

Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas

CIDEPINT

(CIC-CONICET)

Universidad Nacional de la Plata

Facultad de Ingeniería

**PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIES y ESTUDIOS DE
APLICACIÓN DE PINTURAS ECOLÓGICAS**

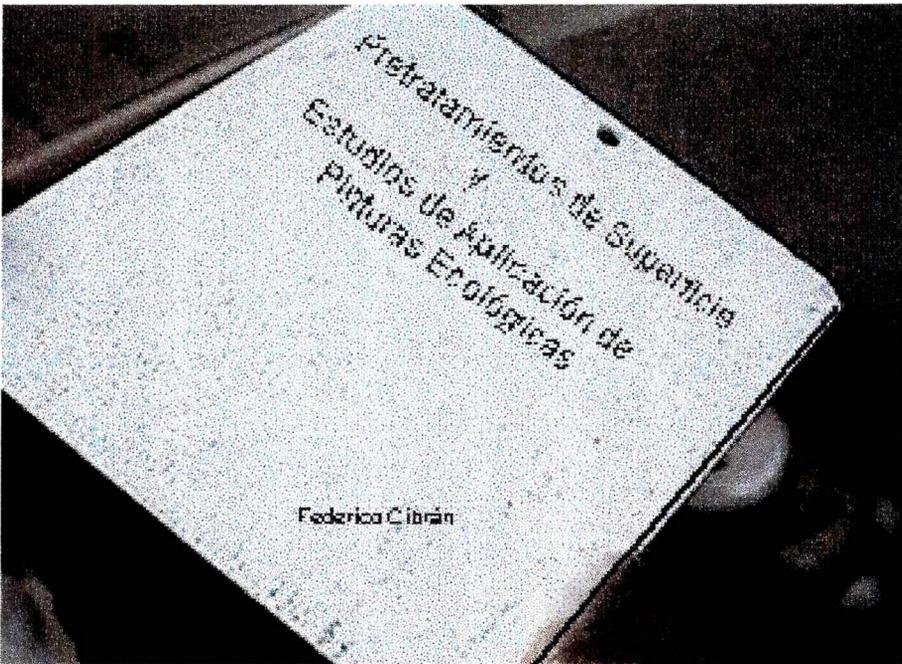
TRABAJO FINAL

Federico G . Cibrán

Director de trabajo : Ing. Juan J. Caprari

Referente por el Departamento de Ing. Qca : Dr Ing. Cecilia I. Elsner

1997



	Página
OBJETIVO	2
INTRODUCCIÓN	
Pinturas en Polvo : Definición	3
OPERACIONES NECESARIAS PARA LA APLICACIÓN DE PINTURAS EN POLVO	
Limpieza y Desengrase	5
Tratamientos superficial de las piezas a pintar.	6
◇ Tratamiento con materiales abrasivos	6
◇ Fosfatizado	8
Aplicación de Pinturas en Polvo	13
Horneado y Curado	16
CONTROL DE CALIDAD	
Determinación del punto de fluencia	17
Espesor	18
Dureza	18
Adhesión	19
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Limpieza y Tratamiento por impacto con abrasivos	21
Tratamientos Químicos	22
Aplicación de Pinturas en Polvo	22
Tipos de pinturas	23
Horneado y Curado	25
Calibración del horno	26
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Aplicación de pinturas en polvo	29
Espesor	31
Dureza	34
Tensión de Adhesión	37
CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44

El presente trabajo está orientado al empleo de productos que incrementen y ayuden a mantener las condiciones de adhesión de una película de pintura en polvo, aplicada por lecho fluidizado convencional, sobre sustratos de distinta naturaleza (hierro y aluminio).

El estudio de las condiciones de aplicación en lo referente a la temperatura de precalentamiento de la pieza y el tiempo de residencia en el lecho permitirá determinar el espesor final. El tiempo y temperatura de curado determinará la adhesión de la película al sustrato; la dureza final y la calidad del acabado obtenido.

Pinturas en polvo : Definición

Las pinturas en polvo son revestimientos orgánicos libres de solvente, que pueden ser aplicados sobre superficies capaces de resistir un tratamiento de horneado posterior.

Las pinturas en polvo se clasifican, tomando como referencia la resina base, que es la principal responsable de las propiedades mecánicas y químicas de la pintura. Pueden ser de dos tipos :

- a) *Resinas termoplásticas* : Son productos que funden y fluidifican por acción del calor, sin sufrir modificaciones en su estructura química. Por esta razón pueden ser sucesivamente calentadas y enfriadas, verificando solamente cambios en su estado de agregación :



Son compuestos de alto peso molecular que tienen excelente resistencia química, dureza y flexibilidad, pero limitada resistencia al calor, la que viene dada por su punto de ablandamiento.

Dentro de los ligantes más utilizados se encuentran los vinílicos, el polietileno, el nylon, los derivados de la celulosa y los acrílicos. Una pintura en polvo a base de resinas termoplásticas tiene la siguiente composición promedio :

◇ Resina base y agentes de curado.....	74,0 %
◇ Pigmentos y cargas.....	4,5 %
◇ Plastificantes.....	20,0 %
◇ Estabilizantes.....	1,5 %

Por tratarse de un producto en base a una resina no convertible (mantiene la misma estructura química a lo largo de todas las operaciones), es necesario imprimir la superficie con una capa adherente antes de su aplicación.

Debido a todas estas limitaciones, este tipo de pintura se emplea solamente en casos especiales y en superficies que exijan grandes espesores de capa, lo que es posible conseguir en una única operación.

- b) *Resinas Termoendurecibles* : Su estructura original es la de un polímero de bajo peso molecular que se convierte en otro mas complejo y de alto peso molecular durante la operación de curado. Se obtienen películas de gran dureza y flexibilidad, buenas características de fluencia, a la temperatura de trabajo y buena humectación de la superficie. Dentro de los ligantes más utilizados se encuentran principalmente los de tipo *epoxidico* puro, los *hibridos* (epoxi-poliéster) y en menor medida los de tipo *poliéster puro*, *poliuretano*, *acrílico*, etc. Una pintura en polvo a base de resinas termoendurecibles tiene la siguiente composición promedio :

◇ Resina base y agentes de curado.....	75,0 %
◇ Pigmentos y cargas.....	23,0 %
◇ Aditivos.....	1,3 %
◇ Fluidificantes.....	0,7 %

Por tratarse de **resinas convertibles** (varían su estructura química a lo largo del proceso), la adhesión a la superficie depende de la naturaleza de la base (acero, aluminio, etc.). Es por ello que se aconseja siempre, previo a la aplicación en la pintura, realizar un tratamiento del sustrato, ya sea a base de un acondicionador de superficie o por arenado, con el propósito de eliminar todas las impurezas y alteraciones existentes en la misma (polvo, óxido formado sea este voluminoso o en forma de pátina, etc.).

Por sus características, las pinturas en polvo tiene algunas ventajas con respecto a las pinturas a base de disolventes: 1) presentan mejor aspecto superficial, 2) no requieren mezclas de materiales ni adiciones, lo que ahorra tiempo, inversión en equipos y mano de obra, 3) no requieren solventes lo que elimina el problema de contaminación ambiental, se reducen los riesgos de incendio, disminuyen los costos de seguros y se ahorra espacios de almacenamiento, 4) la operación es más limpia, ya que el polvo esparcido se puede recoger por aspiración y el personal sólo necesita agua y jabón para limpiarse, 5) presentan una emisión mínima de olores, con la consiguiente mejora de las condiciones de trabajo, 6) para su aplicación no se necesita mano de obra especializada, 7) durante todas las operaciones (aplicación con recuperación del polvo y horneado) hay un menor consumo de energía. Se aplica en una sola capa reemplazando las capas múltiples de los sistemas líquidos con un rendimiento del 95 %.

Si bien las pinturas en polvo presentan dichas ventajas, también poseen limitaciones. No se puede modificar el color (entonar); una vez elaborado el polvo, es imposible modificar su color. No pueden ser usadas para revestir materiales termolábiles, es decir aquellos que no soporten temperaturas del orden de 200°C.

Las operaciones involucradas en la aplicación del recubrimiento con pinturas en polvo se pueden resumir en los siguientes pasos :

- 1) Limpieza y Desengrase del Sustrato.
- 2) Tratamiento de Superficie.
- 3) Aplicación de la Pintura en Polvo.
- 4) Horneado.

Limpieza y Desengrase

Tienen por objeto eliminar la suciedad presente en el material, como aceites, grasas, residuos carbonosos, restos de productos del maquinado de las piezas, óxidos, pátinas de óxido, etc. De acuerdo al tipo y naturaleza de las impurezas presentes, se pueden emplear los siguientes métodos :

- *Limpieza con disolventes*

Este tipo de tratamiento elimina aceites de laminación, grasas protectoras y productos de deformación de la superficie del metal. El disolvente no reacciona con el metal ya que sólo elimina la suciedad superficial. Los más utilizados son: Tricloroetileno; Percloroetileno y 1,1,1 Tricloroetano, los cuales se aplican por inmersión o en fase vapor en circuito cerrado. Por razones ecológicas y disposiciones internacionales, los mismos están siendo lentamente reemplazados por disolventes no contaminantes.

El proceso en fase vapor es el más eficaz y el que permite mayor economía de disolvente. Este se coloca en una cuba y se calienta con un serpentín (eléctrico o a vapor), en tanto que las piezas a limpiar se encuentran sobre el nivel del líquido y a una temperatura menor. Cuando los vapores del disolvente entran en contacto con las piezas, debido al gradiente de temperatura, se produce la condensación de los mismos y el consecuente arrastre de la suciedad hacia el fondo de la cuba.

Este tipo de limpieza no permite mejorar las condiciones de adherencia de la capa de pintura, ni la resistencia a la corrosión del metal base. La limpieza con solventes clorados es recomendable solo como un paso previo a la fosfatización ó para piezas que no vayan a ser sometidas a ambientes corrosivos.

- *Limpieza con desengrasantes alcalinos*

Los desengrasantes alcalinos son productos que se usan en solución acuosa con el objeto de eliminar grasas, aceites y suciedades presentes en el metal a pintar. En la composición de los desengrasantes alcalinos intervienen sales alcalinas (soda cáustica, soda solvay, silicatos y fosfatos); secuestrantes (EDTA, gluconato de sodio); inhibidores (metasilicato de sodio, bórax); dispersantes (carboximetil celulosa, plometacrilatos); tensioactivos (lauril-éter-sulfato de sodio, alquilfenoles etoxilados).

Los desengrasantes alcalinos pueden ser aplicados por inmersión, aspersion y por operaciones combinadas de inmersión-aspersión. Este último proceso combina las mejores características de ambos sistemas y se utiliza fundamentalmente en piezas de geometría compleja donde los picos del sistema de aspersion no son eficientes.

- *Limpieza con emulsiones.*

Estas emulsiones se pueden formular a base de tricloro etileno, surfactantes, ácidos minerales, inhibidores de corrosión y agua. Las piezas se sumergen en la emulsión y al unirse la acción desengrasante del tricloro etileno con la decapante de los ácidos se eliminan grasas, aceites, restos de pintura y óxidos superficiales.

Tratamiento superficial de las piezas a pintar

Se denomina Tratamiento al proceso que se efectúa sobre el sustrato (material a se pintado) para lograr una mejor adherencia de la capa de pintura y una mayor resistencia a la corrosión. El proceso consta de varias etapas (fosfatizado, pasivado, etc.) cuyo número y características depende del material a tratar.

◇ *Tratamiento con materiales abrasivos*

Se utiliza una corriente de aire para impartir a las partículas abrasivas (arena, granallas de acero, esferas de vidrio, etc.) la energía cinética necesaria para que lleguen a la superficie con la fuerza y velocidad suficientes como para eliminar los contaminantes que se encuentren sobre ella: restos de polvo, óxido, pinturas deterioradas, restos de grasas, aceites, etc.

Este tipo de tratamiento genera sobre la superficie un cierto grado de rugosidad que mejora la adhesión del revestimiento a aplicar, pero que no confiere a la misma propiedades anticorrosivas.

Para una dada condición superficial del sustrato, el área puede quedar más o menos rugosa dependiendo la magnitud del perfil final obtenido de las características del abrasivo empleado (masa, dureza, tamaño promedio), de la intensidad del martilleo (que depende de la presión de trabajo, del caudal de aire, del ángulo de incidencia, del tipo de boquilla) y de la duración de la operación.

Estos perfiles conforman sobre la superficie del sustrato una cierta **textura** constituida por irregularidades con diferente espaciado entre ellas, que tienden a adoptar un determinado molde o modelo. Dentro de esta textura superficial debe distinguirse la **rugosidad o textura primaria (1)**, que es debida a las irregularidades que se forman como consecuencia del propio tratamiento superficial realizado y la **ondulación o textura secundaria (2)** que es la componente que aparece como resultado de factores de maquinado, vibraciones, tratamientos térmicos, etc. y sobre la cuál está sobreimpuesta la rugosidad (**Figura 1**).

Dado que los rugosímetros actuales separan perfectamente la rugosidad de la ondulación, se hará mención al primero de dichos parámetros, definiendo las mediciones más importantes que pueden realizarse y que son: **rugosidad máxima (R_m)**; **rugosidad total (R_t)**; **rugosidad media (R_z)** y **rugosidad media aritmética (R_a)**.

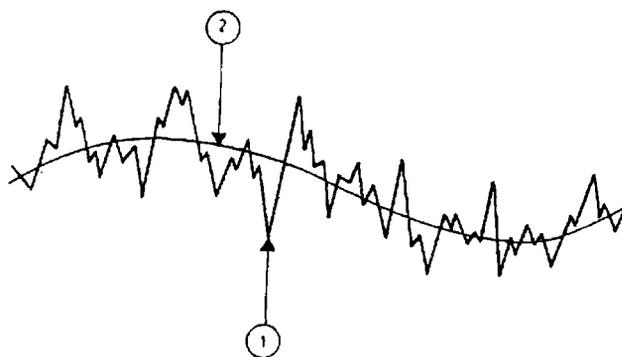


Figura 1 : Representación gráfica de la textura superficial.
1- Rugosidad o textura primaria ; 2- Ondulación o textura secundaria.

Se entiende por **rugosidad máxima (R_m)** la distancia que existe entre dos líneas paralelas a una línea central del perfil y que tocan respectivamente a los puntos consecutivos máximos y mínimos existentes en la longitud de muestra considerada. Si la longitud del palpado (l_m) se subdivide en cinco subtrazos (l_e), R_m configura la altura máxima existente entre pico y valle (rectángulo Z_3 en la **Figura 2**).

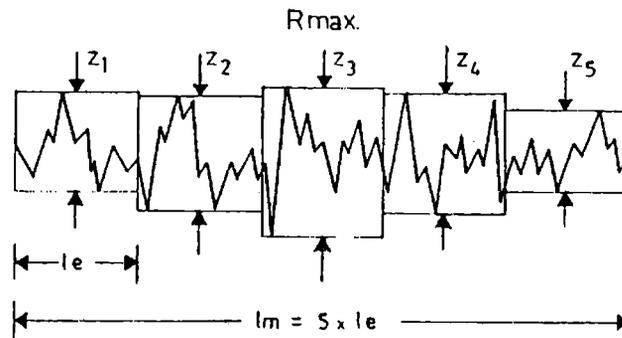


Figura 2 : Representación gráfica de la rugosidad máxima. (R_m)

La **rugosidad total (R_t)** es la mayor distancia, medida normal a la línea central existente entre los punto máximo y mínimo no consecutivos del perfil que se pueden encontrar dentro de la longitud de la muestra (**Figura 3**).

