

LA PROTECCIÓN ANTICORROSIVA EN LAS PINTURAS ECOLÓGICAS SOBRE GALVANIZADOS

JOSÉ S. NARANJO RODRÍGUEZ

INTRODUCCIÓN

De todos es sabido la importancia que posee el problema de la corrosión, en cualquiera de sus formas. Las pérdidas generadas por los procesos corrosivos son considerables (Pourbaix, 1987:1-3), y hacen que cada año se gasten cantidades ingentes de dinero en restituir estructuras metálicas y maquinaria que operan al aire libre como consecuencia del deterioro sufrido por el ataque de los agentes corrosivos atmosféricos (Trethewey y Chamberlain, 1988:6). Dentro del campo de la corrosión, tan importante como la prevención y la elección adecuada de los materiales a utilizar en un entorno determinado, en función de las características de su atmósfera, es la de diseñar planes de mantenimiento que prevengan y protejan del ataque corrosivo (Feliu y Morcillo, 1982). Dentro de los sistemas de protección frente a la corrosión, los más usados son la protección utilizando recubrimientos orgánicos, tales como las pinturas.

RESUMEN

Se han evaluado las propiedades protectoras frente a la corrosión de varios sistemas de pinturas ecológicas sobre distintos sustratos metálicos utilizando técnicas clásicas y electroquímicas. Los sistemas de pintura han sido empleados durante bastante tiempo como medida de protección frente a la corrosión. Dentro del amplio grupo de pinturas existentes destacamos las pinturas ecológicas, las cuales están tomando una gran importancia debido al progresivo deterioro del medio ambiente. En este trabajo se han evaluado las propiedades protectoras de varios esquemas de pintado sobre dos sustratos metálicos distintos: acero al carbono y acero galvanizado. Se han evaluado las propiedades protectoras de estos sistemas mediante técnicas clásicas y electroquímicas, encontrando que los sistemas más idóneos de protección en los ambientes estudiados son el sistema A7 (para el acero al carbono) y el G7 (para el acero galvanizado).

ABSTRACT

Paint systems have been used for a long time as protection measures against corrosion. Among the wide range of paints existing, the ecological ones are to be highlighted as they are playing an important role due to the environmental problems. In this paper the protection properties of several paint plans on two different metallic substrata have been assessed: carbonic steel and galvanized steel. This goal has been achieved through the use of classic and electrochemical techniques, discovering that the most appropriate protection systems in these particular examples are system A 7 (for carbonic steel) and G 7 (for galvanized steel.)

Las primeras pinturas que se desarrollaron eran pinturas compuestas por resinas, disolventes orgánicos y pigmentos anticorrosivos fabricados a partir de compuestos químicos de metales pesados. Debido al progresivo deterioro del medioambiente, y debido al alto nivel de toxicidad de los primeros tipos de pinturas utilizadas, se ha propiciado el desarrollo de otros tipos de pinturas donde se han eliminado los metales pesados (cromo y plomo), en un primer paso, y la eliminación de disolventes orgánicos, restringiéndose cada día más el uso de un elevado contenido de COV para cumplir con los límites de emisión impuestos o aplicar las legislaciones de los países más avanzados (Amerudin, Barreu, Hellouin y Thierry, 1995: 339).

La determinación de ciertas propiedades del recubrimiento (ampollamiento, adherencia, dureza y resistencia a la corrosión), que evolucionan con el tiempo de exposición, se utilizan como parámetros decisivos en el proceso de selección del sistema de pintura más adecuado a cada aplicación. La importancia relativa de los diferentes mecanismos depende de la naturaleza química y del espesor del recubrimiento, así como de la presencia y concentración de contaminantes sobre la superficie del sustrato metálico, confirmando que los recubrimientos de pinturas tratan de impedir o mitigar el proceso corrosivo del sustrato metálico por alguno de los cuatro mecanismos siguientes: efectos barrera, inhibidor y de protección catódica así como de resistencia iónica (Attwood, 1992:128)(Mayne y Hills, 1994:154). Las pinturas utilizadas en este proyecto están compuestas por un tipo de monómeros que dan lugar a una estructura tridimensional que ofrece una gran resistencia. Todas las pinturas de este tipo, con independencia del mecanismo de polimerización, poseen una excelente resistencia química, buenas propiedades barrera, son resistentes a la abrasión y a la degradación térmica.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han estudiado un total de 7 esquemas de pintado diferentes aplicados sobre dos sustratos metálicos: acero galvanizado y acero al carbono. En la tabla 1 se muestran los esquemas de pintado aplicados en nudos y angulares, denominados como A.1 a A.5. En la tabla 2 se muestran los esquemas de pintado aplicados sobre probetas de acero al carbono y acero galvanizado, denominados como A.6 y A.7.

