

**“DESARROLLO DE PINTURAS
ANTICORROSIVAS DE BAJO IMPACTO
AMBIENTAL”**

**Gabriela Cristina Cabello
Marzo de 1998**

**Universidad Nacional de La Plata,
Facultad de Ingeniería,
Departamento de Ingeniería Química.**

Trabajo Final

“DESARROLLO DE PINTURAS ANTICORROSIVAS DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL”

Gabriela Cristina Cabello

Director: Dr. Qca. Beatriz Del Amo.

Referente del Departamento de Ingeniería Química: Dr. Ing.
Qca. Cecilia Elsner.

Lugar de Trabajo: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología
de Pinturas, CIDEPINT, (CIC-CONICET).
Av. 52 e/121 y 122 (1900) La Plata.
Tel.: (021) 83-1141/44.

Resumen

Objetivo: Encontrar la formulación adecuada para lograr una pintura anticorrosiva que proteja las superficies metálicas de manera similar a las pinturas que están en uso pero que a diferencia de estas últimas, no sean agresivas a la salud y que no contaminen el medio ambiente.

Plan de Trabajo: El plan de trabajo incluye las siguientes etapas:

1. - Análisis bibliográfico.
2. - Preparación superficial del acero usado como sustrato.
3. - Formulación de 4 pinturas.
4. - Aplicación de las pinturas en el acero con soplete.
5. - Colocación de las pinturas en cámaras de Niebla y humedad, e interpretación de los resultados.
6. - Ejecución de ensayos electroquímicos e interpretación de los resultados.
7. - Elaboración de conclusiones sobre la investigación realizada.

Trabajo Final

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
DESARROLLO TEÓRICO	2
Parte A : Generalidades	3
1. – Definición de una pintura	3
2. – Componentes de una pintura	3
2.1. – Pigmentos	3
2.2. – Vehículo	3
2.2.1. – Resina	3
2.2.2. – Disolventes	3
3. – Formación de la película	4
4. – Factores importantes en la formación de una película	5
5. – Plastificantes	5
6. – Secantes	6
7. – Aditivos	6
Parte B : Pinturas Anticorrosivas	7
1. – Pigmentos Básicos	8
2. – Pigmentos solubles	8
3. – Pigmentos metálicos y Pigmentos laminares	8
4. – Pigmentos de última generación	8
5. – Formulación de pinturas anticorrosivas	10
6. – Ligantes empleados en pinturas anticorrosivas	13
7. – Mecanismos de acción de una pintura anticorrosiva	14
8. – Elaboración	14
9. – Limpieza de superficies	15
Parte C: Equipos	20
1. – Molino de bolas	20
2. – Molino de 3 rodillos	22
3. – Molino de alta velocidad	23
DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
Objetivo	25
1. – Pasos previos a la formulación	25
2. – Formulación	25
3. – Elaboración	26
4. – Evaluación	26
4.1. – Determinación del grado de dispersión	26
4.2. – Determinación de pigmento y vehículo	26
5. – Tratamiento de la superficie	27
6. – Aplicación de las pinturas	27
7. – Secado	27
8. – Espesor de película	28
9. – Ensayos Realizados	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
Ensayos Acelerados	31
Estudios Electroquímicos	32
CONCLUSIONES	35
APÉNDICE	37
Apéndice 1, a).	38
Apéndice 1, b).	40

Apéndice 2	44
Apéndice 3	47
Apéndice 4	51
Apéndice 5	53
Apéndice 6	57
Apéndice 7	58
Apéndice 8	62
Apéndice 9	65
Apéndice 10	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

INTRODUCCION

La aplicación de recubrimientos de pinturas es el método más utilizado en la protección contra la corrosión metálica. Cada 100 m² de superficie metálica expuesta a la corrosión, unos 85-90 m² están protegidos por pinturas.

La corrosión involucra la pérdida de masa de una superficie metálica como consecuencia de la disolución del metal producido por la interacción con el medio que lo rodea. Esta pérdida de masa conduce a una disminución de las propiedades mecánicas lo que reduce la vida útil de la pieza. Por lo tanto, el empleo de pinturas protectoras resulta esencial para incrementar la durabilidad de la estructura metálica ubicada en ambientes corrosivos.

La correcta planificación de los trabajos de pintado para hacer frente a condiciones de exposición determinadas, no consiste únicamente en la simple selección del tipo de recubrimiento de mayor resistencia química para esa situación. El problema es más complejo, pudiéndose encontrar 3 componentes esenciales que condicionan el buen rendimiento de los trabajos de pintado.

- a) Selección adecuada del sistema de pintado en el que intervienen diferentes factores: sustrato, medio, propiedades de la superficie, condiciones de aplicación, posibilidades de mantenimiento, economía, etc.
- b) Utilización de especificaciones especialmente diseñadas para cada sistema determinado, en las que se tienen en cuenta las características del sistema de pintado, grado de preparación de superficie, espesores, modo de aplicación, etc.
- c) Seguimiento de las especificaciones mediante una adecuada inspección de los trabajos de pintado.

Las pinturas anticorrosivas empleadas hasta el presente, contienen plomo o compuestos de cromo hexavalente, que son agresivos para la salud y contribuyen a aumentar la contaminación ambiental.

Debido a la toxicidad de los pigmentos convencionales y a las restricciones legales impuestas para regular su empleo, la atención se ha dirigido a la búsqueda de compuestos inhibidores de la corrosión a base de fosfatos.

El efecto protector de los fosfatos se origina en el hecho de que el agua que penetra a través de los poros de la película de pintura produce la solubilización de pequeñas cantidades de anión fosfato y la hidrólisis del mismo, para generar iones fosfato secundarios. Estos iones afectan la reacción anódica a través de la formación de una película protectora pasiva. El espesor de la película pasiva aumenta hasta crear una verdadera barrera. (Capa de óxido compacta cuyo espesor es función de la solubilidad del fosfato empleado).

El fosfato de cinc ha sido usado para reemplazar a los cromatos, pero ha tenido contradictorios resultados, que puedan estar dados por su baja solubilidad.

El fosfato ácido de calcio, por su alta solubilidad, podría reemplazar al fosfato de cinc permitiendo además un avance desde el punto de vista ecológico, ya que el ion calcio es menos contaminante que el cinc.

DESARROLLO TEÓRICO

PARTE A: GENERALIDADES

1. - DEFINICIÓN DE UNA PINTURA

Desde el punto de vista fisicoquímico una pintura, es una dispersión de un sólido en un líquido. Está formada por una parte sólida (los pigmentos) y una parte líquida o vehículo (formada por el ligante y los solventes).

2. - COMPONENTES DE UNA PINTURA

2.1 - PIGMENTOS

Los pigmentos están constituidos por partículas pequeñas, de sólidos finamente divididos, insolubles en el vehículo de la pintura, usados para impartir ciertas propiedades a la pintura como color, opacidad, inhibición de la corrosión, resistencia a la luz ultravioleta, etc.

Varían en tamaño, forma, humectabilidad, reactividad química, absorción de U.V. Los pigmentos de índice de refracción elevado imparten opacidad a la película (pigmentos activos o cubrientes), mientras que los de índice de refracción bajo dan películas transparentes.

La composición química, la forma y las características de los pigmentos es muy amplia, por ese motivo existen muchas formas de clasificarlos según su origen (naturales y artificiales), su naturaleza (minerales u orgánicos), su función (opacos o cubrientes, extendedores y activos), etc.

2.2. - VEHÍCULO

2.2.1. - RESINA

De los principales componentes, la resina es la esencia del recubrimiento orgánico, estableciendo la mayoría de las propiedades físicas y químicas de una pintura. Existen distintos tipos de resinas (epoxi, vinílicas, alquídicas y poliuretánicas), que permiten su diversidad de uso.

2.2.2. - DISOLVENTES

Función: Los disolventes son usados primariamente para facilitar la aplicación. Químicamente, el volumen de disolvente también controla la reactividad del sistema impidiendo el pasaje de los reactivos químicos antes y durante el proceso de aplicación de la pintura.

