

# **NUEVAS FORMULACIONES DE PINTURAS BASADAS EN ZINC METÁLICO**

**Carlos A. Giudice<sup>1</sup> y Guadalupe Canosa<sup>1,2</sup>**

**<sup>1</sup> UTN-FRLP (Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional La Plata), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina**

**<sup>2</sup> CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas), Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina**

## **RESUMEN**

Las capas protectoras son reconocidas como el método más conveniente desde el punto de vista técnico-económico para la protección de estructuras de acero expuestas a atmósferas salinas y al agua de mar.

Uno de los objetivos fue el diseño y manufactura de composiciones anticorrosivas tripigmentadas basadas en caucho clorado que contienen zinc laminar solo o bien zinc laminar mezclado con un extendedor y/o un pigmento inhibidor de la corrosión; la performance se evaluó mediante pruebas aceleradas en Cámara de Niebla Salina y Cabina de Humedad Relativa 100%.

Dado que las partículas de zinc esférico transportan la corriente protectora entre dos partículas adyacentes en forma tangencial y consecuentemente que el contacto es limitado, se examinó la capacidad anticorrosiva por separado del zinc laminar y del zinc esférico, como así también de diversas mezclas de ellos en imprimaciones inhibidoras de la corrosión para su aplicación sobre acero.

Finalmente se llevó a cabo la formulación, la elaboración y la evaluación de la performance de imprimaciones anticorrosivas basadas en un silicato de litio nanoestructurado como material formador de película y en microzinc metálico esférico solo o bien mezclado en diferentes relaciones con nanozinc como pigmento inhibidor de la corrosión metálica con el fin de mejorar el contacto eléctrico y consecuentemente la capacidad anticorrosiva.

## **I.1 MECANISMO DE PROTECCIÓN Y GENERALIDADES DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVAS**

Las pinturas anticorrosivas son reconocidas como el método más conveniente, desde un punto de vista técnico-económico, para controlar el deterioro por corrosión del hierro y del acero expuestos en ambientes de alta agresividad tales como suelos, medios acuosos y atmósfera.

Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta en el sentido de formular productos destinados ya sea a controlar el desarrollo de las reacciones electrónicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad. De este modo, las pinturas ricas en zinc y aquellas modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica presentan una mayor eficiencia en relación a otros tipos de recubrimientos. Considerando el concepto de ánodo de sacrificio (protección catódica), se han formulado pinturas que consisten en dispersiones de alta concentración de polvo de zinc de elevada pureza en vehículos orgánicos e inorgánicos; en estos materiales, cuando se encuentran aplicados en forma de película, existe un íntimo contacto de las partículas entre sí y con la base o sustrato metálico que se desea proteger.

La reacción anódica corresponde a la disolución (oxidación, pérdida de electrones) de las partículas de zinc mientras que la catódica involucra generalmente la reducción del oxígeno (ganancia de electrones) sobre la superficie de hierro o acero. La “presión” electrónica ejercida por el zinc evita o controla la oxidación del sustrato metálico y teóricamente, el mecanismo protector es similar al correspondiente a una capa continua de zinc aplicada por galvanizado, con ciertas diferencias ya que inicialmente la película de pintura presenta una considerable porosidad.

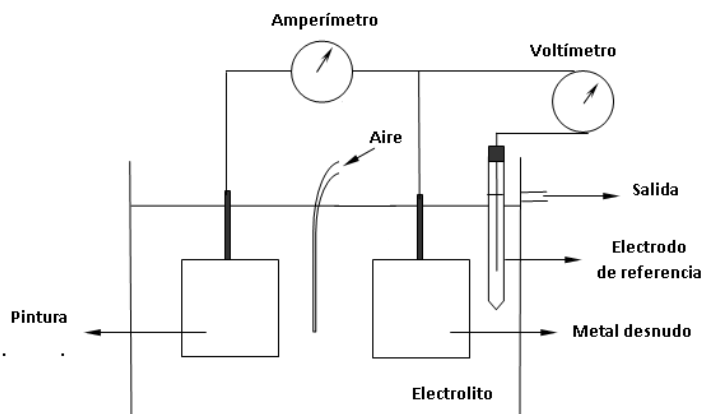
En condiciones de inmersión, el tiempo de protección depende del contenido de zinc en la película y de su velocidad de disolución. El proceso se manifiesta de manera diferente para películas expuestas a la atmósfera, ya que luego de la protección catódica en la primera etapa, la acción queda restringida sustancialmente a un efecto barrera (inhibición por resistencia) generado por los productos solubles de corrosión del zinc que sellan los poros controlando el acceso de agua, vapor de agua y contaminantes diversos. Debido a lo anteriormente mencionado es necesario formular la composición adecuada para cada tipo de exposición en servicio.

Los productos de corrosión del zinc están constituidos por compuestos básicos cuya composición varía de acuerdo a las condiciones ambientales; ellos son generalmente solubles en agua y pueden presentar además estructura amorfa o cristalina. En exposiciones

atmosféricas, las pinturas basadas en zinc que proporcionan productos de corrosión de carácter amorfo se comportan más eficientemente que cuando los mismos son del tipo cristalino; esto se debe a que los primeros obturan mejor los poros y en consecuencia confieren un mayor efecto barrera (reducida permeabilidad). Asimismo, en las pinturas ricas en zinc de satisfactoria eficiencia en exposiciones a la intemperie, se ha demostrado que en todos los casos se forman productos amorfos de corrosión.

La durabilidad y el poder protector dependen además de los factores ambientales, de la relación entre la permeabilidad de la película durante la primera etapa de la exposición y de la protección catódica que tiene lugar. La protección del hierro y del acero se mantiene mientras haya zinc disponible en el interior de la película y el contacto eléctrico sea eficiente; sin embargo, particularmente en exposición a la intemperie, el tiempo con satisfactoria acción inhibitoria puede prolongarse, a pesar de no cumplirse las condiciones arriba citadas, debido al efecto polarizante de los productos de corrosión del zinc.

Una sencilla experiencia de laboratorio indica la acción protectora de una película que contiene zinc metálico en su composición. Esta se lleva a cabo en un medio electrolítico adecuado en donde se dispone un panel pintado y otro que actúa como contra-electrodo, encontrándose ambos vinculados eléctricamente a través de un conductor metálico, Figura I.1. Un amperímetro ubicado en serie en el sistema descrito indica la circulación de corriente; luego de un lapso determinado, ésta disminuye significativamente indicando que la acción galvánica ha prácticamente finalizado. Sin embargo, el panel pintado no evidencia signos de deterioro debido al efecto barrera producido por los productos de corrosión del zinc.



**Figura I.1. Experiencia de laboratorio: mecanismo de acción del zinc metálico**

No obstante un corte o rayadura sobre la película del panel pintado permite nuevamente la circulación de corriente eléctrica protectora; el zinc metálico se oxida y sella nuevamente la película. Una diferencia

sustancial con otros tipos de pintura es que el fenómeno corrosivo no tiene lugar debajo de la película adyacente al corte.

### I.1.1 Forma de las partículas

Las propiedades físico-mecánicas de la película y su capacidad protectora dependen de la forma de las partículas de zinc. Las más empleadas tienen forma esférica y laminar de diferente tamaño medio; algunas características distintivas se incluyen en la Tabla I.1.

La Figura I.2 y la Figura I.3 muestran partículas de forma esférica y laminar respectivamente.

Propiedad	Partícula esférica, D(50/50) 5,4 µm	Partícula laminar, D(50/50) 10,5 µm
Forma	Polvo	Polvo
Color	Gris	Gris oscuro
Olor	Inodoro	Inodoro
Densidad absoluta, g.cm <sup>-3</sup>	7,10	7,10
Densidad aparente, g.cm <sup>-3</sup>	2,40	1,00
Absorción de aceite, g/100g	7	14
Pureza, %	99,02	99,07

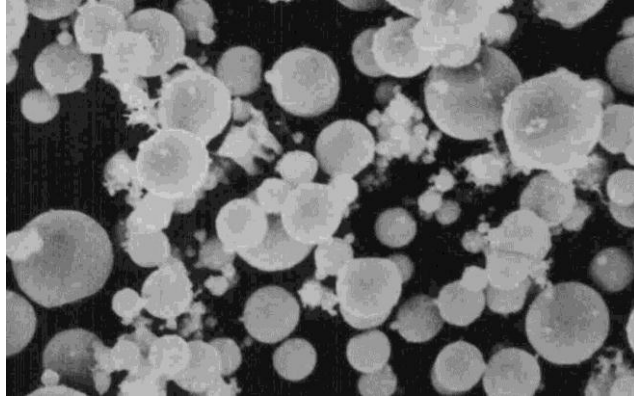
**Tabla I.1. Características físicas de los polvos de zinc metálico**

### I.1.2 Naturaleza de los ligantes

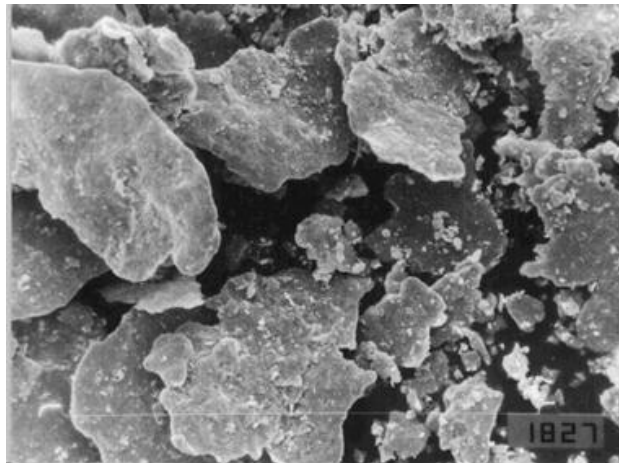
Los “primers” anticorrosivos tipo “zinc-rich” y aquellos modificados con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión se pueden formular con ligantes de naturaleza orgánica e inorgánica. De este modo, los valores de la CPVC varían fuertemente con el tipo de material formador de película seleccionado.

Ligantes orgánicos. En las formulaciones que utilizan caucho clorado como ligante se pueden emplear los grados 10 ó 20 cP (viscosidad a 25 °C en solución de tolueno, a 20% en peso), según si la aplicación se implementa con soplete o rodillo, respectivamente. El caucho clorado requiere una plastificación externa para mejorar propiedades físico-

mecánicas de la película por lo que usualmente se utiliza para ello parafina clorada 52% (relación resina/plastificante, desde 60/40 a 70/30 en peso). La mezcla solvente se selecciona según la viscosidad de la resina y el método de aplicación.



**Figura I.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polvo de zinc esférico**



**Figura I.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) del polvo de zinc laminar**

Cuando se emplea resina epoxi (curada con poliamina, poliamida, poliamino-amida, etc.) se debe contemplar el peso de resina por grupo epóxido (WPE, "Weight Per Epoxide") de la base epoxídica y el valor amina del endurecedor (mg de hidróxido de potasio por g de muestra). La mezcla solvente generalmente está basada en xileno, butanol e hidrocarburos oxigenados, en diferentes relaciones.

Las resinas vinílicas se emplean copolimerizadas según las características de película seca que se desea obtener en servicio. Este material también requiere la inclusión en la formulación de plastificantes adecuados para compatibilizar las diferentes propiedades; así por ejemplo, la parafina clorada 52% se incluye en una relación resina/plastificante 4/1 en peso. En general, el acetato de etilén glicol, el xileno y la metilisobutilcetona conforman excelentes mezclas solventes.

También es muy común la utilización para este tipo de “primer” de un polímero insaturado como material formador de película; en general, está basado en anhídrido maleico y glicoles diluidos en estireno (aproximadamente 60% de sólidos). El curado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente por el mecanismo de radicales libres (para ello, se emplea habitualmente peróxido de metiletilcetona como iniciador de reacción y octoato de cobalto o aminas terciarias aromáticas como catalizador) o bien por irradiación con UV (nula o mínima cantidad de iniciador de reacción).

**Ligantes inorgánicos.** Las pinturas ricas en zinc basadas en silicatos se pueden clasificar según que el curado se lleve a cabo por reacción química o tratamiento térmico (silicatos inorgánicos) o por autocurado (silicatos inorgánicos y orgánicos).

Los ligantes inorgánicos curados con reactivos químicos están basados en silicato de sodio o silicato de potasio y emplean agua como disolvente. El secado involucra la pérdida de vapor de agua y demora entre 1 y 2 horas. Por su parte, el curado requiere aplicar sobre la película seca una solución de ácido fosfórico o de fosfatos orgánicos con el agregado de agentes humectantes; la velocidad del proceso varía de forma directa con el aumento de la temperatura. Asimismo, el tratamiento térmico para causar la insolubilidad está limitado a pequeñas piezas.

Los ligantes inorgánicos de autocurado no requieren el empleo de tratamientos especiales luego de su aplicación. Están basados en silicatos de mayor relación molar sílice/álcali que los anteriores; así por ejemplo, los valores molares 4,0/1,0 y 4,5/1,0 para el  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  y el  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  resultan respectivamente adecuados. Estas pinturas curan por acción del dióxido de carbono del aire y por reacciones químicas internas complejas que conducen a una silicificación reticulada; además secan por pérdida de vapor de agua y la velocidad de curado se incrementa con la temperatura. Otros silicatos de mayor relación molar emplean como óxido metálico el  $\text{Li}_2\text{O}$  (e.g. 7,5/1,0).