Se utilizaron probetas rectangulares de acero galvanizado y acero al carbono de dimensiones 100 x 40 x 2 mm sin meteorizar, o sea, probetas

Sistema	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5
Impregnación	IMPREGNACIÓN DE CINC METÁLICO	HEMPADUR 4110	HEMPADUR 4110	HEMPADUR 4110	HEMPADUR 4110
Acabado	PALCIPUR	PAL-LAC	PAL-LAC	PALCIPUR	PALCIPUR
	Forma: Clorocaucho	Forma: Acrílico	Forma: Acrílico	2 METALES 2 componentes	METALES 2 componentes
Sellado	-	-	masilla de poliolefinas monocompuestas	-	masilla de poliolefinas monocompuestas

TABLA 1

Formulación de los diferentes esquemas de pintado aplicados sobre nudos y angulares

Sistema	A.6	A.7
Impregnación	IMPREGNACIÓN DE CINC METÁLICO	HEMPADUR 4110
Acabado	PALCIPUR METALES 2 componentes	PALCIPUR METALES 2 componentes

TABLA 2

Formulación de los diferentes esquemas de pintado aplicados sobre probetas de acero al carbono y acero galvanizado

de acero galvanizado nuevas y probetas rectangulares de acero galvanizado meteorizadas provenientes de estructuras metálicas ya expuestas (viejas torres de alta tensión que han sido dadas de baja). A parte de las probetas de 100 x 40 x 2 mm, también se empleará trozos de torre con codos y uniones para evaluar el comportamiento de la pintura. En la figura 1 se puede observar un angular pintado con el esquema de pintura A.4.

Las estaciones de corrosión donde se expusieron las probetas estudiadas están enmarcadas dentro del proyecto del Mapa de Corrosión de Canarias. Se han escogido 5 estaciones que se caracterizan por presen-

Estación	Ambiente	Índice de corrosividad según ISO 9223 para el acero al carbono
Jirónar	marino-industrial	C4
Teliche	marino	C5
Juan Grande	marino-industrial	C4
Taña	urbano húmedo	C3
San Mateo	rural	C2

TABLA 3

Estaciones de corrosión empleadas en el estudio, ubicadas en la isla de Gran Canaria

TABLA 4

Sistema	Espesor Cara A (um)			Espesor Cara B (um)		
	Junta	Superficies	Mancomune	Junta	Superficies	Mancomune
A6	422	483	436	379	393	373
A7	392	388	396	383	383	381
G6	188	192	88	184	181	181
G7	176	178	188	184	181	181

Espesores medios (um) de las caras superior e inferior de los sistemas de pintura A6, A7, G6 y G7

TABLA 5

Sistema	Cara A, 1 (s)			Cara B, 1 (s)		
	Junta	Superficies	Mancomune	Junta	Superficies	Mancomune
A6	179	140	177	171	195	161
A7	82	74	116	88	100	116
G6	117	126	117	118	111	126
G7	81	89	83	72	71	83

Tiempos obtenidos al evaluar la elasticidad de las pinturas con el Péndulo Persoz

tar distintos niveles de corrosividad según la norma ISO 9223 así como presentar también distinto tipo de ambiente. Las estaciones utilizadas en el estudio así como sus características principales están descritas en la tabla 3.

