

Ensayos de intemperie de pinturas acuosas

C. Deyá, B. del Amo, R. Romagnoli
CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas)
Calle 52 entre 121 y 122, (B1900AYB) La Plata, Argentina
pinturashigienicas@cidepint.gov.ar

1. INTRODUCCIÓN

La protección por medio de pinturas es una forma barata y efectiva de proteger el acero de la corrosión en ambientes agresivos. En los últimos 30 años el fosfato de cinc ha sido el pigmento anticorrosivo más utilizado y ha reemplazado a los tradicionales a base de cromato y de compuestos de plomo. Sin embargo, a pesar de que este nuevo pigmento da, generalmente, buenos resultados, en algunos casos, la protección que brinda al acero no es satisfactoria. Como consecuencia de esto, una segunda generación de pigmentos fue introducida adicionando al fosfato de cinc compuestos como hierro, aluminio y molibdeno [1-7]. Los pigmentos de esta nueva generación han dado protegido el acero, en ensayos acelerados, mejor que el propio fosfato de cinc.

Además de las modificaciones llevadas a cabo sobre el fosfato de cinc, ha habido un desarrollo importante en resinas en base acuosa con el objetivo principal de disminuir la contaminación ambiental que produciría el uso de solventes orgánicos como el aguarrás, el xileno, etc. El uso de este tipo de resinas, en pinturas anticorrosivas, no está muy estudiado sobre todo en lo que respecta a ensayos de larga duración como es el de exposición a la intemperie.

Los ensayos de intemperie son importantes ya que dan por resultado el comportamiento real que tendrá la pintura en servicio. La gran desventaja que presentan es su larga duración, pero ningún ensayo acelerado puede simular la variedad y complejidad de condiciones que se presentan en un ambiente natural.

El objetivo de este trabajo fue el de evaluar la protección que brindan al acero pigmentos anticorrosivos seleccionados en pinturas epoxídicas de base acuosa. Los pigmentos seleccionados fueron fosfato de cinc (ZP), fosfato básico de cinc (ZBP), fosfato de cinc y hierro (ZFP), fosfato de cinc y aluminio (ZAP) y molibdofosfato de cinc (ZMP).

2. PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización de los pigmentos se llevó a cabo mediante análisis químico básico. La conductividad y el pH de suspensiones de los pigmentos se determinaron luego de 24 horas de agitación de los mismos en agua destilada.

La pasivación de electrodos de acero SAE 1010 (AISI 1010) fue estudiada empleando una suspensión acuosa del pigmento en solución 0.5M de cloruro de sodio. Curvas de polarización, en modo Tafel, fueron obtenidas luego de 3 horas de inmersión en el electrolito soporte. Se empleó para ello una celda convencional de tres electrodos con un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y un contraelectrodo de platino. La amplitud de barrido fue de 0,250mV comenzando en el potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 0,250mV/s. Las medidas se llevaron a cabo empleando un equipo modelo EG&G PAR potencióstato/galvanostato con el software SOFTCORR 352.

Además, se midió el potencial de corrosión del acero inmerso en solución de NaClO_4 0,025M durante 4 horas

El material usado como formador de película fue una resina epoxy-poli-amidoamida; como solvente se empleó agua destilada. Como pigmentos complementarios, se emplearon dióxido de titanio, sulfato de bario, talco y mica en una proporción de 18,1, 19,0, 17,5 y 15,4 % en volumen sobre el total de pigmentos, respectivamente, siendo el resto el volumen de pigmento anticorrosivo seleccionado. El PVC (concentración de pigmentos en volumen) empleada fue de 20% en todos los casos. La preparación de la pintura puede verse en [7].

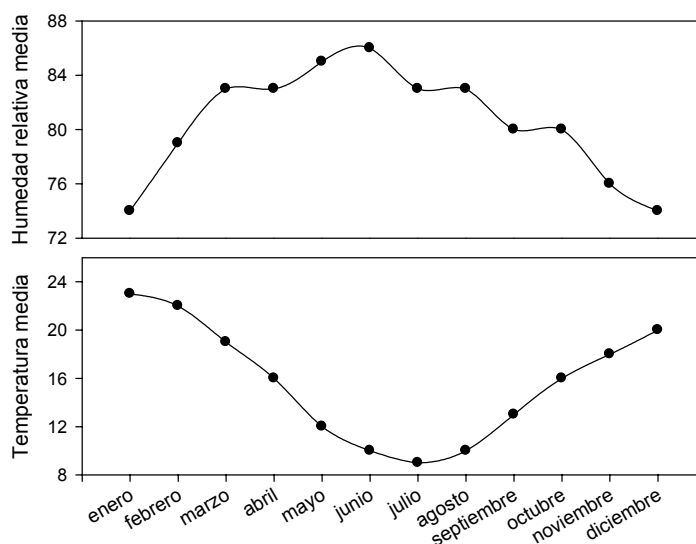
Paneles de acero fueron desengrasados con tolueno y pintados con pincel con las pinturas estudiadas. Se aplicaron 3 capas de pintura dejando secar el panel pintado 24 horas entre cada mano. Luego de pintados, y antes de proceder a los ensayos, los paneles fueron mantenidos en ambiente de laboratorio libre de polvo durante 15 días. El espesor final de pintura seca de los paneles fue de $80 \pm 5 \mu\text{m}$.

