

PINTURAS ANTICORROSIVAS EPOXÍDICAS BASADAS EN ZINC ESFÉRICO/ZINC LAMINAR

Guadalupe Canosa

1. INTRODUCCIÓN

Como resulta conocido, las partículas de zinc esférico transportan la corriente protectora entre dos partículas adyacentes en forma tangencial; consecuentemente el contacto es limitado. Con el fin de asegurar un denso empaquetamiento y una mínima encapsulación de las partículas, el contenido de zinc en la composición de la imprimación anticorrosiva en términos de película seca debe estar cercano a la CPVC. Sin embargo, el citado elevado nivel porcentual de polvo de zinc en el envase (luego de su incorporación a la formulación base, previo a la aplicación) produce inconvenientes debido a la alta densidad del pigmento. Por ejemplo, sedimentación, inclusive en los casos de imprimaciones bien formuladas y con adecuada incorporación del zinc metálico, lo cual conduce a heterogeneidades en la película aplicada dado que en algunas zonas la relación PVC/CPVC es mayor que la unidad, generando de esta manera una película con pobres propiedades mecánicas y alta porosidad; por otro lado, en las áreas adyacentes a las arriba citadas, con más baja concentración de partículas de zinc, el contacto eléctrico es insuficiente y, en consecuencia, no se logra la protección del sustrato metálico.

Además, cuando una pintura de terminación se aplica en una zona de alta porosidad (los espacios intersticiales están ocupados por gases y vapores), se forman usual-

mente pequeños "pinholes" (discontinuidades del diámetro de un alfiler) en la película aplicada debido al burbujeo de dichos gases y vapores confinados en los poros de la imprimación, la cual queda por lo tanto expuesta a la acción del medio agresivo.

Lo anteriormente mencionado condujo a examinar la capacidad anticorrosiva por separado del zinc laminar y del zinc esférico, como así también de diversas mezclas de ellos en imprimaciones inhibitoras de la corrosión para su aplicación sobre hierro y acero.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Selección de los pigmentos de zinc

Se emplearon dos tipos de partículas de zinc metálico de diferente forma, uno de ellos esférico y el otro laminar. Ambos pigmentos, que cumplen con los requerimientos de la Norma ASTM D520, presentaron muy bajo nivel de impurezas a los efectos de no disminuir el carácter protector de la película; el contenido de zinc metálico en ambos casos fue superior al 97% en peso (las impurezas estuvieron constituidas fundamentalmente por óxido de zinc).

El zinc esférico seleccionado se elaboró empleando materiales recuperados (escoria de galvanizados, etc.). Los vapores de zinc son transportados cuidadosamente a una cabina de ambiente inerte; un rápido enfriamiento permite su condensación en partículas esféricas (un descenso más rápido de la temperatura conduce a partículas de menor tamaño medio). Las partículas de zinc con adecuado tamaño medio y distribución de tamaño se depositan en el fondo del condensador, lugar del cual finalmente son retiradas.

Para la manufactura del zinc laminar, usualmente se parte de zinc electrolítico (elevada

pureza); el zinc fundido se pulveriza contra una pared vertical dispuesta en una cabina de enfriamiento, donde se convierte en un sólido laminar que posteriormente se procesa en un molino de bolas para obtener partículas con menor área específica (no se altera el espesor de la lámina), aptas para su empleo en pinturas protectoras.

Ambos tipos de partículas de zinc seleccionadas estaban recubiertas con un agente lubricante (ácido carboxílico de larga cadena hidrocarbonada) para otorgarle mayor estabilidad frente a la acción de la humedad del medio ambiente.

La Tabla 1 y la Tabla 2 incluyen las correspondientes distribuciones de tamaño de partículas; se observa que el D (50/50) es 5,4 μm y 10,5 μm para el zinc esférico y laminar respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo empleando un sedígrafo Micromeritics con alcohol etílico para mantener en suspensión las partículas de los pigmentos, sin ningún tratamiento previo.

2.2 Formulación y manufactura de las imprimaciones

Pigmentos. La Serie A incluyó sólo partículas de zinc metálico esférico, mientras que las series B, C y D incluyeron mezclas de ambas formas (en relaciones 75/25, 50/50 y 25/75, respectivamente) y, finalmente la Serie E fue formulada con zinc laminar como único pigmento.

