.1
Grado de oxidación (ASTM D 610) de los paneles imprimados y pintados expuestos en la cámara de niebla salina (ASTM B 117)

Imprimación	Tiempo de exposición (horas)							
	1000	1180	1320	1780	2230	2550	2580	2600
Cromato básico de cinc	10	10	10	10	8	7	7	5
Fosfosilicato de aluminio	10	10	10	10	10	10	9	7
Control (sin inhibidor)	10	9	8	6	6	---	---	---

Grado de oxidación (ASTM D 610)

Grado de oxidación	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
% de area oxidad	Sin óxido	0.03	0.1	0.3	1	3	10	16	33	50

La adhesión del sistema de pintado al sustrato fue satisfactoria ya sea con el “primer” a base de cromatos básico de cinc como con el “primer” a base de fosfosilicato de aluminio. En ambos casos la adhesión fue calificada como

5B hasta las 2550 horas de exposición en la cámara de niebla salina. Luego, descendió a 4B (5% del área expuesta mostró pérdida de adhesión) durante el resto del ensayo.

VIII.2.4 Estudio del comportamiento anticorrosivo del sistema de pintado por espectroscopía de impedancia electroquímica

VIII.2.4.1 Interpretación de los gráficos de Bode

Los diagramas de Bode mostraron que la impedancia de los diferentes sistemas de pintado era alta al comienzo del ensayo (Figs. VIII.2-4).

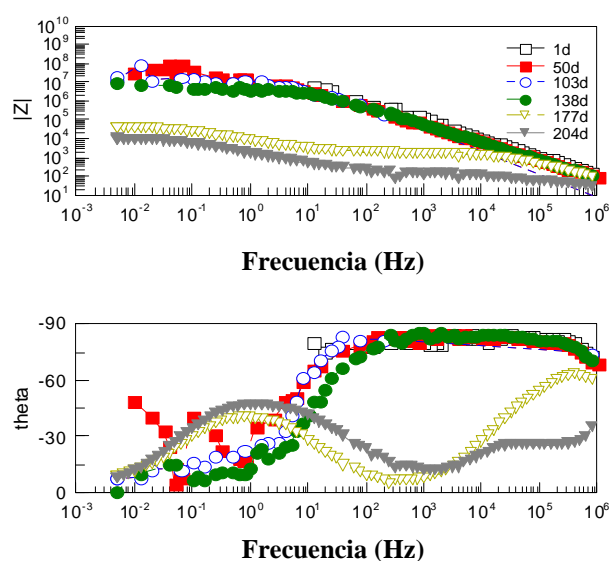


Figura VIII.2 Diagramas de Bode del acero galvanizado no imprimado pintado para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

En el caso de los sistemas que contenían la imprimación de lavado la impedancia se mantuvo, en promedio, entre 10^7 - $10^8 \Omega\text{cm}^2$ durante todo el período de ensayo. En realidad, el sistema que contenía el fosfosilicato de aluminio presentó un aumento de la impedancia luego de 215 días. Este valor

alto de la impedancia del sistema de pintado aseguró el buen comportamiento del mismo en la cámara de niebla salina.

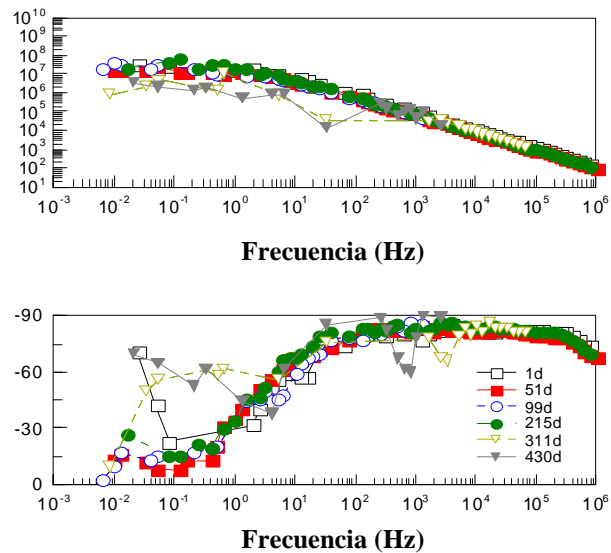


Figura VIII.3 Diagramas de Bode del acero galvanizado con la imprimación con cromato y pintado para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

