

INFLUENCIA DEL EMPLEO DE CAUCHO CLORADO SOBRE LAS
PROPIEDADES ANTICORROSIVAS DE PINTURAS PARA CARENA*

ING. QUIM. CARLOS A. GIUDICE**, ING. QUIM. JUAN C. BENITEZ
Y DR. VICENTE J. D. RASCIO***

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro y con subsidio del SENID (Servicio Naval de Investigación y Desarrollo). Una comunicación fue presentada al 8th. International Congress on Metallic Corrosion, Mainz, Alemania Occidental, setiembre de 1981.
- ** Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC y Responsable del Area Planta Piloto del CIDEPINT.
- *** Director del CIDEPINT, Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

SUMMARY*

Service trials were made on ships' hulls of the Argentine Navy, using different formulations of anticorrosive paints. The object of this research is to obtain long term protective systems.

Variables studied in anticorrosive formulations were: type of binder, additives, pigments, solvents, pigment/binder ratio, preparation of the metallic surface and systems applied, influence of the antifouling protection and duration of the test.

Paints were prepared with phenolic resin varnish alone and in admixtures with chlorinated rubber; other formulations correspond to a plasticized chlorinated rubber binder. Some of the paints have thixotropic characteristics.

Zinc tetroxychromate was employed as inhibitive pigment and red iron oxide and barytes as extenders. Different additives were used. Three coats of the anticorrosive paints were tested during a 22 months immersion period, applied on the hull of an aircraft carrier. The paint systems were completed using oleoresinous or chlorinated rubber antifouling compositions of previously determined bioactivity.

At the end of the above mentioned period, the hull of the ship was examined after its entry into drydock. Paint performance was evaluated according to degree of attack of the metallic surface. The scale used was: 0, no rust; 1, very little rust; 2, little rust; 3, moderately rusted; 4, very rusted; 5, completely rusted.

The results obtained show that:

a) Rusting values were high for samples with a binder based on phenolic resin-tung oil varnish as also for those with a base of phenolic resin-chlorinated rubber in the ratios 3/1 and 2/1.

b) Low rusting degree was exhibited in the case of the sample formulated with phenolic varnish-chlorinated rubber in 1/1 ratio (by weight) and samples elaborated with a plasticized chlorinated rubber binder.

c) The tests show that for periods of up to two years' immersion it is not necessary to prepare paints with very special characteristics nor to apply thicknesses of more than 100 μm for the anticorrosive coat. It is nevertheless essential to use pigments of good inhibitive properties in adequate amount and to process the binder's components as to obtain a film of high resistance and impermeability. Proper application on clean surfaces

is of importance in obtaining a uniform and continuous film. Also antifouling paints of high toxicity should be used in order to avoid fouling settlement.

d) For longer drydocking periods it is advisable to apply complementary intermediate coats of high electrochemical resistance in order to increase the protective action of the paint system.

(*) Giudice, C. A., Benítez, J. C. & Rascio, V.- Influence of the use of chlorinated rubber on the anticorrosive properties of paints for ships' hulls. CIDEPINT-ANALES, 1981, 75-91.

INTRODUCCION

El uso de caucho clorado en la elaboración de ligantes para pinturas anticorrosivas fue objeto de estudios anteriores en nuestro Centro (1, 2, 3, 4, 5, 6), habiéndose efectuado experiencias tanto en laboratorio como en balsas y prestándose especial atención a la influencia del plastificante sobre las propiedades de la película.

El caucho clorado tiene ciertas características importantes desde el punto de vista de su utilización en formulaciones anticorrosivas: es soluble en disolventes de fácil obtención (tolueno, xileno, Solvesso 100); puede aplicarse indistintamente a pincel, rodillo o soplete; la película seca rápidamente por evaporación de los disolventes; sin sufrir modificaciones de naturaleza química; tiene elevada dureza y buena resistencia mecánica y química.

