

PINTURAS EPOXI BASE AGUA CON FOSFATOS COMERCIALES COMO PIGMENTOS ANTICORROSIVOS

Ríos Morgat Valentina Lourdes¹, Calderón Juan Cruz², Byrne Christian^{1,3}, Deyá Cecilia^{2,3}, D'Alessandro Oriana^{1,3}

1 Facultad de Ciencias Exactas- UNLP, 47 y 115 (B1900AJK), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

2 Facultad de Ingeniería- UNLP, 1 y 47 (B1900TAG), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

3 CIDEPINT (CICPBA- CONICET-Facultad de Ingeniería UNLP), Av. 52 e/121 y 122, (B1900AYB) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

orianadalessandro@gmail.com

<u>PALABRAS CLAVE</u>	<u>RESUMEN:</u>
Corrosión	<p>La aplicación de pinturas anticorrosivas es uno de los métodos de protección más ampliamente empleados para evitar la corrosión del acero. Tradicionalmente, las pinturas se han formulado con disolventes orgánicos y pigmentos anticorrosivos tóxicos. En la actualidad uno de los objetivos del área es desarrollar nuevas formulaciones de pinturas en las cuales los solventes orgánicos sean reemplazados por agua.</p> <p>El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar formulaciones y elaborar pinturas epoxi de base acuosa con fosfatos de segunda y tercera generación como pigmentos anticorrosivos. La caracterización electroquímica del acero pintado se llevó a cabo por: medidas de conductividad, ensayos de polarización lineal y medidas del potencial de corrosión. La película de pintura ensayada fue evaluada según norma de ampollado (ASTM D714-02) y corrosión (ASTM D610-08) luego de realizados los ensayos electroquímicos.</p> <p>Los resultados muestran que las pinturas de base acuosa formuladas y preparadas proporcionan propiedades anticorrosivas aceptables.</p>
SAE 1010	
ZCPP	
ZAPP	
Electroquímica	

WATER BORNE EPOXY PAINTS WITH COMMERCIAL PHOSPHATES AS ANTICORROSIVE PIGMENTS

KEYWORDS

Corrosion

SAE 1010 steel

ZCPP

ZAPP

Electrochemistry

ABSTRACT: The application of anticorrosive paints is one of the most widely used protection methods to prevent steel corrosion. Traditionally, paints have been formulated with organic solvents and toxic anticorrosive pigments. Currently one of the objectives of the area is to develop new formulations of paints in which the organic solvents are replaced by water.

The objective of this work was to develop formulations and to prepare water-based epoxy paints with second and third generation phosphates as anticorrosive pigments. The electrochemical characterization of the painted steel was carried out by: conductivity measurements, linear polarization tests and corrosion potential measurements.

The paint film tested was evaluated according to the standard for blistering (ASTM D714-02) and corrosion (ASTM D610-08) during exposure to salt spray cabinet (ASTM B 117).

The results show that formulated and prepared water-borne paints provide acceptable anticorrosive properties.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos orgánicos, especialmente las pinturas, son uno de los métodos de protección más ampliamente empleados para evitar la corrosión del acero [1]. Esta protección es llevada a cabo por dos mecanismos que actúan en serie [2-4]: un efecto barrera que demora la entrada de agua y oxígeno, y una acción anticorrosiva debido a la presencia de un pigmento activo. Tradicionalmente se han utilizado pinturas formuladas con disolventes orgánicos y con pigmentos anticorrosivos basados en cromo hexavalente o plomo, altamente cuestionados por su toxicidad. Desde la década de 1970 se han desarrollado nuevas pinturas anticorrosivas más amigables con el medio ambiente que buscan básicamente dos metas: por un lado, reemplazar los solventes orgánicos por agua, reduciendo así la emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles [5-7], y por el otro reemplazar los pigmentos tradicionales por compuestos menos tóxicos [8-10]. Entre los reemplazos, los fosfatos inorgánicos han sido los más ampliamente utilizados. Tres generaciones de fosfatos se han introducido en el

mercado, siendo el precursor el fosfato de zinc [11]. La segunda generación se desarrolló mediante modificaciones físicas y químicas en el fosfato de zinc con el fin de aumentar su solubilidad en agua y sus propiedades inhibitorias [12]. Estas modificaciones fueron fundamentalmente una disminución en el tamaño de la partícula y la adición de molibdeno, aluminio, manganeso, estroncio, etc. [13-15]. Finalmente, la tercera generación está constituida por los polifosfatos [16-19]. Diversos estudios han establecido que pinturas que utilizan la segunda y tercera generación de fosfatos presentan un comportamiento anticorrosivo mucho mejor que el fosfato de zinc [20, 21], y por otra parte igual o superior al que proporcionan los cromatos [22].