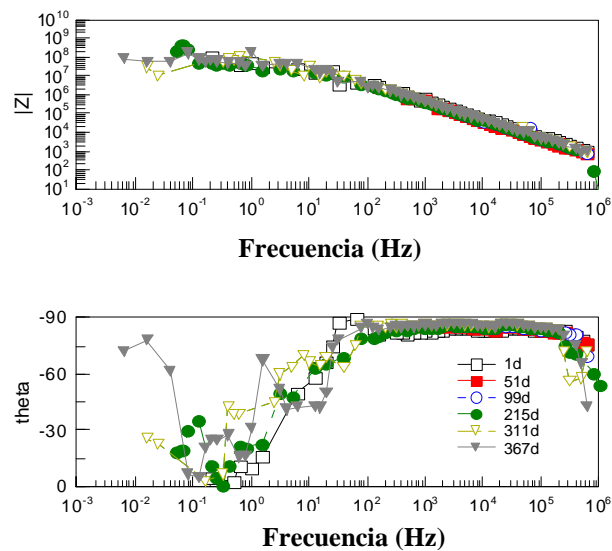


Figura VIII.4 Diagramas de Bode del acero galvanizado con la imprimación con fosfosilicato de aluminio y sistema de pintado alquídico para distintos tiempos de inmersión en NaCl 3%

Las dos imprimaciones mostraron un comportamiento similar, el sistema de pintado de control (Fig. VIII.2), sin “wash primer”, tuvo un descenso de la impedancia luego de 140 días de inmersión y perdió sus propiedades protectoras luego de 177 días.

VIII.2.4.2 Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados

Los valores del potencial de corrosión del acero galvanizado tratado con la imprimación a base de cromato se van corriendo hacia valores más positivos a medida que avanza el tiempo de ensayo. Cuando el acero galvanizado se recubrió con la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio el potencial de corrosión se ubicó cercano al del cinc. En cambio, los paneles de acero galvanizado no imprimado debieron ser retirados del ensayo al cabo de ~200 días de inmersión por presentar signos evidentes de corrosión (Fig. VIII.5).

La resistencia al flujo de iones (R_m) fue más elevada para los paneles que fueron tratados con la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio, superando los $10^8 \Omega\text{cm}^2$, durante todo el tiempo de ensayo e indicando la presencia de un fuerte efecto barrera. Los paneles con la imprimación a base de cromato mostraron también un elevado efecto barrera hasta los 212 días de inmersión para descender y mantener un comportamiento oscilante, mostrando signos de repasivación el resto del tiempo que duró el ensayo. Los paneles de acero galvanizado que no fueron imprimados perdieron el efecto barrera más tempranamente, a partir de los 144 días de inmersión.