Un conjunto de paneles pintados fue colocado en la cámara de niebla salina (ASTM B 117) y otro en la de humedad. Los grados de corrosión (ASTM D 610) y de ampollamiento (ASTM D 714) fueron evaluados, en ambas cámaras, transcurridas 2000 y 4000 horas en la cámara de niebla salina y 400 y 700 horas en la cámara de humedad.

Otro conjunto de paneles fue recubierto con una pintura de terminación adecuada y expuesto en la estación experimental CIDEPINT, en la ciudad de La Plata, Argentina ($34^{\circ}54' \text{ S}$ y $57^{\circ}55' \text{ O}$). Esta estación se encuentra en un medio urbano-industrial donde la temperatura media anual es de $16,8^{\circ}\text{C}$ con 77,5% de humedad relativa y 1268 mm de lluvias anuales (Figura 1) [8].

El espesor final de pintura de estos paneles fue de $100 \pm 5 \mu\text{m}$.

Figura 1. Temperatura y humedad relativa medias de la estación CIDEPINT



3. RESULTADOS

Los resultados de la caracterización de los pigmentos y de las medidas de pH y conductividad (κ) de las suspensiones pueden verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los pigmentos, pH y conductividad de las suspensiones de los mismos

Pigmento		Composición química (componentes principales)	Suspensión	
			pH	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
ZP	Fosfato de cinc	42,0% de Zn^{2+} , 51,0% de PO_4^{3-}	6,63	190,0
ZBP	Fosfato básico de cinc	46,5% de Zn^{2+} , 39,9% de PO_4^{3-}	5,50	37,7
ZFP	Fosfato de cinc y hierro	24,2% de Zn^{2+} , 40,9% de PO_4^{3-} y 17,8% de Fe^{3+}	7,67	205,5
ZAP	Fosfato de cinc y aluminio	33,5% de Zn^{2+} , 42,7 de PO_4^{3-} y 2,4% de Al^{3+}	6,68	23,6
ZMP	Molibdofosfato de cinc	43,8de Zn^{2+} , 35,2 de PO_4^{3-} y 0,3%de Mo(VI)	7,80	831,5

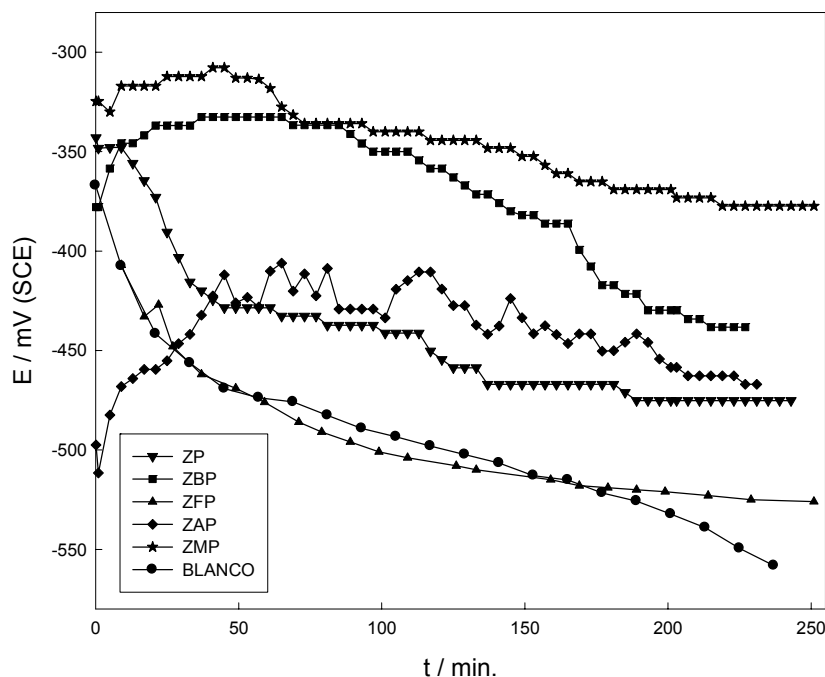
En la Tabla 2 se muestran los resultados de los ensayos electroquímicos realizados sobre las suspensiones de pigmentos. Puede verse que el acero, luego de 24 horas de inmersión en las suspensiones tiene un potencial de corrosión similar al del acero inmerso en electrolito soporte (blanco), sin embargo únicamente en este último caso aparecen puntos de corrosión. Esto indica que la actividad metálica es similar a la del blanco, pero que en presencia de los pigmentos la película formada sobre el acero es protectora. Esta pasivación del metal se comprueba en la disminución de la velocidad de corrosión (J). En el caso del molibdofosfato de cinc, dicha disminución es de aproximadamente 25 veces, debido tanto a un aumento del pH como a una mejora en la formación de la película pasiva debido a la presencia de molibdeno [1, 7].