Los “primers” basados en silicatos orgánicos (generalmente de etilo) secan rápidamente por la evaporación de la mezcla solvente (alcoholes, hidrocarburos aromáticos y glicoles); el curado involucra la hidrólisis con el vapor de agua del aire liberando alcohol etílico, por lo

que a temperaturas que exceden los 30 °C este proceso es muy lento o directamente no se lleva a cabo.

### **I.1.3 Valores críticos de la concentración de pigmento en volumen**

Las propiedades de la película también dependen de la concentración del pigmento en volumen (PVC, "Pigment Volume Concentration"). El valor de la PVC crítica (CPVC, "Critical Pigment Volume Concentration") está fuertemente influido por la habilidad del ligante para humectar las partículas del pigmento.

La CPVC se puede estimar a través del índice de absorción de aceite o bien evaluando diferentes propiedades de la película tales como densidad, resistencia a la tracción, tensión de adhesión, porosidad, permeabilidad, corrosión, formación de ampollas, abrasión húmeda, manchado y diversas propiedades ópticas (dispersión de la luz, opacidad, poder de teñido, brillo, etc.).

Los valores de la CPVC más elevados generalmente se obtienen con el caucho clorado (ligante polar), seguido por el epoxi y la resina vinílica (parcialmente polares) y finalmente el polímero insaturado (no polar). Considerando como referencia los ligantes parcialmente polares, el caucho exhibe una CPVC aproximadamente 20% mayor mientras que el polímero insaturado un 10% más reducido.

Para los ligantes inorgánicos, la CPVC más elevada generalmente se obtiene con el silicato orgánico ya que los alcalinos presentan propiedades humectantes más reducidas. Tomando como referente caucho clorado, los "primers" basados en silicato de etilo presentan una CPVC similar mientras que el silicato de sodio exhibe un valor más reducido, aproximadamente del 5%.

Una de las características más distintivas que hacen atractivo el empleo de las pinturas basadas en silicatos tanto orgánicos como inorgánicos con respecto a aquéllas que incluyen resinas en su composición son la excelente resistencia a la exposición a la luz y al agua, lo cual le confiere una vida útil más prolongada en servicio (mayor resistencia al tizado, cuarteado, agrietado, escamación, etc.) debido a las características minerales de la película formada. Por otro lado, las pinturas formuladas con zinc metálico y basadas en silicatos orgánicos presentan un mayor costo que aquéllas con ligantes orgánicos mientras que los silicatos inorgánicos conforman el material formador de película más económico.

Una desventaja general de los "primers" que incluyen silicatos como ligante es que exhiben una menor facilidad de aplicación que los que contienen ligantes orgánicos; particularmente los silicatos alcalinos requieren una mayor exigencia en la preparación de la superficie debido a su reducida capacidad de humectación del sustrato metálico.

### **I.1.4 Manufactura de las imprimaciones**

Generalmente se emplean molinos de bolas para la elaboración de volúmenes limitados o bien equipos continuos de alta velocidad para grandes producciones.

Antes de la aplicación, se incorpora con agitación mecánica o manual el zinc metálico provisto en un segundo envase (el zinc en presencia de trazas de humedad libera gas hidrógeno lo cual fundamenta que las pinturas basadas en zinc se provean en dos envases). Finalmente, se adicionan los agentes de curado en aquellos ligantes que así lo requieran.

### **I.1.5 Ensayos de las imprimaciones**

La determinación del comportamiento en servicio de la película seca de los “primers” basados en zinc requiere de ensayos acelerados de laboratorio. Habitualmente las formulaciones se aplican sobre paneles de acero SAE 1010 de aproximadamente 100x150x1 mm, arenados al grado ASa 2½ (SIS 05 59 00/67) y desengrasados con vapor de tolueno; la rugosidad máxima oscila en 40 µm. El espesor de la única capa del “primer” debe ser aproximadamente de 75 a 80 µm y se realiza con pincel o soplete, resultando conveniente la protección de los bordes por inmersión en una solución de una resina acrílica estirenada.

La evaluación del comportamiento de pinturas protectoras requiere que las propiedades valoradas sean representativas de las exigencias a la cual será sometido el producto en servicio y que además presenten una evolución creciente y decreciente en función de la PVC para optimizar la formulación. Así, por ejemplo, se pueden seleccionar para los “primers” basados en zinc metálico los ensayos de resistencia a la corrosión y a la formación de ampollas en cámaras adecuadas.

**Resistencia a la corrosión: grado de oxidación.** Luego de la aplicación del “primer” sobre los paneles se efectúa un corte en X sobre la superficie pintada y se exponen durante lapsos diferentes, según la formulación, en Cámara de Niebla Salina (ASTM D117 (35±1 °C; pH 6,5 a 7,2; pulverización continua de una solución de cloruro de sodio al 5±1% en peso), Figura I.4.

El Método A consiste en la evaluación del grado de corrosión en el corte en X; la calificación 10 define un grado de avance de la corrosión de 0 mm y 0 corresponde a 16 mm o más. El Método B valora el resto del panel; se cuantifican con 10 los casos que no presentan fallas (0% de área corroída) y 0 implica más del 75% del panel con fallas, Figura I.5 y Figura I.6.

**Resistencia a la formación de ampollas: grado de ampollamiento.** Para evaluar la resistencia a la formación de ampollas de origen



osmótico, los paneles pintados se exponen durante lapsos variables en Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247).

El tamaño de las ampollas se describe arbitrariamente también en la escala numérica de 10 a 0, en la que 10 representa ausencia de ampollas. La frecuencia se define con las letras D (denso), MD (medio denso), M (medio) y F (poco). Las fotos patrones presentes en la Norma permiten realizar la calificación en forma comparativa de los paneles experimentales, Figura I.7.



**Figura I.4. Cámara de Niebla Salina**

## **I.2 COMPOSICIONES ANTICORROSIVAS TRIPIGMENTADAS BASADAS EN CAUCHO CLORADO**

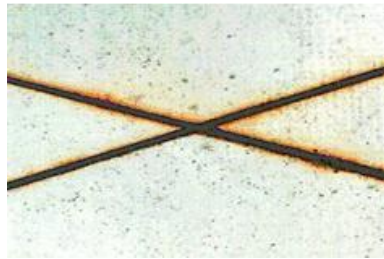
Las capas protectoras, como se mencionara, son reconocidas como el método más conveniente desde el punto de vista técnico-económico para la protección de estructuras de acero expuestas a atmósferas salinas y al agua de mar. Muchos recubrimientos han sido empleados para lograr este objetivo; algunos de ellos, sin embargo, muestran un comportamiento menos satisfactorio de lo esperado.

El objetivo fundamental de este estudio fue profundizar en el desempeño de las imprimaciones que contienen zinc laminar solo o bien zinc laminar mezclado con un extendedor y/o un pigmento

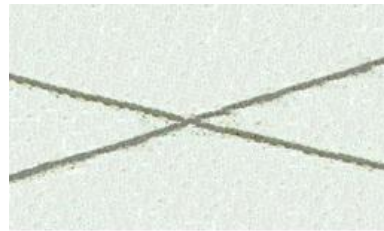
inhibidor de la corrosión mediante pruebas aceleradas en Cámara de Niebla Salina y Cabina de Humedad Relativa 100%.

### I.2.1 Formulación y fabricación de las imprimaciones

**Zinc metálico.** Las características de las partículas de zinc metálicas se muestran en la Tabla I.2; en ella se incluyen diferentes propiedades tales como densidad, tamaño de las partículas e índice de absorción de aceite.

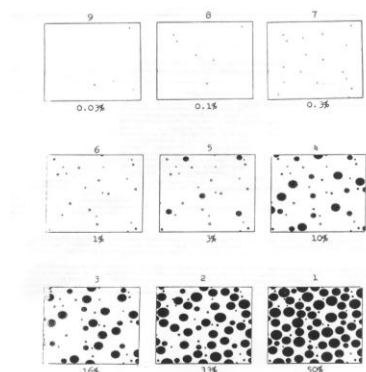


Panel A

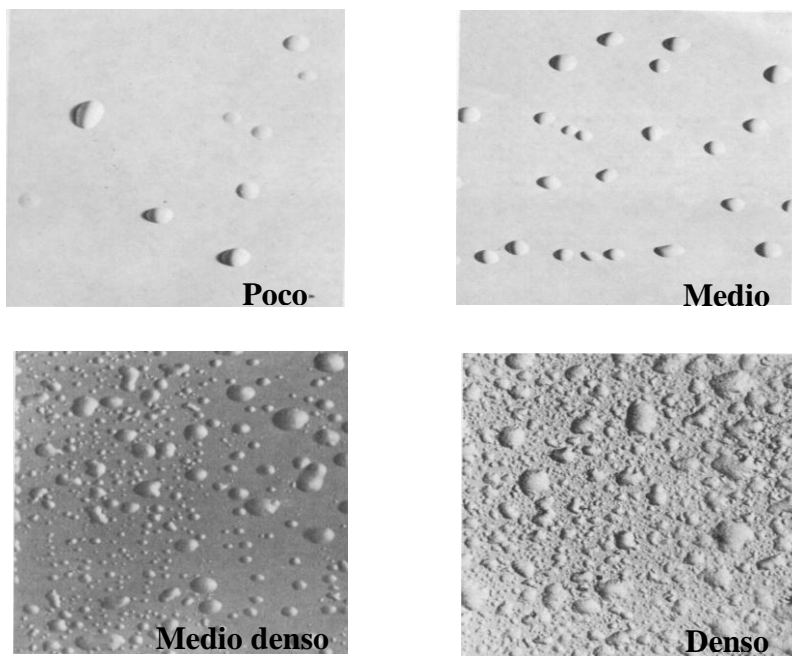


Panel B

**Figura I.5. Paneles pintados luego del ensayo en Cámara de Niebla Salina**



**Figura I.6. Porcentaje de área corroída (ASTM D610)**



**Figura I.7. Patrones de la Norma ASTM D714 para el tamaño de ampollas nº 2 y cuantificación de la frecuencia**

<b>Pigmentos y extendedores</b>	<b>Densidad, g.cm<sup>-3</sup></b>	<b>Diámetro (D 50/50), µm</b>	<b>Absorción de aceite, g/100 g</b>
Zinc laminar	7,10	10,5	14
Tanato de hierro	1,53	2,9	20
Silicato de calcio sintético	2,26	12,1	280

**Tabla I.2. Características de los pigmentos**

**Extendedor y pigmento inhibidor.** Con el objeto de mejorar la eficacia de las imprimaciones ricas en zinc laminar, se formularon diversas composiciones modificadas debido al ya mencionado elevado contacto eléctrico entre las partículas: un extendedor y/o un pigmento inhibidor de la corrosión metálica fueron incluidos respectivamente para disminuir el contacto eléctrico entre las partículas (consumo del zinc) y para mejorar la acción anticorrosiva. Para estudiar estas variables, se seleccionaron un silicato de calcio sintético como espaciador y un tanato de hierro como inhibidor, Tabla I.2.

**Material polimérico formador de película.** Se seleccionó caucho clorado 20 cP ya que resulta adecuado por su peso molecular para su aplicación con pincel. Las películas de caucho clorado son duras y frágiles sin plastificación; parafina clorada 52% con una relación

resina/plastificante 70/30 en peso, fue empleada para optimizar las propiedades de la película. Un hidrocarburo aromático C9 y aguarrás mineral en relación 4/1 en peso fue usado como mezcla solvente.

**Composición del pigmento.** Las imprimaciones de zinc laminar fueron modificadas con el citado extendedor y el pigmento inhibidor mencionado. La Tabla I.3 muestra la identificación de las imprimaciones.

**Concentración del pigmento en volumen.** Datos de pruebas preliminares en cámara de niebla salina, con valores de PVC desde 10 a 70% para todas las formulaciones, permitió definir el rango de PVC más conveniente para estudiar en cada caso.

Para ello se partió de la CPVC estimada en el ensayo de corrosión y de los resultados de permeabilidad sobre películas libres (75/80  $\mu\text{m}$ ) empleando el método de Gardner. Se seleccionaron valores de PVC que oscilaron de 20% a 50% para las formulaciones modificadas y de 45,0 a 62,5% para las que incluyeron sólo zinc laminar; en todos los casos, la variación del PVC entre muestras consecutivas fue de 2,5%.

“Primer”	Zinc/extendedor/inhibidor, relación en volumen	CPVC estimado, %
A	100,0/0,0/0,0	60,0
B	70,0/30,0/0,0	32,5
C	80,0/20,0/0,0	37,5
D	67,5/27,5/5,0	35,0
E	65,0/25,0/10,0	37,5
F	77,0/17,5/5,0	40,0
G	75,0/15,0/10,0	45,0

**Tabla I.3. Identificación de las imprimaciones modificadas**

**Dispersión de los pigmentos.** El pigmento inhibidor y/o el extendedor según el caso, fueron dispersados en primer lugar en un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total durante 24 horas. Se realizó un control reológico para corroborar tanto la eficacia como la estabilidad de dispersión de los pigmentos; en todos los casos, la viscosidad fue ajustada para lograr un flujo laminar. Todas las imprimaciones fueron elaboradas por duplicado. Finalmente, la incorporación del zinc metálico se realizó con un equipo de alta velocidad de agitación (30 segundos, a 1400 revoluciones por minuto) previo a la aplicación.

## **I.2.2 Parte experimental**

Los paneles se prepararon como se describe en el punto I.1.5. Luego del secado (72 horas, en ambiente de laboratorio), se aplicó una capa de pintura intermedia (aproximadamente 25/30  $\mu\text{m}$ ) de caucho clorado

plastificado, basada en óxido de hierro micáceo, cuya composición se observa en la Tabla I.4.