El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar formulaciones y elaborar pinturas epoxi de base acuosa con fosfatos de segunda y tercera generación como pigmentos anticorrosivos, utilizadas para la protección del acero como una alternativa ecológica a las pinturas convencionales base solvente. La efectividad de estos recubrimientos se evaluó

electroquímicamente mediante la medida del potencial de corrosión y por la evaluación la de resistencia iónica y ensayos de polarización lineal. La variación de los parámetros proporcionados por estos ensayos en función del tiempo de inmersión en un medio agresivo proporciona información acerca del proceso de deterioro de la barrera protectora y la acción anticorrosiva de los pigmentos estudiados.

METODOLOGÍA

1. Formulación, preparación y aplicación de las pinturas

Las pinturas anticorrosivas se prepararon teniendo en cuenta la formulación típica del producto hallada en la bibliografía [4], reemplazando en volumen el pigmento principal por los pigmentos comerciales ACTIROX 102 HISPANIA (molibdofosfato de zinc), ZCPP (hidrato de ortofosfato polifosfato silicato de zinc calcio aluminio y estroncio) y ZAPP (hidrato de polifosfato de zinc y aluminio) HEUCOPHOS®. Para ello fue necesario determinar la densidad de los pigmentos mediante picnometría (ASTM D 2320), utilizando aguarrás como solvente.

Las pinturas se componen de dos partes A y B, las cuales se preparan en una dispersora de alta velocidad y se mezclan en el momento de su aplicación. En la Tabla 1 se presenta la composición en % en volumen de ambas partes de la pintura anticorrosiva, donde el pigmento anticorrosivo puede ser ACTIROX 102, ZCPP o ZAPP.

Tabla 1 - composición de la pintura anticorrosiva

Parte	Componentes	Función	% en volumen
A	Pigmento principal	Pigmento anticorrosivo	2,42
	Talco	Carga	1,53
	Barita	Carga	1,68
	TiO ₂	Opacante	1,75
	Mica	Carga	0,70
	AMP-95	Estabilizante	0,78
	Agua total	Solvente	36,62
	Q202 Thyosil	Anti espuma	0,36
	H3340 Huntsman	Agente de curado	26,84
B	Py 340-2 Araldite	Resina epoxi	22,31
	Agua	Solvente	5,01
	Q202 Thyosil	Anti espuma	0,23

La preparación de la superficie se llevó a cabo mediante arenado del sustrato metálico hasta alcanzar una rugosidad total de $25 \pm 2 \mu\text{m}$ y el desengrasado de la misma con tolueno.

La aplicación de las pinturas se realizó con pincel. El espesor seco total obtenido luego de dos aplicaciones fue de $75 \pm 5 \mu\text{m}$, medido con Schwyz SC117-02 Coating Thickness Gauge.

2. Caracterización electroquímica del recubrimiento

Los paneles pintados se caracterizaron electroquímicamente por medidas de conductividad para determinar la resistencia iónica (R_i), por ensayos de polarización lineal para determinar la resistencia a la polarización (R_p) y por medidas del potencial de corrosión (E_{corr}).

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una serie de celdas cuyo esquema se observa en la Figura 1. Las mismas fueron construidas delimitando sobre la superficie pintada un área circular de 3 cm^2 mediante un tubo de policloruro de vinilo (PVC). Cada tubo se adhiere

con pegamento de tipo epoxídico y luego se sella con cera de abeja por el exterior del mismo. Finalmente se adiciona un volumen definido de NaCl 0,1 M como electrolito. La resistencia iónica entre el sustrato de acero pintado y un electrodo de platino fue determinada a través de medidas con un conductímetro (ATI Orion Model 170) a 1000 Hz. Los ensayos de polarización lineal se realizaron con un potencióstato Gamry Interface 1000. El trazado de la curva se efectuó desde -20 hasta +20 mV, respecto al potencial a circuito abierto, empleando un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS), y con una velocidad de barrido del potencial de 1 mV/s. Como contra electrodo se utilizó un aro de Pt. Para la medida de potencial de corrosión también se utilizó el ECS como referencia. Todas las medidas se realizaron por cuadruplicado [23].