El problema fundamental relacionado con el uso del caucho clorado en pinturas es la poca flexibilidad de la película obtenida directamente, lo que exige el empleo de plastificantes. Estos aditivos deben mejorar la flexibilidad y aumentar la adhesión de la película al sustrato, sin alterar la resistencia de la resina a los agentes químicos. De ahí entonces la importancia que tiene la decisión sobre el tipo de plastificante a utilizar (según el uso de la pintura), la relación resina/plastificante y el tipo de limpieza de la superficie metálica que es necesario realizar para asegurar buena adhesión.

El caucho clorado es además compatible con otras resinas, a las cuales puede acompañar en una formulación (alquídicas, fenólicas, etc.).

Una pintura anticorrosiva para protección en medio marino tiene como función fundamental prevenir o reducir la corrosión del sustrato metálico, para lo cual debe aislar dicho sustrato del medio que lo rodea (agua de mar, aire húmedo, etc.).

Para poder lograr lo expuesto precedentemente la película de pintura debe tener adecuada resistencia al medio corrosivo. Esta resistencia varía según las materias primas utilizadas, pero para un mismo conjunto de materias primas depende de la composición del medio agresivo, del grado de contaminación, de la aireación del mismo (especialmente en el caso del agua de mar), de las condiciones de flujo (p. ej. sobre el casco). Además, en las superficies sumergidas en el mar otra variable de importancia es la acción del "fouling" existente en las zonas de navegación o en los puertos donde fondea habitualmente la embarcación. Este "fouling", si se

fija sobre la superficie pintada puede producir el deterioro de la misma.

La resistencia de la película depende de las materias primas empleadas en la elaboración de la pintura y, en particular, de las utilizadas en la formulación del ligante. Este ligante es fundamentalmente responsable de las propiedades físicas (resistencia al agua, electrolitos, agentes químicos, etc.), estando el poder inhibidor relacionado con el pigmento empleado.

Una cubierta protectora anticorrosiva, para poder ser empleada en medio marino, deberá tener además un adecuado espesor por mano, se podrá aplicar con facilidad sobre cualquier tipo de superficie (horizontal, vertical, etc.) y proporcionará una película uniforme, libre de fallas (marcas de pincel, chorreaduras, corrimientos) y no tendrá poros o imperfecciones similares que permitan el pasaje del electrolito.

Como es prácticamente imposible lograr en una sola formulación la totalidad de las propiedades requeridas para una condición de servicio rigurosa, en la práctica se hace necesario diseñar o formular sistemas, que comprenden varias pinturas (como mínimo un "primer" y una pintura de terminación y, eventualmente, una pintura intermedia). Puede formar parte de ese esquema un pretratamiento del metal (tipo "wash-primer") y el resultado del conjunto estará influido en forma muy significativa por el estado de la superficie metálica previo al pintado.

Lo descrito en el párrafo anterior es un sistema multicapa; el número de ellas puede variar, así como su espesor. Se pueden tener así sistemas con gran número de capas, pero de poco espesor cada una (caso de algunas pinturas vinílicas) o también sistemas con pocas manos y un mayor espesor por mano (pinturas tixotrópicas). A esto último tienden las formulaciones actuales.

En el presente trabajo se busca establecer, mediante ensayos en servicio, la resistencia y poder inhibidor de sistemas anticorrosivos para carena, en los cuales la película tiene diferente resistencia por la incorporación creciente de caucho clorado a un vehículo de tipo oleorresinoso (fenólico), que se utiliza como referencia. Estas pinturas se comparan a su vez con formulaciones obtenidas con caucho clorado plastificado. Se emplean en todas las formulaciones pigmentaciones similares y los paneles se preparan con espesores de película comparables.