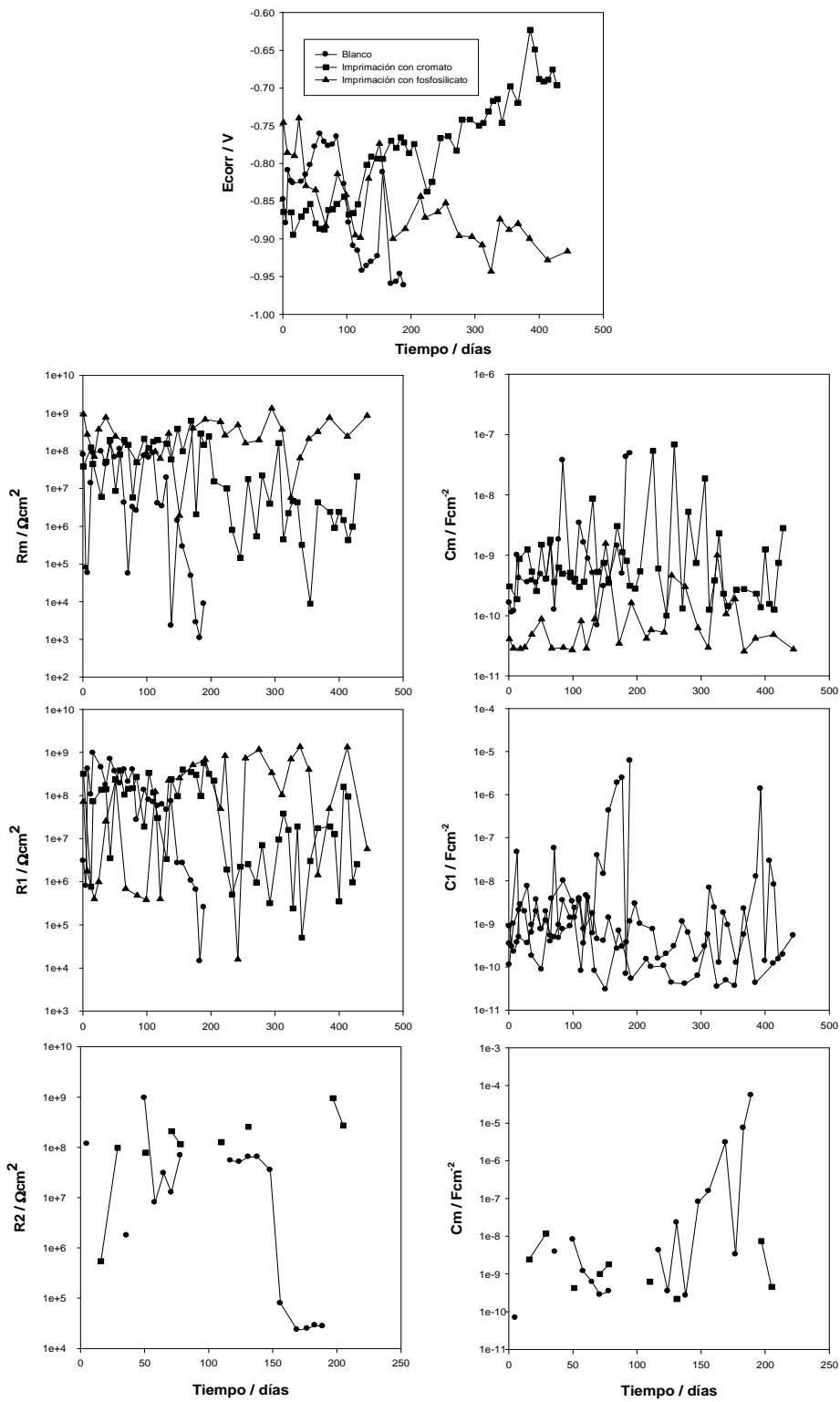


Figura VIII. 5 Resultado del ajuste de los datos experimentales con modelos adecuados

La capacitancia de la película de pintura varió en forma solidaria. Los paneles con la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio mostraron los valores más bajos, seguidos por los paneles con la imprimación a base de cromato. En ambos casos los valores calculados de la capacidad estarían indicando la presencia de una película intacta. En el caso de la imprimación a base de cromato esta situación se mantuvo hasta ~200 días de ensayo.

La resistencia a la transferencia de carga (R_1) es alta en el caso de los paneles imprimados y más alta cuando se utilizó la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio. En general, los valores superaron $10^6 \Omega\text{cm}^2$, durante todo el tiempo de ensayo, y se mantuvieron oscilantes a partir de los 200 días de inmersión indicando la presencia de un proceso de repasivación. La capacidad de la doble capa electroquímica (C_1) se mantuvo, en términos generales, baja, indicando que el área electroquímicamente activa era pequeña.

Sólo se observó la aparición de una tercera constante de tiempo (R_2C_2) en los paneles no imprimados y para los que tenían la imprimación a base de cromato.