Tabla 2. Potencial de corrosión y velocidad de corrosión del acero sumergido en la suspensión de los pigmentos

Pigmento	24 horas	
	E (mV)	J ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
ZP	-553	14,3
ZBP	-543	3,27
ZFP	-564	7,75
ZAP	-548	24,5
ZMP	-515	2,6
Blanco	-563	66,4

La evolución del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión del acero en la suspensión de los pigmentos se muestra en la Figura 2. Puede observarse que excepto en el caso del fosfato de cinc y hierro, los potenciales se encuentran desplazados positivamente con respecto al del acero en el electrolito soporte (blanco). El mayor desplazamiento se logra en la suspensión de molibdofosfato de cinc.

Figura 2. Potencial de corrosión, en función del tiempo, del acero inmerso en las suspensiones de pigmento



Los paneles expuestos en la cámara de niebla salina (Tabla 3) muestran que los fosfatos de segunda generación brindan una muy buena protección al acero presentando menos del 0,05 % del área corroída luego de 2000 horas de ensayo (calificación 9 o más). El molibdofosfato de cinc y fosfato de zinc y aluminio son los que mejor protección brindan, ya que presentan una calificación de 9 luego de 4200 horas. El fosfato de cinc tiene, luego de 2000 horas de exposición, una calificación de 8 que se mantiene constante hasta finalizar el ensayo.

Tabla 3. Resultados de la exposición en la cámara de niebla salina y en la cámara de humedad de los paneles pintados

Pigmento	Cámara de niebla salina		Cámara de humedad			
	2000 horas	4200 horas	400 horas		720 horas	
	^a C	^a C	^a C	^b A	^a C	^b A
ZP	8	8	10	8M	10	8MD
ZBP	10	8	10	8MD	9	8D
ZFP	9	9	10	8MD	10	8MD
ZAP	10	9	9	8MD	9	8D
ZMP	10	9	10	8MD	10	8D

a Grado de corrosión; b Grado de ampollamiento

Ninguna de las pinturas presentó ampollas aún después de transcurridas 4200 horas en cámara de niebla salina.

En la cámara de humedad, Tabla 3, únicamente los paneles protegidos con la pintura que contenía fosfato de cinc y aluminio presentan corrosión luego de 400 horas de ensayo mientras que los protegidos con el fosfato básico de cinc lo hacen transcurridas 720 horas. Además, en general, los fosfatos de segunda generación presentan ampollas más frecuentes que las del fosfato de cinc; el grado de ampollamiento aumenta luego de 720 horas de ensayo.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la eficiencia anticorrosiva en exposición a la intemperie de los paneles pintados. Puede observarse que los pigmentos de segunda generación tuvieron un mejor comportamiento que el fosfato de cinc. El fosfato de cinc y hierro fue el que presentó mejor comportamiento (calificación 9 luego de 6 años) mientras que el molibdofosfato de cinc fue el que menor protección le brindó al acero ya que los paneles expuestos debieron retirarse luego de 5 años de ensayo con una calificación de 7. En ningún caso se presentaron ampollas sobre los paneles.

Tabla 4. Resultados de la exposición a la intemperie de los paneles pintados

Pigmento	3 años	4 años	5 años	6 años	7 años
ZP	10	8	6	---	---
ZBP	9	9	9	6	---
ZFP	10	10	9	9	6
ZAP	10	10	9	7	6
ZMP	10	10	7	---	---

CONCLUSIONES

- ❖ Los pigmentos en base fosfatos de segunda generación protegen el acero mejor que el propio fosfato de cinc al ser empleados como pigmentos anticorrosivos en pinturas en base acuosa.
- ❖ La mejor protección en servicio la brinda el fosfato de cinc y hierro.
- ❖ No existe una correlación sencilla entre los ensayos electroquímicos y acelerados y los ensayos de intemperie.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), CICBA (Comisión de Investigaciones Científicas) y UNLP (Universidad Nacional de La Plata) por el apoyo para realizar este trabajo

BIBLIOGRAFÍA

1. B. del Amo, G. Blustein, M. Deyá, R. Romagnoli, "Zinc molybdenum phosphate: an effective anticorrosive pigment for solvent and water borne paints", Corrosion Reviews, Vol. 22 (2) (2004) p. 127-143.
2. M. Vukasovich, J. Farr, "Molibdate in corrosion inhibition- A review", Polyedron, Vol. 5 (1, 2) (1980) p. 551-559.
3. M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galluiano, D. Landolt, "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings" Progress in Organic Coating, Vol. 56 (2006) p.199-206.
4. G. Adrian, A. Bittner, "Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments", JCT 58 (740) (1986) p. 59-65.

5. M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, R. Osuna, J. Sánchez-Amaya, "Inhibitor properties of "green" pigments for paints", *Progress Organic Coatings* 46 (2003) p. 280-287.
6. G. Adrian, A. Bittner, M. Gawol, "New phosphate-based anticorrosion pigments" *European supplement to PPCJ*, 14 (1981) p. 62-68.
7. B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deyá, J. A. González, "High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments", *Prog. Org. Coat* 45 (2002) p. 389-397.
8. C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli, "Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions", *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) p.1-6