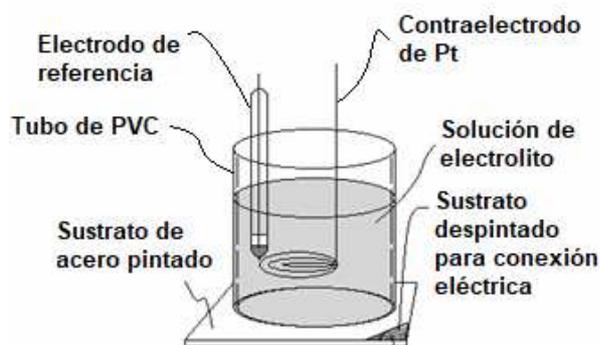


Figura 1- Celda electroquímica.

3. Evaluación de la superficie del electrodo de trabajo

Los ensayos electroquímicos se extendieron a lo largo de 186 días. Luego, las celdas se enjuagaron con agua destilada 3 veces, los tubos de PVC fueron retirados y la película fue evaluada según norma por ampollado (ASTM D714-02) y corrosión (ASTMD610-08).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Formulación, preparación y aplicación de las pinturas

Los valores de densidad determinados a la temperatura del laboratorio se presentan a continuación: aguarrás 0,786 g/ml; ACTIROX 3,06 g/ml; ZAPP 3,04 g/ml y ZCPP 3,39 g/ml.

2. Caracterización electroquímica del recubrimiento

Las medidas de conductividad permitieron obtener la resistencia iónica (R_i) del esquema completo de pintado para tener una idea de la penetración del electrolito a través de la película en función del tiempo. Inicialmente se observó una elevada resistencia iónica, lo cual indica que la pintura actuó prácticamente como un dieléctrico. Luego de un determinado tiempo, la película permitió el paso del electrolito y de O_2 a través de ella, causando una disminución de la R_i . Se considera una buena protección cuando la resistencia del recubrimiento supera los $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que una protección es deficiente cuando ésta resulta inferior a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [24]. En la Figura 2 se presentan las curvas de R_i en función del tiempo. Para todas las muestras se observa una caída de R_i de un orden de magnitud en los primeros 3 días de ensayo. Luego de que los valores de R_i cayeran por debajo de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando una baja protección por efecto barrera, pudieron medirse los valores de resistencia a la polarización.

Las medidas de resistencia a la polarización (R_p) permitieron evaluar la velocidad de corrosión del sustrato pintado. Los valores de referencia utilizados para el análisis son los que ya se han considerado

anteriormente. En la Figura 3 se presentan las curvas de R_p en función del tiempo. Para todas las muestras se observó protección anticorrosiva durante 24 días de ensayo. Cabe destacar que el ensayo implica condiciones extremas de agresividad, por lo cual el tiempo durante el cual el pigmento otorgó propiedades anticorrosivas es considerado aceptable.

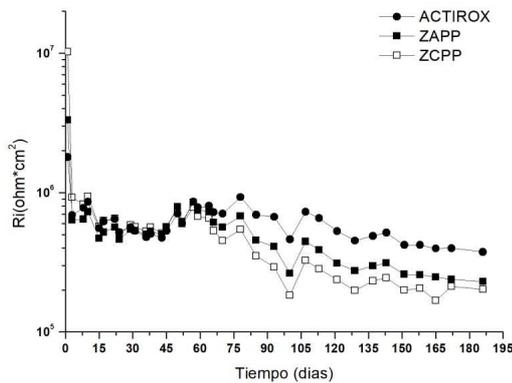


Figura 2- R_i en función del tiempo.

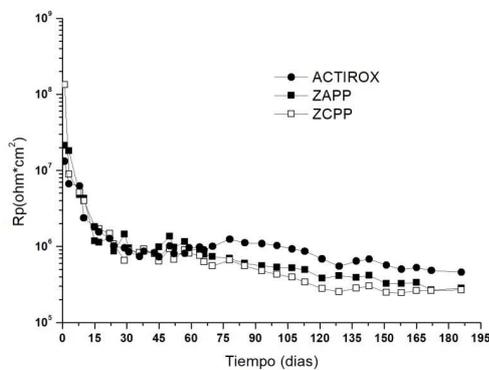


Figura 3 - R_p en función del tiempo.