Las estaciones 1 y 3 presentan un elevado interés debido a que son los núcleos industriales más importantes de la isla de Gran Canaria. Asimismo, en estas estaciones se ha efectuado un estudio de las propiedades protectoras de sistemas de pinturas con alto contenido de COV, por lo que los resultados obtenidos serán directamente comparables entre los distintos tipos de pinturas.

FIGURA 1



Aspecto de la probeta PA4 correspondiente al nudo pintado con el sistema de pintura A.4 con acabado en color gris

ENSAYOS REALIZADOS

Los sistemas A.1 a A.5 se analizaron mediante inspección visual, y no se realizó ningún ensayo sobre ellos. Los sistemas A.6 y A.7 son sometidos a ensayos clásicos y electroquímicos con el fin de evaluar sus propiedades protectoras. El sistema A.6 y A.7 aplicados sobre acero al carbono se han denominado A6 y A7 respectivamente, mientras que los aplicados sobre acero galvanizado se han denominado G6 y G7. En un periodo de estudio de 6 meses se efectuaron 3 recogidas, espaciadas dos meses entre sí, donde se obtendrán 6 probetas de cada esquema de pintado. Los ensayos a realizar serán los siguientes:

- Espesor: medida del espesor en todas las probetas recogidas (ensayo no destructivo).
- Adherencia por corte por enrejado (ensayo destructivo).
- Péndulo Persoz: todas las probetas ambas caras (ensayo no destructivo).
- Dureza al rayado (ensayo destructivo).
- Adherencia digital (ensayo destructivo).
- Ampollamiento: todas las probetas ambas caras (ensayo no destructivo).

RESULTADOS OBTENIDOS

Inspección visual

De un análisis de las probetas pintadas con los esquemas de pintado A1 a A5 sobre los nudos y angulares no se observa deterioro apreciable durante el periodo de exposición, siendo necesario un estudio a más largo plazo para poder apreciar deterioro aparente en cualquiera de las probetas expuestas.

Espesor de la pintura

Se ha determinado el espesor de los sistemas de pintado A6, G6, A7 y G7 utilizando un medidor de espesores UNO-CHEK 'NFE' basado en las corrientes de Foucault. Se ha medido el espesor de la capa de pintura en seis puntos sobre las caras superior e inferior respectivamente. En la gráfica 2 se pueden apreciar los valores de espesor de pintura obtenidos para los diferentes esquemas de pintado, expresados en mm. A nivel general, se observa que los sistemas de pintura A6 y A7 presentan unos espesores medios muy superiores a los observados en los siste-

mas G6 y G7. El espesor medio del sistema A6 oscila entre 370 y 436 mm, y el del sistema A7 oscila entre 345 y 392 mm. Sin embargo, los espesores medios observados en los sistemas G6 y G7 oscilan entre 100 - 180 mm y 100 - 135 mm de media respectivamente.

Dureza pendular

La dureza pendular nos permite determinar el nivel de elasticidad de la capa de pintura externa, determinando su dureza a través de la resistencia que ofrece al péndulo un sistema colocado dentro de una cámara inerte (Péndulo Persoz). El resultado del ensayo se da en segundos, que es el tiempo que tarda en oscilar el péndulo depositado sobre el sistema de pintura entre dos ángulos determinados (12 y 4°). Se han estudiado las características de ambas caras de la probeta, dado que sus propiedades van a diferir ya que una es afectada más por el sol y la lluvia (cara superior) que la que está protegida. En la tabla 5 se recogen un resumen de los resultados obtenidos.