Características de los disolventes:

(propiedades que determinan su utilidad para la preparación de recubrimientos orgánicos)

- Poder de disolución (capacidad para dispersar un soluto)
- Punto de ebullición o rango de destilación
- Velocidad de evaporación
- Estabilidad química (es importante que un disolvente sea estable químicamente)

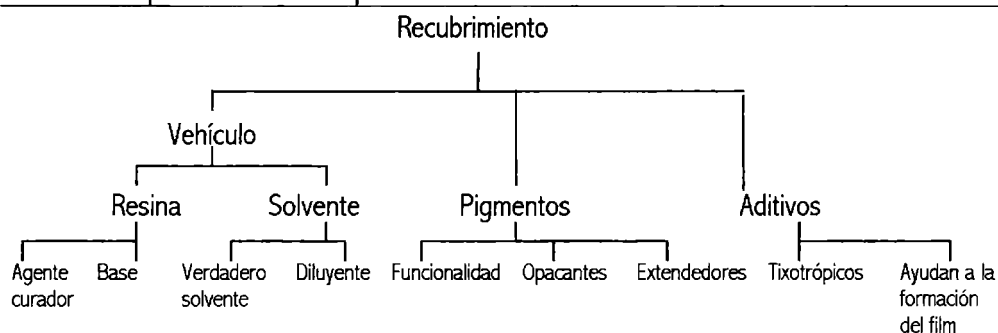
- Color (lo más pálido posible)
- Olor
- Toxicidad (no tóxico), por ej. : tóxico: benceno, disulfuro de carbono, ciclohexano, dioxano y tetracloruro; moderadamente tóxico: metanol, cloruro de metilo y tricloroetano.
- Corrosión (deben estar libres de acidez y sustancias corrosivas)
- Punto de inflamación (índice de la facilidad de ignición)
(debe ser lo menos inflamable posible)

Efectos de disolventes volátiles sobre la película

Cuando una película orgánica es aplicada como solución, las propiedades del "film" seco pueden ser afectadas considerablemente por las propiedades del disolvente, como en el caso de las películas que se secan por evaporación, que es el caso más frecuente, y en menor grado las películas que cambian química o físicamente durante el secado.

Si el disolvente evapora muy rápidamente se establece una diferencia de condensación del mismo entre la parte superior (más externo), y la parte inferior del "film". Esto puede ser suficiente para producir un efecto de ampollamiento cuando el disolvente retenido en el interior evapora. Este fenómeno puede ocasionar también tensiones en la película con debilitamiento de ésta.

Componentes de una pintura:



3. - FORMACIÓN DE LA PELÍCULA

Hay 3 tipos de mecanismos por los cuales el material formador de la película pasa del estado líquido al estado sólido:

- Evaporación del disolvente.
- Oxidación.
- Polimerización.

En el primer caso, se aplica una fina capa de pintura y por simple evaporación del disolvente se seca, dejando una capa continua de sólido, los pigmentos y la resina. (Ej. : pinturas vinílicas, de caucho clorado).

En el segundo caso, al extender la pintura, ésta absorbe oxígeno del aire y cambia de estado líquido a un "film" sólido. (Ej. : pinturas alquídicas).

En el caso de polimerización, el secado puede llevarse a cabo por tres caminos:

- Polimerización autooxidativa
- por condensación
- por adición

La polimerización autooxidativa es el resultado de la oxidación de los monómeros del polímero, formando enlaces que conducen a la estructura polimérica, de características diferentes según las materias primas involucradas.

La condensación se produce cuando películas que contienen resinas secan por horneado. En este proceso se elimina agua o alguna otra pequeña molécula formadora de la película dando lugar a la unión de dos moléculas que estaban unidas a esta.

La polimerización por adición ocurre cuando moléculas no saturadas, son activadas por un adecuado catalizador; luego las mismas se agregan unas a otras formando moléculas grandes.

4. - FACTORES IMPORTANTES EN LA FORMACIÓN DE UNA PELÍCULA.

- Composición química
- Funcionalidad (es el número de grupos reactivos de una molécula)
- Tipo y grado de polimerización

5. - PLASTIFICANTES

Son materiales que se agregan a los altos polímeros formadores de la película a fin de aumentar la flexibilidad de la misma.

Las características deseables de un plastificante son:

- Compatibilidad con el formador de la película.
- Liger acción disolvente sobre el vehículo.
- Baja tensión de vapor o baja volatilidad desde la película, que permita su retención en el film.
- Resistencia a la degradación por calor.
- Resistencia a las radiaciones U.V.
- Resistencia a la extracción con agua, disolventes, aceite caliente, etc.
- Resistencia a los cambios químicos por la acción de álcalis, ácidos u otros reactivos.
- Mínimo cambio de viscosidad en un rango relativamente amplio de temperatura.
- Débil color y buena retención del mismo por envejecimiento o calor.
- Olor no desagradable o pronunciado.
- No tóxico.
- No irritante.
- Bajo grado de combustibilidad o retardante del fuego.
- Buenas propiedades eléctricas.

Mecanismo de plastificación

En la película las moléculas de altos polímeros se mantienen unidas entre sí por efecto de fuerzas de valencia secundarias, que son más débiles que las valencias primarias o enlaces químicos, y que pueden ser bloqueadas fácilmente. La presencia de moléculas relativamente pequeñas del plastificante entre las moléculas del polímero neutraliza muchas de las fuerzas de unión debidas a valencias secundarias, lo que permite una gran libertad de movimiento entre las moléculas del polímero, con el consecuente aumento de la flexibilidad. Simultáneamente, las fuerzas cohesivas entre las moléculas del polímero descienden, con disminución de la resistencia a la tracción.

Algunos de los plastificantes empleados son: aceite de ricino, resinolatos alquínicos, resinolatos de derivados ftálicos, ftalato, ftalato dibutilo, benzoato de etil-benzoílo, ftalato de tricresilo, fosfato de tributoxietilo, etc.

Desventajas: Reducen la resistencia a la tracción de la película.

Son, en general, más sensibles que los polímeros a la acción del agua, álcalis, disolventes, ácidos, etc.

6. - SECANTES

Desde el punto de vista de su composición química son sales de metales pesados de ácidos orgánicos de distinta naturaleza. Se usan en algunas cubiertas orgánicas, como las alquínicas, a fin de acelerar la conversión de la película líquida a sólida.

Mecanismo de acción

El secante acelera la descomposición de los hidroperóxidos formados por absorción de oxígeno, con lo cual se incrementan los enlaces cruzados y se favorece la formación de la película.

Propiedades importantes de los secantes: Deben poseer adecuada solubilidad en los solventes así como en los vehículos a los cuales son incorporados.

El contenido de secante en la formulación debe ser la mínima necesaria para lograr un determinado tiempo de secado. Se expresa como la cantidad del metal a utilizar en porcentaje con respecto a la resina sólida. Un exceso aumenta la tendencia del film a decolorar y al envejecimiento por horneado y disminuye además la flexibilidad de la película durante el envejecimiento normal.

Adsorción de los secantes

Algunos pigmentos pueden adsorber parte del secante, restándolo del vehículo y retardando en consecuencia el secado.

7. - ADITIVOS

Agentes espesantes o tixotrópicos, antiespuma, anticapa, etc.

PARTE B: PINTURAS ANTICORROSIVAS

La aplicación de recubrimientos orgánicos es el método más utilizado en la protección de metales contra la corrosión. Es un hecho conocido que el equivalente a 1/5 de la producción mundial de hierro se pierden por año debido a la corrosión. La pérdida de masa debida a la corrosión conduce a una disminución de las propiedades mecánicas del material y a la reducción de la vida útil de la pieza.

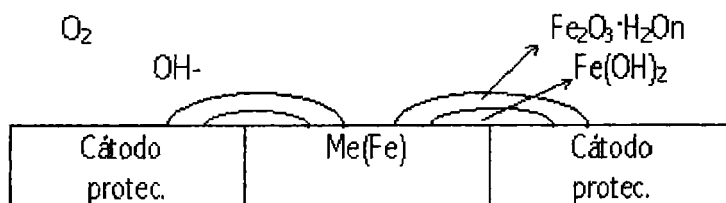
La gran variedad de tipos de pinturas con diferentes características y resistencias a la corrosión, a la tracción, etc., sencilla aplicación, costo relativamente bajo y posibilidad de combinación con recubrimientos metálicos son, entre otras cosas, las principales ventajas que inducen al empleo de este tipo de protección. Las películas de pintura crean una capa barrera entre la superficie metálica y el medio agresivo.

La peculiaridad de las pinturas anticorrosivas o de fondo está dada por las características de los pigmentos anticorrosivos que suma al efecto barrera aumentando el efecto inhibidor de la corrosión.

A menudo se recomienda el uso de fosfatos para formulaciones de bajo impacto ambiental.