VIII. 5 Bibliografía

1. ASM International Committee, Hot dip coatings, in: ASM Handbook. Formerly Ninth Edition, Metals Handbook. Volume 13: Corrosion, U.S.A., 432, 1992.

2. J.F.H. Van Eijnsbergen, "Dúplex Systems. Hot dip galvanising plus painting", en: *Pre-treatments for galvanised steel*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 57, 1994.
3. P. Merino, C. Pérez, A. Collazo, XR. Novoa, M. Izquierdo, "Painting of weathered hot-dip galvanized steel: its behaviour in cyclic ageing chambers", *Surf. Coat. Intern.*, 78(1), 30 (1995).
4. H. Leidheiser (Jr.), I. Zuzuki, "Towards a more corrosion resistant galvanized steel", *Corrosion (NACE)*, 36(12) 701, (1980).
5. R. Werner, "Chemical Surface treatment of steel coated with zinc and zinc alloys, Keynote lecture", en: *Proceedings of "The international conference of zinc and zinc alloy coated steel sheet (GALVATECH)*, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 197, 1989.
6. ASM International Handbook Committee, Surface Engineering, in: Third Printing, ASM Handbook, Volume 5, U.S.A. 1994.
7. Z. Mekhalif, L. Forget, J. Delhalle, "Investigation of the protective action of chromate coatings on hot-dip galvanized steel: role of wetting agents", *Corros. Sci.*, 47(3) 547(2005).
8. Lan Lin, Jin-Tang Lu, Gang Kong , "Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel", *Corros. Sci.*, 50(4) 962, (2008).
9. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza , "Corrosion behaviour of molybdate–phosphate–silicate coatings on galvanized steel", *Corros. Sci.*, 51(10) 2455, (2009).

10. I. M. Zin, S. B. Lyon, V. I. Pokhmurskii, "Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture", *Corros. Sci.*, 45(4) 777, (2003).
11. Y.K. Song, F. Mansfeld, "Development of a Molybdate–Phosphate–Silane–Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel", *Corros. Sci.*, 48(1) 154, (2006).
12. T. Titz, F. Hörzenberger, K. Van den Bergh, G. Grundmeier, "Correlation of interfacial electrode potential and corrosion resistance of plasma polymer coated galvanized steel. Part 1: Ultra-thin plasma polymer films of varying thickness", *Corros. Sci.*, 52(2) 369, (2010).
13. J.C. Laverde, J. Zubillaga, J. Gil-Sevillano, E. Villanueva, "The influence of the primer layer on mechanical damage and loss of corrosion protection of deformed painted Zn-0.16% Al and Zn-5% Al galvanized sheet steel", *Corros. Sci.*, 37(1) 79, (1995).
14. M. Olivier, A. Lanzutti, C. Motte, L. Fedrizzi, "Influence of oxidizing ability of the medium on the growth of lanthanide layers on galvanized steel", *Corros. Sci.*, 52(4), 1428 (2010).
15. R.M. Souto, Y. González-García, S. González, "Evaluation of the corrosion performance of coil-coated steel sheet as studied by scanning electrochemical microscopy", *Corros. Sci.*, 50(6), 1637 (2008).
16. Yu-Tsern Chang, Niann-Tsyr Wen, We-Kun Chen, Ming-Der Ger, Guan-Tin Pan, Thomas C.-K. Yang, "The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface", *Corros. Sci.*, 50(12) 3494 (2008).

17. K. Kurosawa, T. Fukushima, "Effects of pH of an $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels", *Corros. Sci.*, 29(9) 1103 (1989).
18. C.G. da Silva, I.C.P. Margarit-Mattos, O.R. Mattos, H. Perrot, B. Tribollet, V. Vivier, "The molybdate-zinc conversion process", *Corros. Sci.*, 51(1) 151 (2009).
19. Rodney L. LeRoy, Zoltan Zavorsky, "Cathodic pretreatment of zinc and zinc-coated surfaces", *Corros. Sci.*, 17(11), 943 (1977).
20. A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, "The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ", *Corros. Sci.*, 48(11), 3740 (2006).
21. G.D. Wilcox, D.R. Gabe, M.E. Warwick, "The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions", *Corros. Sci.*, 28(6), 577 (1988).
22. B.R.W. Hinton, L. Wilson, "The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride", *Corros. Sci.*, 29(8), 967 (1989).
23. Kunitsugu Aramaki, "Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium(III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl", *Corros. Sci.*, 44(6), 1375 (2002).
24. J. Peultier, E. Rocca, J. Steinmetz, "Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc", *Corr. Sci.*, 45(8), 1703 (2003).