Las medidas de potencial de corrosión contra un electrodo de calomel saturado (ECS), en función del tiempo, permitieron determinar la vida útil de la película de pintura, es decir, el tiempo a partir del cual comenzó el proceso de corrosión electroquímica. En la Figura 4 se presentan las curvas de E_{corr} en función del tiempo de ensayo. Todas las muestras presentan un comportamiento similar: desde un valor inicial cercano a -100 mV se observa que el potencial cae monótonamente durante 80 días de ensayo, tiempo al cual se alcanza el potencial de corrosión del acero desnudo a -630 mV. Durante los primeros 60 días de ensayo se observa ACTIROX presenta un potencial más positivo respecto a ZAPP y ZCPP.

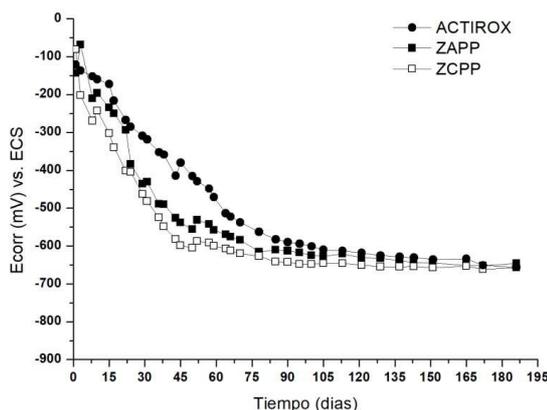


Figura 4 - E_{corr} vs. ECS en función del tiempo.

3. Evaluación de la superficie del electrodo de trabajo

La evaluación ocular de las superficies de los electrodos de trabajo se realizó para evaluar el grado de corrosión y el grado de ampollado según las normas correspondientes. La norma ASTM D610 presenta ejemplos visuales que representan el tipo y el porcentaje de corrosión de la superficie, mientras que la norma ASTM D714 presenta ejemplos visuales que representan la cantidad y el tamaño de las ampollas. Los ejemplos visuales son utilizados como referencia para el análisis de la muestra problema.

La ausencia de corrosión para todas las muestras (Figura 5a) otorga la mejor calificación de la norma, 10 (diez), con un porcentaje de corrosión en la superficie menor o igual 0,01%.

Las muestras ACTIROX y ZAPP presentan ampollas de tamaño 4 y 2 respectivamente, ambas con una frecuencia media. La muestra ZCPP presenta ampollas de tamaño 4 con una frecuencia densa (Figura 5a).

El análisis de la zona de ampollado en la cual se removió la pintura (Figura 5b) evidenció la existencia de corrosión metálica, ya que rápidamente al contacto del oxígeno del aire se observó la formación de óxido. Mientras que por remoción de toda la película (Figura 5c) se puede observar que las únicas zonas afectadas por el proceso de corrosión son las correspondientes a las ampollas.

	a)	b)	c)
ZAPP			
ZCPP			
ACTI			

Figura 5 - Superficie de los electrodos de trabajo utilizados. a) Enjuague con agua destilada, b) Remoción de ampollas, c) Remoción de la película de pintura.

CONCLUSIONES

1. Es posible preparar pinturas de base acuosa con los pigmentos anticorrosivos comerciales ZAPP, ZCPP y ACTIROX 102 reemplazando de esta manera el solvente orgánico y los compuestos basados en cromo hexavalente y plomo.
2. Los resultados de los ensayos electroquímicos indican que estas pinturas de base acuosa presentan propiedades anticorrosivas aceptables para la protección del acero.