VARIABLES Y ESQUEMAS ESTUDIADOS

a) *Tipo de ligante.* Se preparó un ligante oleorresinoso (barniz fenólico-tung, pintura 1), tres ligantes conteniendo di-

TABLA I.- COMPOSICION EN PESO Y RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS

Pinturas.....	1	2	3	4	5	6	7
Tetroxicromato de cinc.....	10,6	10,6	10,6	10,3	9,7	9,3	9,7
Ferrite rojo.....	12,6	12,6	12,6	12,2	11,5	11,0	11,5
Extendedores.....	12,8	11,0	10,7	9,5	9,8	9,5	9,8
Barniz fenólico (sólidos).....	41,6	22,5	19,4	12,7	-	-	-
Caucho clorado 20 cP.....	-	7,5	9,7	12,7	18,4	17,6	18,4
Plastificante.....	-	2,9	3,6	4,6	6,8	6,5	6,8
Aditivos y agentes tixotrópicos	0,6	0,6	0,6	0,6	1,9	2,0	2,3
Disolventes.....	21,8	32,3	32,8	37,4	41,9	44,1	41,5
Relación pigmento/ligante.....	1/1,2	1/1	1/1	1/1	1/0,9	1/0,9	1/0,9
Grado de oxidación, 22 meses de inmersión (*):							
a) Babor.....	3-4	2	1-2	0-1	0-1	0	1
b) Estribor.....	4	2-3	1-2	1	0	0	0-1

(*) 0, sin oxidación; 1, muy poco; 2, poco; 3, regular; 4, mucho; 5, totalmente oxidado