Óxido de hierro micáceo (MIOX AS)	52,2
Barita micronizada	7,6
Talco micronizado	3,8
Caucho clorado R-20	24,1
Parafina clorada 52%	10,3
Estabilizante epoxídico	0,7
Aditivos dispersantes y tixotrópicos	1,3
PVC, %	35,0

**Tabla I.4. Composición de la pintura intermedia, % en peso**

En todos los casos, los paneles fueron preparados por duplicado y almacenados durante siete días a  $20 \pm 2$  °C antes del empezar los ensayos. Los procedimientos estandarizados ASTM B117 (Cámara de Niebla Salina) y ASTM D2247 (Cabina de Humedad Relativa 100%) fueron realizados sobre las paneles pintados. Éstos fueron evaluados con la norma ASTM D1654 y ASTM D714 para determinar el grado de oxidación y el grado de ampollamiento, respectivamente.

### I.2.3 Resultados y discusión

El grado de oxidación de los paneles recubiertos luego de su exposición en la Cámara de Niebla Salina está incluido en la Tabla I.5 y la Tabla I.6.

Área	"Primer"	PVC, %							
		45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5
<b>Método A</b>	<b>A</b>	8-9	9	9-10	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	9-10
<b>Método B</b>	<b>A</b>	8-9	8-9	9-10	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	8-9

**Tabla I.5. Pinturas ricas en zinc laminar  
Cámara de Niebla Salina (ASTM B117, 1500 horas)  
Grado de oxidación, ASTM D1654**

Área	"Primer"	PVC, %												
		20,0	22,5	25,0	27,0	30,0	32,5	35,0	37,5	40,0	42,5	45,0	47,5	50,0
Método A	B	*	8	8	8-9	9-10	9-10	8	8	9	*	*	*	*
	C	*	*	*	7-8	9	10	10	9-10	8	8	8	*	*
	D	*	7-8	8-9	9-10	9-10	9-10	10	9-10	9-10	*	*	*	*
	E	*	*	7-8	8-9	9-10	10	10	10	9	9-10	*	*	*
	F	*	*	*	9-10	10	9-10	10	10	10	9	9	*	*
	G	*	*	*	*	9-10	10	10	10	10	10	10	9	*
	Método B	B	*	7	8	9-10	9-10	9-10	7-8	7	6-7	*	*	*
C	*	*	*	7-8	9	9-10	10	10	7-8	6-7	6	*	*	
D	*	6-7	7	9-10	9-10	9-10	10	8-9	8	*	*	*	*	
E	*	*	7	7-8	9-10	10	10	10	7-8	7	*	*	*	
F	*	*	*	9	9-10	9-10	10	10	10	8	7-8	*	*	
G	*	*	*	*	9	9-10	9-10	10	10	10	10	8	*	

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

**Tabla I.6. Pinturas con zinc laminar modificadas  
Cámara de Niebla Salina (ASTM B117, 1500 horas)  
Grado de oxidación, ASTM D1654**

Según las observaciones visuales realizadas durante los ensayos, en particular en la zona más cercana al corte X, las imprimaciones basadas en partículas laminares se cubrieron más abundantemente con los productos blancos de corrosión del zinc que las imprimaciones modificadas. Estas últimas y los datos del grado de oxidación sugieren que el zinc laminar proporciona un ánodo demasiado activo inclusive con valores de la PVC muy inferiores al valor crítico estimado; por lo tanto, el ánodo se desgasta innecesariamente.

Por otro lado, el grado de ampollamiento de los paneles experimentales en la Cámara de Humedad Relativa al 100% se incluye en la Tabla I.7 y la Tabla I.8.

En lo referente al grado de ampollamiento, los resultados correspondientes a todas las composiciones en las cuales el zinc laminar fue empleado como único pigmento muestran una tendencia evidente a un elevado ampollamiento, en particular para valores de la PVC ligeramente menores que el valor crítico. La formación de productos solubles de corrosión en las imprimaciones basadas en zinc laminar puede ser el fundamento de la reducida resistencia al ampollamiento (particularmente a valores de PVC inferiores al CPVC) determinado en los ensayos en la Cabina de Humedad Relativa 100% (ampollamiento osmótico).

Sin embargo, parece que la resistencia a la corrosión empleando zinc laminar podría mantenerse y si la tendencia al ampollamiento pudiera ser eliminada (a valores de PVC inferiores a CPVC) se ganarían algunas ventajas técnicas y económicas en el empleo de este

pigmento. Seguramente, el comportamiento de las imprimaciones ricas en zinc laminar fundamenta el estudio de formulaciones modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica.

"Primer"	PVC, %							
	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5
<b>A</b>	2-D	4-D	4-MD	<b>6-MD</b>	<b>6-MD</b>	<b>8-F</b>	<b>10</b>	<b>10</b>

**Tabla I.7. Pinturas ricas en zinc laminar  
Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247, 500 horas)  
Grado de ampollamiento, ASTM D714**

"Primer"	PVC%											
	20,0	22,5	25,0	27,5	30,0	32,5	35,0	37,5	40,0	42,5	45,0	47,5
<b>B</b>	*	8-F	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	10	10	10	*	*	*
<b>C</b>	*	*	*	9-F	<b>9-F</b>	<b>9-F</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	10	10	10	*
<b>D</b>	*	9-F	9-F	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	10	10	*	*	*
<b>E</b>	*	*	9-F	9-F	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	10	10	*	*
<b>F</b>	*	*	*	8-MD	<b>8-F</b>	<b>8-F</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	10	10	10	*
<b>G</b>	*	*	*	*	2-D	2-D	4-MD	<b>6-MD</b>	<b>6-F</b>	<b>8-F</b>	<b>10</b>	10

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

**Tabla I.8. Pinturas con zinc laminar modificadas  
Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247, 500 horas)  
Grado de ampollamiento, ASTM D714**

Particularmente el empleo del silicato de calcio sintético y en menor medida el pigmento inhibidor conduce a una reducción de la CPVC, Tabla I.3.

Un estudio simultáneo de los datos experimentales fue realizado teniendo en cuenta que el mejor funcionamiento es logrado con valores de PVC iguales o ligeramente inferiores a la correspondiente CPVC. El análisis de los resultados involucró el valor de la CPVC estimada y los tres inferiores consecutivos en un rango de PVC de 7,5%; todos ellos están indicados en negrita en las respectivas tablas que incluyen el grado de oxidación y el grado de ampollamiento.

Se determinó de la manera antes mencionada de cada imprimación (en una primera etapa se calculó el valor medio del grado de oxidación correspondiente a las áreas con corte y sin corte y en un segundo paso se adicionó el valor del grado de ampollamiento).

Los resultados están incluidos en la Tabla I.9. Los valores más altos corresponden al mejor comportamiento simultáneo en la Cámara de Niebla Salina y en la Cabina de Humedad Relativa 100%.

“Primer”	Valor suma
A	66,5
B	76,0
C	75,0
D	78,5
E	79,5
F	75,0
G	68,8

**Tabla I.9. Valores suma de los grados de oxidación y grado de ampollamiento para las imprimaciones de zinc laminar estudiadas**

En conclusión, en principio es posible seleccionar un extendedor de alta absorción de aceite como separador de las partículas de zinc, resultando sin embargo muy importante definir adecuadamente la PVC y la composición del pigmento (relación zinc laminar/extendedor) para obtener el mejor comportamiento. Por ejemplo, para el caucho clorado de 20 cP las imprimaciones con silicato de calcio sintético (absorción de aceite de 280) como extendedor (protegidas con una pintura intermedia basada en caucho clorado y óxido de hierro micáceo), ensayadas durante 1500 horas en Cámara de Niebla Salina y 500 horas en la Cabina de Humedad Relativa 100%, la mejor eficiencia fue obtenida con la muestra B (PVC de 25,0 a 32,5%, relación zinc laminar/extendedor 70/30 en volumen) con un valor suma de 76,0. Sin embargo, la incorporación de un pigmento inhibidor de la corrosión metálica a la imprimación citada anteriormente, en niveles inferiores al extendedor (5 ó 10% en volumen sobre la pigmentación total) mejoró aún la eficiencia de los mismos. Así, por ejemplo, la formulación E (relación zinc laminar/silicato de calcio sintético/tanato de hierro, 65,0/25,0/10,0 en volumen) presentó el mejor desempeño de todas las pinturas ensayadas (valor suma 79,5), seguida de la composición D (relación 67,5/27,5/5,0, valor suma 78,5).

Cabe mencionar que todas las imprimaciones modificadas presentaron una mejor performance, contemplando los grados de oxidación y de ampollamiento en forma simultánea, que aquella basada en zinc laminar como único pigmento.

Para estas excelentes muestras, el reducido contenido de zinc en la película seca parece ser suficiente para alcanzar un funcionamiento óptimo para los dos ensayos acelerados considerados, los que implican obtener una protección catódica efectiva del sustrato y también una acción galvánica controlada evitando así la aparición de grandes



cantidades de productos de zinc solubles que promueven el fenómeno osmótico y en consecuencia el ampollamiento de la película.

Los datos indican que algunas imprimaciones de zinc laminar son muy versátiles ya que ellas pueden ser formuladas en un rango amplio de PVC sin modificar su performance.

### **I.3 IMPRIMACIONES EPOXÍDICAS RICAS EN MEZCLAS DE ZINC ESFÉRICO/ZINC LAMINAR**

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

Además, cuando una pintura de terminación se aplica en una zona de alta porosidad (los espacios intersticiales están ocupados por gases y vapores), se forman usualmente pequeños "pinholes" (discontinuidades del diámetro de un alfiler) en la película aplicada debido al burbujeo de dichos gases y vapores confinados en los poros de la imprimación, la cual queda por lo tanto expuesta a la acción del medio agresivo.

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

#### **I.3.1 Selección de los pigmentos de zinc**

Se emplearon dos tipos de partículas de zinc metálico de diferente forma, uno de ellos esférico y el otro laminar. Ambos pigmentos, que cumplen con los requerimientos de la Norma ASTM D520, presentaron muy bajo nivel de impurezas a los efectos de no disminuir el carácter protector de la película; el contenido de zinc metálico en ambos casos

fue superior al 97% en peso (las impurezas estuvieron constituidas fundamentalmente por óxido de zinc).

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

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

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

Las características físicas de ambos tipos de pigmentos usados en esta experiencia se indican en la Tabla I.1. Por su parte, la Tabla I.10 y la Tabla I.11 incluyen las correspondientes distribuciones de tamaño de partículas; se observa que el D(50/50) es 5,4  $\mu\text{m}$  y 10,5  $\mu\text{m}$  para el zinc esférico y laminar respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo empleando un sedígrafo Micromeritics con alcohol etílico para mantener en suspensión las partículas de los pigmentos, sin ningún tratamiento previo.

### **I.3.2 Formulación y manufactura de las imprimaciones**

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

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

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

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

**Tabla I.10. Distribución de tamaño de partícula del zinc esférico**

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

**Tabla I.11. Distribución de tamaño de partícula del zinc laminar**

**Dispersión de los pigmentos.** Se utilizó un equipo de alta velocidad de agitación para dispersar el pigmento correspondiente en el vehículo arriba citado en el momento previo a la aplicación de la imprimación; las condiciones operativas se mencionan en la Tabla I.12. Finalmente, se incorporó el agente de curado en la relación sugerida por el fabricante y verificada por los autores según el peso equivalente de la poliaminoamida y el WPE de la base epoxídica.

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

**Tabla I.12. Características del dispersor de alta velocidad**

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

### **I.3.3 Ensayos realizados**

La preparación de los paneles se llevó a cabo como se indica en el punto I.1.5. La adhesión en húmedo de la película (suponiendo que las imprimaciones en estudio se emplearán en estructuras aéreas) se determinó con un Elcometer Tester Model 106 (ASTM D4541); para permitir el curado, los paneles se dispusieron en condiciones de laboratorio ( $20\pm 2$  °C;  $65\pm 3\%$  de humedad relativa) durante 10 días. Luego, se realizaron 10 determinaciones sobre cada panel y se promediaron los resultados.

Paralelamente y en otra serie de paneles, se realizaron ensayos en Cámara de Niebla Salina (ASTM D117) y Cámara de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247) como así también Exposición a la Intemperie en la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires.

Para estos ensayos se aplicó una capa de pintura de terminación de naturaleza acrílico-poliuretánica antes de finalizar el curado de la imprimación epoxídica (luego de 3 ó 4 días de aplicada esta última). Esta pintura fue preparada en un molino de bolas en escala de laboratorio (volumen total 3,50 litros) pigmentada con dióxido de titanio (variedad rutilo), barita (sulfato de bario) y talco (silicato alcalino de magnesio) en 33,3; 53,5 y 13,2% en peso sobre pigmento,

respectivamente; la PVC fue 28,6%. Para esta aplicación también se utilizó un equipo de pulverización de alta presión, alcanzando en una sola capa un espesor de película seca de 50-55  $\mu\text{m}$ .

Las condiciones operativas tanto de la Cámara como de la Cabina arriba citadas están descriptas en el punto I.1.5; en lo referente a la exposición al medio natural, los paneles se ubicaron con una inclinación de 45° mirando hacia el norte, Tabla I.13.

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

### I.3.4 Resultados y discusión

**Adhesión en húmedo.** Los resultados indican que a bajo nivel de pigmentación y a medida que la PVC se incrementó la adhesión también aumentó hasta alcanzar un valor máximo; a mayor nivel de pigmentación, la adhesión disminuyó abruptamente. El citado valor máximo corresponde a la CPVC.