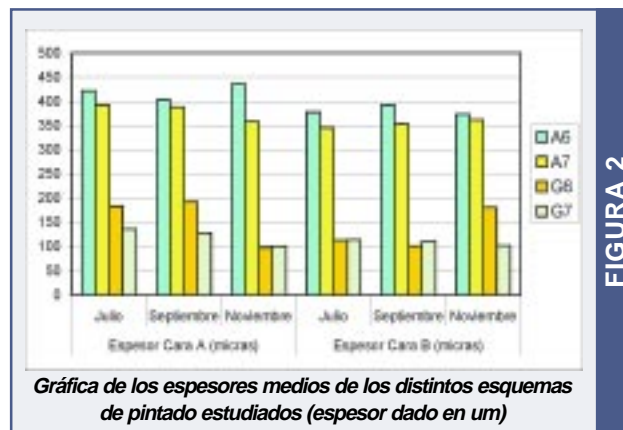
A raíz de estos resultados se observa que a medida que transcurre el tiempo de exposición las capas de pintura se van volviendo más inelásticas en todos los casos. Esto se traduce en un aumento del tiempo de oscilación. Esto es debido a la progresiva pérdida de agua de las capas de pintura más externas, lo cual le confiere una mayor rigidez, observándose que los esquemas de pintado A6 y G6 son los más duros. No se observa una diferencia significativa entre ambas caras de una misma probeta.

Adherencia digital

Con el ensayo de adherencia digital se mide la fuerza con que las distintas capas de pintura están adheridas entre sí. Para ello se pega un soporte circular sobre la pintura y se despega con un equipo apropiado, dándonos como resultado la fuerza de adherencia entre las capas de pintura.

Si analizamos los resultados obtenidos para el sistema A6, se observa que en todos los ensayos realizados se desprende la capa de pintura más externa, permaneciendo las otras capas intactas. Esto nos indica que la adherencia entre esta primera capa y la segunda es muy pequeña.

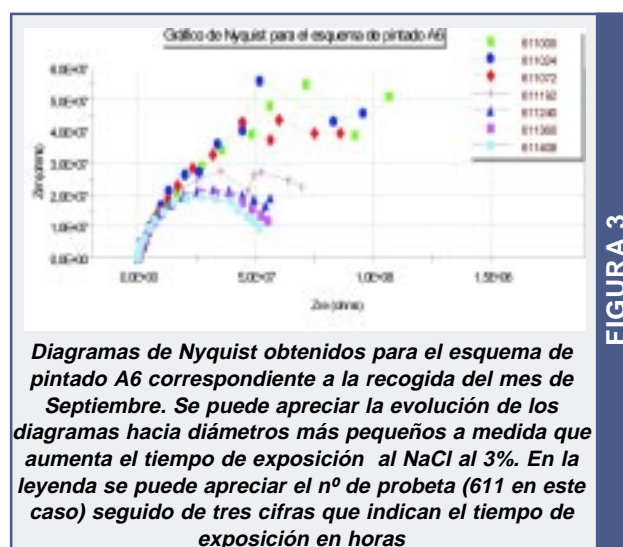
En el sistema A7 observamos que se desprenden todas las capas de pintura, y no sólo la capa más externa. La primera capa de pintura se desprende en toda su totalidad, mientras que las otras lo hacen en menor proporción. A medida que transcurre el tiempo de exposición observamos que la fuerza necesaria



para desprender las capas de pintura disminuye, pasando de unos valores iniciales de 38 – 45 kg/cm² en las probetas recogidas en julio a unos valores comprendidos entre 22 – 29 kg/cm² en noviembre.

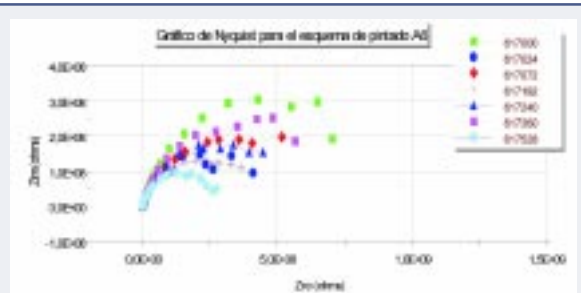
En el sistema G6 ocurre algo muy similar a lo observado en el sistema A6, ya que sólo se nos desprende la capa más externa permaneciendo las otras intactas. La fuerza necesaria para desprender la capa de pintura más externa es muy pequeña.