Vehículo. Para todas las imprimaciones se seleccionó un ligante epoxídico constituido por una base con un WPE ("Weight Per Epoxide") de 450 y un agente de curado del tipo poliaminoamida (valor amino, 210-220). La composición de la mezcla solvente, expresada en peso, estuvo basada en 42,7% de xileno; 14,6% de butanol y 42,7% de un hidrocarburo oxigenado.

*UTN-FRLP (Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional La Plata), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina
CIDEPIINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, CICPBA-CONICET), Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina
guadalupecanosa@yahoo.com.ar

Tabla 1. Distribución de tamaño de partícula del zinc esférico

Diámetro (µm)	% acumulado, menor	% acumulado, mayor	% diferencia
0,5	1,5	98,5	1,5
0,8	3,0	97,0	1,5
1,0	5,0	95,0	2,0
2,0	12,0	88,0	7,0
3,0	16,0	84,0	4,0
4,0	32,0	68,0	16,0
5,0	45,0	55,0	13,0
6,0	55,0	45,0	10,0
7,0	67,0	33,0	12,0
8,0	76,0	24,0	9,0
9,0	82,0	18,0	6,0
10,0	88,0	12,0	6,0
11,0	90,0	10,0	2,0
12,3	93,0	7,0	3,0
15,0	96,0	4,0	3,0
17,5	98,5	1,05	2,5
20,0	99,0	1,0	0,5
38,0	100,0	0,0	1,0

Tabla 2. Distribución de tamaño de partícula del zinc laminar

Diámetro, µm	% acumulado, menor	% acumulado, mayor	% diferencia
0,8	1,5	98,5	1,5
1,0	4,0	96,0	2,5
2,0	11,0	89,0	7,0
3,0	16,0	84,0	5,0
4,0	25,0	75,0	9,0
5,0	32,0	68,0	7,0
8,0	40,0	60,0	8,0
9,0	43,5	56,5	3,5
10,5	50,0	50,0	6,5
12,3	60,0	40,0	10,0
15,0	70,6	29,6	10,6
17,5	80,0	20,0	9,4
20,0	87,3	12,7	7,3
25,0	94,5	5,5	7,2
30,0	98,2	1,8	3,7
38,0	100,0	0,0	1,8

Tabla 3. Características del dispersor de alta velocidad

Capacidad total, ml	2400
Relación altura/diámetro	2,07
Relación diámetro de la cuba/diámetro de la paleta	1,93
Relación diámetro de la cuba/elevación de la paleta	3,2
Tipo de paleta: turbina	6
Velocidad de rotación de la paleta, rpm	1400

Agente reológico. Se empleó una arcilla modificada con aminos, la cual fue incorporada al vehículo al 1% en peso en forma de gel.

Dispersión de los pigmentos. Se utilizó un equipo de alta velocidad de agitación para dispersar el pigmento correspondiente en el vehículo arriba citado en el momento

previo a la aplicación de la imprimación; las condiciones operativas se mencionan en la Tabla 3 Finalmente, se incorporó el agente de curado en la relación sugerida por el fabricante y verificada por los autores según el peso equivalente de la poliaminoamida y el WPE de la base epoxídica.

Concentración de pigmento en volumen.

Los pigmentos metálicos citados fueron incorporados en una cantidad que condujo a valores de PVC desde 50,0 a 70,0%, con incrementos parciales de 2,5%. Todas las imprimaciones diseñadas se elaboraron por duplicado.

2.3 Ensayos realizados

Las imprimaciones se aplicaron sobre paneles de acero SAE 1010 de aproximadamente 100x150x1 mm, arenados al grado ASa 2½ (SIS 05 59 00/67) y desengrasados con vapor de tolueno; la rugosidad máxima osciló en 40 µm. El espesor de la única capa del "primer" fue aproximadamente de 75 a 80 µm; la aplicación se realizó con pincel y por inmersión en una solución de una resina acrílica estirenada se sellaron los bordes. La adhesión en húmedo de la película (suponiendo que las imprimaciones en estudio se emplearán en estructuras aéreas) se determinó con un Elcometer Tester Model 106 (ASTM D4541); para permitir el curado, los paneles se dispusieron en condiciones de laboratorio (20±2 °C; 65±3% de humedad relativa) durante 10 días. Luego, se realizaron 10 determinaciones sobre cada panel y se promediaron los resultados.