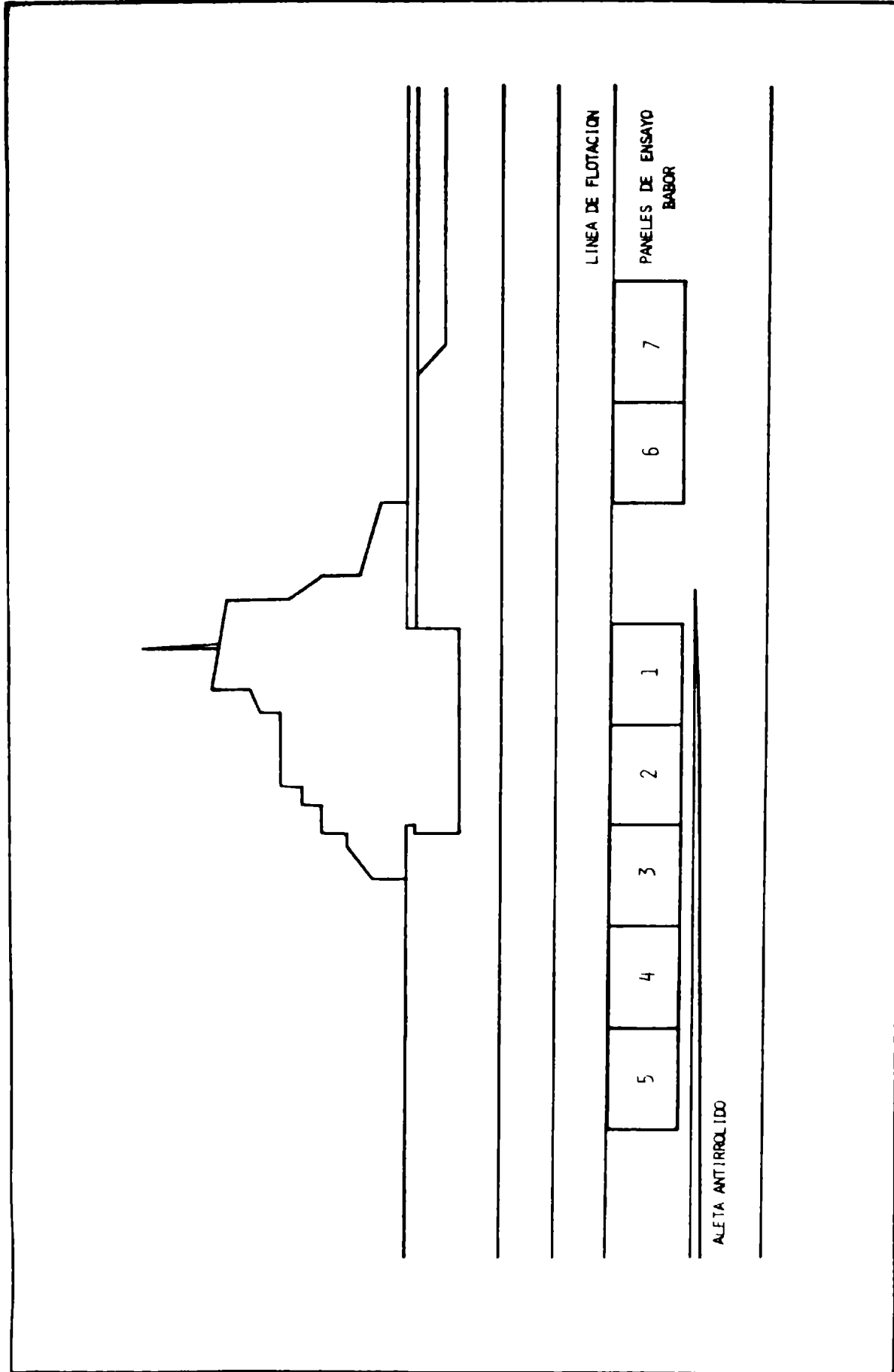


Figura 1.- Ubicación de los paneles de ensayo en el costado babor del casco del Portaaviones ARA "25 de Mayo"

cho barniz y cantidades crecientes de caucho clorado 20 cP (relaciones 3/1, 2/1 y 1/1 en peso, pinturas 2, 3 y 4, respectivamente) y otros tres se formularon exclusivamente con caucho clorado plastificado (pinturas 5, 6 y 7). Estos tres últimos son de tipo tixotrópico (se empleó castor oil como agente gelante) y fueron plastificados con fosfato de tricresilo, parafina clorada con 42 por ciento de cloro, en peso o con difenilo clorado con 54 por ciento de cloro.

b) *Aditivos*. En todas las pinturas se incorporaron agentes humectantes (para favorecer la dispersión de los pigmentos) y estabilizantes (para evitar alteraciones durante el estacionamiento en el envase).

c) *Pigmentos*. La selección se realizó teniendo en cuenta los resultados de un estudio previo (5). Se utilizó tetroxicromato de cinc como pigmento inhibidor de la corrosión y óxido férrico (ferrite rojo, artificial) y barita como extendedores.

d) *Disolventes*. Se empleó una mezcla tolueno/xileno en todos los casos. Las pinturas obtenidas presentaron buenas características de pintabilidad tanto a pincel como a rodillo o soplete. La preparación de los paneles se realizó con el segundo de los procedimientos indicados.

e) *Relación pigmento/ligante*. Esta relación es de 1/1,2 en peso, en la pintura 1, 1/1 en las muestras 2, 3 y 4 (barniz fenólico-caucho clorado) y 1/0,9 en las muestras elaboradas exclusivamente con caucho clorado (tabla 1).

f) *Preparación de la superficie metálica y esquemas de pintado*. Se trabajó sobre paneles ubicados a babor y estribor del casco del portaaviones ARA "25 de Mayo", con una superficie de aproximadamente 16 metros cuadrados cada uno. La limpieza de la superficie metálica se realizó mediante procedimiento mecánico (picareteado neumático) y las pinturas se aplicaron a rodillo, sobre el metal así limpiado y sin pretratamiento. En todos los casos se pintaron tres manos de pintura anticorrosiva, con un espesor total de película seca que osciló entre 90 y 120 μm (fig. 1).

g) *Protección antiincrustante*. El sistema se completó aplicando sobre las pinturas 1 a 4 una pintura antiincrustante de tipo oleorresinoso (Rosin WW plastificada con barniz fenólico) y sobre las pinturas 5 a 7 una formulación con ligante a base de Rosin WW/caucho clorado. Estas pinturas, aplicadas a rodillo con un espesor total de 80-100 μm , mantuvieron la zona experimental totalmente libre de "fouling" durante toda la experiencia.

h) *Duración del ensayo*. El período de inmersión fue de 22 meses. Durante dicho lapso el portaaviones mencionado navegó en aguas del Atlántico Sud o estuvo fondeado en la Base Naval Puerto Belgrano.