Con el sistema de pintura G7 la situación varía con el tiempo de exposición. En la recogida de julio se observa un desprendimiento de las dos primeras capas, permaneciendo la tercera intacta. La fuerza necesaria para realizar el ensayo se sitúa en torno a los 17 – 23 kg/cm². En las dos recogidas posteriores se observa que se desprenden las tres capas en distintas proporciones, siendo la última la que se desprende en menor proporción (capa de pintura en contacto con el metal). A medida que transcurre el tiempo es necesario aplicar una fuerza mayor para conseguir desprender la capa de



Diagramas de Nyquist obtenidos para el esquema de pintado A6 correspondiente a la recogida del mes de Septiembre. Se puede apreciar la evolución de los diagramas hacia diámetros más pequeños a medida que aumenta el tiempo de exposición al NaCl al 3%. En la leyenda se puede apreciar el nº de probeta (611 en este caso) seguido de tres cifras que indican el tiempo de exposición en horas

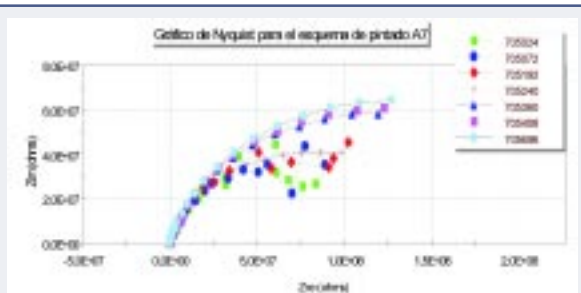
FIGURA 4



Diagramas de Nyquist obtenidos para el esquema de pintado A6 correspondiente a la recogida del mes de Noviembre

pintura, pasando por una media de 26 – 32 kg/cm² en la recogida de septiembre a unos valores de 32 – 35 kg/cm² en la recogida de noviembre.

FIGURA 5

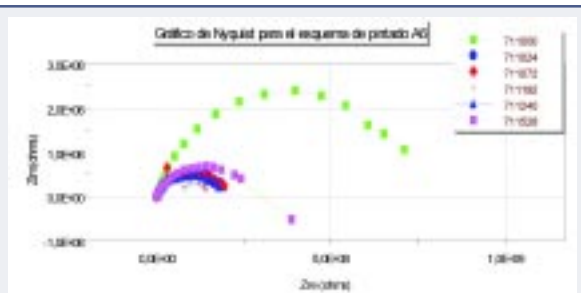


Diagramas de Nyquist obtenidos para el esquema de pintado A7 correspondiente a la recogida del mes de Julio

Corte por enrejado y ampollamiento

Al intentar realizar este ensayo se observó que era inviable en todas las probetas analizadas, debido a que la capa de pintura externa tenía un comportamiento muy elás-

FIGURA 6



Diagramas de Nyquist obtenidos para el esquema de pintado A7 correspondiente a la recogida del mes de Septiembre

tico, por lo que no se podía seccionar con las hojillas del equipo de corte por enrejado ya que arrastraba consigo toda la capa de pintura.

Los resultados obtenidos al analizar el grado de ampollamiento de los distintos esquemas de pintado nos revela que éste es mínimo en todas las probetas analizadas.

Estudios electroquímicos

Los estudios de impedancia electroquímica nos permiten obtener una predicción aproximada del comportamiento en servicio de los sistemas de pintura. Estos ensayos son una vía alternativa a los ensayos acelerados en cámara de niebla salina, los cuales son largos y costosos cuando se ensayan las pinturas en buen estado y no siempre fiables cuando se ensayan las pinturas con rayas que penetran hasta el metal.

Los diagramas de impedancia son muy apropiados para el estudio de los recubrimientos protectores. Para evaluar la capacidad protectora se han ensayado probetas expuestas a la intemperie. Estas probetas se han sumergido en una disolución de NaCl al 3%. Se han realizado medidas de impedancia electroquímica sobre cada probeta hasta completar 744 horas de sumergimiento. A partir de estos resultados evaluamos la capacidad protectora de cada sistema de pintura.