25. Kunitsugu Aramaki, "The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl", *Corros. Sci.*, 43(8), 1573 (2001).
26. Kunitsugu Aramaki, "Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl", *Corros. Sci.*, 43(11), 2201 (2001).
27. Haifeng Yang, Yiping Sun, Jiahua Ji, Wei Song, Xuan Zhu, Yanyan Yao, Zongrang Zhang, "2-Mercaptobenzothiazole monolayers on zinc and silver surfaces for anticorrosion", *Corros. Sci.*, 50(11), 3160 (2008).
28. I.M. Zin, R.L. Howard, S.J. Badger, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, "The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel", *Prog. Org. Coat.*, 33, 203 (1998).
29. D. Bučinskienė, D. Virbolytė, D. Sudavičius, E. Juzeliūnas, "Corrosion characteristics of chromate zinc in sodium chloride solutions", *Corrosion (NACE)*, 53(2), 142 (1997).
30. M. Nakasawa, M. Yoneno, "Effect of phosphate and silica additives on the performance and structure of chromate conversion coatings", *Proceedings of "The international conference of zinc and zinc alloy coated steel sheet (GALVATECH)"*, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 238, 1989.
31. A.R. Cook, *Corrosión y Protección*, 12(6) 37 (1976).
32. M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, B. Williams, H. Edwards, "The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel", *Prog. Org. Coat.*, 38, 17 (2000).

- 33.R. Romagnoli, V.F. Vetere, R. Romagnoli, "Effective acid pre – treatments for galvanised steel", Surf. Coat. Int.. Part B, 86(B4) 301 (2003).
34. M.J. Bennet, M.R. Houlton, R.W.M. Hawes, "The improvement by a CVD silica coating of the oxidation behaviour of a 20% Cr/25% Ni niobium stabilized stainless steel in carbon dioxide", Corros. Sci. 22(2), 111 (1982).

CONSIDERACIONES FINALES

Acerca del fosfosilicato de aluminio

Las regulaciones medioambientales en el campo de la tecnología de pinturas han impulsado numerosos cambios que afectaron profundamente tanto al uso de materias primas, a los procesos involucrados en la fabricación de los componentes de las pinturas como así también la elaboración de pinturas en sí misma. Los pigmentos anticorrosivos que se empleaban tradicionalmente, particularmente los cromatos y los compuestos de plomo, han sido reemplazados, desde varias décadas, por el fosfato de cinc y compuestos relacionados. Los compuestos de cinc han sido cuestionados debido a la toxicidad del catión. En su reemplazo, los fosfatos de otros cationes han alcanzado alguna difusión y, más recientemente, los fosfosilicatos están reemplazando a los compuestos de cinc. En esta investigación se sintetizó y se estudiaron las propiedades anticorrosivas del fosfosilicato de aluminio.

Los fosfosilicatos inhiben el proceso de corrosión del acero por medio del anión fosfato. Además, tienen la ventaja de poseer una fracción silícea. Si bien el catión aluminio tiene propiedades anticorrosivas inferiores al catión cinc, los compuestos silíceos pueden generar películas que reducen la velocidad de corrosión del sustrato de acero.

Las curvas de titulación resultaron un buen recurso a la hora de estudiar los equilibrios de las especies involucradas en la precipitación del fosfosilicato de aluminio. La precipitación de este inhibidor fue similar a la del fosfato de

aluminio aunque su comportamiento electroquímico difiere de éste debido a la presencia de la fracción silícea. No se observó que se formara algún tipo de compuesto sino que la sílice co-precipitó con el fosfato de aluminio y que la fracción silícea que coprecipitaba dependía de las condiciones de precipitación.