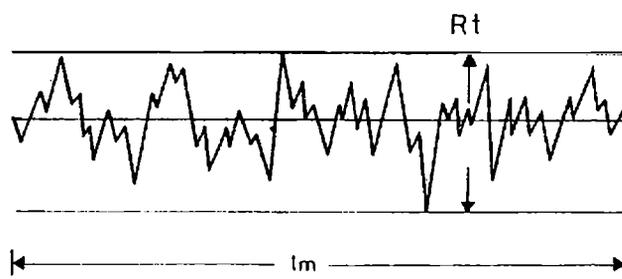


Figura 3 : Representación gráfica de la rugosidad total (R_t)

La **rugosidad media (R_z)** es la distancia vertical promedio entre los cinco picos más altos y los cinco valles más profundos, tomados en la longitud de la muestra que se divide en cinco subtrazos iguales y sucesivos (**Figura 4**). La expresión matemática que permite el cálculo es:

$$R_z = 1/5 (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

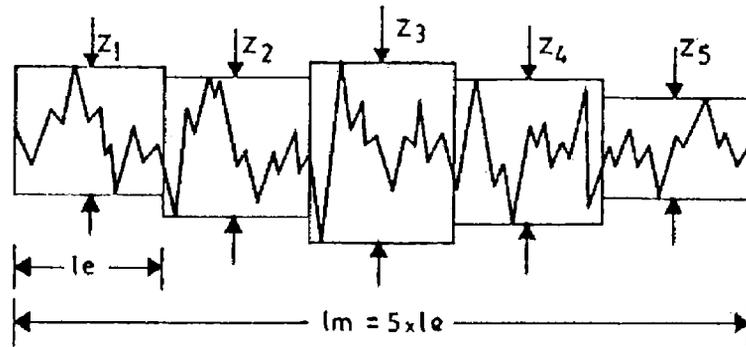


Figura 4 : Representación gráfica de la rugosidad media (R_z)

La **rugosidad media aritmética (R_a)**, llamada también **valor AA “arithmetic average”** ó **CLA “center line average”**, se define como el valor medio aritmético de las distancias de los puntos del perfil efectivo a la línea media, dentro de la longitud de la muestra considerada (**Figura 5**).

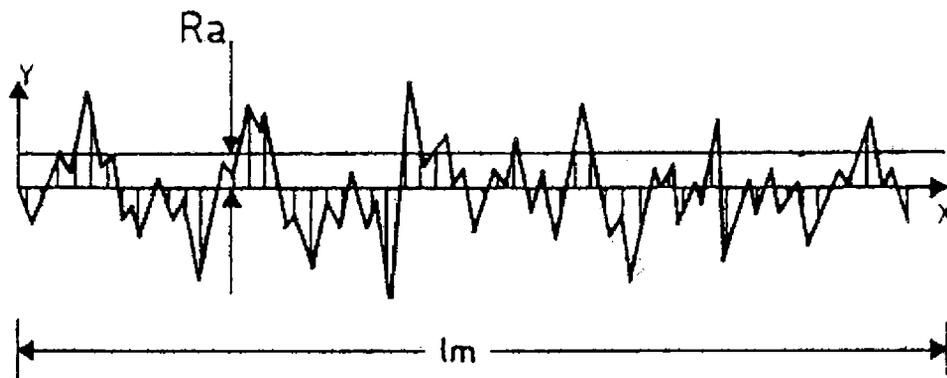


Figura 5 : Representación gráfica de la rugosidad media aritmética (R_a).

Un rápido análisis tanto de las definiciones como de las figuras que las representan, indica que a los fines prácticos, los valores de mayor utilidad para definir el estado de la superficie son los nombrados en primer término (**R_m , R_t y R_z**), ya que indican con mayor precisión la **rugosidad real** de la superficie. Dado que en todos los casos se consideran los puntos máximos y mínimos del perfil es posible determinar cuál es el espesor de recubrimiento efectivo que debe lograrse sobre los picos para proveer al sustrato de la protección adecuada y calcular el rendimiento esperado de la pintura.

◇ Fosfatizado

En el fosfatizado, la reacción superficial de una metal (Fe , Zn ó Al) con soluciones que contengan ácido fosfórico da origen a la formación de una cubierta de conversión sobre el mismo. Esta película, constituida por fosfatos insolubles, tiene por función fijar el recubrimiento orgánico al metal y prevenir la corrosión de la base si se produce la ruptura de la cubierta de pintura.

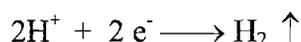
- *Teoría de la fosfatización.*

El acero decapado puede ser tratado con una solución que contenga H_3PO_4 y fosfatos metálicos (especialmente fosfato diácido de Zn) a temperaturas entre 60 y 80°C para acelerar las reacciones. La película que se obtiene está constituida por fosfatos complejos de los metales presentes en el sistema solución-acero decapado, obteniéndose un espesor de película que es función de las condiciones de aplicación.

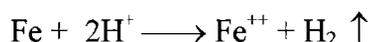
El primer paso de la reacción de fosfatización es el ataque del ácido fosfórico libre sobre el metal. Se generan zonas anódicas donde se produce la disolución del metal.



Y por consiguiente hay zonas catódicas, donde ocurre la reducción del H^+ :

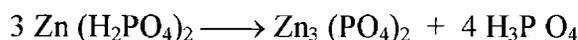


La reacción completa es :

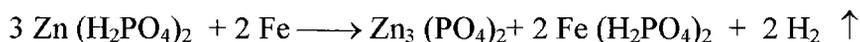
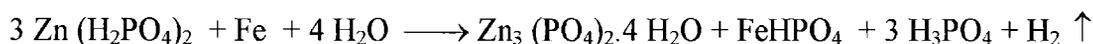
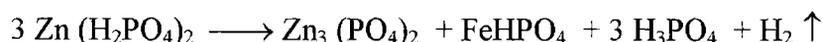


Como puede observarse, en la zona anódica se produce un aumento de la concentración de iones del metal base y en la catódica una disminución de la concentración de iones de hidrógeno, lo que eleva el pH.

Según Diamond, si la solución fosfatizante se ha ajustado muy bien en la concentración de fosfato diácido de cinc a la temperatura de trabajo, este compuesto se desdobra en el fosfato terciario y ácido fosfórico.



La presencia de hierro en el sistema produce las siguientes reacciones:



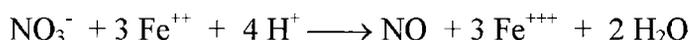
Para que estas reacciones se produzcan en tiempos razonables es necesario incorporar en la solución fosfatizante elementos llamados **acelerantes**, que son generalmente de naturaleza oxidante. La función de los acelerantes es desplazar rápidamente el hidrógeno de la interfase y oxidar el hierro ferroso a férrico. Los más empleados son:

* *Cloratos*



El clorato es un excelente acelerante, con el único inconveniente de originar iones Cl^- que, en el caso de lavados defectuosos, pueden quedar ocluidos en el estrato fosfático originando procesos de corrosión.

* *Nitratos*



Es uno de los acelerantes más ampliamente utilizado, fundamentalmente en conjunción con los nitritos.

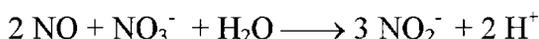
* *Nitritos*



La adecuada mezcla de ambos acelerantes en un baño de fosfatizado depende de la temperatura de trabajo.

• *Componentes menores del baño.*

Los parámetros fundamentales relativos a la composición de un baño de fosfatizado son el pH y el tipo y concentración de acelerantes. El funcionamiento de un baño y la calidad del estrato fosfático pueden ser profundamente influenciados con la presencia de aditivos. Entre los más empleados se encuentran los *metales más nobles que el hierro*: generalmente el níquel y más raramente del cobre. Estos pueden considerarse también como acelerantes, ya que tienden a depositarse sobre el área catódica, despolarizando ulteriormente la descarga de iones hidrógeno. Se ha comprobado también que el cobre tiene cierta acción en el mecanismo de regeneración autocatalítica del nitrito según la siguiente reacción:



Los aditivos de tipo *Fluoruros* y *Fluorderivados* están presentes fundamentalmente en los baños fosfatizantes para cinc y aluminio ya que disuelven espontáneamente los óxidos presentes en estos metales. Para ello también se emplean otros cationes como el calcio y manganeso. Deben mencionarse también los *Polifosfatos* que se agregan a los baños de fosfatizado para reducir el peso de capa y afinar la estructura cristalina.

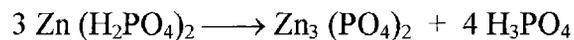
• *Fenomenología de la Fosfatización*

Hay parámetros que tienen gran influencia sobre la calidad de la capa de fosfatos formada sobre la superficie. Así, el *Tiempo de Fosfatización* depende de la presencia de acelerantes ya que el mecanismo de deposición del estrato fosfático es de tipo catódico: la formación del cristal sobre la superficie tiene su origen en la variación de pH que tiene lugar en las vecindades de las áreas catódicas, como consecuencia de la reacción de descarga de H_2 . La etapa de nucleación es muy breve, se estima que luego del primer segundo existen aproximadamente $3 \cdot 10^5$ gérmenes cristalinos por cm^2 de superficie. A partir de ese momento se inicia la etapa de crecimiento de los cristales.

La *Condición hidrodinámica del baño (inmersión y spray)*, depende del tipo de agitación del baño. Influye sobre el peso del estrato fosfático y sobre su estructura cristalina. Ya ha sido mencionado que la formación del estrato fosfático es debida a las existencia de gradientes de concentración de H^+ entre las zonas catódicas y el seno de la solución. La presencia de éstos esta

indicando que el proceso tiene un control difusional y que por lo tanto la cinética puede ser afectada modificando las condiciones convectivas del baño. En un baño agitado por spray la cristalización es predominantemente acircular, dado que la interfase se renueva permanentemente los iones de hierro se alejan rápidamente de la capa límite dando cristales ricos en cinc (Hopeíta). Si el fosfatizado se realiza por inmersión, la agitación es mínima lo que favorece la inclusión del hierro en el estrato fosfático (Fosfofillita).

La *Temperatura del baño* es importante ya que de ella depende la solubilidad de los fosfatos metálicos (a mayor temperatura menor solubilidad). Un baño en caliente es más ácido y más agresivo que un baño en frío. Por otra parte, oscilaciones incontroladas de la temperatura en el baño de fosfatización (mayores que 10-15°C), hacen que el proceso se transforme en extremadamente agresivo. Incrementos superiores a los mencionados provoca la precipitación de barros de Hopeíta y un aumento de la acidez.



Cuando la temperatura vuelve a bajar, el baño es más ácido y está más diluido, por lo que disminuye la calidad del fosfatizado. La deficiente termostarización del baño, por ej. la presencia de elevados gradientes de temperatura entre el elemento calefactor y la solución, son la causa más común de funcionamiento defectuoso y excesiva formación de barro.

Producida la fosfatización, debe secarse la superficie. Los cristales que constituyen el estrato fosfático contienen agua de cristalización, la que es eliminada total o parcialmente por calentamiento. Por lo tanto la *Temperatura de secado* tiene gran influencia sobre la estabilidad de la capa fosfática pues puede eliminar dicha agua de cristalización. El fosfato de cinc, empíricamente no debería secarse a temperaturas superiores a 150 °C y el de manganeso a 200-210°C, temperaturas máximas que pueden alcanzarse sin modificar la estabilidad del tratamiento. Las mismas pueden superarse por tiempos breves. Cuando el estrato fosfático está cubierto por pintura puede soportar calentamientos más elevados (100°C superiores al límite indicado), ya que el film formado impide que el agua de cristalización sea eliminada.

Otro parámetro a considerar es la *Composición y condiciones de trabajo del baño*, ya que un fosfato de hierro contiene de 8-20 g/l de fosfato monosódico o monoamónico, pequeña cantidad de ácido fosfórico para optimizar el pH y de 0,5 g/l de tensioactivos, por lo general no iónicos, acelerantes y aditivos específicos. El tiempo de tratamiento por spray se encuentra habitualmente entre 2-3 minutos y las temperaturas entre 50-70°C, aún cuando hay baños que trabajan a menor temperatura.

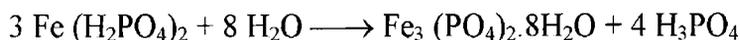
La velocidad de *Formación del estrato* sobre una superficie de hierro que ha sido puesta en contacto con una solución de fosfato monosódico, depende del pH, de la temperatura, de la concentración de las sustancias componentes del baño, de la presencia de aire, y de las sustancias oxidantes (acelerantes). La reacción que se produce es:



En presencia de oxidantes o de aire (en la aplicación por spray) hay una oxidación parcial del ferroso a férrico:



En la interfase metal-solución y a causa de la débil acidez, se produce la reacción :



El estrato fosfático amorfo está compuesto fundamentalmente por vivianita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$) y óxido de hierro. El peso de capa varía habitualmente entre 0,2-1 g/m^2 , y la coloración es de un azul iridizado para las capas más finas y azul grisáceo para las más pesadas.

Luego de depositada la capa de fosfatos y cualquiera sea su naturaleza (cristalina o amorfa), el poder anticorrosivo, y la adhesión de la pintura puede ser mejorado lavando la superficie con una solución acuosa pasivante. Esto se explica porque el *lavado pasivante* produce la pasivación electroquímica del metal; colmata los espacios intercristalinos y elimina el exceso de fosfatos.

Realizando una consideración estrictamente física, podemos decir que la estructura cristalina del fosfato de cinc es heterogénea y contiene cristales de composición variable, separados por “zonas intercristalinas”. Estas discontinuidades sugieren la presencia de “fisuras reales” las cuales se extienden desde el sustrato metálico hasta la base de las juntas intercristalinas. Es a través de dichas fisuras donde la corrosión puede ocurrir debido a la penetración de agentes corrosivos.

Entre los diferentes tipos de soluciones pasivantes, las que han demostrado ser las más efectivas son aquellas basadas en sales de cromo hexavalente o mezclas de cromo hexa y trivalente. La acción de estas soluciones no se reduce solamente a al pasivación de áreas con poco o ningún recubrimiento, sino que también están involucradas en reacciones con el mismo cristal fosfático. El recubrimiento formado mejora la resistencia anticorrosiva y la tendencia al ampollado, al aumentar la adhesión al sustrato.

- *Características de los fosfatos formados*

- * *Composición de la capa*

Los fosfatos llamados “de hierro” se obtienen empleando soluciones de fosfatos alcalinos de sodio, potasio o amonio, que reaccionan con el metal disuelto proveniente de la base. Como la reacción ocurre tanto con el hierro como con el cinc y el aluminio, sería más correcto llamarlos “fosfatos de metal-álcali”, pero se mantiene por tradición la primera denominación. Son de estructura amorfa o microcristalina, se forman a pH algo más altos que los fosfatos de Cinc. Se obtienen cubiertas iridiscentes de color azul o gris. La composición de la capa está influenciada por el método de aplicación, el grado de agitación y la composición del baño. Los fosfatizados de manganeso son inicialmente de fosfatos de manganeso secundario y terciario, pero al ir envejeciendo el baño e incorporarse hierro, también se incrementa el tenor de hierro en la capa.

- * *Completado de la capa*

Al irse formando la capa de fosfato, la superficie del metal se cubre progresivamente, hasta que se alcanza un momento en el que no se produce más incremento de peso. Este estado se conoce como “completado de capa” y es de considerable importancia práctica, por lo que debe ser controlado. Dicho control puede realizarse de varias formas: 1) realizando las curvas peso de cubierta vs. tiempo. Se gráfica el peso de cubierta obtenido en distintos paneles que se retiran del baño a intervalos de tiempo regulares. El punto máximo se toma como el de completado de capa; 2) por medición del potencial de los paneles retirados del baño a intervalos regulares frente a un electrodo de referencia se gráfica potencial (en mV) en función del tiempo, como forma de

controlar la formación de la capa de fosfato. Las curvas muestran una elevación inicial, seguida por un brusco descenso, indicativo de que se ha producido el pasivado del metal (en este punto se obtiene el máximo peso compatible con la mínima porosidad de la capa); 3) por examen microscópico : El control con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) permite visualizar si hay “completado de capa” y también distinguir los distintos tipos de cristales.

- * Espesor y peso de capa

Habitualmente, la capa de fosfatos se cuantifica en términos de peso por unidad de área. La magnitud decimal sería g/m^2 , pero en USA se emplea la unidad híbrida mg/ft^2 . La relación entre ellas es : $100 \text{ mg/ft}^2 = 1,076 \text{ g/m}^2$. Siempre se emplea este antes que el espesor, debido a la naturaleza irregular de la cubierta, y según varios autores, en la mayoría de las cubiertas industriales livianas y medias, puede estimarse que un espesor de $1 \mu\text{m}$ equivale a $1,5 - 2,0 \text{ g/m}^2$.

El ensayo de determinación del peso de capa es destructivo, y se hace después de disolver la cubierta, comparando el peso del panel antes y después de eliminar la capa formada.

- * Porosidad de la cubierta.