Por cada sistema de pintado se recogieron tres probetas, correspondientes a las recogidas de julio, septiembre y noviembre respectivamente. A cada una de estas probetas se les realizó un total de 11 medias de impedancia con el siguiente intervalo: 0, 24, 72, 192, 240, 360, 408, 528, 576, 696 y 744 horas. En las figuras 3 a 8 se muestran algunas de las gráficas Nyquist obtenidas para varios esquemas de pintado. La información que nos suministran estas gráficas se puede obtener directamente del análisis de las gráficas Nyquist y mediante la simulación de los datos obtenidos intentando ajustar los datos obtenidos a un circuito equivalente que describe el sistema real de estudio. Para ello se intentan ajustar los datos obtenidos a un semicírculo como el mostrado en la figura 7.

A raíz de los datos obtenidos nos encontramos que para el sistema A6 disminuye la resistencia de la capa de pintura a medida que transcurre el tiempo de exposición en NaCl, pero aumenta a medida que transcurre el tiempo de exposición atmosférica. Esto implica que la capa de pintura se hace cada vez menos porosa, pero el agua penetra homogéneamente una vez que entra en contacto con ella. Este mismo comportamiento se ha observado para los otros esquemas de pintado. En la gráfica 8 se puede observar la evolución con el tiempo de exposición de la resistencia que ofrece el esquema

de pintado A6. A medida que aumenta la exposición aumenta considerablemente la resistencia. Para el análisis empleamos los datos obtenidos de la gráfica de Nyquist después de 360 horas.

Al modelar los distintos sistemas, obtenemos que de los dos sistemas ensayados para la protección del acero al carbono, el esquema de pintado A6 presenta una resistencia de unos 429 MW a una frecuencia de 39.81 mHz y un ángulo de fase de -34.2° , mientras que el esquema A7 presenta una resistencia de unos 787 MW a una frecuencia de 15.85 mHz y un ángulo de fase de -35.2° . La conjunción de esta mayor resistencia a la penetración de agua junto con los resultados obtenidos en los ensayos clásicos aconsejan el sistema A7 como el idóneo para proteger al acero al carbono en estos ambientes.

Para el acero galvanizado obtenemos como resultado que el esquema de pintado G7 presenta una resistencia de unos 1090 MW a una frecuencia de 25.2 mHz y un ángulo de fase de -52° , mientras que el sistema G6 presenta una resistencia algo menor, de unos 904 MW, a una frecuencia de 10 mHz y un ángulo de fase de -26.1° . Dada esta similitud entre las resistencias y en base a los resultados obtenidos en los ensayos clásicos se aconseja el uso del esquema de pintado G7 como el más idóneo para el acero galvanizado.

CONCLUSIONES

Los esquemas de pintado ensayados presentan un buen comportamiento como protección frente a la corrosión en los distintos sustratos ensayados. Destaca el esquema de pintado A7 como sistema de protección para el acero al carbono en las atmósferas ensayadas y el G7 para el acero galvanizado. Se observa una total concordancia entre los resultados obtenidos por vía electroquímica y los ensayos clásicos, constatando que los ensayos electroquímicos nos sirven para evaluar las propiedades protectoras de los esquemas de pintado. Se ha puesto de manifiesto que los esquemas de pintado de base pinturas en bajo contenido de COV pueden ser analizadas por vía electroquímica obteniendo muy buena correlación con los resultados obtenidos a partir de los ensayos clásicos. Por otro lado, se han diseñado dos esquemas de pintado óptimos para utilizar en los ambientes industriales de las islas, basados en pinturas ecológicas, lo cual posee gran interés no sólo para la industria, que posee una herramienta de protección frente a la corrosión, sino para el medio ambiente, minimizando el impacto ecológico que se obtendría al utilizar otros tipo de pinturas no ecológicas.