Por las condiciones en las que fue precipitado, el fosfosilicato de aluminio, inicialmente, acelera la disolución del sustrato metálico lo cual es deseable desde el punto de vista de la formación de la película de conversión. Esto se atribuyó a la protonación de la fracción silícea. Sin embargo, a medida que aumenta el pH en la interfaz precipitan los oxihidróxidos de hierro y los fosfatos, generando así una película protectora. La naturaleza de la película protectora es similar a la que se forma en presencia de cromato aunque los iones cromo, evidentemente, generan películas protectoras eficientes. Sin embargo, en los casos analizados en esta investigación el desempeño de ambas películas protectoras resultó ser similar.

Cuando se hizo reaccionar el fosfosilicato con polvo de los distintos metales representativos de los sustratos metálicos y con óxidos de hierro, el resultado fue la fosfatización, en distinta proporción, del metal base y de los óxidos. Esto resulta muy útil en el caso de la presencia de óxidos sobre la superficie metálica cuando ésta tiene una pobre preparación superficial. Los resultados obtenidos al exponer paneles de los distintos sustratos en suspensiones de fosfosilicato de aluminio corroboraron estos resultados. Se observó, además, que se depositó sílice sobre la superficie metálica, en porcentajes variables. La presencia de sílice disminuye la velocidad de

corrosión del sustrato debido a que las películas silíceas disminuyen los coeficientes de difusión de los iones del hierro.

Acerca de la imprimación anticorrosiva a base de fosfosilicato de aluminio

Los ensayos realizados en cámara de niebla salina mostraron claramente el beneficio de incorporar una imprimación al sistema de pintado alquílico dado que se extiende la protección anticorrosiva del sustrato. La adherencia del sistema de pintado resultó buena, en todos los casos, durante todo el tiempo que duró el ensayo. El desempeño de la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio resultó igual o ligeramente superior a la que contenía cromato.

La película protectora que se formó debajo de las imprimaciones guardó relación con la que se formó en suspensiones de los pigmentos en el sentido de que estaba constituida por una película de óxidos que estaba parcialmente fosfatizada. La morfología de la película también fue similar.

Los ensayos electroquímicos realizados sobre paneles imprimados mostraron que la presencia de la película de imprimación aportó un efecto inhibitor y cierto efecto barrera. Este último estaría originado no sólo por la presencia de material polimérico sino también por los productos que se formaron a causa de la disolución del metal base.

Las medidas de impedancia electroquímica también mostraron que resultó beneficioso el empleo de la película de imprimación. Es interesante destacar que estas medidas permitieron diferenciar perfectamente el comportamiento electroquímico del acero imprimado del no imprimado. Además, los resultados obtenidos por medio de los ensayos electroquímicos coinciden con los obtenidos en cámara de niebla salina.

Los paneles imprimados mostraron un mejor efecto barrera que los no imprimados, a igual espesor total de película seca. La inhibición de la reacción de corrosión fue mayor en el caso de los paneles imprimados. El comportamiento del fosfosilicato de aluminio fue comparable con el pigmento a base de cromato.

El reemplazo de cromato por fosfosilicato de aluminio, en volumen, resultó satisfactorio. Ambas imprimaciones, integradas a un sistema de pintado alquídico, mostraron buen comportamiento anticorrosivo; esto alienta la sustitución de cromatos por fosfosilicatos sin perder eficiencia anticorrosiva. En algunos casos, como el del sustrato de acero parcialmente oxidado, la imprimación a base de fosfosilicato de aluminio tuvo un comportamiento ligeramente superior a la de cromato y vendría a resolver uno de los problemas más graves de la tecnología de preparación de superficies.

La formulación empleada para la imprimación estudiada resultó, además, muy versátil ya que se puede modificar cambiando el tipo de pigmento anticorrosivo y la fracción de ácido fosfórico de la misma para adaptarla a

diferentes sustratos. Finalmente, los solventes que contiene son de muy bajo impacto ambiental.