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

**Tabla I.13. Características de la ciudad de La Plata, Argentina**

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

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

Otra importante conclusión alcanzada es que en general, a medida que el contenido de zinc laminar se incrementó en detrimento del esférico,

los valores de la CPVC disminuyeron desde aproximadamente 66% para la imprimación A hasta 52% para la E, con reducciones del 3 ó 4% en cada serie; simultáneamente, se registró un incremento en los valores de la adhesión húmeda de la película. La forma de las partículas y la distribución de tamaño del zinc laminar fundamentarían este comportamiento.

**Grado de oxidación en Cámara de Niebla Salina y en Exposición a la Intemperie.** Los valores medio de la eficiencia anticorrosiva de los paneles pintados están incluidos en la Tabla I.14 y la Tabla I.15; la evaluación fue realizada empleando la norma ASTM D1654 (Método A, falla en el corte en X; Método B, en el resto de la superficie).

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

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

Sin embargo cuando la evaluación se realizó en las inmediaciones del corte en X, se detectó una mejora en la capacidad inhibitoria de la corrosión de las imprimaciones formuladas con zinc laminar; al finalizar ambos ensayos, el grado de oxidación en las Series B, C, D y E, con valores de PVC cercanos a las CPVC correspondientes, oscilaron entre 9 y 10, mientras que en la Serie A (100% de zinc esférico) la resistencia a la corrosión a las PVC más adecuadas (65,0 y 67,5%) fue más baja, 7 ó 7-8.

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

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

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

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

**Tabla I.14. Grado de corrosión, 3500 h en Cámara de Niebla Salina**

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

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

**Tabla I.15. Grado de corrosión, 55 meses de exposición a la intemperie**

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

cercanos al crítico ya que fueron observadas elevadas cantidades de productos blancos de corrosión del zinc como así también menor vida útil.

### **Grado de ampollamiento en Cámara de Humedad Relativa 100%.**

Los valores medio para 968 horas (40 días) están mencionados en la Tabla I.16. El grado de ampollamiento, evaluado según la Norma ASTM D714, describe el tamaño de las ampollas en una escala numérica arbitraria que varía de 10 a 0 (10 representa la superficie recubierta libre de ampollas, es decir ninguna proyección con líquido en su interior) y define la frecuencia de las mismas cualitativamente con D (densa), MD (medianamente densa), M (media) y F (poca).

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

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

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

**Tabla I.16. Grado de ampollamiento, 986 h en Cámara de Humedad Relativa 100%**

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

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

### **I.3.5 Conclusiones**

- Las imprimaciones basadas en zinc laminar mostraron una aparente reducción en la PVC efectiva; los niveles de 50,0; 52,5 y 55,0%



presentaron la mejor performance (valores cercanos a las correspondientes CPVC). La CPVC de estas imprimaciones es significativamente más baja que aquella determinada para la imprimación basada sólo en zinc esférico (valor aproximado, 66%).

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

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

#### **I.4 IMPRIMACIONES NANOESTRUCTURADAS CON POLVO DE ZINC MICROESFÉRICO/POLVO DE NANOZINC**

Los problemas anteriormente mencionados para el polvo de zinc esférico condujeron al estudio de otras formas de zinc ya que las propiedades fisicoquímicas así como el comportamiento frente a la corrosión de estos imprimantes están notablemente afectadas por el tamaño y la forma de las partículas y la concentración de pigmento de volumen; así por ejemplo, se puede mencionar el zinc laminar el cual fue intensamente estudiado en los capítulos anteriores.

El objeto del presente estudio es la formulación, la elaboración y la evaluación de la performance de imprimaciones anticorrosivas basadas en un silicato de litio nanoestructurado como material formador de película y en microzinc metálico esférico solo o bien mezclado en diferentes relaciones con nanozinc como pigmento inhibidor de la corrosión metálica con el fin de mejorar el contacto eléctrico y consecuentemente la capacidad anticorrosiva.

##### **I.4.1 Parte experimental**

**Material formador de película.** Se emplearon soluciones acuosas de silicato de litio de alta relación molar sílice/álcali (7,5/1,0 en peso). Experiencias previas con las citadas soluciones extendidas sobre vidrio permitieron inferir que un elevado contenido de dióxido de silicio en la composición permite una mayor velocidad de curado de la película (silicificación) y además una menor velocidad de disolución en agua.

En principio, se seleccionó un silicato de litio comercial (relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 en solución al 25% p/p); éste se define como un silicato soluble ya que se disuelve en agua formando soluciones viscosas con un alto grado de estabilidad.

Posteriormente y con el fin de incrementar la relación sílice/álcali se utilizó una solución de sílice coloidal de nanodimensiones de tipo alcalino (contenido de óxido de sodio, 0,32%) al 30% p/p. La sílica sol, también conocida como sílice hidrosol, es una solución coloidal de partículas de sílice altamente hidratadas dispersas en agua; es inodora, insípida y no tóxica, posee un valor de pH de 9,2 y una densidad de  $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La nanosílice empleada en este trabajo tiene una densidad de  $2,31 \text{ g.cm}^{-3}$ . La forma y tamaño de las partículas asociadas fue evaluado con SEM mientras que el área específica usando el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller); en ambos casos, antes de llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron calentadas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas para producir la desorción térmica de las sustancias orgánicas que podrían estar adsorbidas durante la manufactura y que bloquearían los centros activos de la superficie de la sílice disminuyendo la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido durante la estimación de la isoterma de BET. En el caso de las observaciones realizadas por SEM, las muestras a testear fueron metalizadas con Au-Pd luego de someterlas a un tratamiento térmico.

Los agregados de las partículas individuales poseen un diámetro efectivo de  $1022 \text{ nm}$  (SEM); el área específica fue de  $216 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (BET). La relación  $6/\bar{d}.\rho$  indicó con precisión el área específica de las partículas, sugiriendo que las partículas individuales poseen un diámetro promedio  $\bar{d}$  de aproximadamente  $12 \text{ nm}$ .

El objetivo fue elaborar sistemas constituidos por una matriz inorgánica (silicato alcalino) y un componente nanométrico (sílice) distribuido en forma homogénea en la mencionada matriz, para determinar su comportamiento como ligante para pinturas anticorrosivas no contaminantes.

El sistema nanocompuesto fue preparado con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  de 7,5/1,0; la incorporación de la solución de nanosílice al silicato alcalino coloidal fue llevada a cabo fácilmente. Una solución acuosa comercial de silicato alcalino de relación molar 7,5/1,0 sílice/óxido de litio fue usada como referencia.

En ensayos previos de laboratorio se estudió la formación de un polímero inorgánico por silificación ácida empleando silicatos solubles y catión zinc para proveer insolubilidad (diversas sales solubles del mencionado catión fueron adicionadas a las soluciones de silicato soluble); en los mencionados ensayos se observó la rápida formación de un gel en la interfase seguido por la propagación de la reacción

dentro de la fase acuosa. Finalmente se separó una masa coagulada y se observó que los precipitados fueron predominantemente amorfos.

Las propiedades de los vidrios (densidad, índice de refracción y tensión de interfase) fueron estudiadas. En lo referente a la densidad, un ligero decrecimiento fue notado luego de la incorporación de sílice: se partió del valor  $2,297 \text{ g.cm}^{-3}$  para la relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 y se llegó a  $2,251$  y  $2,238 \text{ g.cm}^{-3}$  respectivamente para los ligantes A (relación 7,5/1,0 comercial) y B (relación 7,5/1,0 nanoestructurado).

Por su parte, el índice de refracción para los citados sistemas se redujo de 1,482 (relación 3,5/1,0) a 1,473 y 1,462 respectivamente para los citados ligantes comercial y nanoestructurado de alta relación sílice/álcali; resulta oportuno mencionar que estos valores se encuentran en el rango de los que presentan los materiales poliméricos y los extendedores habitualmente empleados en la formulación de pinturas.

En lo referente a la tensión de interfase ligante silicificado/aire a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , los ligantes A y B presentaron respectivamente valores de  $205$  y  $191 \text{ dina.cm}^{-1}$ ; se concluye que el ligante nanoestructurado tiene una menor afinidad superficial por las partículas de zinc metálico, lo cual permite inferir una más baja capacidad de humectación, penetración y propagación durante la dispersión del pigmento previo a la aplicación.

**Pigmentación.** Se emplearon dos muestras de polvo de zinc comercial; los diámetros medio de partícula D 50/50 fueron de  $4 \text{ }\mu\text{m}$  (fino) y de  $8 \text{ }\mu\text{m}$  (regular). Las características principales son respectivamente 98,1 y 98,3% de zinc total; 94,1 y 94,2% de zinc metálico; 5,0 y 5,1% de óxido de zinc y  $2282$  y  $1162 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$  de área específica (BET).

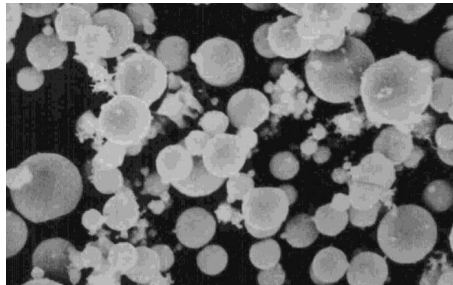
Además, en algunas muestras ambos pigmentos de microzinc esférico fueron parcialmente reemplazados por nanozinc; resulta oportuno mencionar que comercialmente el método más usado para producir la nanopartícula de zinc es el proceso de evaporación láser. En el presente trabajo se emplearon polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc en relaciones 90/10, 80/20 y 70/30 en peso.

El nanozinc empleado tiene apariencia de polvo gris, forma esférica con un diámetro medio de  $35 \text{ nm}$  y distribución entre  $5$  y  $75 \text{ nm}$ , lo cual le confiere elevada área específica (BET,  $42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ); la pureza es muy elevada, aproximadamente 99,8% en peso; finalmente la densidad aparente es  $0,29 \text{ g.cm}^{-3}$ .

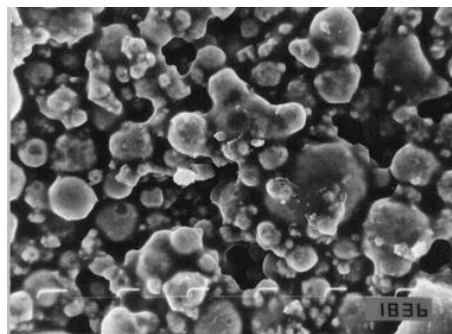
En las Figuras I.8, I.9 y I.10 se observa respectivamente la microscopía electrónica de barrido para el polvo de zinc esférico de  $4 \text{ }\mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso), para una pintura recientemente aplicada basada en este tipo de pigmento y para una pintura de las características antes mencionadas pero luego de  $1500$

horas de exposición en cámara de niebla salina. Las muestras fueron también previamente metalizadas con Au-Pd previamente a las observaciones con SEM.

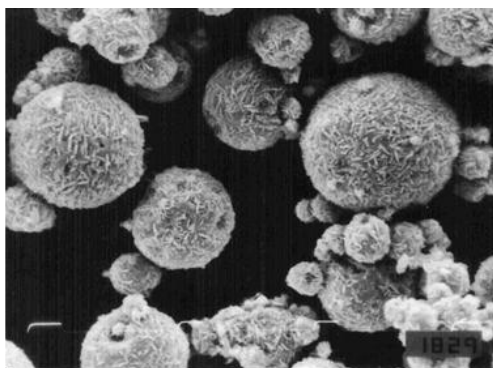
**Concentración de pigmento en volumen.** Los valores de la PVC oscilaron de 47,5 a 70,0%; la variación de dos valores de la PVC entre muestras consecutivas fue 2,5% en todos los casos. Datos preliminares de ensayos de laboratorio (Cámara de Niebla Salina), con valores de PVC de 10 a 70% para todas las formulaciones, permitieron definir el rango de la PVC más conveniente para estudiar en cada caso. Para ello, los valores de la PVC considerados fueron estudiados comenzando desde 57,5 a 70,0% para todas las formulaciones con microzinc como único inhibidor de la corrosión y desde 47,5 a 60,0% para aquellas con relación en peso de microzinc/nanozinc 70/30. La identificación de las muestras se indica en la Tabla I.17. Cada muestra fue elaborada con valores de PVC de 47,5 a 70,0%; la variación de la PVC de dos muestras consecutivas fue de 2,5%.



**Figura I.8. SEM del polvo de zinc esférico de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso)**



**Figura I.9. SEM de película de pintura basada en zinc esférico de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso) no envejecida**



**Figura I.10. SEM de película de pintura basada en zinc esférico de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro medio/nanozinc (relación 90/10 en peso) luego de 1500 horas de exposición en Cámara de Niebla Salina**

<b>Tipo de material formador de película</b>	A. Solución comercial coloidal, relación molar sílice/álcali 7,5/1,0
	B. Solución nanosílice/álcali experimental, relación molar 7,5/1,0
<b>Polvo de zinc microesférico</b>	I. Polvo de zinc esférico fino, D 50/50 4 $\mu\text{m}$
	II. Polvo de zinc esférico fino regular, D 50/50 8 $\mu\text{m}$
<b>Composición del pigmento inhibidor</b>	1. Polvo de zinc microesférico puro, 100%
	2. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 90/10 p/p
	3. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 80/20 p/p
	4. Polvo de zinc microesférico/polvo de nanozinc, 70/30 p/p

**Tabla I.17. Identificación de las muestras**

#### **I.4.2 Preparación de los paneles**

La preparación de los paneles se llevó a cabo como se indica en el punto I.1.5. En todos los casos, y con el fin de asegurar el curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones controladas de laboratorio ( $25 \pm 2$  °C y  $65 \pm 5\%$  de humedad relativa) durante siete días.