RESULTADOS

Al final del período experimental mencionado precedentemente, el casco del portaaviones fue observado al producirse la entrada a dique seco para un nuevo carenado.

El resultado obtenido con los esquemas en ensayo se evaluó teniendo en cuenta el óxido que afloraba a través de la película. Los valores de la tabla 1 se fijaron utilizando una escala en la cual 0 corresponde al panel sin oxidación; 1, muy poco ataque; 2, poca oxidación; 3, regular; 4, mucho y 5 se refiere a la superficie totalmente oxidada.

Como complemento de la observación los paneles fueron fotografiados (figuras 2 a 4). La zona experimental contrastaba claramente con el resto del casco (figura 5), totalmente oxidado.

Los resultados obtenidos indican que la pintura 1 (valores 3-4 y 4, babor y estribor, respectivamente), cuyo ligante es un barniz fenólico, ha sido la muestra de menor poder protector. Esta pintura había sido ensayada previamente con buen comportamiento en balsa, aunque durante un lapso menor (1 año) y sobre superficie arenada (totalmente exenta de óxido).

El refuerzo del ligante oleorresinoso por incorporación de caucho clorado en proporciones crecientes (pinturas 2, 3 y 4, relaciones barniz/caucho 3/1, 2/1 y 1/1 en peso respectivamente), aumenta la resistencia de la película y reduce el grado de oxidación. El mejor comportamiento, dentro de este conjunto, corresponde a la pintura 4 (oxidación 0-1 y 1, babor y estribor); además la incorporación de caucho clorado en relación 1/1 con el barniz fenólico no modifica significativamente el costo del producto.

Los ligantes formulados exclusivamente con caucho clorado plastificado proporcionan pinturas cuyo comportamiento resulta similar o mejor que el de la muestra anteriormente citada. En la figura 4 puede observarse que los paneles correspondientes a las pinturas en las que se utilizó como plastificante fosfato de tricresilo o parafina clorada presentan muy poca oxidación; dicha oxidación es ligeramente mayor en la muestra plastificada con difenilo clorado, pero sin que pueda aseverarse que ello esté relacionado con la pintura y no con el estado inicial del panel de base.

No se han observado con los distintos plastificantes diferencias de flexibilidad, adhesividad o resistencia al agua de mar, tanto en ensayos de laboratorio como en servicio.

Como ya se expresó anteriormente las pinturas antiincrustantes funcionaron en forma satisfactoria. Las superficies pinta-

das se mantuvieron libres de "fouling", de modo que esta variable no incidió sobre los resultados.

Las formulaciones consideradas habían sido ensayadas previamente en balsas experimentales (Mar del Plata y Puerto Belgrano), con mejor resultado que el obtenido en la carena de esta embarcación. Esto debe ser atribuido a la mejor posibilidad de obtener espesores uniformes en los paneles de ensayo, los cuales a su vez son pintados en laboratorio en condiciones de temperatura y humedad de acuerdo con lo que establecen las especificaciones; los paneles que se emplean son, además, de chapa nueva y totalmente exenta de óxido. En el casco de las embarcaciones, como ha ocurrido en este caso, se trabaja sobre superficies irregulares, con diferente grado de ataque y cuya limpieza dista mucho de cumplir con los mínimos requerimientos aconsejables en las normas respectivas.

CONSIDERACIONES FINALES

1. Los registros de oxidación obtenidos muestran valores altos para las pinturas formuladas con ligante a base de barniz fenólico-aceite de tung y para las mezclas de barniz fenólico-caucho clorado en relación 3/1 y 2/1, en peso.