Las pinturas anticorrosivas que contienen plomo o compuestos de cromo hexavalente son agresivas para la salud y contribuyen a aumentar la contaminación.

Para que las pinturas inhiban la corrosión del metal, es necesario que se detenga el flujo de corriente entre las pilas que se forman cuando el metal está en contacto con el electrolito.



Hay 3 caminos para detener el flujo de corriente:

- Suprimir la reacción catódica
- Suprimir la reacción anódica
- Insertar una resistencia

Los aspectos relativos a la inhibición de la reacción catódica deben vincularse con la capacidad de impedir el contacto entre el metal y el electrolito. Sin embargo, los valores de permeabilidad de agua registrados por diferentes autores permiten establecer que las cubiertas orgánicas no resultan aptas como para que, en un período de exposición muy prolongado, sea posible inhibir dicha reacción catódica.

La reacción anódica puede inhibirse modificando el potencial eléctrico del sistema, haciéndolo lo suficientemente negativo respecto del metal (como

para que los iones no abandonen la red metálica), se denomina protección catódica.

Otro mecanismo es recubrir el acero mediante una película protectora con propiedades pasivantes, esto se consigue si la misma solubiliza, en contacto con agua o solución salina, sustancias inhibidoras. Hasta la actualidad se han utilizado pigmentos solubles (cromato básico o tetroxicromato de cinc), la sustancia solubilizada, forma una película pasivante constituida por cromatos complejos.

También el proceso inhibitor puede desarrollarse si se emplean pigmentos básicos (óxido de cinc) que al reaccionar con los componentes ácidos de los ligantes, forman jabones metálicos (de cinc), que directamente o a través de sus productos de degradación actúan como inhibidores, además de impartir al "film" resistencia al pasaje de agua.

1. - PIGMENTOS BÁSICOS

Generan condiciones alcalinas y ejercen un efecto retardante sobre la formación de iones oxhidrilo.

Neutralizan la acidez libre del vehículo, evitando así la aceleración del proceso de corrosión por presencia de ácidos libres.

Algunos de los jabones que se forman aumentan la impermeabilidad y flexibilidad de la película, como así también la adhesión al sustrato. Estos jabones o sus productos de degradación tienen poder inhibitor.

Como ejemplo de este tipo de pigmentos pueden mencionarse el minio (óxido salino de plomo u ortoplumbato plúmbico), el sulfato básico de plomo, el silicato básico de plomo, el óxido de cinc.

2. - PIGMENTOS SOLUBLES

Son aquellos que proporcionan una fuente constante de iones cromato, que actúan pasivando el metal en la zona anódica.

Ejemplos son el amarillo de cinc, tetroxicromato de cinc, cromato de estroncio y silicocromato básico de plomo.

3. - PIGMENTOS METÁLICOS Y PIGMENTOS LAMINARES

Los pigmentos del tipo metálico también son usados en pinturas anticorrosivas. Algunos de ellos actúan polarizando la reacción anódica, mientras que otros ejercen solo inhibición por resistencia (efecto barrera).

Por ejemplo:

- Polvo de cinc (actúa como ánodo de sacrificio ofreciendo protección catódica)
- Aluminio en polvo (disminuye la permeabilidad de la película al agua)
- Óxido de hierro micáceo tiene un compuesto fundamental: hematita

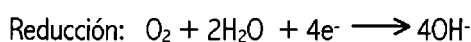
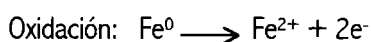
4. - PIGMENTOS DE ÚLTIMA GENERACIÓN

Basados en Fosfatos

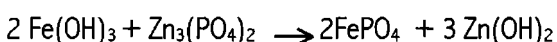
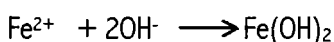
Debido a la toxicidad de los pigmentos convencionales y las restricciones legales impuestas para regular su empleo, la atención se ha dirigido a la búsqueda de compuestos inhibidores de la corrosión atóxicos y no

contaminantes. El fosfato de cinc es un compuesto que puede ser usado con cualquier tipo de ligante, es particularmente efectivo en presencia de dióxido de azufre por lo que se recomienda en atmósferas muy poluidas. Las superficies ferrosas protegidas con pinturas que poseen fosfato de cinc exhiben una película de Fe_2O_3 de estructura compacta y con cierto grado de cristalinidad. En ausencia de fosfato de cinc, el óxido férrico crece formando una capa expandida no compacta. Las reacciones involucradas en el proceso de formulación de dicha capa son las siguientes:

Proceso electroquímico



Proceso químico



Según estudios realizados se sabe que el fosfato de cinc forma una capa protectora y que el contenido de fosfato de cinc en esa capa es bajo. El fosfato ferroso formado durante el proceso de corrosión es no adherente sin embargo algo del mismo queda atrapado en los poros de la película. La presencia del anión fosfato induce la formación de una capa de óxido compacta cuyo espesor es función de la solubilidad del fosfato empleado. Otros fosfatos empleados para reemplazar a los pigmentos tóxicos, pueden dividirse en dos grupos. El primero incluye fosfatos e hidroxifosfatos de metales como Fe, Ba, Cr, Ca, Mg y Zn pero los más empleados son: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaHPO_4 y $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el molibdofosfato de cinc también se comporta como un efectivo pigmento anticorrosivo. La eficiencia protectora se suele aumentar con el empleo de aceleradores de reacción como molibdato de sodio o n-nitrobenzen sulfonato de sodio o con el empleo de fosfato de cinc. El segundo grupo involucra compuestos basados en trifosfato de hidrógeno y aluminio ($\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El anión P_3^- reacciona con el hierro y forma una capa principalmente de trifosfatoférrico. También se ha empleado el fosfato de titanio.

El fosfito básico de cinc es otro pigmento de comprobada eficacia en ambientes corrosivos, mientras que el hexametafosfato de calcio, el tripolifosfato de calcio y el de cinc se han empleado para prevenir eficientemente la corrosión del acero en la industria de la alimentación.

El metaborato de bario fue originalmente desarrollado y patentado como un inhibidor en pinturas oleorresinosas. Después de estas observaciones se realizaron posteriores estudios y fue determinado que es un excelente inhibidor de corrosión tanto para látex como para pinturas oleorresinosas. Su eficiencia es atribuida a su alcalinidad ya que neutraliza la acidez de las superficies pintadas y expuestas en ambientes industriales o poluidos,

disminuyendo la reactividad con el metal base. Además, el metaborato pasiva el ánodo en una manera similar a la del cromato.

Semiconductores

Se emplean actualmente pigmentos semiconductores que tienen la capacidad de ceder electrones, ejerciendo un tipo de protección catódica. Los pigmentos que se utilizan son el Fe_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO . Cabe mencionar que el óxido de aluminio, de acuerdo a su método de preparación, puede actuar como aislante o como semiconductor

De Intercambio Iónico

Estos pigmentos son el resultado del intercambio de aniones y cationes sobre hidratos de óxidos inorgánicos como alúmina activada y sílica gel microporosa. Estos óxidos inorgánicos tienen una estructura porosa de alta área superficial. La superficie de dichos óxidos está cubierta con un gran número de grupos oxhidrilo que pueden ser intercambiados con una gran cantidad de aniones y cationes. Este intercambio iónico puede considerarse como una reacción ácido-base superficial.

Los pigmentos de intercambio difieren de los anticorrosivos convencionales en dos aspectos: la porosidad y el área superficial. Se debe mencionar que la porosidad del calcio-sílice de alrededor de 0,1 es al menos 10 veces menor que los agentes de sílica gel mateantes. Por otro lado el área del calcio/sílice es por lo menos 10 veces mayor que la de los pigmentos convencionales.

La capacidad de intercambio iónico es influenciada por el cambio de pH, la presencia de otros cationes o aniones, la afinidad por los óxidos inorgánicos de otros iones que pueden entrar en competencia con ellos. Por ejemplo, si se considera una película de pintura expuesta en un medio conteniendo iones sodio, cloruro o sulfato, en presencia de calcio sílice, los iones calcio anticorrosivos son liberados por intercambio con cationes agresivos como sodio o hidrógeno los que quedarán atrapados en el sustrato de sílice.