El estudio se diseñó en forma factorial del tipo 2 (tipo de ligante) x 2 (diámetro medio de las partículas de microzinc) x 4 (composición del pigmento metálico) x 6 (valores de PVC), lo que hace un total de 96 combinaciones. Los paneles se prepararon por duplicado y los resultados fueron promediados.

### I.4.3 Ensayos de laboratorio

Luego del proceso de curado, los paneles de 150x80x2 mm fueron sumergidos en una solución 0,1 M de cloruro de sodio durante 70 días a 25 °C y pH 7,0. Se realizó una inspección visual a lo largo de la experiencia.

El potencial de electrodo fue determinado en función del tiempo de exposición; dos tubos cilíndricos de acrílico transparente fueron fijados en cada plato y los resultados fueron promediados. El tamaño del tubo fue de 10 cm de longitud y de 5 cm de diámetro, con el borde inferior aplanado; el área geométrica de la celda fue 20 cm<sup>2</sup>. Un electrodo de calomel saturado (SCE) fue utilizado como electrodo de referencia. El potencial fue medido con un electrómetro digital de elevada impedancia de entrada.

Otra serie de paneles similares fueron ensayados en Cámara de Niebla Salina (1500 horas) y en Cabina de Humedad Relativa 100% (1000 horas), bajo las condiciones operativas indicadas en las Normas ASTM B117 y ASTM D2247, respectivamente. Luego de finalizados los ensayos, los paneles fueron evaluados de acuerdo a las Normas ASTM D1654 (Método A, falla en el corte en X y Método B, en el resto de la superficie) y ASTM D714 para establecer respectivamente el grado de oxidación en la Cámara de Niebla Salina y el grado de ampollamiento en la Cabina de Humedad Relativa 100%.

### I.4.4 Resultados y discusión

**Observación visual.** Durante todo el ensayo de inmersión en la solución 0,1 M de cloruro de sodio (particularmente en aquellos paneles con el corte en X) se observó que las imprimaciones basadas en el ligante B presentaron una mayor cantidad de productos de corrosión blancos de zinc que en los paneles protegidos con las imprimaciones formuladas con el ligante A. Para explicar la mayor tendencia a la corrosión de las partículas de zinc sobre las películas que incluye el ligante B en relación con aquellas basadas en el ligante A resulta necesario considerar la menor tensión de interfase que presenta el primero de los mencionados (humectación, penetración y propagación más reducidas), la cual genera películas de mayor porosidad y por lo tanto una más elevada actividad catódica protectora.

Por otro lado, las imprimaciones que incluyeron el zinc de tamaño de partícula fina (4 µm) demostraron también una actividad galvánica más importante que las formuladas con el microzinc de mayor diámetro (8 µm). Una conclusión similar se alcanzó con las imprimaciones basadas en microzinc/nanozinc como pigmento inhibidor con respecto a aquellas basadas sólo en polvo de microzinc esférico; a su vez, a medida que se incrementó la cantidad de nanozinc en la película

(menor relación microzinc/nanozinc) también se observó un aumento de la actividad galvánica del zinc metálico.

Lo arriba citado puede fundamentarse en que la disminución del tamaño de las partículas incrementa significativamente el área superficial por unidad de masa; dado que todas las superficies tienen una dada energía libre, la relación de esta última con la masa en pequeñas partículas es tan elevada que genera una fuerte atracción entre ellas. Por esto, las partículas más pequeñas en una pobre dispersión, como la que se realiza en las imprimaciones ricas en zinc, forman asociaciones con una gran cantidad de partículas unitarias asociadas, lo que conduce a películas muy porosas y por lo tanto de gran actividad galvánica. Además, las partículas más pequeñas podrían conducir a películas con más elevado contacto eléctrico, con una mayor intensidad de corriente de protección y con una mejor distribución superficial; esto último fundamentaría la inspección visual que demostró un ataque más localizado en las formulaciones con el zinc esférico de mayor diámetro.

**Potencial de corrosión.** Inmediatamente luego de la inmersión de todos los paneles metálicos en el electrolito, el potencial de electrodo fue inferior a  $-1,10$  V, un valor que se encuentra en el intervalo del potencial de corrosión del electrodo (zinc metálico). Resulta oportuno mencionar que la protección catódica se consideró finalizada cuando el potencial de corrosión del panel metálico pintado se incrementó a valores más positivos (anódicos) que  $-0,86$  V referidos al SCE, ya que se observaron visualmente puntos de corrosión característicos de los óxidos de hierro.

Las medidas de potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión indicaron que ambos tipos de ligantes mostraron una influencia significativa sobre el potencial de electrodo: valores más negativos fueron obtenidos en general con materiales formadores de película nanoestructurados; las imprimaciones basadas en el ligante B tuvieron mayor protección catódica que aquellas manufacturadas con el ligante A.

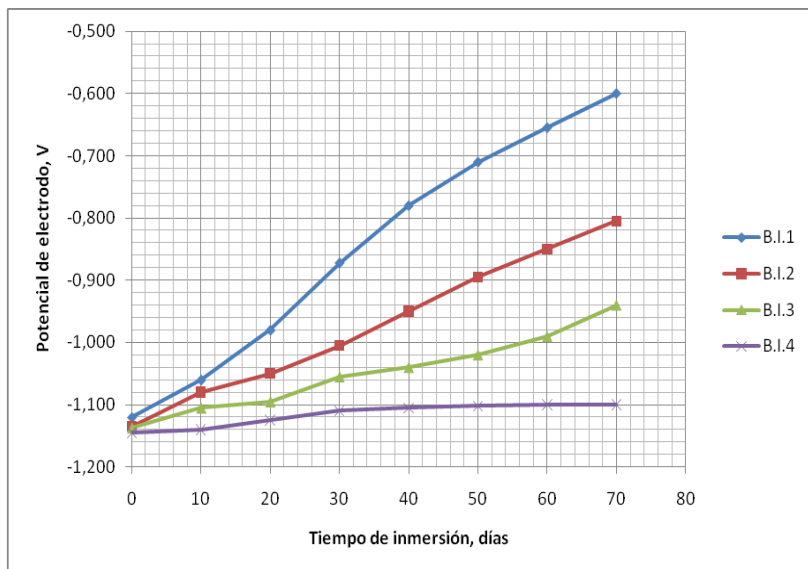
En la Figura I.11 se incluyen sólo las imprimaciones B (nanosílice/álcali relación molar 7,5/10 como material formador de película), para todas las pigmentaciones estudiadas; además, para la citada figura se seleccionaron las imprimaciones más eficientes para el menor valor de la PVC: B.I.1 (65,0%), B.I.2 (62,5%), B.1.3 (57,5%) y B.1.4 (55,0%). Esto último se debe a que en las imprimaciones estudiadas, el zinc es el componente de mayor costo económico en la formulación.

Los valores experimentales indican un significativo desplazamiento hacia potenciales más positivos en aquellas imprimaciones con cantidades decrecientes de nanozinc en su composición (relación microzinc/nanozinc 70/30, 80/20 y 90/10 en peso, en ese orden);

finalmente, el último imprimante de la serie es aquél con microzinc solo como inhibidor.

Se observa una absoluta correlación entre las conclusiones de la observación visual y la emergente del análisis de los resultados de los potenciales de electrodo obtenidos durante la inmersión en la solución 0,1 M de cloruro de sodio, por lo que el fundamento de los resultados cuantitativos de los potenciales de los electrodos ya fueron explicitados en el desarrollo de la observación visual.

**Grado de oxidación.** Los resultados de los paneles ensayados durante 1500 horas en Cámara de Niebla Salina están indicados en la Tabla I.18; se incluyen sólo los valores medio de los ensayos realizados por duplicado.



**Figura I.11. Imprimaciones con microzinc fino modificado con nanozinc: potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl**

Los resultados experimentales indican que la mejor performance se alcanzó con valores de la PVC decrecientes a medida que se incrementó el contenido de nanozinc. Inevitablemente, la reducción de la PVC implica el decrecimiento del contenido de zinc y por lo tanto menores costos de fabricación.

El análisis en las áreas con corte y sin corte muestra que las imprimaciones basadas principalmente en ambos microzinc esféricos y formulados con reducidos valores de la PVC mostraron una abrupta disminución de la performance anticorrosiva mientras que aquéllos que incluyeron nanozinc, a pesar de haber sido manufacturados con un nivel de pigmentación sensiblemente inferior, mantuvieron su eficiencia.



<b>Evaluación en el área del corte</b>										
<b>“Primer”</b>	<b>Concentración de pigmento en volumen, %</b>									
	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
<b>A.I.1</b>	*	*	*	*	4	4	6	6-7	6	6
<b>A.I.2</b>	*	*	*	5	5-6	6-7	7-8	7	6-7	*
<b>A.I.3</b>	*	*	7	7-8	8	7-8	7	6-7	*	*
<b>A.I.4</b>	7	8	8	8	7-8	8	*	*	*	*
<b>A.II.1</b>	*	*	*	*	4	4	5	6-7	6-7	7
<b>A.II.2</b>	*	*	*	5	5	6	7	7	6-7	*
<b>A.II.3</b>	*	*	5-6	5-6	6-7	7	7-8	7	*	*
<b>A.II.4</b>	6	6	7	7-8	7-8	7-8	*	*	*	*
<b>B.I.1</b>	*	*	*	*	5	5-6	6-7	7	7	7
<b>B.I.2</b>	*	*	*	5-6	6-7	7	8	7	7	*
<b>B.I.3</b>	*	*	7-8	8	8-9	8	8-9	7-8	*	*
<b>B.I.4</b>	8-9	8-9	8-9	9	9	9	*	*	*	*
<b>B.II.1</b>	*	*	*	*	3-4	5-6	7	6-7	6-7	6
<b>B.II.2</b>	*	*	*	5-6	6-7	8	6-7	6-7	6-7	*
<b>B.II.3</b>	*	*	6	7	8-9	8	8	8	*	*
<b>B.II.4</b>	7	7-8	8	9	8-9	8	*	*	*	*
<b>Evaluación en el resto de la superficie</b>										
<b>“Primer”</b>	<b>Concentración de pigmento en volumen, %</b>									
	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
<b>A.I.1</b>	*	*	*	*	4-5	5-6	6	7	7-8	7
<b>A.I.2</b>	*	*	*	6	6-7	7	7-8	7-8	8	*
<b>A.I.3</b>	*	*	7-8	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
<b>A.I.4</b>	8	8-9	9	9	8-9	8-9	*	*	*	*
<b>A.II.1</b>	*	*	*	*	4-5	5-6	6	6-7	7	7-8
<b>A.II.2</b>	*	*	5-6	6-7	6-7	7-8	7-8	7-8	7-8	*
<b>A.II.3</b>	*	*	7	7-8	8	8	7-8	7-8	*	*
<b>A.II.4</b>	7	7-8	8	8	8-9	8-9	*	*	*	*
<b>B.I.1</b>	*	*	*	*	5-6	6	6	7-8	7-8	7-8
<b>B.I.2</b>	*	*	*	6-7	7-8	7-8	8	8	8	*
<b>B.I.3</b>	*	*	8	8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
<b>B.I.4</b>	9	9	9	9-10	9-10	9-10	*	*	*	*
<b>B.II.1</b>	*	*	*	*	5-6	6	6-7	7	7-8	8
<b>B.II.2</b>	*	*	*	6	6-7	7	7-8	8	8	*
<b>B.II.3</b>	*	*	7	7-8	8-9	8-9	8-9	8-9	*	*
<b>B.II.4</b>	7-8	8	8-9	9	9	9	*	*	*	*

**Tabla I.18. Grado de oxidación, ASTM D1654  
Cámara de Niebla Salina, ASTM B117, 1500 horas**

La Tabla I.19 incluye un análisis separado por muestra de imprimación; indica los valores medio y la desviación estándar para cada composición. Los resultados estadísticos permiten corroborar lo arriba mencionado.

Estos resultados se fundamentarían en el reducido contacto eléctrico entre las partículas de ambos tipos de microzinc y el sustrato metálico, independientemente de que los productos de corrosión podrían no sólo incrementar la resistencia eléctrica de la película sino también que podrían disminuir la cantidad de zinc disponible. La incorporación de nanozinc parece haber favorecido la conductividad, además de promover la citada reducción de las PVC eficientes, según se desprende de la abundante cantidad de productos de corrosión del zinc observados visualmente, de los resultados de los potenciales de electrodo y de aquéllos obtenidos en la Cámara de Niebla Salina.