Aún cuando se halla logrado el completado de la capa la estructura contiene poros que equivalen al 1% de la superficie. Estos pueden detectarse usando soluciones de sales de cobre y ferrocianuros.

La porosidad de la capa, y por ende la resistencia anticorrosiva que ofrece, esta condicionada por el estado superficial del acero (particularmente, por el contenido de carbono). Tales impurezas son eliminadas si se efectúan limpiezas adicionales en las acerías entre el laminado en frío y el recocido.

- * Fragilidad por Hidrógeno

Cualquier proceso en medio acuoso con soluciones ácidas es una causa potencial de fragilidad por hidrógeno, y el fosfatizado no es la excepción. El problema no es significativo en aceros de baja tracción excepto en componentes soldados, y no hay diferencias significativas entre baños acelerados y no acelerados. En aceros de alta resistencia a la tracción se recomienda la deshidrogenación durante 1 a 4 hs. a $130/230^\circ\text{C}$.

Aplicación de Pinturas en polvo

La tecnología ha avanzado considerablemente en los últimos años, dando como resultado la aparición de nuevos productos, que deben ser aplicados por procedimientos diferentes a los tradicionales, esto es particularmente significativo en el caso de las pinturas en polvo, cuyo modo operativo es diferente al de los productos base solvente.

Los métodos de aplicación de las pinturas base solvente se clasifican y diferencian en función del mecanismo operativo del proceso (inmersión, aplicación manual, aplicación automática, etc.) o en función de la herramienta empleada (pincel, rodillo, soplete aerográfico, soplete sin aire, soplete electrostático, etc.). Todo este conjunto implica alrededor de diez técnicas diferentes.

En el caso de pinturas en polvo hay tres métodos generales de aplicación : lecho fluidizado convencional, lecho fluidizado electrostático y pulverización electrostática, en sus dos variantes, aerográfica y sin aire comprimido (“airless spray”). Para ciertos casos particulares de producción en serie, existen variantes que permiten el uso de un determinado proceso en forma continua.

Los factores que determinan el éxito de la operación son la forma, naturaleza y espesor de la pieza metálica, la temperatura de precalentamiento y el tiempo de inmersión, ya que influyen directamente sobre la calidad de la película depositada. El objeto a ser pintado debe ser previamente calentado e inmediatamente sumergido en la pintura fluidizada. El tiempo de residencia de la pieza va desde algunos segundos hasta un minuto aproximadamente. La temperatura de la pieza debe ser bastante mayor que el punto de ablandamiento de la pintura, ya que al entrar en contacto con esta comienza inmediatamente el proceso de fusión provocando la deposición de cierta cantidad de pintura.

Puede presentarse el caso de pieza fabricadas con metales diferentes, así como otras basadas en un único metal pero que tengan en su diseño zonas de diferente espesor. En el primer caso se deberá tener en cuenta las diferentes capacidades caloríficas puestas en juego, mientras que en el segundo será la masa involucrada a lo largo de la pieza la que determine el calor medio óptimo necesario para obtener el resultado esperado.

- Teoría de la fluidización.

El fenómeno de fluidización de polvos ha sido investigado para su aplicación industrial, en especial en aspectos tales como el movimiento y la conducción de sólidos finamente divididos. Fluidización, en este caso, es un término empleado para describir el proceso por el cual una corriente gaseosa (aire) que pasa a través de un lecho de partículas pulverizadas, separa las mismas hasta producir una masa esponjosa, sin arrastrar las partículas fuera del sistema (fluidización discontinua), tomando el lecho la apariencia de un líquido en ebullición (estado de “lecho hirviente”).

El equipo industrial convencional para aplicación por lecho fluidizado consiste en un recipiente, generalmente de forma cilíndrica ó cúbica, que posee una cámara ecualizadora ó cámara de pintado separada del lecho propiamente dicho por una placa porosa que actúa repartiendo uniformemente la corriente gaseosa impulsora por todo el fondo del recipiente. Esta cámara es alimentada por aire perfectamente purificado y seco, a baja presión, y el polvo, colocado en la cámara de pintado, es así fluidizado. El conjunto se monta generalmente sobre un equipo vibrador horizontal, con el objeto de prevenir canalizaciones o burbujeo inadecuados, causados por obstrucciones producidas sobre la placa porosa. (**Figura 6**). El material a ser recubierto llega al lecho con algún tipo de limpieza y/o pretratamiento de superficie, dependiendo este del tipo de polvo empleado.

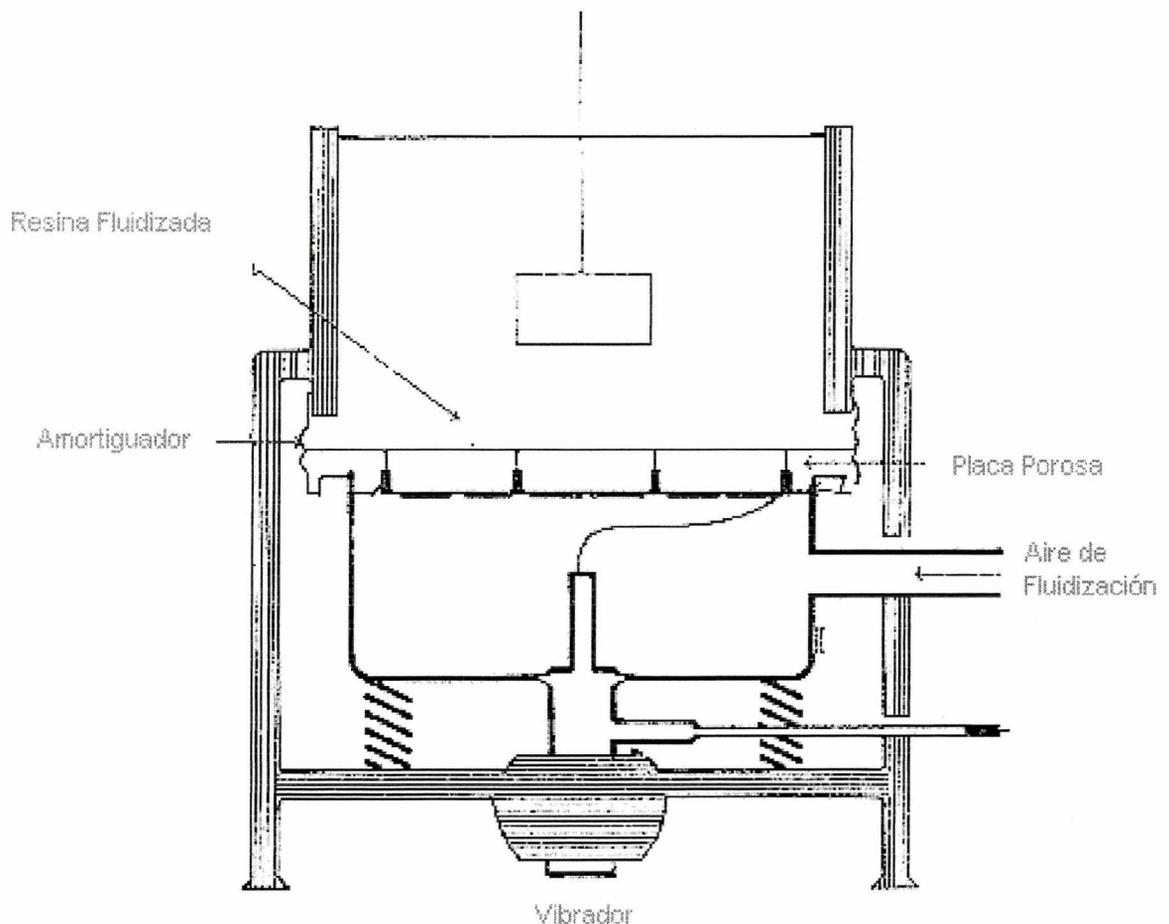


Figura 6 : Equipo para la fluidización de lechos.

El desarrollo de un equipo como el descrito se puede realizar aplicando, en términos generales, la teoría de fluidización de sólidos particulados. Tomando como referencia la variación de la caída de presión del fluido en función de su velocidad superficial (**Figura 7**) es posible definir las distintas condiciones de operación del lecho.

Cuando por la parte inferior del equipo entra aire a baja velocidad, el flujo ascendente a través del sólido particulado no produce movimiento alguno en el lecho. Si la velocidad se aumenta lenta y progresivamente, la caída de presión se incrementa según el segmento OA, y en el área debajo de la recta se tiene un estado definido como lecho estático.

Cuando la caída de presión es igual a la fuerza de gravedad que actúa sobre las partículas (Punto A), los granos del material comienzan a moverse libremente. Al llegar al punto B de la línea AF, el lecho se encuentra en la condición menos compacta posible estado todavía los granos en contacto entre sí. A lo largo de BF la velocidad aumenta y las partículas comienzan a separarse, a partir del punto F, abandonan la región intermedia, se separan y dan comienzo a la verdadera fluidización, llamada también fluidización discontinua.

La caída de presión disminuye un poco desde el punto B al F. A partir de este último punto, el movimiento de las partículas es cada vez más intenso, formándose torbellinos y desplazamientos al azar.

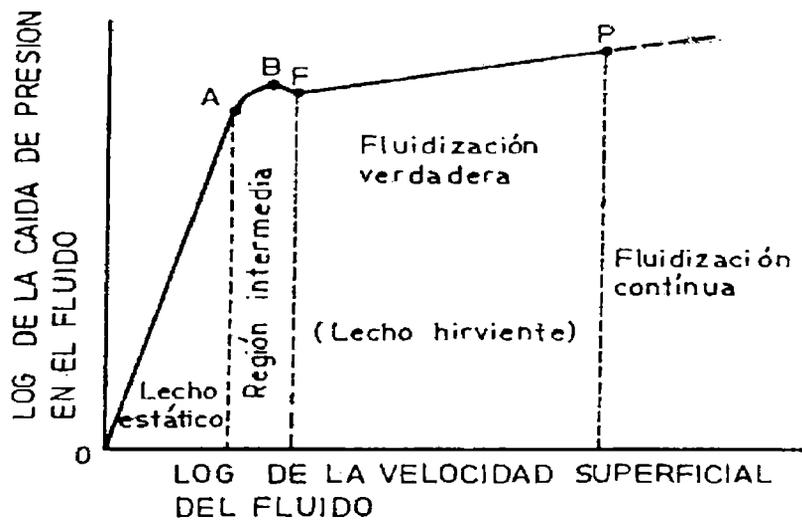


Figura 7: Caída de presión en sólidos fluidizados

Como la velocidad lineal del fluido que circula entre las partículas es mucho mayor que la velocidad en el espacio situado por encima del lecho, todas las partículas caen y retornan a él, con excepción de las más pequeñas, que son arrastradas y transportadas por el fluido. Si se sigue aumentando la velocidad, a partir del punto P todas las partículas son arrastradas, se produce el flujo simultáneo de las dos fases y el lecho deja de existir como tal produciéndose lo que se denomina fluidización continua.

La densidad aparente del lecho se reduce a medida que aumenta la fluidización, fenómeno que favorece el movimiento libre de las partículas dentro del mismo. Lo esencial para una buena aplicación de la pintura en la pieza es que las partículas se mueven libremente dentro del lecho, sin que se produzca asentamientos, canalizaciones o desprendimientos.

Horneado y Curado

Una vez aplicada la pintura en polvo debe ser sometida al proceso de curado. En esta etapa, la pieza con el polvo adherido se introduce en un horno de curado ; allí pasa a líquido a una temperatura superior a la de ablandamiento de la pintura. Esta comienza a fluir sobre la superficie, nivela y luego de un corto tiempo, comienzan las reacciones de curado, solidifica y la película adquiere las propiedades que le son características. Cada formulación necesita un ciclo temperatura-tiempo de curado determinado, que estará dado por las curvas de curado de los distintos tipos de pintura.

Luego de la aplicación de la pintura es importante que las piezas se introduzcan rápidamente en el horno para evitar contaminación con polvo y suciedad ambiental.

Los hornos pueden ser discontinuos o continuos. Los primeros (**Figura 8**) se utilizan cuando la producción no es muy grande y donde la pérdida de temperatura no influya mucho en el proceso. Además, en este tipo de horno se observan gradientes térmicos importantes, esto hace que algunas piezas reciban más calor que otras y pueda sufrir diferencias en el curado. Los hornos continuos se emplean para producciones en serie, son de tipo túnel calentados por radiación o convección y las piezas están suspendidas de una cadena transportadora, cuya velocidad depende del largo del horno y de la curva de calentamiento del mismo. Pueden ser abiertos o con cortina de aire para evitar pérdidas de calor.

Horno caja (Discontinuo)

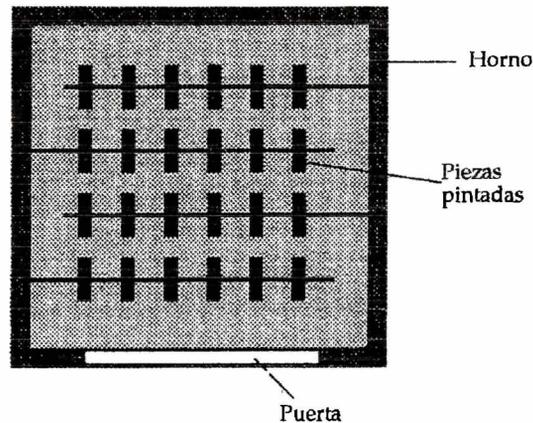


Figura 8 : Esquema de un horno de curado tipo discontinuo

CONTROL DE CALIDAD

Para evaluar la calidad de las pinturas empleadas y de las películas obtenidas se llevan a cabo los siguientes ensayos:

Determinación del punto de fluencia de las pinturas. (Equipo Büchi SMP-20)

Definiremos como punto de fluencia a la temperatura a la cual una sustancia compuesta cambia del estado sólido al líquido. Se llena una rama de un tubo en “U” con 10 mm de altura aproximadamente de pintura en polvo, y se la lleva, ayudada con un dispositivo solidario al equipo, hacia abajo sin que ella caiga sobre la curva del tubo. Dicho tubo en “U” se coloca en un recipiente que contiene un baño de glicerina a una temperatura unos grados inferior a la estimada de fluencia. La temperatura se regula con una resistencia y un potenciómetro. Se le da al equipo una velocidad de calentamiento adecuada (generalmente unos $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$). Se toma como el punto de fluencia la temperatura a la cual la muestra de pintura comienza a fluir hacia la parte inferior del tubo. Para visualizar el cambio de estado el equipo posee una lupa para facilitar la tarea.

Determinación del espesor de película

Tomaremos como espesor a la altura máxima que alcanza una película de pintura tomada a partir de la superficie del sustrato. Los espesores se miden empleando un dispositivo para medición de espesores de capas no magnéticas aplicadas indistintamente sobre superficies magnéticas (acero) y no magnéticas (aluminio), marca Elcometer, modelo 300 (**Figura 9**). Se trata de un dispositivo computarizado, que brinda directamente el espesor promedio de 5 determinaciones y que permite la medida sobre distintos sustratos con un simple cambio de sonda de medición.

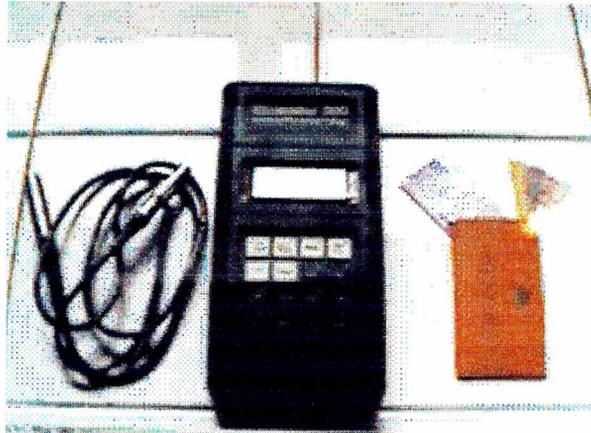


Figura 9 : Elcometer 300

Para ello, se selecciona la sonda adecuada a la superficie de base sobre la que está aplicada la película a medir y se realiza con ella 5 mediciones sucesivas sobre una superficie sin pintar de iguales características que las pintadas. Se determina así el cero del aparato, que indica indirectamente la rugosidad de la superficie de base. A continuación se ingresa el dato y se procede a colocar una galga testigo de espesor cercano al que se desee medir y se realizan 5 determinaciones sobre lugares distintos de la base. Este dato es ingresado al aparato. Por último, se toman las probetas pintadas y se comienza a medir los espesores. Al solicitar el resultado, el aparato indica el promedio de esas 5 determinaciones, obteniéndose el valor de espesor de película corregido de acuerdo a la rugosidad superficial de la base.