Paralelamente y en otra serie de paneles, se realizaron ensayos en *Cámara de Niebla Salina* (ASTM D117) y *Cámara de Humedad Relativa 100%* (ASTM D2247) como así también *Exposición a la Intemperie en la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires* (los paneles se ubicaron con una inclinación de 45° mirando hacia el norte, Tabla 4). Para estos ensayos se aplicó una capa de pintura de terminación de naturaleza acrílico-poliuretánica antes de finalizar el curado de la imprimación epoxídica (luego de 3 ó 4 días de aplicada esta última). Esta pintura fue preparada en un molino de bolas en escala de laboratorio (volumen total 3,50 litros) pigmentada con dióxido de titanio (variedad rutilo), barita (sulfato de bario) y talco (silicato alcalino de magnesio) en 33,3; 53,5 y 13,2% en peso sobre pigmento, respectivamente; la PVC fue 28,6%. La aplicación también se llevó a cabo con pincel, alcanzando en una sola capa un espesor de película seca de 50-55 µm.

En todos los casos, los paneles fueron almacenados durante 10 días en las condiciones de laboratorio citadas antes de comenzar los ensayos para permitir el curado completo de la imprimación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adhesión en húmedo. Los resultados indican que a bajo nivel de pigmentación y a medida que la PVC se incrementó la adhesión también aumentó hasta alcanzar un

Tabla 4. Características de la ciudad de La Plata, Argentina

Posición geográfica	Latitud: 34° 50' S
	Longitud: 57° 53' W
Condiciones atmosféricas	Temperatura anual media: 16,3 °C
	Humedad anual media: 79,6%
	Lluvia: 1207 mm por año
	Días de lluvia: 115 por año
Tasa de corrosión, mg.dm⁻².día⁻¹	SO ₂ (media anual): 6,7 mg.m ⁻² .día ⁻¹
	Hierro: 5,431
	Cobre: 0,320
	Aluminio: 0,007
	Zinc: 0,152

Tabla 5. Grado de corrosión, 3500 h en Cámara de Niebla Salina

Evaluación en el área del corte											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	5	6	7	7	7-8	7-8	7
B	*	*	*	*	6-7	8	10	9-10	8-9	8	7-8
C	*	*	6	7	8	9-10	9	8	*	*	*
D	6	7	7	9	9	8-9	7	*	*	*	*
E	6	7-8	9	9-10	9-10	7	7	*	*	*	*
Evaluación en el resto de la superficie											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	8-9	8	9	9	9-10	8	7
B	*	*	*	*	9	8-9	9	7-8	7	6	6
C	*	*	9	10	9-10	8	9	8	*	*	*
D	8-9	9	9	10	9-10	9	7	*	*	*	*
E	9	9-10	10	10	9	6	4	*	*	*	*

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

Tabla 6. Grado de corrosión, 55 meses de exposición a la intemperie

Evaluación en el área del corte											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	4-5	5	6	6	7	7	6
B	*	*	*	*	5	7-8	9	8	6-7	7	7
C	*	*	6-7	8	8	9	8	6	*	*	*
D	5	6	9	9-10	9	7	6	*	*	*	*
E	5	7	8-9	9	8-9	8	6	*	*	*	*
Evaluación en el resto de la superficie											
"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	8	8	8	9	9	8	8-9
B	*	*	*	*	8-9	9	9	9-10	8	8	7-8
C	*	*	8-9	9	9	9	8-9	7-8	*	*	*
D	8	9	8-9	9	8-9	9	8	*	*	*	*
E	8	9	8-9	9	9-10	8	8	*	*	*	*

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

valor máximo; a mayor nivel de pigmentación, la adhesión disminuyó abruptamente. El citado valor máximo corresponde a la CPVC.

A pesar de la dispersión de los resultados obtenidos, resulta posible concluir por observación visual y microscópica que las imprimaciones fallaron cohesivamente (pérdida de adhesión en el cuerpo de la película) y la magnitud de este tipo de falla disminuyó a medida que la PVC se incrementó.