"Primer"	Grado de oxidación		Grado de ampollamiento		Valor medio global	Desviación estándar global
	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar		
A.I.1	5,8	1,1	9,4	0,9	7,6	1,0
A.I.2	6,7	0,8	9,3	1,0	8,0	0,9
A.I.3	7,7	0,5	8,9	1,9	8,3	1,2
A.I.4	8,2	0,4	8,0	2,6	8,1	1,5
A.II.1	5,8	1,2	9,4	0,9	7,6	1,0
A.II.2	6,4	0,8	9,4	0,9	7,9	0,8
A.II.3	7,0	0,7	9,1	1,4	8,0	1,0
A.II.4	7,4	0,6	8,4	2,0	7,9	1,3
B.I.1	6,5	0,9	9,3	1,1	7,9	1,0
B.I.2	7,2	0,7	9,0	1,5	8,1	1,1
B.I.3	8,2	0,4	9,0	2,0	8,6	1,7
B.I.4	9,0	0,3	8,4	2,6	8,7	1,4
B.II.1	6,3	1,0	9,0	1,0	7,6	1,0
B.II.2	6,9	0,8	9,0	1,1	8,0	1,0
B.II.3	7,8	0,8	8,4	1,2	8,1	1,0
B.II.4	8,2	0,6	8,2	1,7	8,2	1,2

**Tabla I.19. Valores medio y desviación estándar por composición**

Los resultados del grado de corrosión sugieren que las formulaciones con mayor nivel de nanozinc en la pigmentación podrían conformar un ánodo demasiado activo, es decir con un desgaste innecesariamente elevado.

**Grado de ampollamiento.** Los resultados de los paneles experimentales expuestos durante 1000 horas en Cámara de Humedad Relativa 100% se incluyen en la Tabla I.20.

Las composiciones que incluyeron sólo microzinc no mostraron prácticamente ampollamiento; sin embargo, particularmente para los valores de la PVC más reducidos, los resultados de resistencia a la formación de ampollas empeoraron con la incorporación creciente de nanozinc en la pigmentación, lo cual sería atribuible a la citada mayor actividad galvánica de estas últimas imprimaciones: el fenómeno osmótico habría sido significativo como para promover el

ampollamiento en películas de reducida permeabilidad por estar alejadas de la PVC crítica, lo cual significa que las proyecciones estaban llenas de líquido (la presión osmótica superó la tensión de adhesión de la película).

La citada Tabla I.19 indica los valores medio para cada composición, lo cual verifica lo anteriormente aludido.

**Grado de oxidación y grado de ampollamiento simultáneos.** En función de las conclusiones alcanzadas resulta conveniente contemplar para el análisis de los resultados todos los valores de la PVC estudiados con el fin de otorgar un cierto margen de seguridad en la performance ante posibles heterogeneidades en la composición atribuible a una deficiente incorporación del zinc metálico y/o sedimentación del mismo en el envase previo a la aplicación de la imprimación.

"Primer"	Concentración de pigmento en volumen, %									
	47,5	50,0	52,5	55,0	57,5	60,0	62,5	65,0	67,5	70,0
A.I.1	*	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10
A.I.2	*	*	*	8-F	9-F	10	10	10	10	*
A.I.3	*	*	8-MD	9-F	10	10	10	10	*	*
A.I.4	6-MD	8-MD	9-F	10	10	10	*	*	*	*
A.II.1	*	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10
A.II.2	*	*	*	9-F	9-F	10	10	10	10	*
A.II.3	*	*	8-F	9-M	10	10	10	10	*	*
A.II.4	8-MD	9-M	9-F	10	10	10	*	*	*	*
B.I.1	*	*	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	10
B.I.2	*	*	*	8-M	8-F	10	10	10	10	*
B.I.3	*	*	8-MD	9-M	9-F	10	10	10	*	*
B.I.4	4-MD	8-F	9-F	10	10	10	*	*	*	*
B.II.1	*	*	*	*	8-F	9-F	10	10	10	10
B.II.2	*	*	*	8-F	9-F	9-F	10	10	10	*
B.II.3	*	*	8-F	8-F	9-F	10	10	10	*	*
B.II.4	8-M	8-M	9-F	10	10	10	*	*	*	*

**Tabla I.20. Grado de ampollamiento, ASTM D714  
Cabina de Humedad Relativa 100%, ASTM D2247, 1000 horas**

Para ello, se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba de Fisher F. Los resultados indican que las variables (efectos principales) tipo de ligante, composición de la pigmentación y la PVC de los imprimaciones exhiben una importante influencia sobre la eficiencia de los sistemas protectores.

Inicialmente se calculó el valor promedio del grado de corrosión correspondiente a las áreas con y sin corte; posteriormente, al valor obtenido se lo promedió con el valor medio del grado de ampollamiento, según el procedimiento antes empleado.

La Tabla I.21 incluye los valores medio del tratamiento estadístico para cada ensayo y los correspondientes al análisis simultáneo; el valor más elevado indica el mejor comportamiento en lo referente a la capacidad inhibidora de la corrosión y a la resistencia a la formación de ampollas.

Naturaleza del efecto	Tipo de efecto	Grado de corrosión			Grado de ampollamiento	Análisis simultáneo
		Corte en X	Área general	Valor medio		
Tipo de ligante	A	6,5	7,3	6,9	9,0	8,0
	B	7,2	7,8	7,5	8,8	8,2
D 50/50 de microzinc*	4 µm	7,0	7,8	7,4	8,8	8,1
	8 µm	6,6	7,4	7,0	9,0	8,0
Composición del inhibidor **	1	5,7	6,4	6,0	9,3	7,6
	2	6,4	7,2	6,8	9,2	8,0
	3	7,4	8,0	7,7	8,8	8,2
	4	7,8	8,6	8,2	8,2	8,2

\*Microzinc solo o modificado con nanozinc

\*\* Ver Tabla I.17

**Tabla I.21. Valores medio del tratamiento estadístico simultáneo de todas las variables**

Estos resultados ratifican el superior comportamiento del ligante nanoestructurado B con relación al comercial de tipo coloidal A, la ligera mayor eficiencia del microzinc de tamaño fino (4 µm) con respecto al de diámetro regular (8 µm) y la creciente mejor respuesta con el incremento del nivel de nanozinc. Sobre esta última variable de formulación considerada, resulta oportuno mencionar que las relaciones de microzinc/nanozinc 90/10 y 80/20 en peso presentaron idéntica capacidad protectora, producto de la mejora en la capacidad anticorrosiva y en la disminución de la resistencia a la formación de ampollas con el incremento de la cantidad de nanozinc en la pigmentación; sin embargo y según esta interpretación estadística simultánea de todos los efectos, se debería seleccionar la relación 80/20 por razones económicas ya que los productos pueden formularse con valores de la PVC más reducidos.

Los resultados de la Tabla I.19 que indica los valores medio para cada composición corroboran lo antes mencionado, aunque en este caso la muestra B.I.4 (ligante nanoestructurado; microzinc fino y relación microzinc/nanozinc 80/20) presentó una eficiencia ligeramente superior al de la pintura B.1.3 (similar ligante y microzinc pero con una relación microzinc/nanozinc 90/10). Esta conclusión emergente de la interpretación estadística separada por composición corrobora la

alcanzada cuando se realizó el análisis simultáneo de todas las variables.

#### **I.4.5 Conclusiones**

Los materiales de dimensiones nanométricas ofrecen propiedades interesantes para estudiar en el campo de la tecnología de las pinturas; los siguientes nanomateriales fueron exitosamente utilizados:

- La solución de nanosílice permitió la elaboración de imprimaciones acuosas eficientes basadas en un silicato inorgánico nanoestructurado de autocurado (alta relación sílice/álcali) como material formador de película.
- La solución bien dispersada de nanozinc como principal inhibidor mejoró la capacidad anticorrosiva y la resistencia a la formación de ampollas cuando fue mezclada con microzinc esférico para formular imprimaciones basadas en pigmentos no contaminantes del medio ambiente. Además, la incorporación de nanozinc condujo a imprimaciones más eficientes con valores más reducidos de la PVC y la consecuente disminución de costos.

#### **I.5 SISTEMAS DE PINTURAS CON PROPIEDADES RETARDANTES DEL FUEGO PARA LA PROTECCIÓN DEL ACERO**

El hierro y los aceros en general son susceptibles de corroerse debido a su alta inestabilidad energética. Además, si bien el hierro y los metales en general son considerados totalmente inmunes a la acción del fuego, demostraron en muchos casos que luego de la acción térmica como producto de una conflagración disminuyen sensiblemente sus propiedades mecánicas conforme a la elevación de la temperatura: así por ejemplo, desde 250 hasta 500 °C su resistencia mecánica se reduce hasta un 50% del valor original mientras que a los 750 °C la disminución puede ascender al 90%. Como referencia cabe mencionar que durante el incendio de un edificio, dependiendo de la carga de fuego del mismo, la temperatura usualmente varía entre los 700 y los 900 °C.

En función de lo anteriormente citado, se definió como objetivo fundamental del trabajo diseñar sistemas protectores pasivos que controlen la cinética del proceso corrosivo para hacerlo compatible con la vida útil estimada de la estructura y que simultáneamente le otorguen resistencia frente a la acción del fuego con el fin de permitir la evacuación de las personas en las instalaciones civiles e industriales.

##### **I.5.1 Imprimantes anticorrosivos inorgánicos basados en silicatos metálicos y alquílicos**

**Pigmentación.** Para ambos ligantes, se seleccionaron un zinc laminar (diámetro 50/50 10,5  $\mu\text{m}$ ; pureza 99,5% en peso) como pigmento inhibidor de la corrosión metálica, silicato de calcio (diámetro 50/50 12,1  $\mu\text{m}$ ) como extendedor o espaciador de las partículas de zinc metálico y eventualmente hidroxifosfito de zinc (diámetro 50/50 3,0  $\mu\text{m}$ ) como pigmento inhibidor complementario. La composición de los diferentes productos experimentales se indica en la Tabla I.22 y la Tabla I.23.

Muestra	Relación en volumen pigmento/extendedor/inhibidor	PVC, %	CPVC, %
I.1	80,0/20,0/0,0	47,5	46/48
I.2	80,0/20,0/0,0	45,0	46/48
I.3	80,0/20,0/0,0	42,5	46/48
I.4	80,0/20,0/0,0	40,0	46/48
II.1	65,0/25,0/10,0	45,0	44/46
II.2	65,0/25,0/10,0	42,5	44/46
II.3	65,0/25,0/10,0	40,0	44/46
II.4	65,0/25,0/10,0	37,5	44/46

**Tabla I.22. Ligantes basados en silicato de sodio**

Muestra	Relación en volumen pigmento/extendedor/inhibidor	PVC, %	CPVC, %
III.1	80,0/20,0/0,0	40,0	38/40
III.2	80,0/20,0/0,0	37,5	38/40
III.3	80,0/20,0/0,0	35,0	38/40
III.4	80,0/20,0/0,0	32,5	38/40
IV.1	65,0/25,0/10,0	37,5	36/38
IV.2	65,0/25,0/10,0	35,0	36/38
IV.3	65,0/25,0/10,0	32,5	36/38
IV.4	65,0/25,0/10,0	30,0	36/38

**Tabla I.23. Ligantes basados en silicato de etilo**

**Material formador de película.** En un conjunto de muestras se empleó una solución de silicato de sodio (30% p/p, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  5,0/1,0, Tabla I.24) y en otro se incluyó un silicato de etilo (grado de hidrólisis 80,0%, Tabla I.25).

Datos de pruebas preliminares en Cámara de Niebla Salina, con valores de la PVC de 10 a 70% para todas las formulaciones, permitieron definir el rango de la PVC más conveniente para estudiar en cada caso. Para ello se partió de la CPVC estimada en el ensayo de corrosión y de los resultados de permeabilidad sobre películas libres (75/80  $\mu\text{m}$ ) empleando el método de Gardner.

Muestra	Relación sílice/álcali	Densidad, °Be	Viscosidad, cP	pH
A	3,5/1,0	22,2	12,5	11,2
B	4,0/1,0	21,5	14,2	11,0
C	4,5/1,0	21,0	16,8	10,8
D	5,0/1,0	20,3	32,1	10,5
E	5,5/1,0	20,0	76,8	10,3

**Tabla I.24. Propiedades de las soluciones de silicato de sodio, a 20 °C**

<b>Grado de hidrólisis, X = 0,80</b>	Agua adicionada, % p/p sobre el silicato de etilo puro	13,8
	SiO <sub>2</sub> , % p/p en el polisilicato	67,0
<b>Composición del material impregnante parcialmente hidrolizado, % p/p</b>	SiO <sub>2</sub>	25,3
	Polisilicato	37,8
	Alcohol etílico	62,2
<b>Alcohol para obtener 15% de sílice en el material impregnante</b>	Alcohol isopropílico, g/100 g de impregnante	68,7

**Tabla I.25. Características del silicato de etilo prehidrolizado**

Se seleccionaron valores de la PVC que oscilaron de 42,5 a 50,0% para las formulaciones basadas en silicato de sodio (CPVC estimada en 50/52% para las formulaciones con zinc laminar/extendedor y en 48/50% para las composiciones tripigmentadas) y de 30,0 a 37,5% para aquéllas con silicato de etilo como ligante (CPVC estimada en 38/40% para las pinturas modificadas con extendedor y en 36/38% para las que incluyen además el pigmento inhibidor complementario); en todos los casos, la variación de la PVC entre muestras consecutivas fue de 2,5%.

**Preparación de las pinturas.** En una primera etapa se dispersó el pigmento extendedor y eventualmente el inhibidor de la corrosión, según la formulación; el vehículo se incorporó en un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total y los pigmentos se dispersaron durante 24

horas. El control reológico permitió corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión del pigmento.

Este tipo de composiciones se preparan en doble envase con el fin de evitar la reacción del zinc metálico con cualquier vestigio de humedad; además, el sistema podría gelificarse debido a la reacción entre los ácidos silícicos y los cationes zinc. En consecuencia, previo a la aplicación del “primer”, en un equipo de agitación de alta velocidad de agitación se dispersó el zinc metálico durante 180 segundos a 1400 rpm, Tabla I.12.