2. El panel correspondiente a la pintura formulada con barniz fenólico y caucho clorado en relación 1/1, en peso, presentó bajo grado de oxidación y una condición similar se observa en los paneles correspondientes a las muestras elaboradas con caucho clorado, empleando fosfato de tricresilo o parafina clorada como plastificante.

3. Los resultados obtenidos indican que para períodos de inmersión de hasta 2 años, no es necesario recurrir a pinturas de características muy especiales ni aplicar sistemas cuyo espesor exceda los 200 μm . Es imprescindible sí utilizar pigmentos de buen poder inhibidor en una proporción adecuada y procesar los vehículos de manera de obtener una película de alta resistencia e impermeabilidad. Es importante una correcta aplicación sobre superficies sin óxido o con muy poca oxidación y obtener una película uniforme y continua.

4. No obstante que con los espesores mencionados se obtiene un esquema anticorrosivo eficaz, si el tiempo de estadía de la embarcación en dique se prolonga, es conveniente la aplicación de pinturas intermedias, de alta resistencia electrolítica, que incrementan el efecto de barrera del sistema protector.

5. La pintura antiincrustante cumple un muy importante rol,

ya que al evitar la fijación de "fouling" impiden la acción deteriorante que estos organismos ejercen sobre el sistema protector.

REFERENCIAS

- (¹) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección, Número extraordinario 1970, 15.
- (²) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Rev. de Ingeniería, 27 (67), 36, 1969.
- (³) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección, 5 (3), 145, 1974.
- (⁴) Rascio, V. y Caprari, J. J.- Corrosión y Protección, 6 (2), 73, 1975.
- (⁵) Rascio, V., Caprari, J. J., Del Amo, B. e Ingeniero, R. D.- J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (12), 475, 1979.
- (⁶) Bastida, R. O., Adabbo, H. E. y Rascio, V.- Corrosion Marine-Fouling, 1 (1), 3, 1976.