Dureza

Llamaremos dureza a la resistencia máxima que alcanza una película de pintura (una vez alcanzado su máximo grado de reacción) a la acción de agentes agresivos externos que produzcan un daño mecánico sobre su superficie. Los altos valores de dureza superficial que desarrolla una película de pintura en polvo luego del horneado, hacen que los métodos que se utilizan en las pinturas convencionales (esmaltes sintéticos, anticorrosivos, etc.), tales como el de Buchholdz y el Sward-Rocker, dejan de ser válidos. Por ello, un método muy utilizado en este tipo de películas, es el de microdureza de Knoop.

El ensayo se realiza empleando un penetrador de diamante que produce, por efecto de una carga variable (10-25 Kg.) a elección, una marca de forma piramidal de unos pocos μm de profundidad sobre la superficie de la película (**Figura 10**). La dureza Knoop se determina relacionando la carga aplicada con el área del romboide base de la impresión. Como para la determinación de esto último no debe tenerse en cuenta la recuperación elástica del material ensayado, la medida de la diagonal deberá ser realizada sin eliminar la carga. Como esta última operación es imposible, la medida debe realizarse quitando la carga y permitiendo la deformación de la impresión. Dado que la diagonal mayor, l , de la impronta prácticamente no sufre modificación al eliminar el penetrador, el menor error en el cálculo de la superficie se obtiene usando a l como referencia.

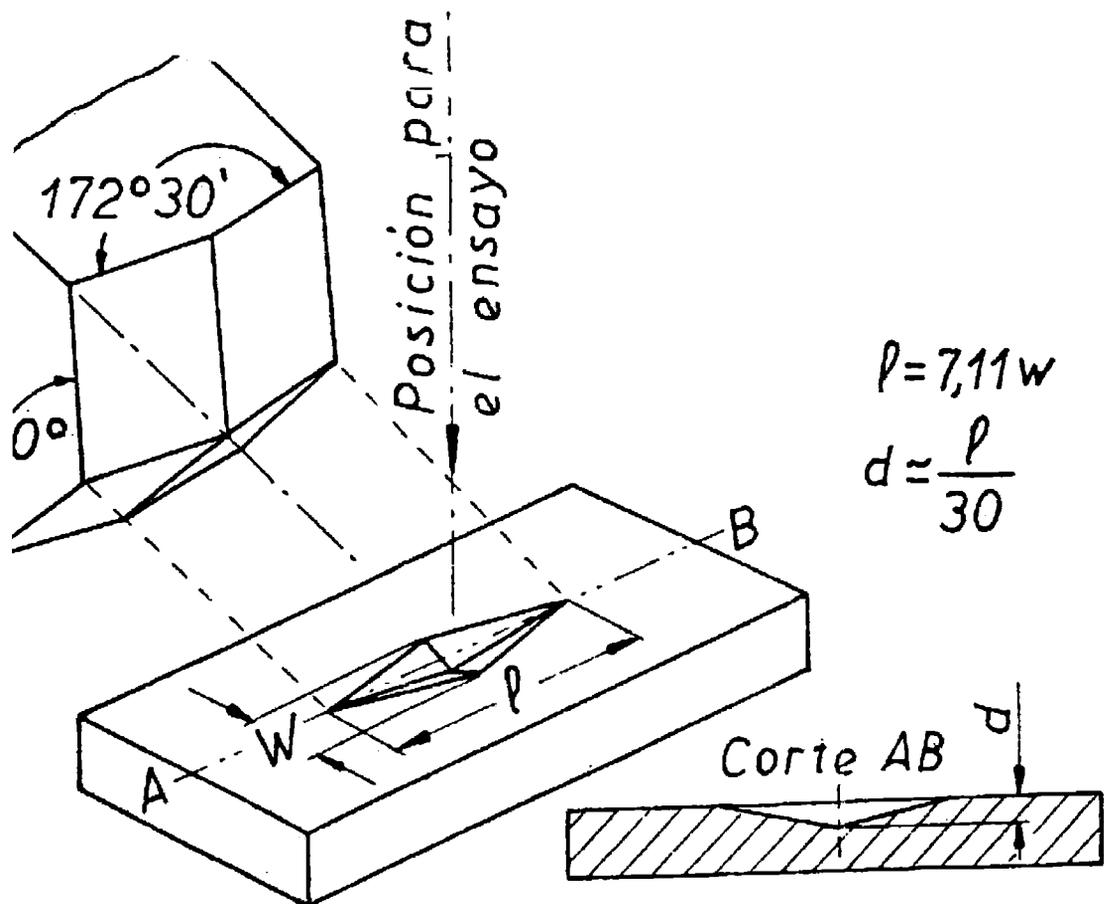


Figura 10 : Método de Dureza de Knoop.

Conociendo el valor de la diagonal mayor y la carga, la dureza se obtiene directamente mediante el empleo de tablas especiales. La diagonal l puede variar entre 5 y 1000 μm , según la carga aplicada y la dureza del material.

Tensión de Adhesión

Al conjunto de fuerzas físico-químicas que mantienen la película de pintura adherida al sustrato las denominaremos *tensión de adhesión*. El aparato para medirla está provisto de un indicador de tensión y la fuerza tensora deberá realizarse en dirección perpendicular al plano de la probeta. El aparato permite mediciones de hasta 14 Mpa asegurando 0.1 Mpa. La velocidad de incremento de la tensión es como máximo de 1 Mpa/s de modo de completar el ensayo dentro de los 60 seg. (**Figura 11**).



Figura 11 : Elcometer 106

La pieza de tracción (“dolly”) está construida en metal y diseñada tal que presente en uno de sus extremos una base plana circular de 20 mm de diámetro. El otro extremo permitirá una unión articulada con el dinamómetro. El “dolly” se adhiere a la película de pintura con un pegamento cuya elección se realiza teniendo en cuenta sus propiedades adhesivas y cohesivas, las que deben ser mayores que las de la pintura en ensayo. Debido a que el adhesivo sobrepasa siempre el diámetro de la pieza de tracción e interfiere en la medición, se utiliza un sacabocados para separar por corte alrededor de la pieza de tracción.

Para realizar las mediciones se debe seguir el siguiente procedimiento:

- Las piezas de tracción se desengrasan con acetona u otro disolvente adecuado.
- Se aplica una capa uniforme de adhesivo sobre la base de la pieza de tracción, empleando la cantidad mínima indispensable para producir una unión firme, continua y regular entre la pieza y la película de pintura.
- Se pegan las piezas de tracción sobre la película de pintura ejerciendo una ligera presión sobre las primeras y ubicándolas a no menos de 5 cm entre ellas.
- Se quita el exceso de adhesivo, si lo hubiera, y se deja secar durante 24 hs. A temperatura ambiente y luego durante 1 hr. a 40 °C, en caso de emplear adhesivos epoxídicos.
- Se efectúa un corte en torno de la base de la pieza de tracción, llegando hasta el sustrato.
- Se ubica la pieza de tracción en el aparato para ensayos de tracción de manera que la fuerza se ejerza en dirección perpendicular al plano de la probeta y se aplica la carga aumentando la fuerza tensora, como máximo, a 1 Mpa/s hasta lograr el desprendimiento de la pieza.
- Se registra el valor de la resistencia a la tracción y se observa la superficie resultante del arrancado para establecer el tipo de falla.

Finalmente se calcula el promedio de los cinco resultados obtenidos, descartándose aquellos que difieren del valor promedio en más del 30 %.

Entre los diversos tipos de fallas, distinguimos los siguientes (**Figura 12**):

Y/Z - falla de adhesión entre el adhesivo y la pieza de tracción.

Y- falla de cohesión del adhesivo ;

A- falla de cohesión del sustrato ;

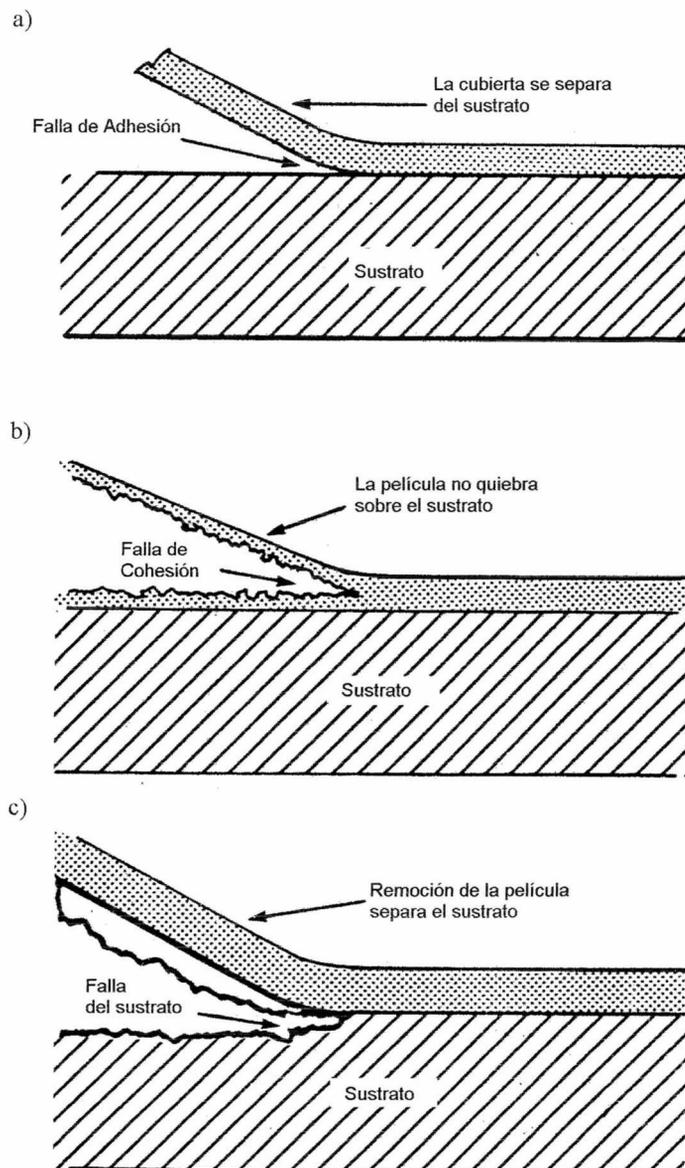


Figura 12: Tipos de fallas : a) Tipo Y/Z ; b) Tipo Y ; c) Tipo A.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Limpieza y Tratamiento por impacto con abrasivos

Para los casos de limpieza con materiales abrasivos se realizó en cada oportunidad un desengrase previo por inmersión en tolueno a temperatura de laboratorio. Empleando *arena*, se llevaron los paneles a grado Sa 2 ½ de la norma sueca SIS 05-5900-1967.

Tratamientos Químicos

Se emplearon dos tratamientos químicos de superficie; uno de 3 etapas y otro de 2 etapas.

Tratamiento 1:

Etapa 1 : Se utiliza un desengrasante líquido de dos componentes, formulado para la limpieza de superficies ferrosas, cincadas o de aluminio y muy efectivo en la eliminación de suciedades y aceites. Se aplica por inmersión, en solución acuosa al 1,5 %.

Etapa 2 : Se utiliza un afinador de granos a base de polifosfatos. Es un producto en polvo, moderadamente soluble en agua, utilizado para obtener una capa de fosfato de cinc microcristalina, densa y uniforme. Es particularmente efectivo para prevenir la formación de cristales grandes e irregulares cuando las piezas fueron previamente desengrasadas en soluciones alcalinas fuertes o decapadas en soluciones ácidas.

La solución al 2% se prepara a 40 °C. Se obtiene un enjuague acondicionador previo al fosfatizado que se renueva con cada serie de probetas.

Se aplica por inmersión a una temperatura de baño de 40°C, durante 30 segundos.

Etapa 3 : En la última etapa se aplica un fosfatizante, el que produce sobre superficies de acero, aluminio y cinc una capa de cristales de fosfato de cinc microcristalina. Dicho recubrimiento produce una superficie químicamente inerte que previene la reacción entre la superficie metálica y los componentes de la pintura.

La solución se prepara disolviendo en agua la mezcla de fosfatos, de manera de obtener una disolución al 10 %. Se aplica por inmersión, durante 2 a 5 minutos, a una temperatura entre los 60 y 70°C.

Entre etapas se realizó un enjuague enérgico con agua destilada. Antes de pintar se secan las piezas en el horno en una temperatura entre 100 y 120°C.

Tratamiento 2:

Etapa 1 : Corresponde al desengrasado líquido. Los pasos a seguir coinciden con los ya descritos en el *Tratamiento 1*.

Etapa 2 : La pieza se somete a un proceso de conversión superficial de aplicación por inmersión en una solución al 25 % de un compuesto desengrasante-fosfatizante. Este es un producto dual de conversión superficial formulado para la limpieza y acondicionamiento de acero, aluminio y acero galvanizado. El tratamiento produce un recubrimiento uniforme de fosfatos, que inhiben la corrosión y mejoran la adhesión y durabilidad de las pinturas.

Las piezas se sumergen en este baño de 3 a 5 minutos, a una temperatura entre 35 y 70°C. Luego se enjuagan con agua y se secan en el horno a una temperatura entre 90 y 120°C.

Aplicación de Pinturas en Polvo

La aplicación de la pintura se realizó con un lecho fluidizado convencional, cuyo esquema se muestra en la **Figura 13**:

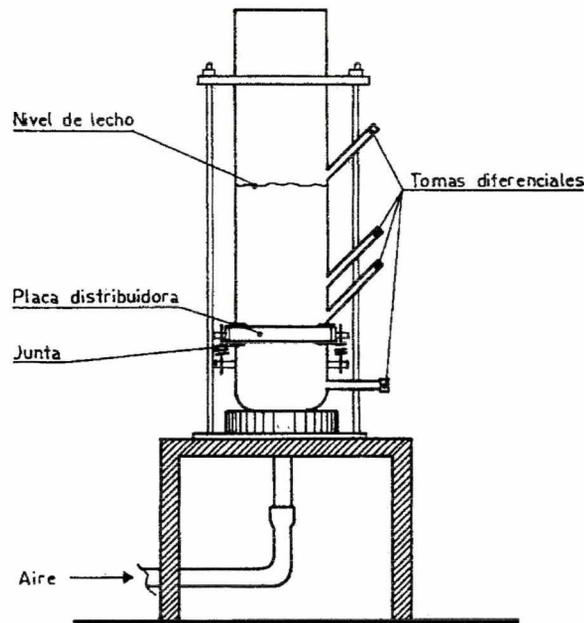


Figura 13 : Lecho fluidizado utilizado en la experiencia.

El equipo consta de un recipiente cilíndrico de pequeño tamaño, dividido en dos partes ; la superior, donde se realiza la fluidización propiamente dicha, tiene una serie de salidas laterales que permiten la realización de medidas de presión. Dichas salidas están inclinadas, formando un ángulo de 45° , con el objeto de facilitar el retorno al lecho de las partículas que pueden ascender impulsadas por el aire. Esta parte está separada de la inferior o cámara ecualizadora por medio de un sistema de juntas que permite el ajuste e intercambio de la placa distribuidora.