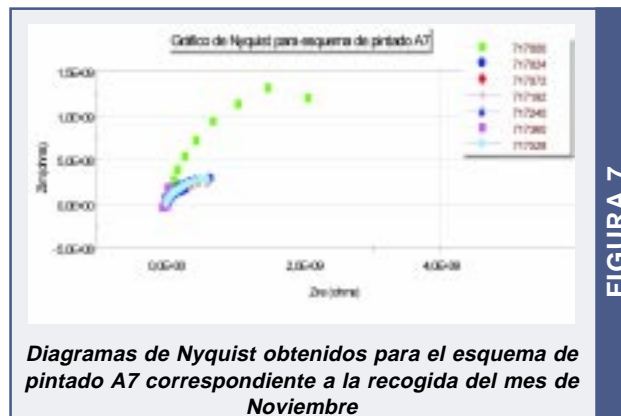


FIGURA 7

Diagramas de Nyquist obtenidos para el esquema de pintado A7 correspondiente a la recogida del mes de Noviembre



FIGURA 8

Simulación mediante el programa Boukamp de un diagrama de Nyquist correspondiente al esquema de pintado A6, generándose un semicírculo. Mediante los datos obtenidos de esta simulación obtenemos la variación de la resistencia de la capa de pintura a lo largo del tiempo de exposición

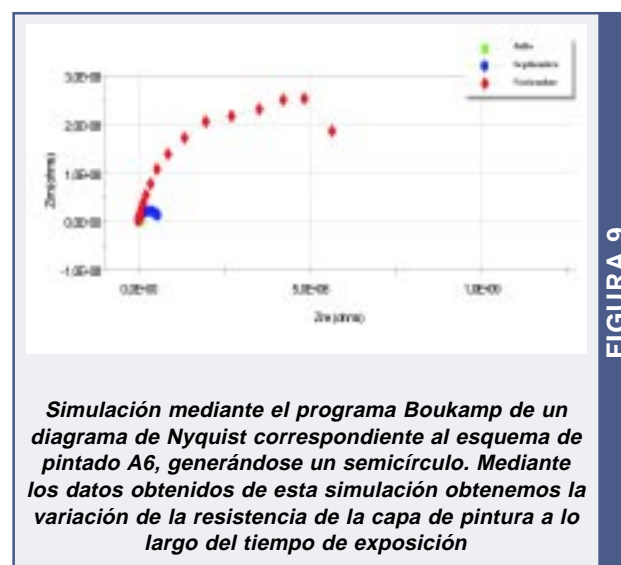


FIGURA 9

Simulación mediante el programa Boukamp de un diagrama de Nyquist correspondiente al esquema de pintado A6, generándose un semicírculo. Mediante los datos obtenidos de esta simulación obtenemos la variación de la resistencia de la capa de pintura a lo largo del tiempo de exposición

•BIBLIOGRAFÍA

Amerudin, A., Barreu, C., Hellouin, R. y Thierry, D. (1995): *Progress in Organic Coatings*, 25 (4), p. 339.

Attwood, S.C.J., (1992): *Surface Coatings International*, JOCCA, 75(4), p.128.

Mayne, J.E.O. y Hills, D.J., (1994): *Surface Coatings International*, 77(4), p.154.

Feliu, S., Morcillo, M., (1982): *Corrosión y Protección de los metales en la atmósfera*, Madrid, Ed. Bellaterra, S.A., C.S.I.C., pág. 1

Pourbaix, M., (1987): *Lecciones de Corrosión Electroquímica*, Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, pág. 1-3.

Trethewey, K.R. and Chamberlain, J., (1988): *Corrosion for students of Science and Engineering*, Ed. Longman Scientific & Technical, Essex, England, pág. 6.

•BIOGRAFÍA

José S. Naranjo Rodríguez

José S. Naranjo Rodríguez, de 46 años de edad, Ingeniero Industrial, con los dos primeros cursos realizados en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de Las Palmas de Gran Canaria y el resto de la carrera en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de Madrid. Promoción de 1978. Proyecto fin de carrera

«Central Térmica de Boñar». Título expedido por la E.T.S. de Ingenieros Industriales de Madrid en fecha 30 de Junio de 1979. Actualmente realiza los cursos de doctorado en el departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Este trabajo ha sido patrocinado por:

**UNIÓN ELÉCTRICA DE CANARIAS, S.A.
(UNELCO)**