La sílice actúa como un soporte inerte donde tiene lugar la captura y liberación de iones. Este modo de acción presenta ventajas sobre el modo de actuar de los pigmentos convencionales ya que, en este caso, el mecanismo de protección sólo entra en operación bajo demanda, no produciéndose así un desgaste innecesario del pigmento. Estos pigmentos, además son esencialmente insolubles y dado que el intercambio iónico se produce en la superficie los problemas referidos a la formación de agujeros por la disolución de los pigmentos en la masa de la película se evitan disminuyendo la excesiva disolución de los pigmentos.

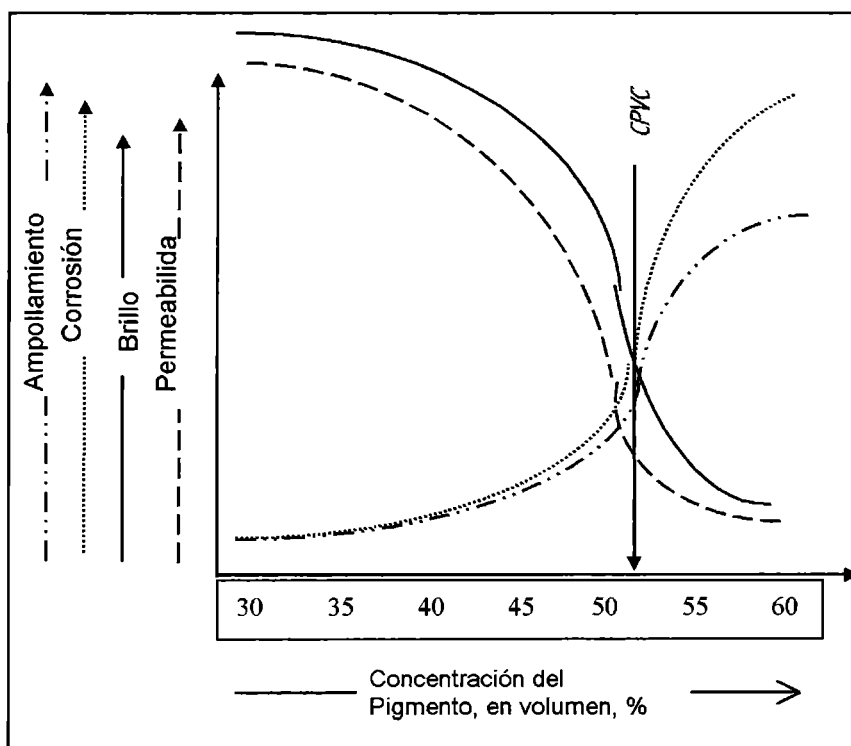
5. - FORMULACIÓN de PINTURAS ANTICORROSIVAS

En tecnología de pinturas, la tendencia es realizar las formulaciones en volumen más que en peso ya que esta última opción no resulta efectiva para el estudio de las variables de formulación. En las formulaciones anticorrosivas la concentración de pigmento en volumen (PVC) tiene un efecto importante sobre sus propiedades. El PVC de una pintura es el porcentaje volumétrico de pigmento presente en los sólidos totales de un sistema de pinturas.

Efecto de la concentración de pigmentos sobre las propiedades del recubrimiento

- a) Si aumenta el PVC, disminuye la tendencia al ampollamiento cuando la película está en contacto con el electrolito.
- b) Si aumenta el PVC, disminuye el brillo, y se favorece a la adhesión entre capas.
- c) Hasta un determinado valor crítico de PVC (PVCC), el incremento del contenido de pigmento no presenta efectos dramáticos sobre la protección anticorrosiva del sustrato, más allá de dicho valor, se incrementa la permeabilidad de la película a los agentes corrosivos, disminuyendo su poder protector.

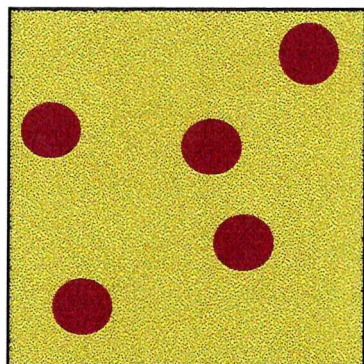
El siguiente gráfico muestra como varían las propiedades de la pintura en función del PVC.



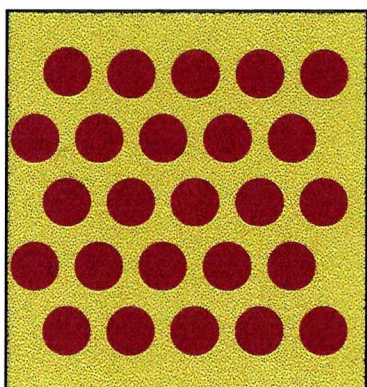
Las curvas de permeabilidad, corrosión, ampollado y oxidación cambian su pendiente en un punto más o menos definido, en este caso 43%, a ese punto se le denomina concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC) y depende de la combinación pigmento/ligante. En este punto, todos los huecos existentes entre las partículas de pigmento están ocupados por el ligante.

Esta concentración se denomina crítica porque por encima de la misma las propiedades de la película cambian drásticamente. Por encima del CPVC existen huecos debido a que el ligante no alcanza a rellenar el espacio que

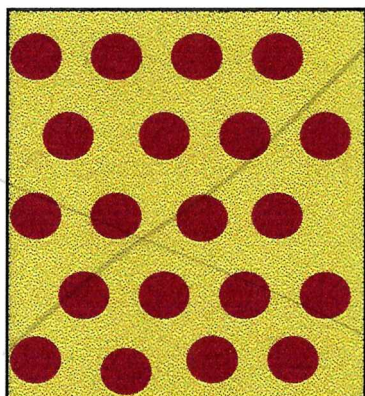
queda entre la partícula de pigmento, por debajo del CPVC las partículas de pigmento están separadas.



$$PVC < CPVC$$



$$PVC > CPVC$$



$$PVC = CPVC$$

Para cada material formador de la película existe una concentración crítica de pigmento en volumen, en la que se logra un adecuado equilibrio entre el conjunto de las propiedades involucradas. Los cambios abruptos sufridos por las distintas propiedades en el CPVC pueden ser utilizados en la determinación de este punto, resulta de suma importancia conocer este valor para poder formular correctamente una pintura anticorrosiva. La relación PVC/CPVC (Λ) define una serie de propiedades: estéticas (aparición, brillo, resistencia al impacto y a la abrasión, dureza, etc.), físicas (flexibilidad, impacto, y resistencia a la abrasión, etc.) y de eficiencia (permeabilidad, corrosión y resistencia a la abrasión).

Cuando el PVC es menor que el CPVC, el pigmento está totalmente encapsulado. Existe un exceso de resina que separa a las partículas del pigmento. La película es brillante e impermeable.

Cuando Λ es igual a 1, el $PVC=CPV$ y el pigmento está perfectamente encapsulado. Existe cantidad suficiente de ligante para cubrir las partículas y llenar todos los intersticios. La película de pintura no es brillante. Cuando Λ es mayor que 1, el PVC es mayor que el CPVC, no existe resina suficiente para llenar todos los intersticios. La película resulta porosa, con pobres propiedades físicas y reducida cohesión. La resistencia a la corrosión se ve muy afectada por la relación mencionada, en pinturas anticorrosivas el valor de Λ más empleado es 0,8 - 0,9. Para cada sistema existe un valor óptimo.

6. - LIGANTES EMPLEADOS EN PINTURAS ANTICORROSIVAS

En las formulaciones se pueden emplear en las formulaciones resinas alquídicas, de caucho clorado, epoxídica y poliuretánicas. Las ventajas y desventajas de los ligantes mencionados se indican a continuación:

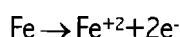
- ⇒ Alquídicos: Adecuadas características humectantes, fácil aplicación, buena adherencia y flexibilidad de la película, mínimos requerimientos de preparación de la superficie metálica (pueden emplearse sobre acero decapado), muy buena resistencia a la intemperie y bajo precio. Presenta baja resistencia al calor, agua y agentes químicos en general (fácilmente saponificables) e incompatibles con ciertos esquemas de pintado.
- ⇒ Caucho clorado: excelente resistencia a agentes químicos (ácidos, bases, sales), a soluciones acuosas (agua de mar) y a la intemperie, con rápido secado. Exhibe limitada resistencia a disolventes, aceites y grasas minerales y vegetales, desprendimiento de compuestos clorados durante el oxicorte y soldadura.
- ⇒ Vinílicos: rápido secado, resistencia a agentes químicos y al agua, buena flexibilidad de la película y resistencia a la intemperie. Poca resistencia a disolventes y a ácidos orgánicos, limitada resistencia al calor, desprendimiento de mezclas gaseosas durante el oxicorte y soldadura, buena adhesión sólo sobre superficies de rugosidad adecuada.
- ⇒ Epoxídicos: resistencia al calor, agua, aceites y grasas, excelente resistencia a reactivos químicos, muy buena adhesión, dureza y resistencia a la abrasión e impacto. Vida limitada de la mezcla (caso de dos componentes), la temperatura de curado debe exceder los 10°C, requieren un cierto tiempo para el curado total y es necesaria una muy buena preparación de superficie.
- ⇒ Poliuretánico: rápido secado, película flexible y con resistencia mecánica, alta dureza, buena resistencia química al agua y disolventes. Difícil repintado, vida limitada de la mezcla (dos componentes), requiere cuidadosa preparación del sustrato, alto precio.