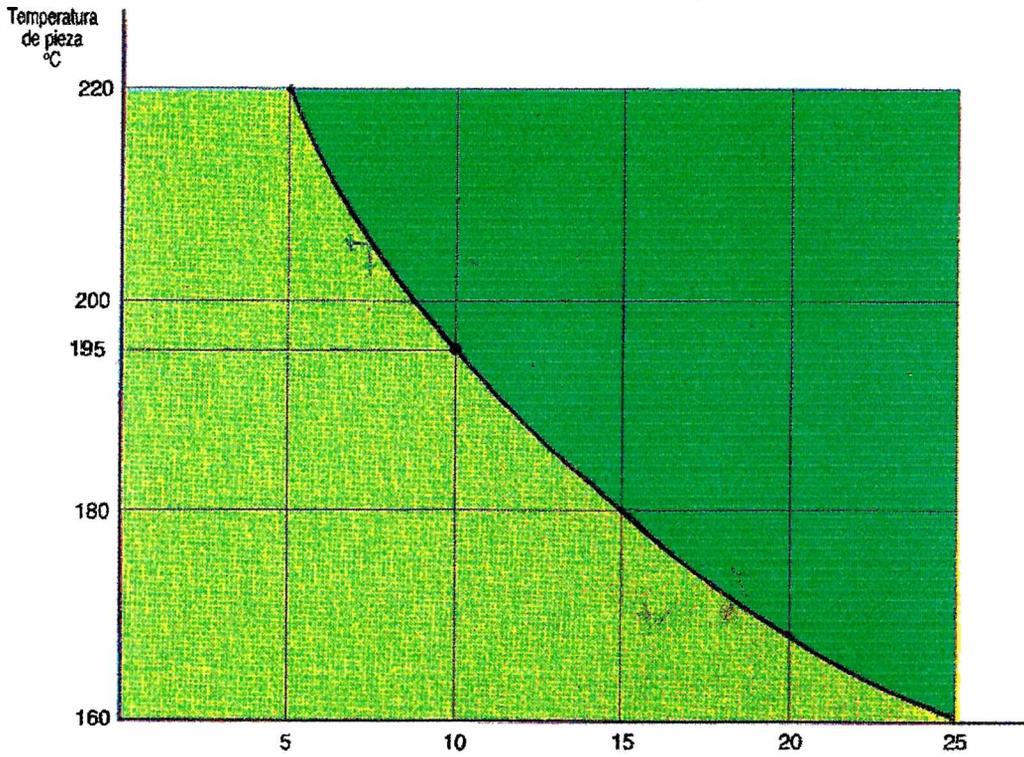
La cámara ecualizadora también tiene una salida lateral que permite medir la pérdida de carga a través de la placa distribuidora.

El fluido utilizado es aire, proveniente de un compresor de alta, cuyo caudal y presión es regulado por un sistema de presión intermedia.

Tipos de pinturas

Se utilizaron 2 tipos de pintura: un híbrido a base de una resina epoxídica y una resina poliéster y otra a base de una resina poliéster pura. Las orientaciones sobre la temperatura y el tiempo de curado se extrajeron de las curvas tiempo-temperatura provistas por el fabricante del recubrimiento. (**Figura 21**)

CURVA DE CURADO DE RECUBRIMENTOS HIBRIDOS MODIFICADOS
(Obtenida en base a datos de laboratorio)



CURVA DE CURADO DE RECUBRIMENTOS POLIESTER
(Obtenida en base a datos de laboratorio)

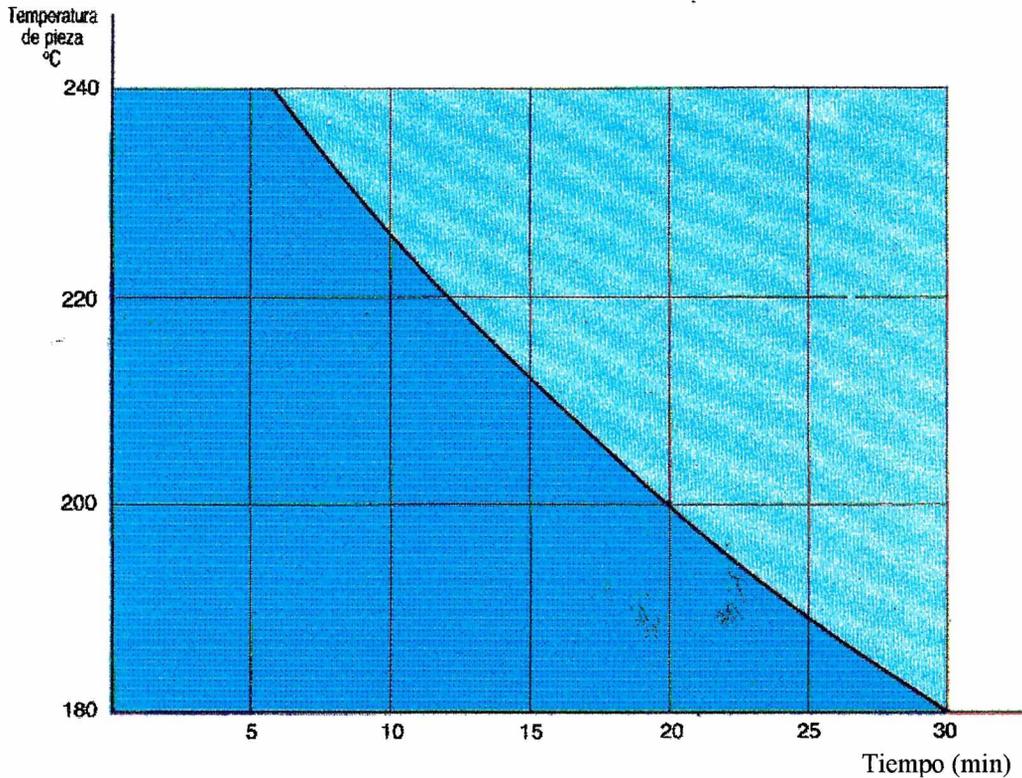


Figura 14: Curvas Tiempo-Temperatura de Curado para las pinturas utilizadas.

La temperatura de fluencia del material se determinó en el equipo Büchi, obteniéndose los siguientes valores.

<u>Pintura</u>	<u>Temperatura</u>
Poliéster	124°C
Híbrido	126°C

Horneado y Curado

Se ha empleado un horno discontinuo eléctrico (para pequeñas producciones-**Figura 15**-), equipado con 4 resistencias que pueden funcionar en forma individual o conjunto, para regular tanto la velocidad de calentamiento como la temperatura final a alcanzar.

Posee un sistema de regulación de temperatura que oscila entre ± 2 °C. Estas variaciones son aceptables para el volumen de trabajo

Estos equipos tienen el inconveniente de perder mucha energía al cargarlos ya que al abrir la puerta e incorporar una masa fría (piezas y bastidores), desciende mucho la temperatura.



Figura 15 : El horno de curado y sistema de resistencias y regulación de temperaturas.

En este tipo de horno se pueden producir grandes diferencias de temperatura debido a la estratificación de la masa de aire caliente en distintas zonas de la cámara. Para solucionar este inconveniente y homogeneizar la temperatura, el horno se acondicionó con una pequeña salida de aire en la parte superior, con el fin de asegurar la circulación del aire caliente. (**Figura 16**)

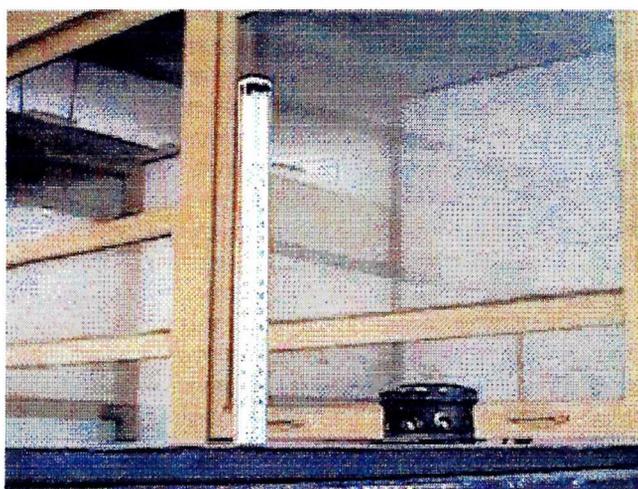


Figura 16 :Parte superior del horno. Puede divisarse el escape de aire para evitar el fenómeno de estratificación.

La temperatura se midió con un termómetro graduado entre 30°C y 300°C ± 2 °C. Dicho termómetro se posicionó dentro del equipo de forma tal que la altura del bulbo coincida con la del bastidor donde se colocarían las piezas a curar. (**Figura 17**)

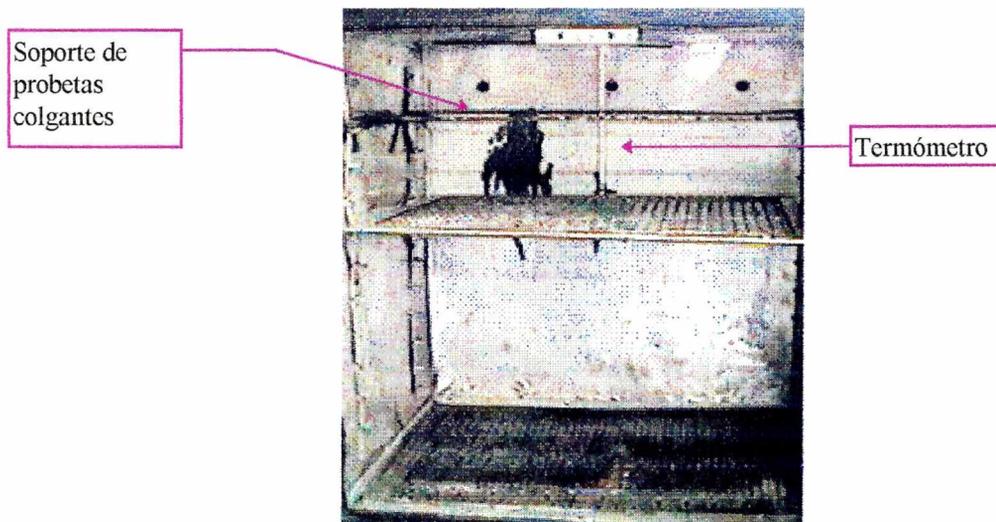


Figura 17 : Interior del horno de curado.

Calibración del horno

Dada la importancia que posee la etapa de curado en la formación de la película de pintura y, siendo que este procedimiento depende fundamentalmente tanto de la temperatura como del programa de variación de la misma, se considera conveniente hacer hincapié en la tarea desarrollada para calibrar el horno.

El curado de la película de pintura en polvo puede realizarse de dos maneras diferentes : a *temperatura y tiempo constante* determinando ambos valores a partir de los gráficos de trabajo de cada pintura; o a *temperatura variable* desde la ambiente hasta la de curado, a partir de la cual comienza a registrarse el *tiempo de residencia* que permite alcanzar la dureza máxima de la película.

Para ello fue necesario realizar la calibración del horno eléctrico, ya que el mismo tiene cuatro resistencias del mismo tamaño que pueden ser accionadas individualmente o en forma conjunta, dependiendo esto del criterio a utilizar para realizar el curado de las pinturas. (**Tabla I**). Analizando el comportamiento de las mismas, hasta el momento que se alcanza un aumento constante de temperatura, se puede observar que la máxima velocidad se produce hasta los 12 y 16 minutos para las resistencias individuales (1 a 4) y hasta los 16 y 20 minutos para las combinaciones 1, 2 y 3 ; 1 y 2 y 1, 2 ,3 y 4 respectivamente. Para las resistencias tomadas en forma individual el calentamiento más rápido corresponde a la nro. 3 (82°C en 12 minutos) y nro. 4 (68°C en 16 minutos), ambas ubicadas en la parte central del horno. Las otras dos resistencias se ubican en el costado izquierdo y derecho respectivamente. Para las combinaciones ensayadas, la conexión de las 4 resistencias permiten aumentar 216°C en 18 minutos y la 1-2, 120°C en 20 minutos. En las **Figuras 18 y 19** se representa gráficamente el comportamiento de los calefactores.

Calibrado el horno se procedió a realizar una serie de ensayos para determinar el mejor programa de curado. La temperatura máxima fijada a aplicar será de 250°C.

TABLA I: Velocidad de calentamiento registradas durante la de calibración del horno.

Tiempo (min.)	Resist. 1 (°C)	Resist. 2 (°C)	Resist. 3 (°C)	Resist. 4 (°C)	Resist. 1 y 2 (°C)	Resist. 1, 2 y 3 (°C)	Resist. 1, 2, 3 y 4. (°C)
0	22	22	20	20	20	22	22
2	28	30	44	34	38	58	58
4	34	40	76	47	59	82	100
6	40	44	86	58	72	110	132
8	48	50	92	64	84	125	158
10	54	60	98	72	99	140	182
12	60	65	102	78	109	154	198
14	64	70	104	82	118	166	212
16	68	76	108	88	126	178	224
18	72	79	109	92	132	188	238
20	77	82	110	98	140	200	248
22	80	84	112	100	147	208	258
24	83	88	113	103	154	214	266
26	87	92	114	106	160	222	276
28	90	96	116	110	166	232	
30	93	99	116	114	170	236	
32	97	101	117	118	176		
34	98	103	118	120	180		
36	100	107	118	123	188		
38	102	109	119	126	190		
40	105	111	120	128	191		
42	108	112		130	196		
44	110	114		132	200		
46	112	117		134	204		
48	114	120		136	206		
50	116	120		138	208		
52	118	121		140	211		
54					213		
56					216		
58					218		
60					220		
62					222		
64					224		
66					226		
68					228		
70					230		

Calibración del Horno

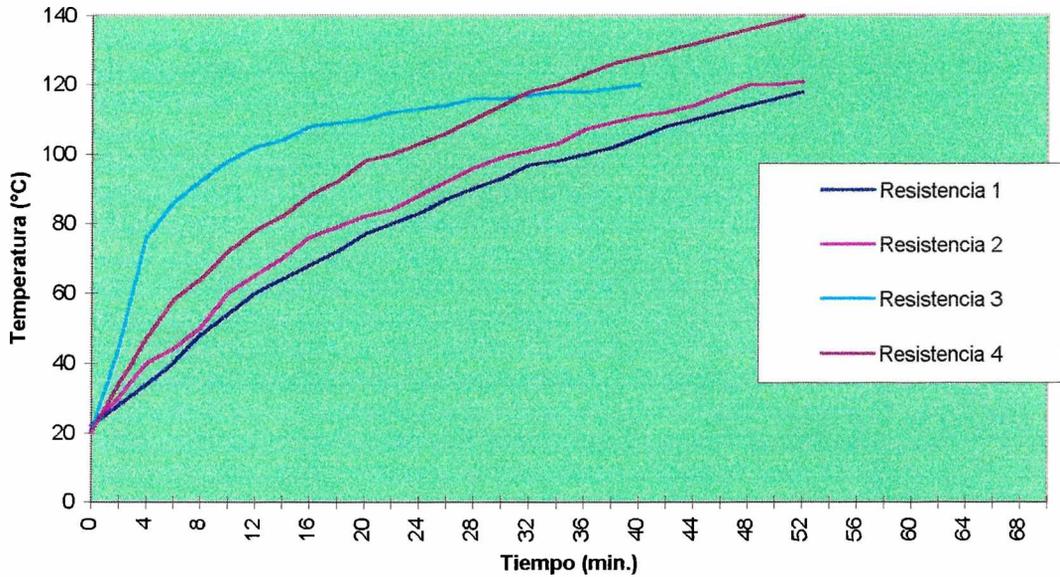


Figura 18 : Perfil de calentamiento para cada resistencia por separado.

Calibración del Horno

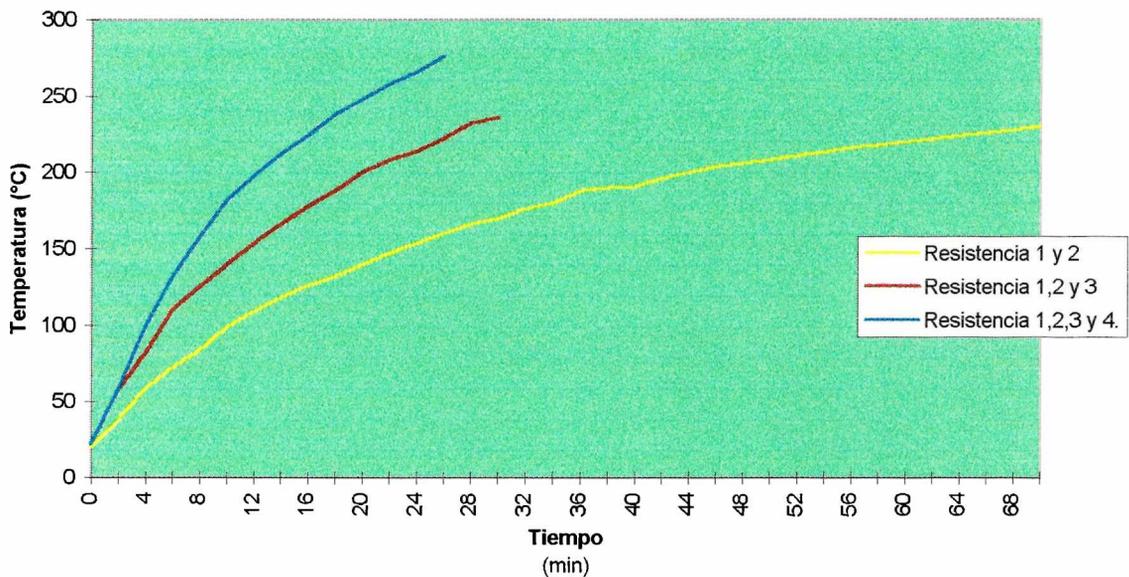


Figura 19 : Perfil de calentamiento para combinaciones de resistencias.