En las cercanías del valor de la CPVC, la falla fue en la mayoría de los casos sólo del tipo adhesivo propiamente dicho (desprendimiento de la película en la interfase con el sustrato metálico); la falla retornó al tipo cohesivo de manera creciente en magnitud a medida que el nivel de pigmentación se incrementó.

Otra importante conclusión alcanzada es que en general, a medida que el contenido de zinc laminar se incrementó en detrimento del esférico, los valores de la CPVC disminuyeron desde aproximadamente 66% para la imprimación A hasta 52% para la E, con reducciones del 3 ó 4% en cada serie; simultáneamente, se registró un incremento en los valores de la adhesión húmeda de la película. La forma de las partículas y la distribución de tamaño del zinc laminar fundamentarían este comportamiento.

Grado de oxidación en Cámara de Niebla Salina y en Exposición a la Intemperie.

Los valores medio de la eficiencia anticorrosiva de los paneles pintados están incluidos en la Tabla 5 y Tabla 6; la evaluación fue realizada empleando la norma ASTM D1654 (Método A, falla en el corte en X; Método B, en el resto de la superficie).

Un análisis simultáneo de los resultados obtenidos en Cámara de Niebla Salina y en Exposición a la Intemperie muestra que la mayor eficiencia protectora para cada una de las series formuladas fue alcanzada a valores de PVC cercanos a la CPVC correspondiente. A medida que el contenido de zinc laminar se incrementó, los valores más eficientes de PVC disminuyeron.

Con respecto a la capacidad anticorrosiva se observaron diferencias no significativas en las áreas alejadas del corte en X para los períodos considerados (3500 horas en Cámara de Niebla Salina y 55 meses en Exposición a la Intemperie).

Sin embargo cuando la evaluación se realizó en las inmediaciones del corte en X, se detectó una mejora en la capacidad inhibidora de la corrosión de las imprimaciones formuladas con zinc laminar; al finalizar ambos ensayos, el grado de oxidación en las Series B, C, D y E, con valores de PVC cercanos a las CPVC correspondientes, oscilaron entre 9 y 10, mientras que en la Serie A (100% de zinc esférico) la resistencia a la

Tabla 7. Grado de ampollamiento, 986 h en Cámara de Humedad Relativa 100%

"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %										
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A	*	*	*	*	10	10	10	10	10	10	10
B	*	*	*	*	10	10	10	10	10	10	10
C	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	*	*	*	*
D	8-F	8-M	6-M	6-MD	9-F	10	10	*	*	*	*
E	6-MD	4-MD	6-M	8-F	10	10	10	*	*	*	*

* Panel no ensayado (la PVC se ubica muy distante de la CPVC)

corrosión a las PVC más adecuadas (65,0 y 67,5%) fue más baja, 7 ó 7-8.

Los resultados antes mencionados podrían fundamentarse en el limitado contacto eléctrico entre las partículas esféricas y con la base metálica, ya que los productos de corrosión del zinc ubicados sobre ellas incrementan no sólo la resistencia eléctrica del sistema protector sino que además disminuyen la cantidad de zinc efectivo disponible.

En condiciones de servicio y para los espesores de película seca usualmente empleados, se concluye que debe permear suficiente agua como para que se lleve a cabo la corrosión del zinc si bien la velocidad resultante se hace cada vez más reducida por el creciente efecto barrera debido al sellado de los espacios intersticiales por los voluminosos productos de corrosión. Lo citado, queda explicitado en el reducido control de la corrosión observado en la Serie A (100% de zinc esférico) en relación a las otras series estudiadas.

Finalmente, una inspección visual y microscópica de los paneles ensayados (particularmente en la zona adyacente al corte en X) permite concluir que debido a la actividad galvánica los productos de corrosión del zinc fueron abundantes en aquellas formulaciones con valores de PVC significativamente más altos que la CPVC, moderados a concentraciones de pigmento cercanas al valor crítico y reducidos a bajo niveles de pigmentación. Además, es importante remarcar que los resultados obtenidos con la imprimación basada sólo en zinc laminar mostraron un comportamiento anódico muy elevado a valores de PVC cercanos al crítico ya que fueron observadas elevadas cantidades de productos blancos de corrosión del zinc como así también menor vida útil.