7. - MECANISMOS DE ACCIÓN DE UNA PINTURA ANTICORROSIVA

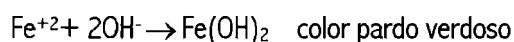
El proceso de corrosión en el metal depende de la presencia de impurezas en el mismo que provocan la aparición en su superficie de puntos o zonas de potencial eléctrico distinto. Estas zonas, en contacto con agua conteniendo disuelto un electrolito o en presencia de aire húmedo, dan lugar a la formación de pilas con ánodos y cátodos.

En los ánodos el metal se disuelve, generando la destrucción del metal en dicha zona.

La reacción anódica puede representarse por:



Completando la reacción con OH⁻:



Esta reacción consume los OH⁻ del agua, acidificando el medio en contacto con el Me.

Además, en el caso de corrosión atmosférica, el O₂ transforma el Fe(OH)₂ en herrumbre Fe₂O₃•nH₂O. Este aparece recubriendo al Fe(OH)₂.

El que estos productos queden o no adheridos a la superficie del recubrimiento tiene influencia posterior, en que retardan o aceleran la corrosión, respectivamente.

La reacción catódica complementaria necesita como reactivos al agua y/o al oxígeno y tiene lugar según las siguientes reacciones.



Por lo tanto, la corrosión puede ser retardada aumentando la resistencia al pasaje de electrolito o modificando el potencial de la interfase combinando ambos procedimientos.

La cubierta protectora deberá actuar según el mecanismo de protección empleado, el recubrimiento anticorrosivo podrá actuar:

a) Como barrera

b) Por inhibición

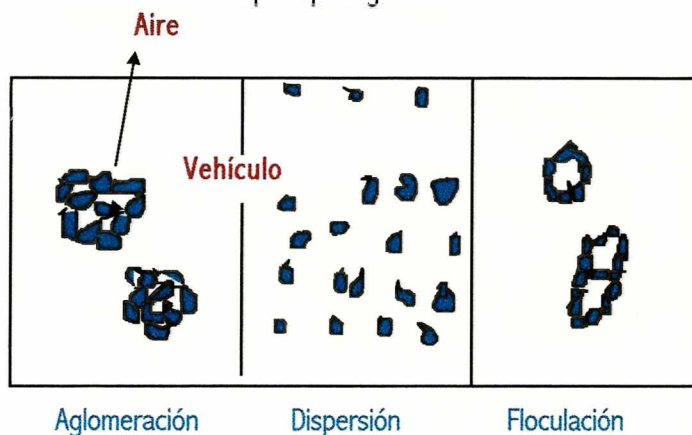
Pero respecto a la impermeabilidad según estudios realizados acerca de la difusión de agua y de la difusión de oxígeno, las películas son permeables al agua y al oxígeno y no pueden, en consecuencia, detener un proceso de corrosión inhibiendo la reacción catódica.

8. - ELABORACIÓN

Los aspectos fundamentales en el proceso de fabricación de una pintura son, en primer lugar, la preparación del vehículo y luego la dispersión del

sólido (pigmento) en dicho líquido, hasta alcanzar el grado de fineza adecuado.

Si bien los pigmentos pueden estar aglomerados, pueden ser fácilmente dispersados en el seno del líquido por agitación.



En la primera etapa de este proceso se lleva a cabo la humectación de las partículas (desplazamiento del aire, de gases, o de agua y reemplazo por el vehículo), seguido de una acción mecánica para desaglomerar, y finalmente ocurre la dispersión propiamente dicha, a fin de lograr que la separación sea permanente.

Un alto grado de dispersión influye de la siguiente manera en las propiedades de una pintura:

- a) Aumenta el brillo.
- b) Aumenta el poder cubritivo (opacidad) de los pigmentos blancos y mejora la capacidad de teñido de los colores.
- c) Mejora la flotación de las partículas y disminuye la tendencia a la sedimentación y al escurrimiento del film.
- d) Aumenta la durabilidad de la película.

9. - LIMPIEZA DE SUPERFICIES

La preparación de la superficie ejerce una influencia decisiva sobre el comportamiento del esquema protector. La práctica ha demostrado que sistemas de bajo poder anticorrosivo en determinados ambientes, suelen alargar su vida útil cuando se aplican sobre superficies bien preparadas esto es, cuando han sido eliminadas por métodos tanto físicos como químicos, óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales, etc., por métodos tanto físicos como químicos. Estas impurezas se eliminan ya que podrían interponerse entre el sustrato y la primera capa de pintura (imprimación).

Estos tratamientos superficiales confieren además rugosidad al metal e incrementan la superficie libre sobre la que se depositará la pintura, con lo que se aumenta también la adhesión mecánica.

Hay varios métodos de preparación de la superficie, estos dependen de las impurezas presentes, así como del ambiente de trabajo, el tipo de pintura a aplicar, etc.

Limpieza con ácidos minerales

Los ácidos minerales utilizados normalmente para el acero son: sulfúrico, clorhídrico y fosfórico. (este último remueve solo la herrumbre y provee una protección adicional al sustrato). Estos ácidos se emplean para eliminar los óxidos de laminación.

Óxidos de laminación: Calamina

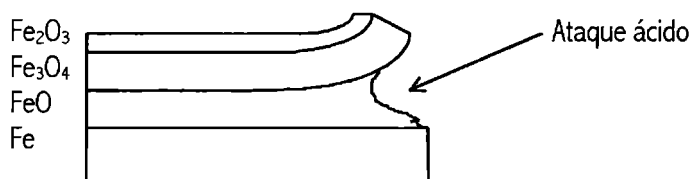
El mecanismo de acción varía de acuerdo con la composición relativa del óxido presente.

La capa de óxido formada durante el laminado (en frío o en caliente) es poroso y, al ser expuesta a agentes agresivos no impide el acceso de los mismos al sustrato base, contribuyendo de ese modo al deterioro acelerado del mismo.

La composición de la calamina varía según la temperatura de laminación.

Los óxidos de la capa externa son insolubles en los ácidos citados, mientras que el óxido ferroso, que constituye la capa más interna, se disuelve rápidamente.

La porosidad beneficia ya que el ácido penetra por los poros, produciendo una separación de los óxidos y su deposición en el fondo.



La escama de laminación presenta en la superficie del metal una capa de magnetita, menos soluble en ácidos minerales.

En este caso se produce además un ataque de la superficie metálica con formación de hidrógeno. Las burbujas de gas ejercen una acción mecánica sobre la capa de magnetita favoreciendo el desprendimiento parcial de la calamina.

El hidrógeno formado reduce los óxidos superficiales a otros más fácilmente removibles.

Limpieza mediante otros productos químicos

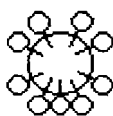
Función: eliminar impurezas de estructuras, chapas o piezas de características diversas.

La limpieza por medio de detergentes permite remover impurezas y materias extrañas por medio de soluciones de agentes tensioactivos.

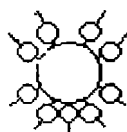
Un detergente posee una carga eléctrica, conformando la "cabeza" de la molécula, y una parte no cargada, denominada "cola".

Las impurezas están constituidas por:

Sustancias hidrófobas



Sustancias hidrófilas



Los detergentes actúan sobre las partículas hidrófilas, permitiendo que al tomar contacto con el agua, estas puedan ser arrastradas.

Una vez lograda la limpieza, que puede acelerarse por agitación o por ultrasonido, hay que evitar que se produzca una redeposición de las impurezas.