Los ensayos realizados sobre ambas pinturas aplicada sobre acero y aluminio empleando un programa de calentamiento con temperatura variable demostraron que la alta velocidad de calentamiento en la zona de fluencia y nivelado interfería directamente con la calidad del acabado de la película. (Observar que, en 4 minutos aumenta de 132°C a 182°C para la combinación de las cuatro resistencias, es decir 50°C para una temperatura de fluencia comprendida entre 121 y 126°C). El resultado fue una película curada sin fluir, la cual presenta una textura “arenosa” en la pieza terminada (**Figura 20-a**). Entonces se ensayó el curado en condiciones isotérmicas, dando como resultado una película bien formada en aspecto y textura. (**Figura 20-b**). Por tanto se decidió curar la pieza a temperatura constante, ya que en estas condiciones la pintura fluye y se cura al mismo tiempo.

a)



b)



Figura 20: a) Defectos debido a que la pintura ha curado antes de fluidificar ; b) película bien formada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de comenzar con la discusión de los distintos parámetros que afectan a la película es necesario aclarar el criterio adoptado para abordar el desarrollo de las experiencias. El mismo es determinar las condiciones óptimas (tiempo-temperatura) de aplicación y curado a través de las propiedades dependientes netamente del proceso, como son el espesor y la dureza de película, para las distintas pinturas. Y para la evaluación del tratamiento de superficie se utilizó la tensión de adhesión al sustrato, cuyo valor es fuertemente representativo de la calidad del mismo. Por tal motivo en los ensayos de espesor y dureza se utilizaron probetas sin tratamiento, mientras que se usó el tratamiento cuando hubo que evaluar la tensión de adhesión.

Aplicación de pinturas en polvo

El método de aplicación por lecho fluidizado convencional exige al precalentamiento de la pieza para que el polvo se adhiera sobre la misma. Dado que el horno utilizado es discontinuo, entre el fin del calentamiento y la inmersión en el lecho la pieza sufre una

apreciable pérdida de temperatura. Para establecer las condiciones óptimas de precalentamiento se empleó un dispositivo de placa y termómetro constituido por un termómetro adosado a una chapa con características similares a las que serían empleadas en las determinaciones. El mismo sirvió para medir la temperatura a la cual se encontraba la placa dentro del horno y la temperatura final que la misma alcanzaba durante el corto recorrido entre el horno y el lecho fluidizado de aplicación. Se determinó así que la operación sería exitosa tomando dos precauciones :

- a) Precalentar la pieza 10 °C por encima de la temperatura que se elija para la aplicación de la pintura.
- b) Tener el mínimo recorrido posible entre el horno de precalentamiento y el lecho fluidizado.

La temperatura óptima de aplicación y el tiempo de inmersión fueron establecidos a partir de ensayos realizados sobre paneles de acero y aluminio de 2 mm de espesor. Los tiempos de inmersión ensayados fueron 15, 30, 45 y 60 segundos y las temperaturas de aplicación desde los 140°C hasta los 250°C tomando medidas cada 10°C. La metodología seguida fue la siguiente: se fijaba una temperatura de aplicación y se sumergían las piezas en el lecho durante los distintos tiempos. Así se compararon para cada temperatura dichos tiempos de aplicación. El criterio de selección del tiempo fue la evaluación del espesor de pintura adherido; se consideraron aceptables aquellos que permitieron obtener espesores mínimos de 350-450 μm y máximos de 800-850 μm , que son los de uso habitual en la industria. La correspondencia alcanzada fue de 30 s para los primeros y 60 s para los segundos. La temperatura de aplicación también se determinó en función del espesor de película. Para un tiempo determinado se comparó por pesada el espesor alcanzado para las distintas temperaturas, observándose que la cantidad de pintura adherida permanecía aproximadamente constante luego de los 200°C para ambas resinas y sustratos. Entonces se eligió una temperatura común de aplicación de 220°C, para que la cantidad de pintura en cada pieza para las distintas condiciones sea aproximadamente constante.

Modo operativo

- 1) Las piezas metálicas (4,5 x 7 x 0.2 cm) se cuelgan del bastidor del horno con ganchos de alambre galvanizado. Luego de 10 minutos, tiempo suficiente para que se alcance la temperatura fijada (220°C + 10°C de corrección), se las retira con una pinza y se las lleva rápidamente al lecho
- 2) Se sumergen la piezas colgadas dentro del mismo durante un tiempo preestablecido. Y posteriormente se almacenan en una campana.

Durante la primer serie de ensayo, se pintaron las chapas (de acero y aluminio) correspondientes a cada pintura (poliester e híbrida), para los distintos tiempos de aplicación (30 s y 60 s) a 220°C para luego curarlas. Como el curado se realizaría en la siguiente jornada se dejó todo el conjunto dentro de una campana de almacenamiento a temperatura y humedad relativa ambiente (20°C y 65% H₂O). En estas condiciones la pintura aplicada absorbió humedad, lo que provocó luego del curado la aparición de una superficie tipo “piel de naranja”.



Figura 21 : Influencia de la absorción de humedad sobre el acabado
Izquierda : Panel sin defectos ; Derecha : panel con “piel de naranja.”

Una solución a este problema fue el calentamiento de las placas pintadas durante 5 minutos a 120°C aproximadamente previo al curado. Si bien en muchos casos se obtuvieron buenos resultados, la operación se prolongaba demasiado y no siempre se lograba evitar el defecto. Por lo tanto, se estableció que el curado de la pintura debía ser realizado inmediatamente después de la aplicación de la misma.

Espesor

Analizando los resultados obtenidos para las *pinturas poliéster*, se observa que el tiempo de inmersión tiene una leve influencia sobre el espesor final, mientras que este está fuertemente influenciado por la naturaleza de la superficie de base. Como puede observarse en la **Tabla II**, los espesores alcanzados sobre aluminio son siempre menores que sobre acero, alcanzándose en algunos casos duplicar el espesor de película.

Tabla II.a : Valores de espesores obtenidos para pinturas poliéster aplicadas sobre aluminio.

Temperatura (°C)	t de curado (min)	Espesor(μm) 1 min.	Espesor(μm) 30 s
200	20	381	444
220	12	306	341
230	8	400	441
250	5	320	410

Tabla II.b : Valores de espesores obtenidos para pinturas poliéster aplicadas sobre acero.

Temperatura (°C)	t de curado (min)	Espesor(μm) 1 min.	Espesor(μm) 30 s
200	20	720	810
220	12	520	560
230	8	670	878
250	5	650	800

La representación gráfica de los valores obtenidos en ambos casos, pueden observarse en las **Figuras 22 y 23**.

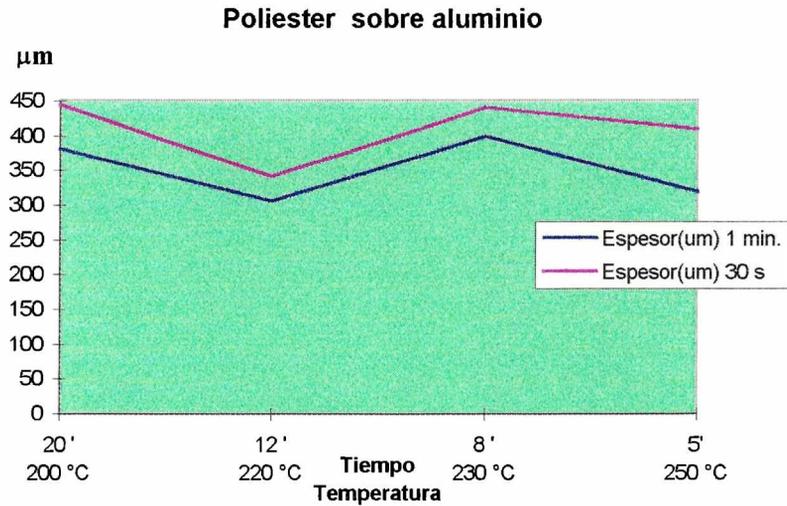


Figura 22

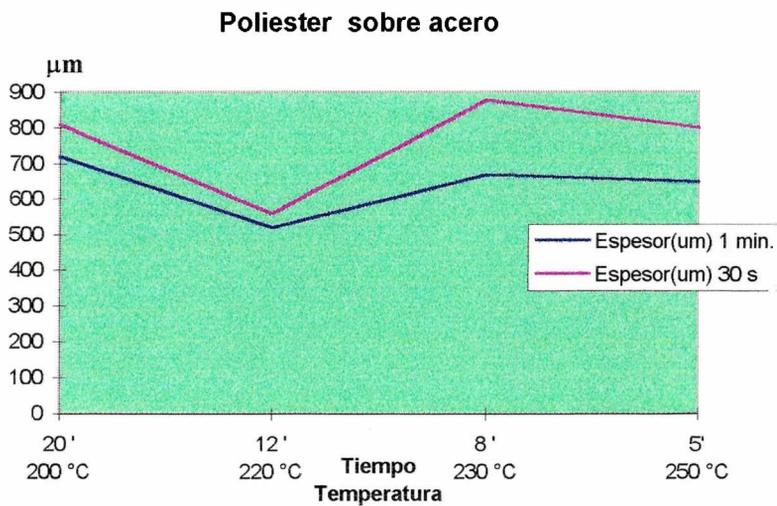


Figura 23

La temperatura de trabajo depende de la naturaleza y del espesor del material de base, mientras que la cantidad de polvo adherida depende de la temperatura del sustrato. Para probetas del mismo grosor se tienen mayores espesores de película en el acero que en el aluminio. Si se analiza el valor de la conductividad térmica a la temperatura de trabajo la misma es mucho mayor para aluminio, lo que determina un menor espesor de película debido a que se abandona la temperatura de fluencia más rápidamente por el rápido enfriamiento de la pieza.

Del análisis de los resultados obtenidos para las *pinturas híbridas* (**Tabla III.a y III.b**), puede inferirse que el parámetro más significativo sobre el espesor final de película en este caso es el tiempo de inmersión ya que se alcanzan diferencias de aproximadamente 50 % para los tiempos considerados. El efecto del sustrato es menos relevante obteniéndose en general diferencias menores al 10 %.

Tabla III.a : Valores de espesores para pinturas híbridas aplicadas sobre aluminio.

Temperatura (°C)	t de curado (min)	Espesor(μm) 1 min.	Espesor(μm) 30 s
195	10	780	480
215	7	720	400
225	3	700	390
245	1	745	670

Tabla III.b : Valores de espesores para pinturas híbridas aplicadas sobre acero.

Temperatura (°C)	t de curado (min)	Espesor(μm) 1 min.	Espesor(μm) 30 s
195	10	790	520
215	7	780	500
225	3	770	490
245	1	830	740

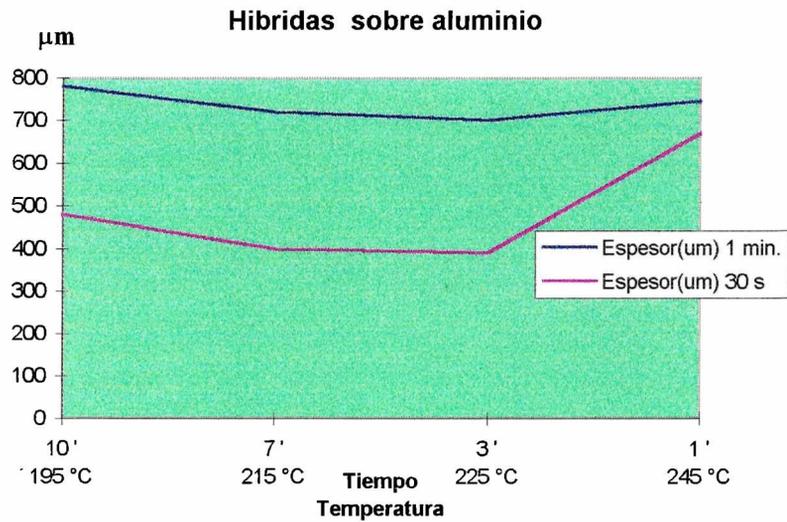


Figura 24

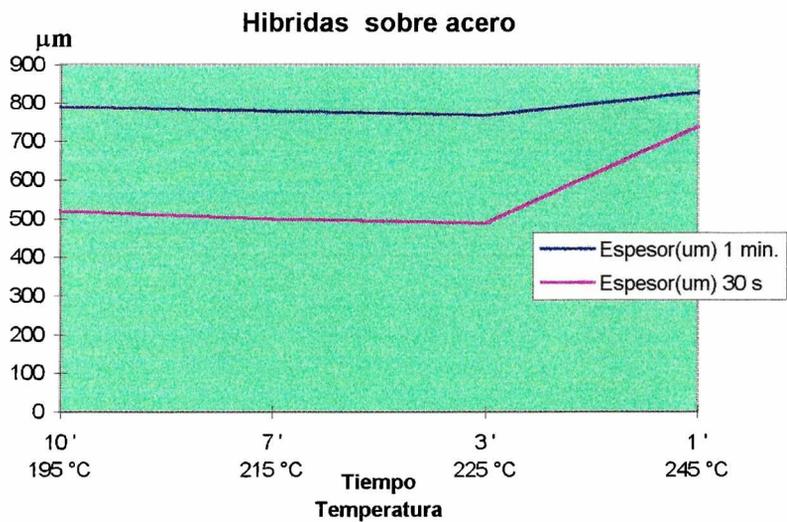


Figura 25

Los espesores son ligeramente superiores para 30 segundos de inmersión en las *pinturas poliester* (tanto en acero como en aluminio), y los mismos evidencian un comportamiento inverso sobre ambos metales en las *pinturas híbridas* (**Figura 24 y 25**). Esto se puede explicar considerando la granulometría de las resinas. El polvo de las *pinturas poliester* está compuesto por partículas de mayor tamaño que las *pinturas híbridas*. Al tener partículas más grandes, la cantidad de pintura adherida en realidad es menor, ya que no se aprovecha toda la superficie caliente que presenta la probeta. Por tal motivo los espesores son generalmente menores respecto de las híbridas. También, en función de ello, se puede inferir que existe una cantidad máxima permitida de pintura adherida. Observando los datos podemos determinar que dicha cantidad será para tiempos menores o iguales que 30 segundos. Pasado este punto óptimo, la pintura adherida no solo no aumenta el espesor final, sino que también dificulta la aplicación, ya que el excedente ocasiona que se desmorone parte de la ya adherida, disminuyendo más aún el espesor. En el caso de *pinturas híbridas* la pintura, independientemente del sustrato, aumenta a medida que aumenta el tiempo de inmersión ya que el tamaño reducido de sus partículas así lo permite y esta tendencia es más fuerte que la retención de pintura por acumulación de calor. Por tal razón también se explica la similitud en los valores de espesor para diferentes sustratos.

Dureza

Se determinó la dureza de las pinturas (poliester e híbrido) sobre chapas de aluminio y acero. La correlación que permitió obtener el número de Knoop, unidad de medida de dureza, fue :

$$HK = 14229 \frac{P}{d^2}$$

HK : Numero de Dureza de Knoop.

P : Carga. [g]

d : Longitud de la diagonal Mayor. [μm]

En general, los valores de dureza obtenidos para las *pinturas poliester* fueron siempre menores sobre aluminio que sobre acero y en ambos casos el número de dureza Knoop alcanzado fue inversamente proporcional al tiempo de inmersión. (**Tablas IV.a, Figura 26 y Tabla IV.b, Figura 27**). El tiempo de aplicación no puede relacionarse con la dureza ya que influye solo en el espesor, y este no altera el valor de la medición (recordar que en el método de Knoop se realiza una impronta de unos pocos μm sobre la superficie pintada).