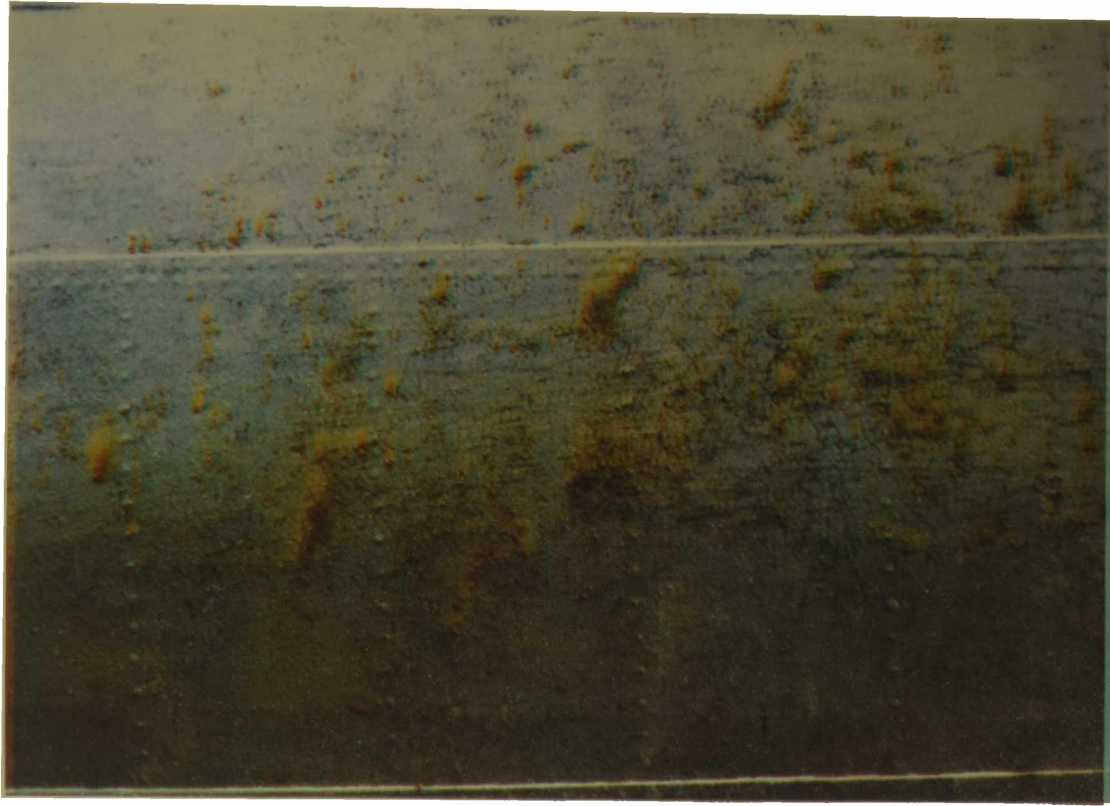


Figura 2.- Paneles correspondientes a las pinturas 1 (oleorresinosa, arriba) y 2 (oleorresinosa/caucho clorado 3/1, abajo), luego de 22 meses de inmersión

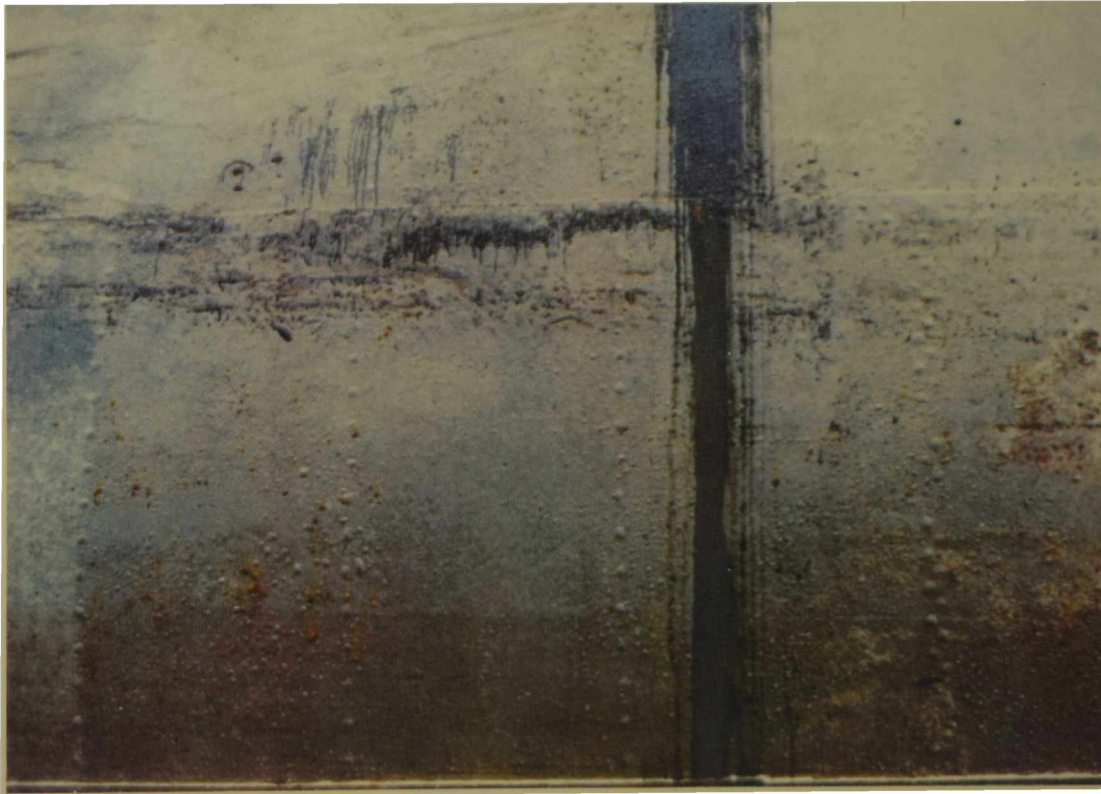


Figura 3.- Paneles correspondientes a las pinturas 3 (oleorresinosa/caucho clorado 2/1, arriba) y 4 (oleorresinosa/caucho clorado 1/1, abajo) luego de 22 meses de inmersión