Los detergentes más conocidos son los jabones producidos por reacción de ácidos grasos con álcalis. Poseen largas cadenas hidrocarbonadas que son solubles en aceite y un grupo terminal que está ionizado y es soluble en agua.

Son muy sensibles a la acción de iones metálicos presentes en las aguas duras.

Detergentes intermedios producen menor espuma a alta temperatura y son menos sensibles al ion calcio y al magnesio.

Agentes tensioactivos usados en la industria se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

Los catiónicos no se usan por que repelen el agua, son malos limpiadores.

Limpieza mediante métodos mecánicos.

Rasquetado y cepillado:

Son procedimientos que permiten efectuar la limpieza, cuando otros métodos no son posibles.

El rasquetado se realiza en forma manual, mientras que el cepillado puede efectuarse manualmente o utilizando cepillos rotatorios. Son procedimientos que permiten separar el material suelto o mal adherido, pero no el óxido o impurezas firmemente unidos a la superficie; es por eso que en general se utilizan como complemento a otros métodos.

Limpieza por acción de disolventes:

El uso de disolventes como descontaminante de la superficie se realiza utilizando hidrocarburos aromáticos o alifáticos, que son aplicados sobre la misma por medio de trapos, cepillos de cerdas blandas o pinceles embebidos en el disolvente elegido, y con los cuales se frota la superficie en forma reiterada.

Este método resulta "mala praxis", sin embargo todavía se usa, elimina sólo una parte de las sustancias grasas y contaminantes, ya que el disolvente se enriquece rápidamente en ellos y los redistribuye sobre todo el sustrato, con consecuencias negativas en cuanto a la adhesividad posterior del esquema de pinturas.

Chorro con materiales abrasivos:

Mediante la utilización de estos métodos se obtienen resultados superiores a los obtenidos con el método anterior. La superficie queda completamente libre de óxido de laminación, herrumbre o cualquier otro tipo de impureza.

En la práctica industrial hay tres formas de limpiar el acero por chorro con materiales abrasivos: arenado seco, método en el cual se impulsa arena a presión sobre la superficie a preparar (la impulsión puede ser por succión o por presión): arenado húmedo, que puede efectuarse por succión de un recipiente o por mezcla de la arena con el líquido en la boquilla y también por presión directa (alta presión); y, finalmente, por granallado en circuito cerrado (a fin de recuperar las granallas).

Cada uno de estos métodos citados tiene un campo de aplicación definido, que está limitado por la forma, tamaño, y tipo de estructura, por las instalaciones disponibles, por el grado de preparación de superficie exigido y por las características del lugar donde se realiza el trabajo.

Por último, para la preparación de superficies con alto de calidad y trabajando en serie, se utilizan el chorreado con granalla de acero esférica o angular, en circuito cerrado y con aplicación automática de la pintura en una etapa inmediatamente posterior.

En cualquiera de los casos anteriormente mencionados es necesario tener en cuenta que se producen dos fenómenos asociados: un gran aumento de la superficie libre del metal, debido a la aparición de un perfil de rugosidad y una consecuente activación de la superficie, la que debe ser protegida inmediatamente para evitar su oxidación.

A continuación se detallan los métodos antes mencionados.

Arenado seco:

Este método es utilizado para la remoción de óxido o herrumbre o capas delgadas de calamina.

El método consiste en impulsar arena a presión sobre la superficie a preparar (la impulsión puede ser por succión o por presión).

Tiene la ventaja de que al estar la superficie seca, no se acelera el proceso de oxidación.

Entre las desventajas se encuentra la pérdida de metal, no pudiéndose controlar rugosidad de las piezas sobre las cuales actúa. La dispersión de polvo en el aire puede provocar toxicidad.

Arenado húmedo:

Este método es utilizado para la remoción de herrumbre ligera o capas delgadas de calamina.

La presencia del agua limita las pérdidas del metal, impartiendo una rugosidad controlada a las piezas sobre las cuales actúa y evita la dispersión de polvo.

Se emplean tres métodos: por alta presión, por succión y por mezcla en la boquilla. En cualquiera de los tres casos es necesario controlar el tamaño de partícula, el que debe ser tal que, con la ayuda de tensioactivos, permita se mantenga la suspensión durante todo el recorrido en el equipo.

Este tipo de arenado tiene el inconveniente de que puede producirse una rápida oxidación de la superficie tratada si no se incorporan al líquido inhibidores de corrosión.

Granallado (granallas metálicas).

Se trata de un método por el cual se envía un chorro de granallas de acero a alta velocidad sobre la superficie libre del metal, en condiciones controladas.

El golpeteo continuo de las granallas provoca el desprendimiento de todas las impurezas que puedan estar adheridas.

Complementariamente a esto, aumenta la resistencia a la fatiga del metal y se produce una descarga de las tensiones residuales provenientes del proceso de elaboración (laminado). Se logra mejorar la adhesión del revestimiento protector por la rugosidad que adquiere el metal base.

Este procedimiento se realiza en cámaras cerradas, diseñadas especialmente para que pueda recuperarse el material abrasivo, lo que es fundamental desde el punto de vista económico.

PARTE C: EQUIPOS

1. - Molino de bolas

Son recipientes cilíndricos, de acero o de porcelana, que normalmente se cargan con la totalidad de los componentes de la pintura (pigmento, vehículo y solvente), se incorporan las bolas correspondientes (del mismo material que el molino) y se hacen rotar durante el tiempo necesario para llegar a un determinado valor de molienda. (Fig. 1)

Durante el proceso, las bolas ruedan, deslizan o caen (efecto de cascada) en el interior de la masa.

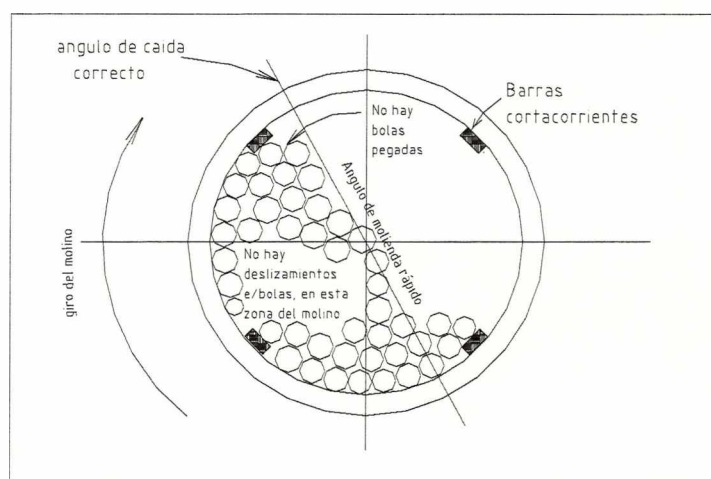


Fig.1: Representación esquemática de un molino de bolas para pinturas.

La dispersión se logra fundamentalmente por efecto cascada (las guías o placas de desviación en el interior de la olla favorecen este efecto), las partículas son sometidas a impacto y esfuerzo de corte entre las bolas, como se ve en la Fig. 2.

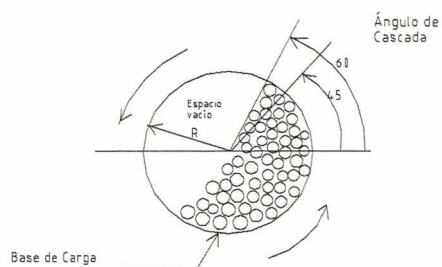


Fig.2: Partículas sometidas a impacto y esfuerzo de corte entre bolas.

Para que la molienda sea efectiva se requiere un correcto ajuste de la

velocidad de giro para evitar que por excesiva velocidad, las bolas queden adheridas al recipiente por efecto de la fuerza centrífuga generada no deslicen o tengan efecto catarata, lo que disminuirá la eficiencia del equipo. Los 3 tipos de acción se ven en la Fig. 3.