Tabla IV.a : Valores de dureza Knoop para pinturas poliester aplicadas sobre aluminio.

Temperatura	t de curado(min)	Dureza (1 min.)	Dureza (30 s.)
200 °C	20	741,50	821,06
220 °C	12	764,49	837,44
230 °C	8	731,83	788,02
250 °C	5	717,42	738,59

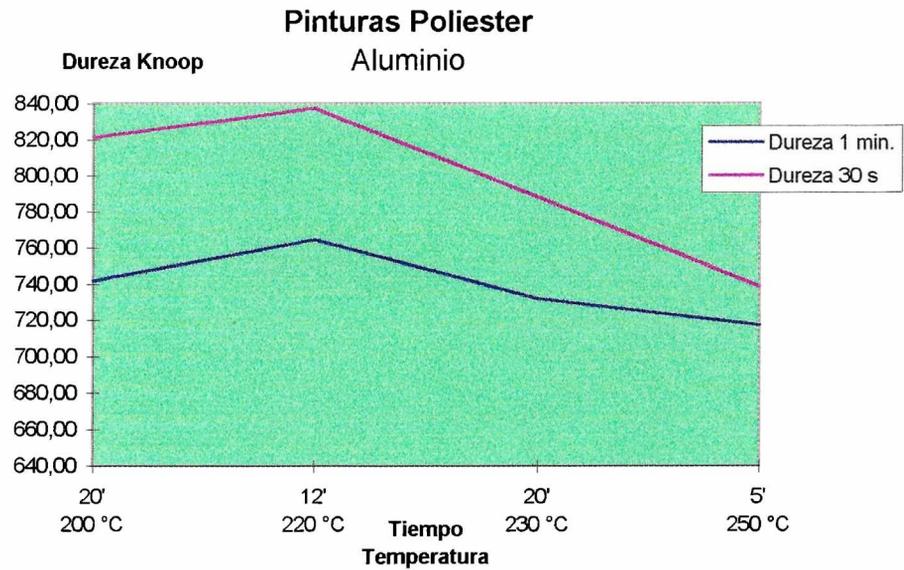


Figura 26

Tabla IV.b : Valores de dureza Knoop para pinturas poliester aplicadas sobre acero.

Temperatura (°C)	t de curado(min)	Dureza 1 min.	Dureza 30 s.
200 °C	20	938,18	1163,39
220 °C	12	1072,04	1360,79
230 °C	8	898,24	1287,25
250 °C	5	767,50	1251,94

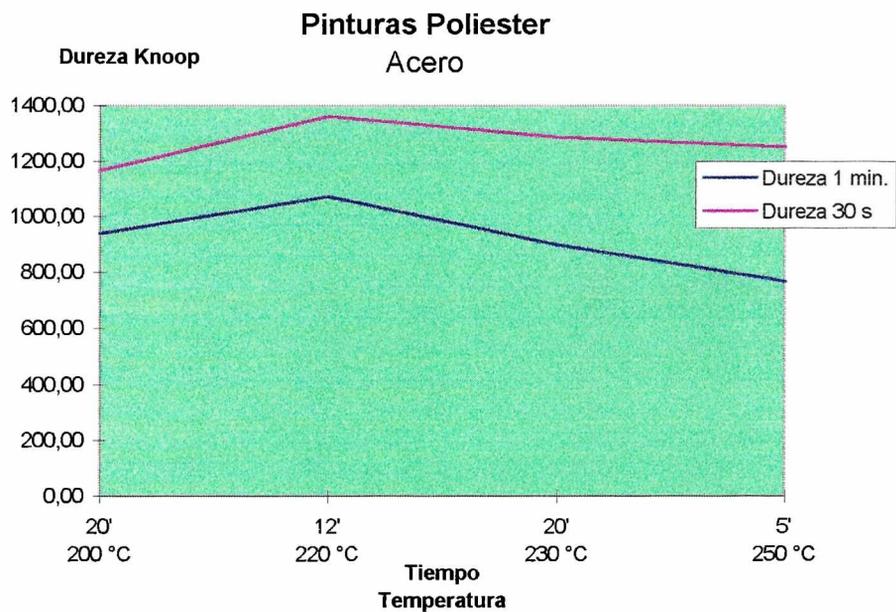


Figura 27

Del análisis de los resultados obtenidos con las *pinturas híbridas* se infiere que la influencia del tiempo de inmersión es menor al 10 % cuando el sustrato es aluminio, aumentando a un 20 % aproximadamente cuando se usa acero (**Tabla V.a, Figura 28 ; Tabla V.b, Figura 29**).

Tabla V.a : Valores de dureza Knoop para pinturas híbridas aplicadas sobre aluminio.

Temperatura	t de curado (min)	Dureza 1 min.	Dureza 30 s
195°C	10	786,50	757,41
215°C	7	766,52	736,50
225°C	3	723,55	702,67
245°C	1	481,07	576,47

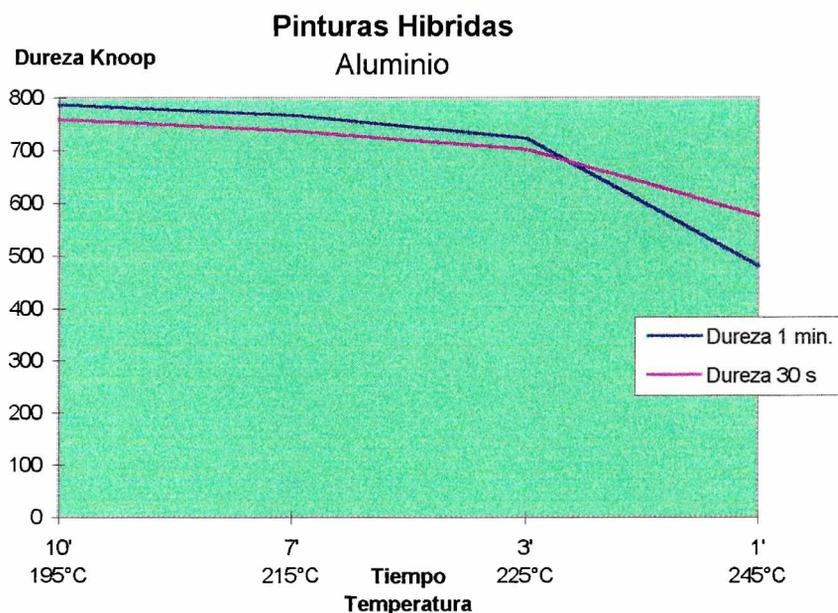


Figura 28

Analizando los valores para tiempo de inmersión 1 minuto se puede observar que la dureza superficial es alrededor de un 30 % mayor para las películas desarrolladas sobre aluminio que sobre acero (**Tabla V.b ; Figura 29**).

Tabla V.b: Valores de dureza Knoop para pinturas híbridas aplicadas sobre acero.

Temperatura (°C)	t de curado(min)	Dureza 1 min.	Dureza 30 s.
195°C	10	587,31	706,99
215°C	7	519,72	637,32
225°C	3	487,06	616,93
245°C	1	478,32	471,12

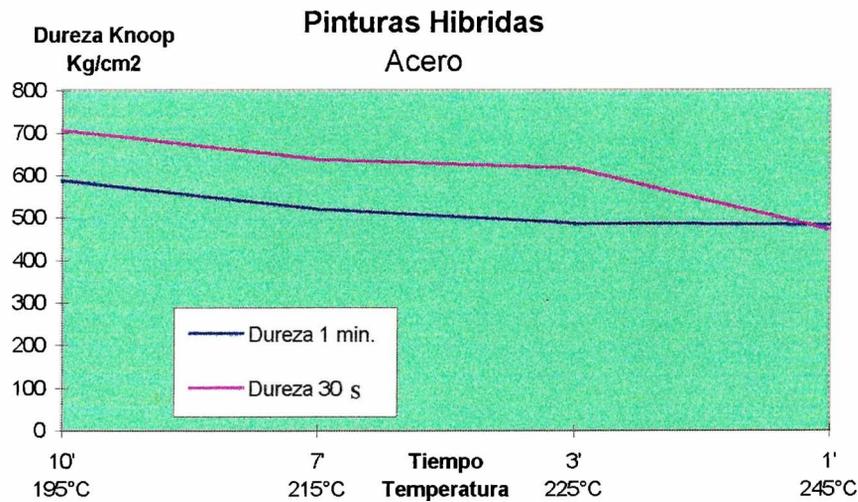


Figura 29

Comparando los valores de dureza Knoop alcanzados con ambas pinturas, en términos generales, puede establecerse que los mayores valores son alcanzados con los recubrimientos base poliéster y dentro de estos, las películas obtenidas sobre acero son las más duras. Los altos valores de dureza observados en el sustrato de hierro respecto al de aluminio puede explicarse nuevamente por la conductividad térmica. Como el hierro se enfría más lento, retiene más tiempo el calor, lo que produce que la reacción de curado prosiga logrando un mayor grado de entrecruzamiento superficial y por lo tanto una mayor dureza. En el caso de pinturas híbridas esto no se observa ya que dentro de la composición de este tipo de pinturas existe una parte de resina epoxi. Dicha resina reacciona con los grupos activos del poliéster, quitándole reactividad; e interfiriendo la reacción de polimerización, lo que origina una caída de la dureza superficial.

Tensión de Adhesión

Los resultados de las medidas de tensión de adhesión obtenidas según el método descrito por la norma IRAM evidenciaron que esta técnica no es la adecuada para las determinaciones que se querían realizar ya que se presentaron problemas de insuficiente adhesión del adhesivo epoxi a la base. Por tal motivo se desarrolló una variante del método. En el mismo, la pintura actuó como pegamento sobre el panel. El procedimiento seguido fue el siguiente: se delimitó una porción de la base con dos arandelas planas de 200 μm ; luego se colocó la pintura dentro del círculo interno, enrasando el material mediante una cuña delgada. Se llevó el conjunto a un desecador de vacío durante 30 minutos para extraer el aire ocluido. Se repuso y enrasó nuevamente el material y se llevó a vacío nuevamente durante otros 30 minutos. Posteriormente se apoyó cuidadosamente la pieza de tracción, previamente lijada y desengrasada sobre el polvo, colocando sobre ella un peso de 100 gramos. Luego se llevó al horno y se produjo el curado a las temperaturas y tiempos fijados. Una vez concluido el proceso de curado, las probetas fueron mantenidas durante 24 hs. a temperatura ambiente de laboratorio. Posteriormente fueron sometidas al ensayo de tracción. Un muestra del panel luego de la tracción se puede observar en la **Figura 30**.



Figura 30 : Muestras, ya traccionadas, de las probetas utilizadas.

A efectos comparativos se realizaron aplicaciones sobre acero doble decapado y aluminio sin ningún tipo de tratamiento. Solo se lijó ligeramente la superficie y se desengrasó con tolueno antes de realizar la aplicación de la pintura por el método indicado precedentemente.

Los resultados obtenidos para ambos sustratos y ambos tipos de recubrimientos se muestran en la **Tabla VI a,b** y en las **Figuras 31 y 32**.

Tabla VI.a : Tensión de adhesión sobre acero y aluminio para pinturas poliester

Condiciones de Curado	Aluminio Sin Tratamiento Kg/cm ²	Acero Sin Tratamiento Kg/cm ²
200 °C 20 min	8,0	11,8
220 °C 12 min	15,0	24,0
230 °C 8 min	11,8	15,0
250 °C 5 min	6,4	14,5

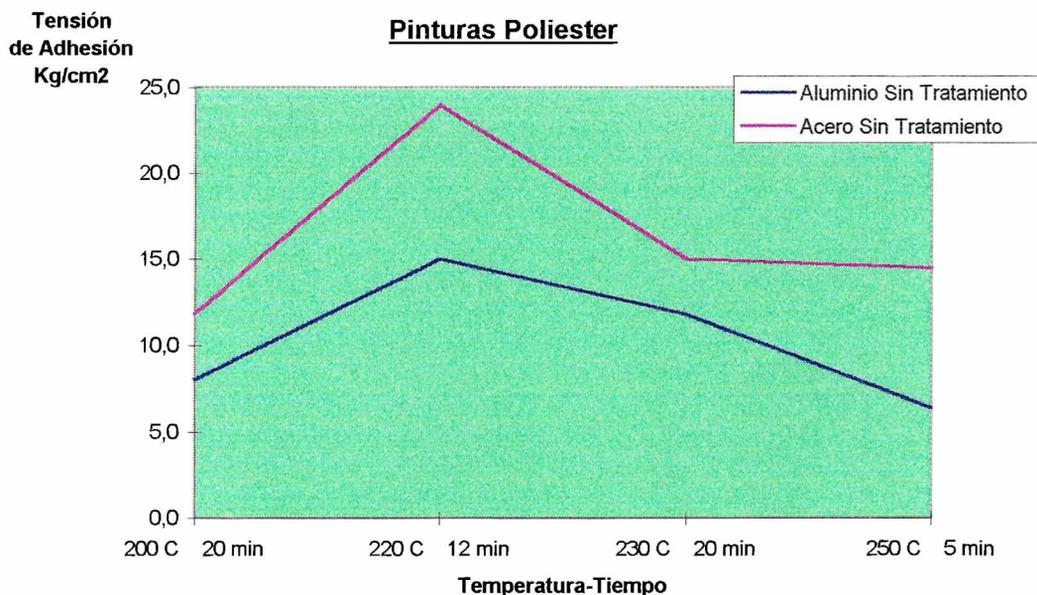


Figura 31

Por otra parte, debe destacarse que para las pinturas poliester se observa un máximo de tensión a 220°C y 12 minutos, lo que podría estar indicando que se trata de la condición óptima de curado. En el caso de pinturas híbridas, en las especificaciones técnicas de dichas pinturas se

menciona como recomendable el punto de aplicación 195°C y 10 minutos. En el caso presentado, para las condiciones estudiadas, el óptimo en dureza y tensión de adhesión se da en dicho punto.

Tabla VI.b : Tensión de adhesión sobre acero y aluminio para las pinturas híbridas.

Condiciones de Curado	Aluminio Sin Tratamiento Kg/cm ²	Acero Sin Tratamiento Kg/cm ²
195 °C 10 min	15,5	21,4
215 °C 7 min	8,3	15,0
225 °C 3 min	11,8	11,8
245 °C 1 min	6,4	14,6

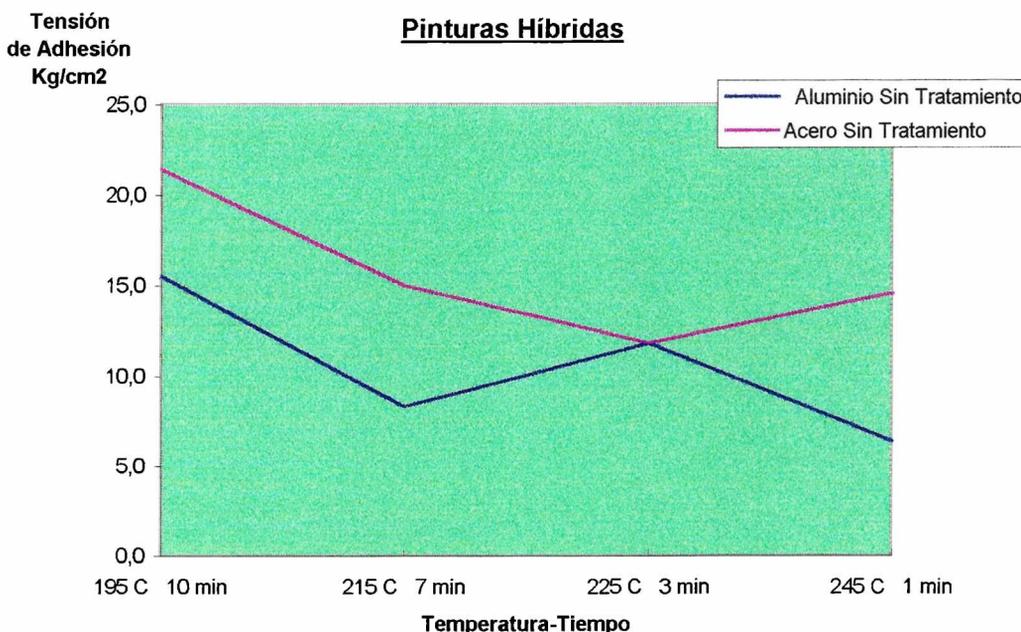


Figura 32

Sobre otra serie de probetas se realizaron los tratamientos químicos de superficie previamente citados. Los valores de tensión de adhesión obtenidos para los distintos sistemas poliéster-sustrato en función del tratamiento superficial se muestran en la **Tabla VII.a** y la **Figura 33** para el aluminio y en la **Tabla VII.b** y la **Figura 34** para el acero.