### **I.5.2 Pinturas intermedias selladoras basadas en silicatos de sodio y de etilo**

**Material formador de película.** Se empleó el silicato de sodio y el silicato de etilo arriba mencionados. La composición de los diferentes productos experimentales se indica en la Tabla I.26.

**Pigmentación.** Para ambos ligantes, se seleccionó óxido de hierro micáceo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; D50/50 16,5  $\mu\text{m}$ ; pureza 87,2%) y mica ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; D50/50 10,2  $\mu\text{m}$ ). La relación cuantitativa entre el pigmento y el ligante, expresado en términos de la PVC, fue 25,0% con el fin de diseñar una película de baja permeabilidad al oxígeno, al agua y al vapor de agua.

<b>Muestra</b>	<b>Ligante</b>	<b>Relación óxido de hierro micáceo/mica, v/v</b>	<b>PVC, %</b>
<b>V</b>	Silicato de sodio	50,0 /50,0	25,0
<b>VI</b>	Silicato de etilo	50,0 /50,0	25,0

**Tabla I.26. Composición de las pinturas intermedias**

**Preparación de las pinturas.** En una primera etapa involucró la dispersión del pigmento extendedor (mica) en el vehículo correspondiente (silicato de etilo o silicato de sodio) en un molino de bolas de un litro de capacidad total durante 24 horas. En este caso, también se realizó un control reológico para corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión. Si bien el óxido de hierro micáceo presenta una elevada inercia química, en ambas formulaciones y con el fin de otorgarle al sistema prolongada estabilidad en el envase (las reacciones entre los ácidos silícicos y el ion férrico proveniente del óxido de hierro micáceo podrían conducir a la gelificación), la incorporación de este pigmento se realizó previo a la aplicación de la



pintura intermedia, empleando para ello un equipo de alta velocidad de agitación (180 segundos a 1400 rpm), Tabla I.12. El mencionado tiempo de dispersión fue ajustado, según las condiciones operativas del equipo, con el fin de alcanzar el diámetro medio de partícula del óxido de hierro micáceo especificado; la determinación se realizó microscópicamente.

### I.5.3 Pinturas intumescentes

Como pinturas de terminación se seleccionaron dos productos intumescentes, una de ellas de base solvente (PVC 65,0%) y la otra de base acuosa tipo látex (PVC 75,0%).

En ambos casos, las pinturas basadas en resinas acrílicas puras (base solvente y tipo emulsión) fueron pigmentadas con una mezcla de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  variedad rutilo; aspecto polvo blanco fino; densidad  $4,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ; absorción de aceite  $39 \text{ g/100 g}$ ; diámetro medio de partícula  $0,25 \mu\text{m}$ ) y borato de zinc hidratado ( $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ ; aspecto polvo blanco; densidad  $3,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ; absorción de aceite  $28 \text{ g/100 g}$ ; diámetro medio de partícula  $5,20 \mu\text{m}$ ).

El **producto intumescente de base solvente** (Pintura VII) fue preparado por duplicado en molino de bolas de 3,3 litros de capacidad total, obteniéndose aproximadamente  $700 \text{ cm}^3$ . La operación incluyó la preparación del vehículo en primera instancia, involucrando la disolución del material formador de película en la mezcla solvente, bajo agitación y a temperatura ambiente; luego de la filtración por succión para eliminar los insolubles, se incorporaron los correspondientes aditivos (modificador reológico, humectante y agente dispersante) en un nivel del 2,3% en volumen sobre los sólidos de la formulación. El vehículo, incorporado a la olla del molino, fue el medio líquido de viscosidad ajustada para la dispersión de los pigmentos durante 24 horas. Finalmente, las muestras fueron filtradas y almacenadas en ambiente de laboratorio.

En lo referente a la preparación de la **formulación de base acuosa** (Pintura VIII), ésta se llevó a cabo en un molino discontinuo de alta velocidad de agitación provisto de una doble camisa para termoestabilizar el sistema durante la dispersión de los pigmentos. En una primera etapa se incorporó el agua, el tripolifosfato de potasio para ajustar el pH y los biocidas (bactericidas y fungicidas). Posteriormente, a elevada velocidad de corte (1400 rpm), se introdujo gradualmente el aditivo reológico (carboximetil celulosa de sodio) hasta conformar un gel de alta viscosidad (aproximadamente 10 minutos). Luego se incorporaron los agentes antiespuma y tensioactivos (humectantes y dispersantes de base poliacrilato) y los pigmentos, bajo agitación intensa durante aproximadamente 30 minutos para alcanzar una adecuada dispersión. Finalmente, a baja velocidad de corte

(aproximadamente 700 rpm), se incorporó la emulsión, se ajustó el pH a un valor de 8,2 y se controló el contenido de sólidos.

#### I.5.4 Preparación de los paneles

Todos los paneles, preparados en forma similar a los de las experiencias anteriores, fueron protegidos inicialmente con los productos anticorrosivos basados en los silicatos de sodio o de etilo como material formador de película y en zinc laminar, silicato de calcio y eventualmente hidroxifosfito de zinc como pigmentos, Tabla I.27 y Tabla I.28.

Serie A		Serie B	
A.1	I.1 + V + VII	B.1	I.1 + VII
A.2	I.1 + VI + VII		
A.3	I.1 + V + VIII	B.3	I.1 + VIII
A.4	I.1 + VI + VIII		
A.5	I.2 + V + VII	B.5	I.2 + VII
A.6	I.2 + VI + VII		
A.7	I.2 + V + VIII	B.7	I.2 + VIII
A.8	I.2 + VI + VIII		
A.9	I.3 + V + VII	B.9	I.3 + VII
A.10	I.3 + VI + VII		
A.11	I.3 + V + VIII	B.11	I.3 + VIII
A.12	I.3 + VI + VIII		
A.13	I.4 + V + VII	B.13	I.4 + VII
A.14	I.4 + VI + VII		
A.15	I.4 + V + VIII	B.15	I.4 + VIII
A.16	I.4 + VI + VIII		

**Tabla I.27. Identificación de las muestras  
Silicato de sodio, zinc laminar modificado con silicato de calcio**

La aplicación de las imprimaciones fue realizada con pincel (sólo una capa); el espesor de película seca (75/80  $\mu\text{m}$ ) fue medido con un equipo electromagnético que emplea patrones de espesor conocido como referencia sobre paneles arenados desnudos. Los bordes fueron reforzados aplicando por inmersión un sellador basado en derivados de acrílico estirenado; los paneles fueron preparados por duplicado y almacenados durante siete días a  $20 \pm 2$  °C antes de iniciar la aplicación de las pinturas selladoras. Estas también fueron aplicadas con pincel sobre los "primers" secados y parcialmente curados, en una sola capa, con un espesor de película seca comprendido entre 45/50  $\mu\text{m}$ ; la tensión superficial de estas pinturas fue ajustada convenientemente ( $38/40 \text{ dina.cm}^{-1}$ ) con el fin de evitar el fenómeno de "bubling". En esta etapa las probetas también permanecieron en ambiente de laboratorio durante siete días para cumplimentar las etapas de secado y curado.

Finalmente, se aplicaron las pinturas intumescentes experimentales con pincel alcanzando aproximadamente 180-200  $\mu\text{m}$  de espesor de

película seca en tres capas (48 horas de intervalo entre ellas). En todos los casos, y con el fin de asegurar el curado de las películas para ensayo, las probetas fueron mantenidas en condiciones de laboratorio controladas durante siete días.

La identificación de los paneles experimentales se indica en la Tabla I.29 y la Tabla I.30. Se observa que la Serie A incluye en el sistema multicapa diseñado la aplicación de pintura intermedia; el diseño factorial para esta serie de 2 silicatos (“primers”) x 2 pigmentaciones (“primers”) x 4 PVC x 2 formulaciones intermedias x 2 pinturas intumescentes condujo a un total de 64 sistemas protectores de naturaleza anticorrosivo-ignífugo, los cuales fueron preparados por duplicado (128 paneles). En lo referente a la Serie B, dado que no incluye pinturas intermedias el diseño factorial (2 x 2 x 4 x 2) condujo a un total de 32 sistemas, los cuales también fueron preparados por duplicado (64 paneles).

Serie A		Serie B	
A.17	II.1 + V + VII	B.17	II.1 + VII
A.18	II.1 + VI + VII		
A.19	II.1 + V + VIII	B.19	II.1 + VIII
A.20	II.1 + VI + VIII		
A.21	II.2 + V + VII	B.21	II.2 + VII
A.22	II.2 + VI + VII		
A.23	II.2 + V + VIII	B.23	II.2 + VIII
A.24	II.2 + VI + VIII		
A.25	II.3 + V + VII	B.25	II.3 + VII
A.26	II.3 + VI + VII		
A.27	II.3 + V + VIII	B.27	II.3 + VIII
A.28	II.3 + VI + VIII		
A.29	II.4 + V + VII	B.29	II.4 + VII
A.30	II.4 + VI + VII		
A.31	II.4 + V + VIII	B.31	II.4 + VIII
A.32	II.4 + VI + VIII		

**Tabla I.28. Identificación de las muestras  
Silicato de sodio, zinc laminar modificado con silicato de calcio y  
hidroxifosfito de zinc**

### I.5.5 Parte experimental

Los procedimientos estandarizados incluyeron ensayos en Cámara de Niebla Salina (ASTM B117) y Cabina de Humedad Relativa 100% (ASTM D2247). La evaluación de los comportamientos se realizó aplicando las Normas ASTM D1654 y ASTM D714 para determinar el **grado de oxidación** (área general del panel, Método B; 1500 horas) y el **grado de ampollamiento** (800 horas), respectivamente.

Serie A		Serie B	
A.33	III.1 + V + VII	B.33	III.1 + VII
A.34	III.1 + VI + VII		
A.35	III.1 + V + VIII	B.35	III.1 + VIII
A.36	III.1 + V + VIII		
A.37	III.2 + V + VII	B.37	III.2 + VII
A.38	III.2 + VI + VII		
A.39	III.2 + V + VIII	B.39	III.2 + VIII
A.40	III.2 + VI + VIII		
A.41	III.3 + V + VII	B.41	III.3 + VII
A.42	III.3 + VI + VII		
A.43	III.3 + V + VIII	B.43	III.3 + VIII
A.44	III.3 + VI + VIII		
A.45	III.4 + V + VII	B.45	III.4 + VII
A.46	III.4 + VI + VII		
A.47	III.4 + V + VIII	B.47	III.4 + VIII
A.48	III.4 + VI + VIII		

**Tabla I.29. Identificación de las muestras  
Silicato de etilo, zinc laminar modificado con silicato de calcio**

Serie A		Serie B	
A.49	IV.1 + V + VII	B.49	IV.1 + VII
A.50	IV.1 + VI + VII		
A.51	IV.1 + V + VIII	B.51	IV.1 + VIII
A.52	IV.1 + V + VIII		
A.53	IV.2 + V + VII	B.53	IV.2 + VII
A.54	IV.2 + VI + VII		
A.55	IV.2 + V + VIII	B.55	IV.2 + VIII
A.56	IV.2 + VI + VIII		
A.57	IV.3 + V + VII	B.57	IV.3 + VII
A.58	IV.3 + VI + VII		
A.59	IV.3 + V + VIII	B.59	IV.3 + VIII
A.60	IV.3 + VI + VIII		
A.61	IV.4 + V + VII	B.61	IV.4 + VII
A.62	IV.4 + VI + VII		
A.63	IV.4 + V + VIII	B.63	IV.4 + VIII
A.64	IV.4 + VI + VIII		

**Tabla I.30. Identificación de las muestras  
Silicato de etilo, zinc laminar modificado con silicato de calcio y  
hidroxifosfito de zinc**

En lo referente a la capacidad retardante del fuego, ésta se evaluó en un Túnel Inclinado que responde a la Norma ASTM D3806 (**avance de llama**) y en una Cabina OI bajo los lineamientos de la Norma ASTM D2863 (**índice de oxígeno**).

Para este estudio en particular también se realizó un ensayo de **conductividad térmica** diseñado para esta experiencia. Los paneles, de 200x300x3 mm, fueron preparados de manera similar a la indicada para los ensayos arriba citados. Las probetas fueron ubicadas en el equipo UL 94 Flame Chamber, evitando corrientes de aire. Un panel de acero desnudo, dispuesto en posición horizontal, fue seleccionado como referencia. El sistema de medida (cupla termoeléctrica) fue fijado en la cara superior del panel. Un mechero Bunsen se dispuso verticalmente en la cara inferior, a una distancia de 15 mm de la superficie; la intensidad de la llama se reguló de manera tal de alcanzar en la contracara una temperatura de  $400\pm 5$  °C luego de 25 minutos. Los paneles experimentales fueron ensayados de manera similar, evaluando la temperatura, a través de la citada termocupla, a la finalización de la experiencia. Paralelamente se determinó el **grado de intumescencia** (altura en mm de la capa esponjosa).

### I.5.6 Resultados y discusión

Los resultados experimentales están incluidos desde la Tabla I.31 a la Tabla I.38.