3. La protección brindada se debe fundamentalmente a la acción activa del pigmento ya que las propiedades de barrera de las pinturas son pobres.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de Buenos Aires (CICPBA), por el apoyo económico brindado para llevar a cabo esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] M. Bethencourt, J. Botana, M.J. Cano, R.M Osuna, M. Marcos-Bárcena, "Comportamiento anticorrosivo de pinturas de base agua aplicadas en aceros", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43, **2004**, 209-211.
- [2] M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landoldt, "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings", *Prog. Org. Coat.* 56, **2006**, 199-206.
- [3] R. Duraisamy, T. Vasudevan, "Evaluation of Corrosion Stability of Water Soluble Epoxy-Ester Primer through Electrochemical Studies", *Mater. Sci. Appl.* 3, **2012**, 333-347.
- [4] S.N. Roselli, R. Romagnoli, C. Deyá, "The anti-corrosion performance of water-borne paints in longtermtests", *Prog. Org. Coat.* 109, **2017**, 172-178.
- [5] G. Reinhard, "Formulation of water-borne dispersions for corrosion-protective primers", *Prog. Org. Coat.* 18, **1990**, 123-145.
- [6] B. delAmo, R. Romagnoli, C. Deyá, J.A. González, "High performance water-basedpaintswith non-toxicanticorrosivepigments", *Prog. Org. Coat.* 45, **2002**, 389-397.
- [7] N. Wang, Y. Zhang, J. Chen, J. Zhang, Q. Fang, "Dopaminemodified metal-organicframeworkson anti-corrosionproperties of waterborneepoxycoatings", *Prog. Org. Coat.* 109, **2017**, 126-134.
- [8] B. Bieganska, M. Zubielewicz, E. Smieszek, "Anticorrosivewater-borne paints", *Prog.Org. Coat.* 15, **1987**, 33-56.
- [9] J. Sinko, "Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings", *Prog. Org. Coat.* 42, **2001**, 267-282.
- [10] F. Korać, S. Gutić, I. Zukić, J. Ostojić, S. Herenda, S. Gojak-Salimović, "Anticorrosion Performance of eco-friendly Paint Coatings", *Bull. Chem. Tech. B&H.* 41, **2013**, 37-47.
- [11] S. N. Roselli, G. Lendvay-Györik, G. Mészáros, C. Deyá, R. Romagnoli, "Anticorrosive water borne paints free from zinc and with reduced phosphate content", *Prog. Org. Coat.* 112, **2017**, 27-36.
- [12] M.R. Heydarpour, A. Zarrabi, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, "Studying the corrosion protection properties of an epoxy coating containing different mixtures of strontium aluminum polyphosphate (SAPP) and zinc aluminum phosphate (ZPA) pigments", *Prog. Org.Coat.* 77, **2014**, 160-167.
- [13] M.C. Deyá, G. Blustein, R. Romagnoli, B. delAmo, "The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates", *Surf. Coat. Technol.* 150, 2002, 133-142.
- [14] A.O. S. Leite, W.S. Araújo, I.C.P. Margarit, A.N. Correia, P. de Lima-Neto, "Evaluation of the Anticorrosive Properties of Environmental Friendly Inorganic Corrosion Inhibitors Pigments", *J. Braz. Chem. Soc.* 16, **2005**, 756-762.
- [15] D.Vesely, V. Jašková, "Efficiency of anticorrosive pigments based on metal phosphates" *Transfer inovácií* 15, **2009**, 151-158.
- [16] V.F. Vetere, M.C. Deyá, R. Romagnoli, B. delAmo, "Calcium tripolyphosphate: An anticorrosive pigment for paint", *J. Coat. Technol.* 73, **2001**, 57-63.
- [17] M.C. Deyá, V.F. Vetere, R. Romagnoli, B. delAmo, "Zinc tripolyphosphate: An anticorrosive pigment for paints", *Surf. Coat. Int. B Coating Trans.* 86, **2003**, 79-85.
- [18] M. Deyá, A.R Di Sarli, B. del Amo, R. Romagnoli, "Performance of Anticorrosive Coatings Containing Tripolyphosphates in Aggressive Environments", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, **2008**, 7038-7047.
- [19] R. Naderi, M.M. Attar, "The inhibitive performance of polyphosphate-based anticorrosion pigments using electrochemical techniques", *Dyes and Pigm.* 80, **2009**, 349-354.
- [20] R. Naderi, M.M. Attar, "Electrochemical assessing corrosion inhibiting effects of zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) as a modified zinc phosphate pigment", *Electrochim. Acta* 53, **2008**, 5692-5696.
- [21] S.M. Mousavifard, P. MalekMohammadi Nouri, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, "Theeffects of zinc aluminumphosphate (ZPA) and zinc aluminumpolyphosphate (ZAPP) mixtures oncorrosioninhibition performance of epoxy/polyamidecoating", *J. Ind. Eng. Chem.* 19, **2013**, 1031-1039.
- [22] G. Blustein, M.C Deyá, R. Romagnoli, B. delAmo, "Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case", *Appl. Surf. Sci.* 252, **2005**, 1386-1397.
- [23] J.N Murray, "Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals:An update. Part I Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organiccoatings", *Prog. Org. Coat.* 30, **1997**, 225-233.
- [24] H.Leidheiser Jr., "Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface", *Prog. Org. Coat.* 7, **1979**, 79-104.