Grado de ampollamiento en Cámara de Humedad Relativa 100%. Los valores medio para 968 horas (40 días) están mencionados en la Tabla 7. El grado de ampollamiento, evaluado según la Norma ASTM D714, describe el tamaño de las ampollas en una escala numérica arbitraria que varía de 10 a 0 (10 representa la superficie recubierta libre de ampollas, es decir ninguna

proyección con líquido en su interior) y define la frecuencia de las mismas cualitativamente con D (densa), MD (medianamente densa), M (media) y F (poca).

Los resultados correspondientes a los paneles imprimados mostraron una aparente mayor tendencia a formar ampollas en la composición en la cual el zinc laminar fue usado como único pigmento (Serie E), particularmente a valores de PVC ligeramente inferiores al crítico.

A medida que se incrementó la relación zinc esférico/zinc laminar (Series D y C), aumentó la resistencia a la formación de ampollas; no se observaron proyecciones para concentraciones de pigmento cercanas o más elevadas que la correspondiente CPVC. Por otro lado, la Serie A (100% de zinc esférico) y la Serie B (relación 75/25) no mostraron formación de ampollas.

La mayor tendencia a formar productos de corrosión solubles en las imprimaciones basadas en altos niveles de zinc laminar (elevado contacto eléctrico ya que dos planos se cortan en una línea recta) fundamentaría la menor resistencia a la formación de ampollas mostrada en la Cámara de Humedad Relativa 100% (fenómeno osmótico).

4. CONCLUSIONES

- Las imprimaciones basadas en zinc laminar mostraron una aparente reducción en la PVC efectiva; los niveles de 50,0; 52,5 y 55,0% presentaron la mejor performance (valores cercanos a las correspondientes CPVC). La CPVC de estas imprimaciones es significativamente más baja que aquella determinada para la imprimación basada sólo en zinc esférico (valor aproximado, 66%).

- Teniendo en cuenta simultáneamente la resistencia a la corrosión y a la formación de ampollas, el mejor comportamiento fue alcanzado en la Serie B (relación 75/25 de zinc esférico a laminar) a los valores de PVC cercanos al 60%. La Serie C (relación 50/50) a un valor de PVC ligeramente inferior (aproximadamente 57,5%) también mostró muy buena eficiencia a la finalización de los ensayos implementados.

- El zinc laminar incorporado a la base epoxídica previo a la aplicación mostró

muy bajos niveles de sedimentación; después de adicionar el agente de curado, la imprimación requirió sólo una ligera agitación para mantener las partículas en suspensión durante la aplicación. Por su parte, las imprimaciones con zinc esférico mostraron una importante sedimentación y por lo tanto requirieron una vigorosa y continua agitación durante la citada etapa.

BIBLIOGRAFÍA

- Díaz, I.; Chico, B.; De La Fuente, D.; Simancas, J.; Vega, J. M.; Morcillo, M. Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study. *Prog. Org. Coat.* 2010, 69, 278.

- Vilche, J. R.; Bucharsky, E. C.; Giudice, C. A. Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZPR formulations on the corrosion prevention of naval steel. *Corros. Sci.* 2002, 44, 1287.

- Bastos, A. C.; Zheludkevich, M. L.; Klüppel, I.; Grundmeier, G.; Ferreira, M. G. S. Modification of zinc powder to improve the corrosion resistance of weldable primers. *Prog. Org. Coat.* 2010, 69, 184.

- Gergely, A.; Pfeifer, E.; Bertóti, I.; Török, T.; Kálmán, E. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole. *Corros. Sci.* 2011, 53, 3486.

- Arianpouya, N.; Shishesaz, M.; Ashrafi, A. Analysis of synergistic effect of nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings. *Polym. Compos.* 2012, 33, 1395.

- Pereyra, A. M.; Canosa, G.; Giudice, C. A. Nanostructured protective coating systems, fireproof and environmentally friendly, suitable for the protection of metallic substrates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 2740.

- Mao, Y.; Jia, M. Application of glass flakes in novolac-epoxy vinyl ester resin anticorrosive coatings. *Beijing Huagong Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)*. *J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* 2007, 34, 145.