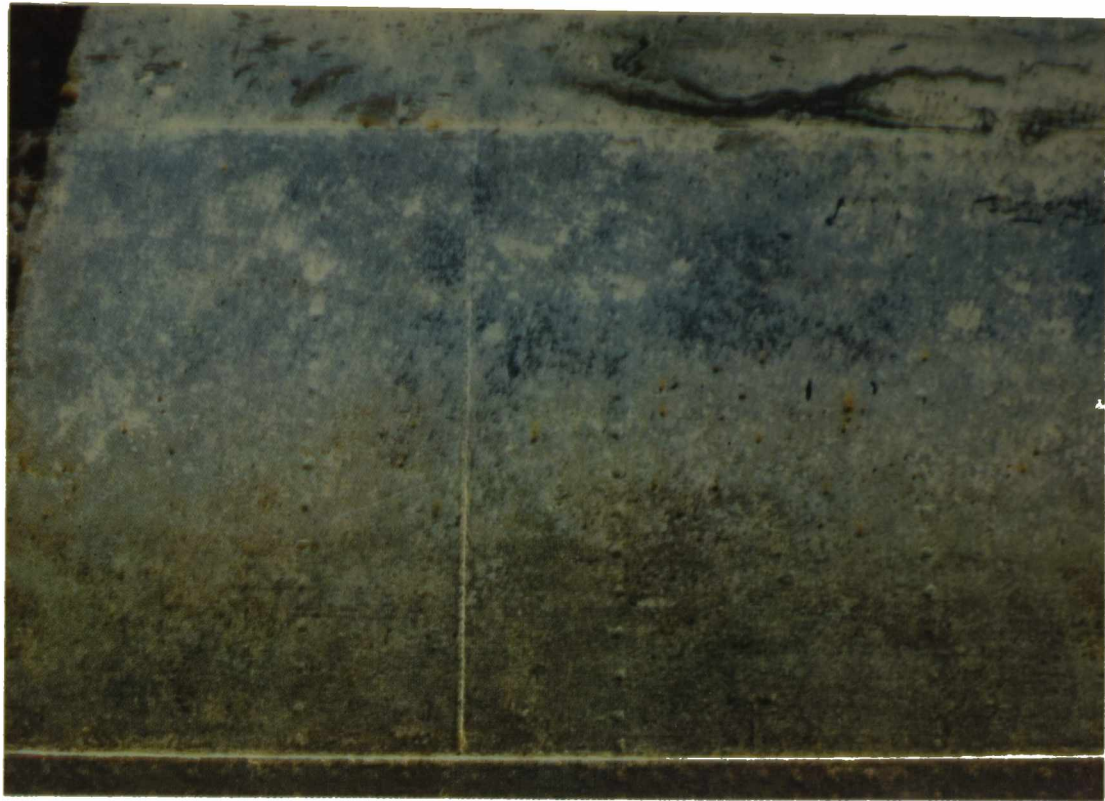


Figura 4.- Paneles correspondientes a las pinturas 5 (caucho clorado plastificado con fosfato de tricresilo, arriba) y 6 (caucho clorado plastificado con parafina clorada, abajo), luego de 22 meses de inmersión



Figura 5.- Vista panorámica del costado babor de la carena del Portaaviones ARA "25 de Mayo": en primer término puede observarse el panel de la pintura 5 e inmediatamente a la izquierda la zona recubierta con el esquema anticorrosivo/antiincrustante empleado habitualmente por la Armada; dicha zona está completamente atacada.