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.1	8	9-F	> 50	0	198	23
A.2	8	9-F	> 50	0	188	25
A.3	9	9-M	> 50	0	192	24
A.4	9	8-F	> 50	0	195	24
A.5	7	8-F	> 50	0	186	26
A.6	8	9-F	> 50	0	193	24
A.7	8	9-F	> 50	0	199	23
A.8	8	8-F	> 50	0	185	26
A.9	7	8-F	> 50	0	187	25
A.10	8	8-F	> 50	0	185	27
A.11	7	8-F	> 50	0	193	24
A.12	8	8-F	> 50	0	187	26
A.13	8	8-F	> 50	0	191	24
A.14	8	8-F	> 50	0	192	25
A.15	7	8-F	> 50	0	192	24
A.16	7	8-F	> 50	0	186	26
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.31. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)**

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.1	7	9-M	> 50	0	195	24
B.3	8	7-F	> 50	0	190	24
B.5	7	8-M	> 50	0	193	24
B.7	7	8-M	> 50	0	198	23
B.9	6	8-M	> 50	0	186	26
B.11	7	8-M	> 50	0	192	24
B.13	7	7-M	> 50	0	195	23
B.15	7	8-M	> 50	0	188	25
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.32. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)**

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.17	10	10	> 50	0	190	25
A.18	10	10	> 50	0	188	24
A.19	10	10	> 50	0	196	23
A.20	10	10	> 50	0	190	24
A.21	10	9-F	> 50	0	191	25
A.22	10	10	> 50	0	195	24
A.23	9	10	> 50	0	199	25
A.24	10	10	> 50	0	187	24
A.25	9	10	> 50	0	189	24
A.26	10	10	> 50	0	192	25
A.27	10	9-F	> 50	0	185	22
A.28	9	10	> 50	0	188	23
A.29	9	10	> 50	0	193	23
A.30	9	9-F	> 50	0	195	27
A.31	9	10	> 50	0	197	26
A.32	10	10	> 50	0	192	25
R	0		---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.33. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)**

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.17	8	8-F	> 50	0	195	25
B.19	8	8-F	> 50	0	185	27
B.21	8	8-M	> 50	0	191	23
B.23	7	8-F	> 50	0	192	26
B.25	7	8-M	> 50	0	189	28
B.27	8	7-F	> 50	0	196	25
B.29	7	8-M	> 50	0	192	24
B.31	8	9-M	> 50	0	183	28
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.34. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)**

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.33	9	10	> 50	0	192	27
A.34	9	9-F	> 50	0	185	23
A.35	9	10	> 50	0	190	22
A.36	9	9-F	> 50	0	191	26
A.37	9	10	> 50	0	189	28
A.38	8	10	> 50	0	197	21
A.39	8	9-F	> 50	0	192	26
A.40	9	9-F	> 50	0	183	23
A.41	8	9-F	> 50	0	189	24
A.42	8	8-F	> 50	0	186	26
A.43	8	8-F	> 50	0	181	28
A.44	8	9-F	> 50	0	194	25
A.45	8	9-F	> 50	0	197	22
A.46	7	8-F	> 50	0	193	27
A.47	8	9-F	> 50	0	197	26
A.48	8	8-F	> 50	0	181	23
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.35. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)**

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.33	8	9-F	> 50	0	189	26
B.35	8	9-F	> 50	0	193	22
B.37	8	8-F	> 50	0	197	27
B.39	8	8-F	> 50	0	190	24
B.41	8	8-F	> 50	0	201	23
B.43	7	8-F	> 50	0	190	26
B.45	8	8-M	> 50	0	188	27
B.47	8	8-F	> 50	0	189	25
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.36. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)**

Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
A.49	9	10	> 50	0	191	27
A.50	10	9-F	> 50	0	181	25
A.51	9	10	> 50	0	197	23
A.52	10	10	> 50	0	190	28
A.53	9	9-F	> 50	0	181	27
A.54	9	10	> 50	0	195	23
A.55	9	10	> 50	0	193	26
A.56	9	9-F	> 50	0	189	28
A.57	9	10	> 50	0	189	24
A.58	8	9-F	> 50	0	185	26
A.59	8	9-F	> 50	0	190	25
A.60	9	10	> 50	0	195	26
A.61	8	9-F	> 50	0	190	25
A.62	8	10	> 50	0	197	22
A.63	8	9-F	> 50	0	194	26
A.64	8	10	> 50	0	189	25
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.37. Resultados experimentales de la Serie A (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos con pintura intermedia)**



Muestra	GO	GA	OI, %	AL, mm	CT, °C	AI, mm
B.49	7	8-M	> 50	0	189	26
B.51	7	8-F	> 50	0	183	28
B.53	8	8-M	> 50	0	195	25
B.55	7	7-M	> 50	0	190	24
B.57	7	8-M	> 50	0	189	27
B.59	7	8-M	> 50	0	183	23
B.61	6	8-M	> 50	0	186	26
B.63	7	7-M	> 50	0	191	24
R	0	---	---	0	400	---

Nota: GO, grado de oxidación; GA, grado de ampollamiento; OI, índice de oxígeno; AL, avance de llama; CT, conductividad térmica y AI, altura de la intumescencia

**Tabla I.38. Resultados experimentales de la Serie B (sistemas protectores anticorrosivo-ignífugos sin pintura intermedia)**

Se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba de Fisher F. Los resultados indican que las variables (efectos principales) composición de la pigmentación de los “primers” y aplicación o no de pintura intermedia exhibieron una importante influencia sobre la eficiencia anticorrosiva-ignífuga de los sistemas protectores; en el caso del efecto tipo de material formador de película, no influyó significativamente sobre la performance de los sistemas protectores. En lo referente a las pinturas intumescentes diseñadas no se determinó una diferencia significativa de comportamiento atribuible a las variables de formulación consideradas.

Con el fin de establecer la *eficiencia de cada sistema protector desde un punto de vista anticorrosivo*, en una primera etapa se promedió el valor del grado de corrosión correspondiente a las áreas sin corte y el grado de ampollamiento, Tabla I.39.

Los silicatos metálicos del tipo autocurado (elevada relación sílice/álcali) conforman excelentes materiales formadores de película. Estos silicatos inorgánicos permiten formular eficientes imprimaciones anticorrosivas tipo “zinc-rich” (elevadas concentraciones de pigmento en volumen) como así también “primers” basados en zinc laminar modificados (se empleó un extendedor y/o un pigmento inhibidor con el fin de espaciar la partículas del zinc laminar, es decir para controlar la elevada actividad galvánica que conduce a ampollamientos del tipo osmótico en las películas aplicadas). Todos los “primers” formulados presentaron excelente resistencia a la acción del fuego, lo que permitiría su empleo como pinturas de fondo en sistema multicapa para la protección anticorrosiva/ignífuga de estructuras metálicas portantes.

La principal ventaja del empleo de silicatos alcalinos para el tratamiento de sustratos contra la acción del fuego, además de la elevada eficiencia ignífuga y mínima expansión térmica, es que conduce a una disminución en la cantidad de humos desprendidos durante la conflagración con nula toxicidad; su reducido costo constituye otro

factor sobresaliente. Entre las desventajas más importantes merece citarse la elevada alcalinidad de las soluciones lo cual exige cuidados especiales para su manipulación.

Para pinturas inhibidoras de la corrosión metálica, se concluyó que es posible seleccionar un extendedor de alta absorción de aceite como separador de las partículas de zinc laminar, resultando sin embargo muy importante definir adecuadamente la PVC y la composición del pigmento (relación zinc laminar/extendedor) para obtener el mejor comportamiento. Por ejemplo, para el silicato de etilo prehidrolizado las imprimaciones con silicato de calcio sintético (absorción de aceite, 280) como extendedor presentaron un excelente comportamiento. También se concluyó que la incorporación de un pigmento inhibidor de la corrosión metálica a las imprimaciones anteriormente citadas mejora aún la eficiencia de los mismos.

Para estas excelentes muestras, el reducido contenido de zinc en la película seca (aproximadamente 20% en volumen) parece ser suficiente para alcanzar un funcionamiento óptimo para los dos ensayos acelerados considerados, lo que implica obtener una protección catódica efectiva del sustrato y también una acción galvánica controlada evitando así la presencia de grandes cantidades de productos de zinc solubles que promueven el fenómeno osmótico y en consecuencia el ampollamiento de la película.

Los datos indican que algunas imprimaciones de zinc laminar son muy versátiles ya que ellas pueden ser formuladas en un rango amplio de PVC sin modificar su performance. Presentaron además adecuada adhesión a sustratos metálicos previamente arenados o granallados (valores superiores a los 20 kg.cm<sup>-2</sup>, modelo Elcometer 106), atribuible a que los “primers” formulados a base de silicatos alquílicos presentan reactividad con el mismo; exhibieron además elevada dureza y resistencia a la abrasión.

Otras determinaciones sobre las pinturas arriba citadas pusieron de manifiesto su excelente comportamiento hasta una temperatura de 500 °C, con retención de sus propiedades filmógenas (adhesión, dureza y resistencia a la abrasión), luego de varios ciclos térmicos entre la temperatura ambiente y 500 °C; la cinética de calentamiento/enfriamiento tampoco afectó las propiedades de la película.

Otras conclusiones adicionales fueron obtenidas al establecer la influencia de la PVC de los “primers” anticorrosivos, a través del cálculo de los valores promedio de la resistencia a la oxidación y a la formación de ampollas, Tabla I.39. Se observa que a medida que disminuye la PVC también decrece la capacidad protectora; ello se podría fundamentar en una menor disponibilidad de zinc metálico en la película seca que acorta la vida útil en servicio y también en una permeabilidad más reducida por estar más alejado del valor crítico. No

obstante, resulta oportuno mencionar que inclusive aquellos “primers” de PVC más reducido exhibieron un satisfactorio comportamiento luego de 1500 horas de exposición en Cámara de Niebla Salina y 800 horas de envejecimiento en Cabina de Humedad Relativa 100%.

En relación a la *capa de terminación ignífuga* de los sistemas protectores diseñados (una de ellas de base solvente con PVC de 65,0% y la otra de base acuosa tipo látex con PVC de 75,0%), éstas presentaron un excelente comportamiento frente a la acción del fuego, no estableciéndose diferencias sensibles como ya se mencionara entre ambas formulaciones; además, la significativa altura de la intumescencia registrada se correlacionó directamente con los resultados obtenidos en los ensayos realizados.

PVC, %	Serie A			Serie B		
	“Primers”	CA	Valor medio	“Primers”	CA	Valor medio
47,5	A.1/A.4	8,1	7,8	B.1/B.3	7,3	6,8
45,0	A.5/A.8	7,9		B.5/B.7	7,0	
42,5	A.9/A.12	7,7		B.9/B.11	6,5	
40,0	A.13/A.16	7,7		B.13/B.15	6,6	
45,0	A.17/A.20	10,0	9,6	B.17/B.19	7,9	7,4
42,5	A.21/A.24	9,7		B.21/B.23	7,3	
40,0	A.25/A.28	9,5		B.25/B.27	7,2	
37,5	A.29/A.32	9,4		B.29/B.31	7,1	
40,0	A.33/A.36	9,0	8,4	B.33/B.35	8,1	7,8
37,5	A.37/A.40	8,8		B.37/B.39	7,9	
35,0	A.41/A.44	8,0		B.41/B.43	7,6	
32,5	A.45/A.48	7,9		B.45/B.47	7,6	
37,5	A.49/A.52	9,5	9,0	B.49/B.51	7,1	6,8
35,0	A.53/A.56	9,0		B.53/B.55	6,9	
32,5	A.57/A.60	8,8		B.57/B.59	6,8	
30,0	A.61/A.64	8,6		B.61/B.63	6,4	

Nota: CA, Capacidad anticorrosiva

**Tabla I.39. Influencia de la PVC de los “primers” anticorrosivos**

Con respecto al comportamiento frente al fuego, también se establecieron para los diferentes ensayos experimentales valores numéricos que oscilaron desde 0 hasta 10. Así por ejemplo, para el ensayo OI se le asignaron los valores 0 y 10 para 16 y  $\geq 50\%$ , respectivamente; para el avance de llama en el Túnel Inclinado 0 y 10 para 555 y 0 mm, respectivamente y finalmente para la conductividad térmica 0 y 10 para 400 y  $\leq 200$  °C, respectivamente; en todos los casos se consideraron valores intermedios. Se calcularon los valores promedios de los tres ensayos considerados.

En la última etapa de la interpretación estadística, se promediaron los valores que reflejan la capacidad anticorrosiva y la resistencia frente a

la acción del fuego. Así también se obtuvieron los valores promedio correspondientes a las variables (efectos principales) consideradas en este estudio. El valor promedio más elevado indica el mejor comportamiento, Tabla I.40.

Los resultados permiten corroborar lo concluido en el análisis por separado de la capacidad anticorrosiva y el comportamiento frente a la acción del fuego de los sistemas de pinturas.

<b>INFLUENCIA DEL TIPO DE MATERIAL FORMADOR DE PELÍCULA</b>	
<b>Silicato de sodio</b>	<b>Silicato de etilo</b>
8,9	9,0

<b>INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE PINTURA INTERMEDIA</b>	
<b>Serie A</b>	<b>Serie B</b>
9,4	8,6

<b>INFLUENCIA DEL TIPO DE PIGMENTACIÓN</b>	
<b>Zinc laminar/extendedor, relación 80/20 v/v</b>	<b>Zinc laminar/extendedor/inhibidor, relación 65/25/10 v/v</b>
8,8	9,1

<b>INFLUENCIA DEL TIPO DE PINTURA INTUMESCENTE</b>	
<b>Acrílica base solvente orgánico</b>	<b>Emulsión acrílica</b>
9,0	8,9

**Tabla I.40. Resultados estadísticos**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a la UTN-FRLP (Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional La Plata), a la CICIPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) y al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.