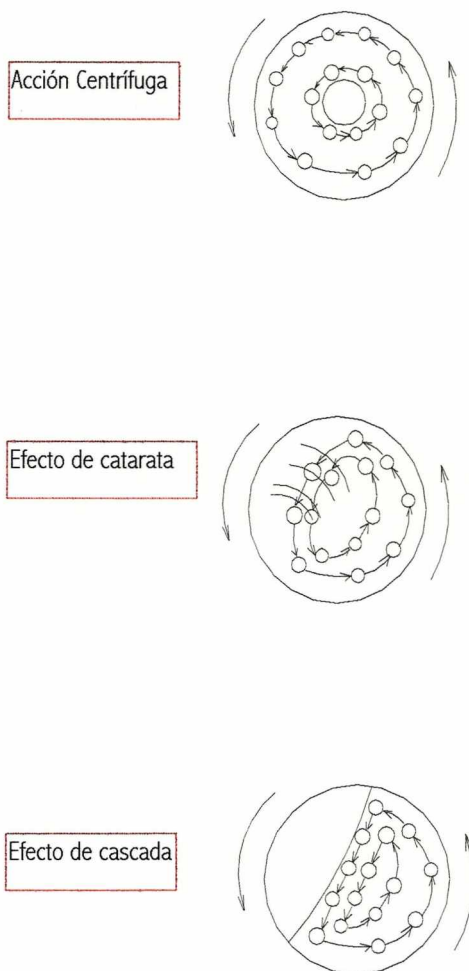


Fig. 3: los tres tipos de acción en un molino de bolas

Las principales ventajas de este tipo de equipos están dadas fundamentalmente por el hecho de que todo el proceso se realiza en una sola operación (se cargan todos los componentes) y que no hay prácticamente pérdida por evaporación de los solventes, ya que se trabaja con el sistema cerrado.

Se disminuyen además los riesgos operativos, las posibilidades de contaminación (polvo o humedad ambiental) se reducen a los momentos de carga y descarga. La supervisión y la mano de obra son mínimas y los costos de mantenimiento de los equipos son muy bajos, finalmente, son aplicables a todos los tipos de pinturas, excepto las pastas y productos de alta viscosidad.

Su inconveniente está dado en que se necesitan tiempos altos (12 - 24 h) para lograr la dispersión deseada y por el hecho del escaso

aprovechamiento de la capacidad del molino, lo que reduce su rendimiento. Esto es porque la cantidad de pintura nunca excede el 20 al 25 % del volumen de la olla, a lo que hay que agregar el material que queda retenido entre las bolas al descargar. (Fig.4)

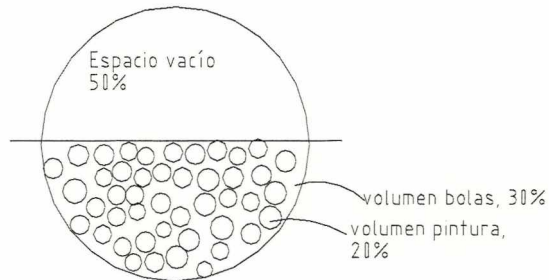


Fig.4 :Relaciones de carga en un molino de bolas

2. - Molino de 3 rodillos

Los molinos de 3 rodillos tienen las características generales del esquema de la Fig. 5.

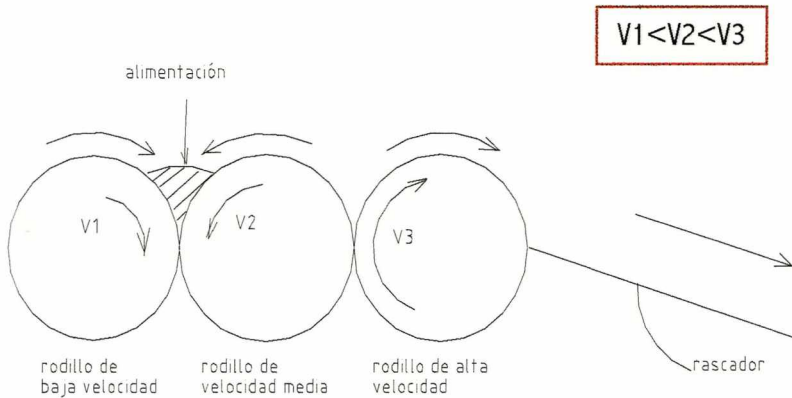


Fig. 5:Esquema de un molino de 3 rodillos indicando la entrada, salida y circulación de la pasta.

La acción de dispersión exige la preparación previa de la pasta con alta viscosidad (pigmento y parte del vehículo), la misma se carga en la zona indicada como de alimentación, es decir entre el primero y segundo rodillo. Dispositivos adecuados no permiten que la pasta fluya hacia los laterales y un sistema de refrigeración permite la circulación de agua por el interior de los rodillos.

El hecho de que los rodillos giren a distinta velocidad favorece la dispersión, pues aumenta el esfuerzo de corte, en el mismo sentido actúa la compresión en la zona de contacto entre los rodillos (luz regulable). El esquema de fuerzas entre el primer y segundo rodillo se muestra en la Fig.5.

El material recircula entre los 3 rodillos, siguiendo el sentido que marcan las flechas, y finalmente se lo descarga mediante un rascador que se aplica al último rodillo.

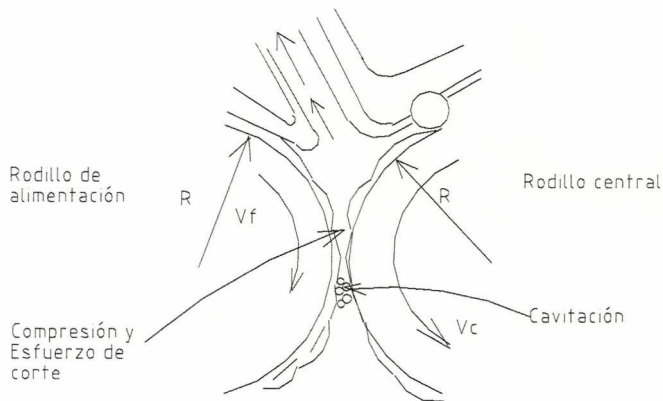


Fig. 6:Detalle del trabajo efectuado entre el primer y segundo rodillo.

Los productos obtenidos mediante este tipo de molino deben ser adelgazados en una etapa posterior, mediante el agregado de disolventes.

3. - Molino de alta velocidad

Son equipos que trabajan en dos etapas: una inicial, de dispersión del pigmento en el vehículo, y una segunda, de molienda, donde se acelera el proceso por la incorporación de bolillas de sílicocuarcita.

Se denominan también corrientemente como molinos de arena.

El mecanismo de agitación está constituido por una placa, con los bordes estriados, colocada en la parte inferior del eje, para la molienda se reemplaza ese agitador por una serie de placas paralelas, separadas entre sí por espaciadores adecuados, y que son las que contribuyen a producir el flujo dentro del recipiente.

Esta es una cuba de doble pared, por la cual se hace circular agua, cuya temperatura puede ser regulada. La velocidad es regulable.

Este tipo de equipo sirve para todo tipo de pinturas, y particularmente para las tixotrópicas de alta viscosidad.

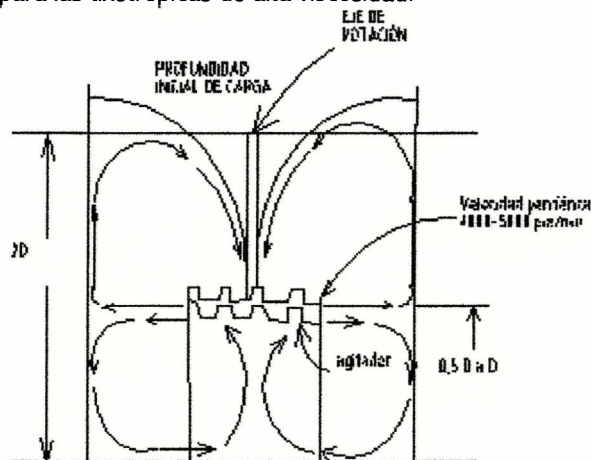


Fig. 7

DESARROLLO EXPERIMENTAL

OBJETIVO

Estudiar las propiedades anticorrosivas del fosfato ácido de calcio como pigmento inhibidor, introduciendo una cuidadosa selección de pigmentos complementarios.

1. - PASOS PREVIOS A LA FORMULACIÓN

Se determinó la densidad de los pigmentos según el ensayo descrito bajo la Norma ASTM Designación E12¹ y D1217². Luego se determinó la densidad de la resina con un PICNÓMETRO ERICHSEN, modelo 290/I, 100 cm³/20°C.

Los valores de las densidades de los pigmentos y la resina son necesarios al momento de la formulación.

2. - FORMULACIÓN

Se realizaron 4 pinturas anticorrosivas, en las que se usó una resina alquídica comercial (solución 50% en aguarrás mineral) como ligante, y xileno como solvente. Los pigmentos que se usaron en la formulación fueron:

- Pigmento anticorrosivo: fosfato ácido de calcio.
- Ti₂O
- Barita
- X% de talco, Y% de tiza, Z% de ZnO.