Tabla VII.a :

Valores de tensión de adhesión para pinturas Poliéster aplicadas sobre aluminio con distintos tratamientos de superficie.

Condiciones de Curado	Sin Tratamiento Kg/cm ²	Arenado Kg/cm ²	Tratamiento 1 Kg/cm ²	Tratamiento 2 Kg/cm ²
200 °C 20 min	8,0	24,0	22,2	9,0
220 °C 12 min	15,0	29,7	31,4	9,2
230 °C 8 min	11,8	22,0	23,1	8,3
250 °C 5 min	6,4	21,0	20,1	10,8

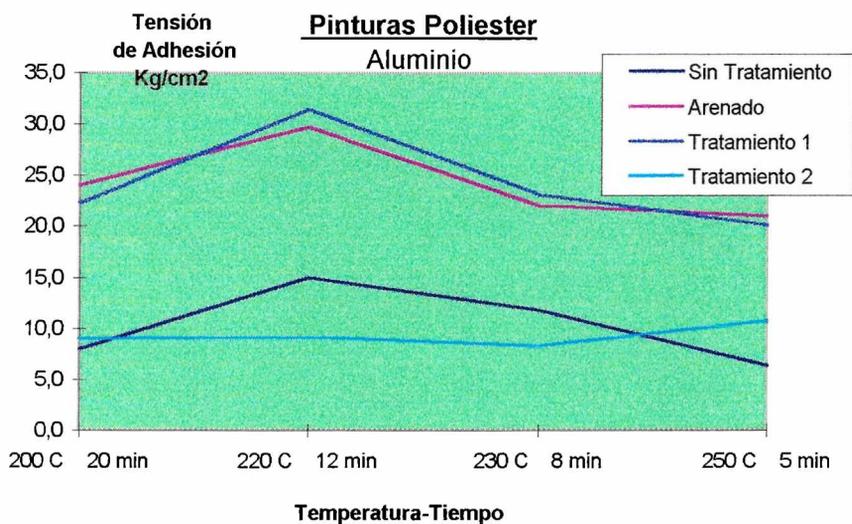


Figura 33

Tabla VII.b :

Valores de tensión de adhesión para pinturas Poliester aplicadas sobre acero con distintos tratamientos de superficie

Condiciones de Curado	Sin Tratamiento Kg/cm ²	Arenado Kg/cm ²	Tratamiento 1 Kg/cm ²	Tratamiento 2 Kg/cm ²
200 °C 20 min	11,8	27,5	30,9	11,6
220 °C 12 min	24,0	32,3	32,5	18,0
230 °C 8 min	15,0	31,5	25,7	15,4
250 °C 5 min	14,5	24,0	21,0	15,1

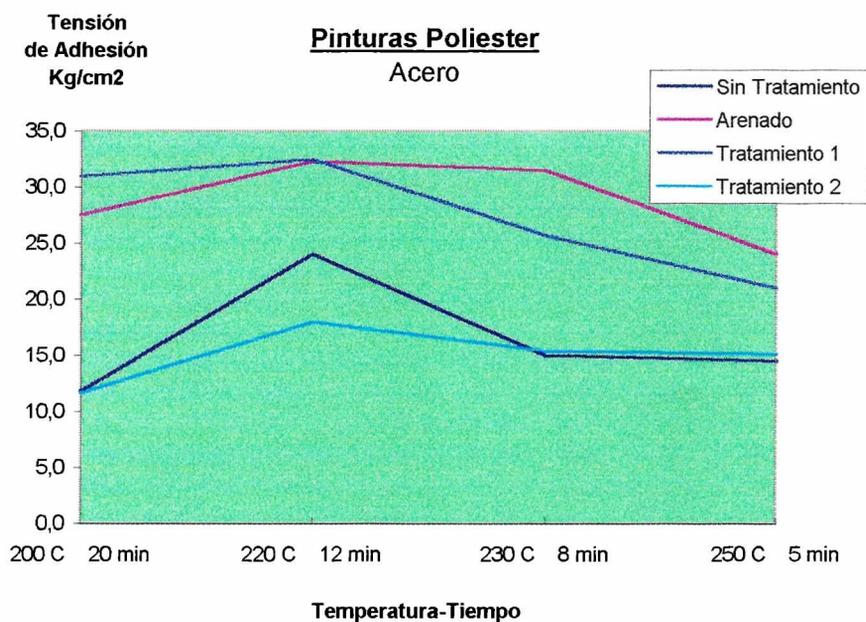


Figura 34

Para el sistema híbrido-sustrato, los valores de tensión de adhesión obtenidos para las distintas condiciones pueden observarse en las Tablas VIII.a y b y Figuras 35 y 36 para paneles de aluminio y acero respectivamente.

Tabla VIII.a :

Valores de tensión de adhesión para pinturas Híbridas aplicadas sobre aluminio con distintos tratamientos de superficie.

Condiciones de Curado	Sin Tratamiento Kg/cm ²	Arenado Kg/cm ²	Tratamiento 1 Kg/cm ²	Tratamiento 2 Kg/cm ²
195 °C 10 min	15,5	28,0	25,8	14,2
215 °C 7 min	11,8	23,6	19,2	10,0
225 °C 3 min	8,3	18,0	18,8	7,7
245 °C 1 min	6,4	10,0	16,8	7,5

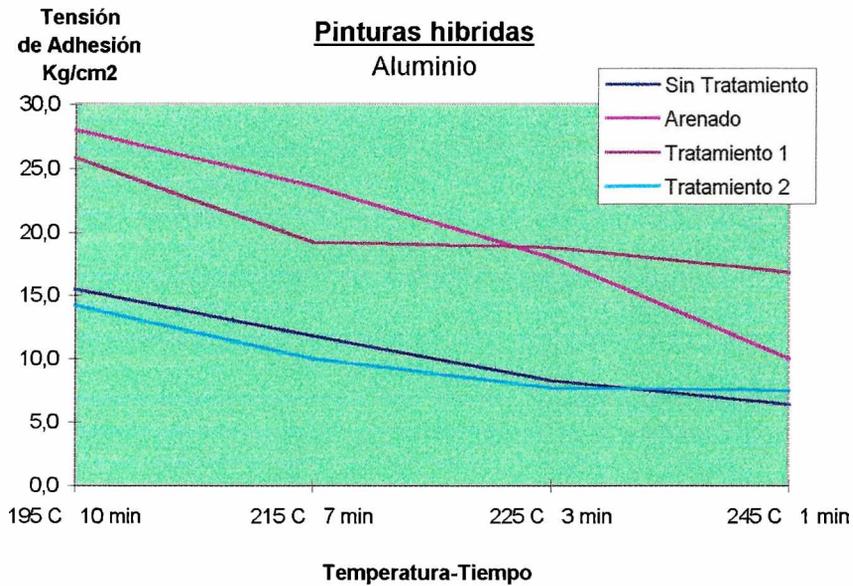


Figura 35

Tabla VIII.b :

Valores de tensión de adhesión para pinturas Híbridas aplicadas sobre acero con distintos tratamientos de superficie.

Condiciones de Curado	Sin Tratamiento Kg/cm ²	Arenado Kg/cm ²	Tratamiento 1 Kg/cm ²	Tratamiento 2 Kg/cm ²
195 °C 10 min	21,4	30,0	35,0	32,2
215 °C 7 min	15,0	22,3	15,7	29,0
225 °C 3 min	11,8	15,0	22,5	19,3
245 °C 1 min	14,6	17,5	16,9	12,2

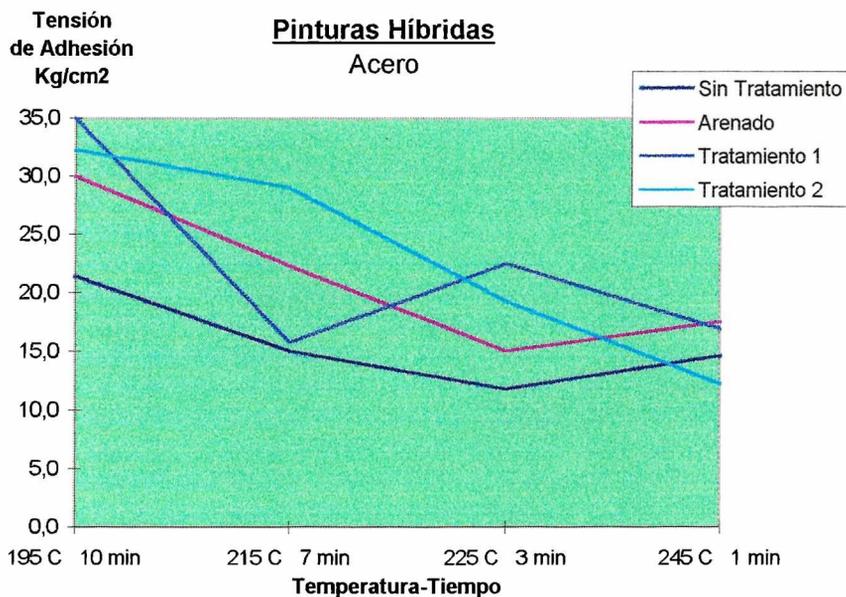


Figura 36

De la observación de los resultados obtenidos puede concluirse que, para ambas pinturas, la tensión de adhesión es menor sobre aluminio que sobre acero. Esto se aprecia desde que la pieza está sin tratar. Por el proceso de fabricación de la placa, el acero decapado presenta siempre una mayor rugosidad que el aluminio. Es de hacer notar que el decapado es un tratamiento químico de superficie, por tal razón es predecible esta conclusión. Si bien esto explica en parte las diferencias de tensión, existe otra cuestión que debemos resaltar. Según Munger las fuerzas de adhesión del recubrimiento del sustrato son del tipo adhesivo y cohesivo. Ambas son una combinación de adhesión mecánica y química. Las fuerzas mecánicas resultan del entrelazado de las moléculas de los polímeros con las asperezas superficiales mientras que la adhesión química incluye fuerzas electrostáticas e iónicas. En el acero siempre existen mayor cantidad de sitios positivos y negativos disponibles para lograr una mayor adhesión que el aluminio, lo que nos conduce también a la conclusión expuesta.

Por otra parte, las pinturas híbridas, en términos generales, posee valores de tensión de adhesión casos menores que las pinturas poliéster, debido a que carece de la presencia de grupos polares que aumentan la adhesión de la película al sustrato.

Del análisis del comportamiento del sistema pintura poliéster-sustrato e híbrido-sustrato se observa que, tanto el arenado como el *Tratamiento 1* provocan un importante aumento de la tensión de adhesión. Aunque existió un único caso en el que se mejora el valor de adhesión: (cuando se tiene una pintura híbrida sobre acero), el *Tratamiento 2* no ofrece mejoras substanciales en la adhesión y hasta, en ciertos casos, produce una disminución de la misma. Esto se debe a que el *Tratamiento 2* no incluye un afinador de grano. El efecto que causa dicho afinador es que los cristales fosfáticos formados sean más pequeños aumentando la superficie efectiva y así la adhesión.

CONCLUSIONES

1. Las características de acabado de la película dependen de la adecuada condición de operación del horno de curado. La misma deberá ser ensayada hasta obtener una condición de calentamiento adecuada que permita al polvo depositado sobre la superficie fluir sin curar y así evitar obtener una película de textura “arenosa”. La condición hallada es la de curar en forma isotérmica.
2. Las pinturas en polvo no deben absorber humedad antes del proceso de curado, lo que fija como condición el inmediato horneado de la pieza luego de la aplicación de la pintura.
3. Las condiciones óptimas de pintado para cada tipo de pinturas ensayadas son de 12 minutos de tiempo de curado a 220°C para pinturas poliéster ; 10 minutos a 195°C para pinturas híbridas. en condiciones isotérmicas.
4. En la aplicación de *pinturas poliéster* por lecho fluidizado convencional el espesor final es levemente independiente del tiempo de inmersión pero está fuertemente influenciado por la naturaleza de la superficie de base, debido a la retención de calor que ofrecen las piezas de acero y a la alta conductividad térmica del aluminio. Los espesores que se obtienen sobre acero en algunos casos duplican los obtenidos sobre aluminio.
5. Para *pinturas híbridas* el espesor final depende solamente del tiempo de inmersión ya que el mismo depende de la granulometría de la pintura (presenta partículas más pequeñas) y esta dependencia es más fuerte que la del sustrato (por tal motivo los valores son aproximadamente independiente del mismo). Siempre se obtienen valores mayores para 60 segundos que para 30 segundos al contrario de las *pinturas poliéster*.
6. Para las *pinturas poliéster* los valores de dureza Knoop son mayores sobre acero que sobre aluminio por la retención de calor, no observándose lo mismo para *pinturas híbridas* debido a la inhibición de la reacción de polimerización. Mayores para 30 que para 60 segundos de inmersión, pero no se pueden relacionar el tiempo de inmersión con la dureza dado que en la medida de la misma no influye. Para las pinturas híbridas la dureza es aproximadamente independiente del tiempo de inmersión y de la naturaleza de la superficie de base en menor parte.
7. La tensión de adhesión de las pinturas poliéster aplicadas sobre aluminio o sobre acero alcanza valores altos si la superficie es arenada o tratada químicamente por un proceso que incluye una etapa con afinador de grano. Si dicha etapa es eliminada (como ocurre en el *Tratamiento 2*), la adhesión cae a valores inclusive por debajo de los que se obtienen para el metal sin tratar, dado que los cristales de fosfatos formados son grandes y no presentan tanta superficie efectiva como los cristales pequeños.
8. Los valores de tensión de adhesión son siempre mayores para aquellas películas aplicadas sobre acero ya que se encuentra decapado, lo que le da una mayor rugosidad que el aluminio. Según Munger, como las fuerzas de adhesión del recubrimiento del sustrato incluye fuerzas electrostáticas e iónicas, y en el acero siempre existen mayor cantidad de sitios positivos y negativos disponibles que el aluminio, se logra una mayor adhesión.
9. La tensión de adhesión de los sistemas pintura-sustrato es siempre mayor que para aquellos que involucra las *pinturas poliéster* ya que las *pinturas híbridas* poseen en su composición parte de resinas epoxi, que reduce el número de sitios activos capaces de adherirse al sustrato.

- Caprari J.J.; Damia A.J.; Damia M. & Slutzky O. Corrosion Reviews. Vol. 14, nro. 1-2, (1996.)
- Caprari J.J.; & Slutzky O. Pinturas en polvo. Composición, Propiedades, Tecnología de elaboración y métodos de ensayo. Monografía inédita (1996)
- Damia A.J. & Caprari J.J. Rev. Iberoam. Corr. y Prot. 19(4), 236-246 (1988)
- Damia A.J. & Caprari J.J. J. Chem. Techn. and Biotechn. 44, 261-274 (1989)
- Diamond H, The application of Surface Coatings OCCA, Part IV, Chap. 5, (1965)
- Hare, Clive H. Protective Coatings. TPC (1994)
- Harris, S.T. The technology of powder coatings. Port Cullis Press Ed. London (1976)
- Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. NORMA IRAM 1109- MÉTODO B-XXII. Método de determinación de la adhesividad por la técnica de tracción. Buenos Aires. (1985)
- Lee, H. & Neville, K. Handbook of epoxy resins. Mc Graw-Hill books Ed. N. Y.
- Munger, Charles G. Corrosion Prevention by Protective Coatings. NASE (1984)
- Potter, W.G. Epoxide Resins. London Iliffe Books Editor (1970)
- Ranney, M.W. Powder coatings technology. Noyes Data Corp. Ed. New Jersey (1975)
- Skeits, I. Epoxy resins. Reichold Pub. Corp. New York (1958)
- Spring S. Preparation of Metal for painting. Reinhold. Pub. Corp. De N. Y. (1965)