Cada uno de los pigmentos le confiere a la pintura una característica determinada, como brillo, opacidad, etc.

Se variará el contenido de talco.

En este trabajo se estudió el efecto de la variación del contenido de talco, expresado en volumen, al reemplazarlo por tiza y por óxido de cinc, de la siguiente manera:

- a) Pintura 1: 100% de talco
- b) Pintura 2: 100% de tiza
- c) Pintura 3: 100% de ZnO
- d) Pintura 4: 50% de tiza y 50% de ZnO

En todas las formulaciones se consideró el mismo volumen de pigmentos, por lo que el PVC fue siempre el mismo:

$$PVC\% = \frac{\text{vol. pigmento}}{\text{vol. pigmento} + \text{vol. lig.}} * 100$$

La relación PVC/CPVC se mantuvo en 0.8 para todas las pinturas.

En la Tabla 1 se presentan las composiciones en volumen de las distintas pinturas formuladas.

¹ Apéndice 1 a)

² Apéndice 1 b)

Tabla 1

Comp.	Pint.1 (cm ³)	Pint.2 (cm ³)	Pint.3 (cm ³)	Pint.4 (cm ³)
PO ₄ HCa	10.0	10.0	10.0	10.0
Talco	9.6	-	-	-
Tiza	-	9.6	-	4.8
ZnO	-	-	9.6	4.8
TiO ₂	3.8	3.8	3.8	3.8
Barita	9.6	9.6	9.6	9.6
Resina	47.0	47.0	47.0	47.0
Solvente	20	20	20	20

3. - ELABORACIÓN

Los aspectos fundamentales en el proceso de fabricación de una pintura son: la preparación del vehículo y luego la dispersión del sólido (pigmento) en dicho líquido, hasta alcanzar el grado de fineza adecuado. Para esto el pigmento debe tener el tamaño de partícula requerido.

Las operaciones realizadas para elaborar las distintas pinturas ensayadas fueron:

- ✓ Pesada de los pigmentos.
- ✓ Incorporación de la resina al material.
- ✓ Incorporación de los pigmentos.
- ✓ Dispersión del sólido hasta alcanzar el grado de fineza deseado.

Este último paso se realizó operando el molino de bolas durante 24h.

4. - EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS PINTURAS

4.1. - DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DISPERSIÓN

Una vez elaborada la pintura, se debe verificar si el tamaño de partículas es el adecuado. Para ello se utiliza una cuña calibrada y graduada sobre la cual se extiende la pintura. Se observa la aparición de una zona en que comienza a hacerse visible la acumulación de partículas o aglomerados y se asigna como grado de dispersión, el valor de la escala correspondiente a dicha zona.

Para las pinturas ensayadas el grado de dispersión alcanzado fue ≈ 4 . El resultado obtenido es un valor aceptable ya que para pinturas anticorrosivas el rango de variación está entre 3 y 4, lo que indica que en este caso el grado de fineza de la partícula es el adecuado.

El ensayo fue realizado bajo la Norma IRAM 1109-Método A-5³

4.2. - DETERMINACIÓN DE PIGMENTO Y VEHÍCULO

En las pinturas anticorrosivas alquídicas es importante que el pigmento anticorrosivo reaccione con la resina empleada para dar finalmente una película más impermeable.

³ Apéndice 2

Con el fin de determinar si el porcentaje que reaccionó es el adecuado se procede a la centrifugación de la pintura, (Norma IRAM 1109-método A-6 y A-7 ⁴) y al posterior estudio del sobrenadante y del precipitado mediante ensayos analíticos⁵.

Evaluación de la reacción en el precipitado:

La evaluación de los resultados se realizó por comparación con otras dos pinturas que actúan como patrón. Una de las pinturas contiene pigmento $PO_4 HZn$ (Hispaños), se sabe que en este caso reacciona un alto porcentaje de pigmento con la resina; la otra pintura contiene TiO_2 , como pigmento, en ese caso se espera que la reacción sea prácticamente nula, ya que el Ti es poco reactivo.

Es de esperar que la pintura estudiada presente valores intermedios.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Pigmento	% de resina que reaccionó con el pigmento
Hispaños	12.98%
Titanio	0%
Fosfato ácido de Calcio	10.6%

5. - TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE

La superficie debe tratarse en forma previa al pintado. La técnica utilizada fue el arenado seco de la superficie hasta alcanzar una rugosidad promedio de $20 \pm 4 \mu m$ que, además de la limpieza, permite incrementar la adhesión de la película/metal.

6. - APLICACIÓN DE LAS PINTURAS

Las pinturas fueron aplicadas sobre probetas de acero SAE 1010 (15,0×7,5×0,2 cm)

Previo a la aplicación, las probetas fueron limpiadas con tolueno (para eliminar restos de arena) y secadas al aire.

Los paneles de acero se pintaron con pistola (según ASTM 100), para lograr una mayor uniformidad.

El sistema incluyó, además de la pintura anticorrosiva (como base), una pintura de terminación. Con el propósito de evaluar en forma comparativa su aporte al sistema de pintado, sólo se cubrió con ésta la mitad de la superficie de la probeta.

7. - SECADO

Previo a la realización de los ensayos las probetas pintadas fueron mantenidas en ambiente de laboratorio durante 48 h.

⁴ Apéndice 3

⁵ Apéndice 4

8. - ESPESOR DE PELÍCULA SECA

La medida del espesor de película seca se realizó con un instrumento electromagnético ("Elcometer Thickness Gage"⁶) usando chapas desnudas y patrones de espesor conocido como referencia.

Se obtuvo un espesor de película de $75 \pm 5 \mu\text{m}$.

9. - ENSAYOS REALIZADOS

La resistencia frente a la corrosión de las distintas probetas fue evaluada a través de ensayos acelerados en cámara de niebla y cámara de humedad conjuntamente con ensayos electroquímicos.

Se realizó un corte en cruz⁷, sobre la película seca, (ASTM D1654-92) a fin de exponer el acero sin protección.

ENSAYOS ACELERADOS

Resistencia a la niebla salina: (ASTM B 117-94)⁸. Las experiencias fueron realizadas por triplicado, determinándose el valor promedio de los resultados obtenidos.

Los paneles fueron periódicamente evaluados para establecer el grado de deterioro en un panel pintado de acuerdo con la norma ASTM D 610-85⁹ para los paneles pintados y ASTM D 1654-92 para los paneles observados después de remover la capa de pintura.

Se realizó un corte de la película sobre los paneles pintados (en forma de cruz) con un instrumento punzante, para estudiar la exposición del acero en un medio agresivo. La escritura fue evaluada según norma ASTM D1654

Cámara de humedad: (ASTM 2247-94)¹⁰. Otra serie de paneles preparados en forma similar a los del ensayo anterior, fue colocada en cámara de humedad (100% de humedad relativa y $38 \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura), durante 1600 hs.

El ensayo fue también realizado por triplicado.

El grado de ampollamiento fue evaluado empleando la norma D714 -87.

ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Potencial de corrosión: Las celdas electroquímicas empleadas para medir el potencial de corrosión del sistema pintura/sustrato se construyeron delimitando áreas de $3,0 \text{ cm}^2$ sobre la superficie pintada mediante tubos de acrílico de 7 cm de longitud y 4 de diámetro, con uno de sus extremos achatado.

Como electrolito se empleó una solución 0,5 M de perclorato de sodio y como referencia un electrodo de Ag / AgCl. Las medidas se realizaron con un voltímetro con alta impedancia de entrada.

⁶ Apéndice 6

⁷ Apéndice 5

⁸ Apéndice 7

⁹ Apéndice 8

¹⁰ Apéndice 9

Resistencia al pasaje de la corriente eléctrica: La resistencia al pasaje de la corriente eléctrica entre el sustrato de acero y un electrodo de platino, fue medida en la celda anteriormente descrita, con un conductímetro ATI Orion, modelo 170 a 1000 Hz de frecuencia.

Resistencia a la polarización: La resistencia a la polarización en los paneles pintados se determinó como una función del tiempo de inmersión para aquellas muestras cuya resistencia iónica fue menor que $10^5 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Para estas determinaciones la celda electroquímica constaba de 3 electrodos: el sustrato pensado como electrodo de trabajo, un electrodo de platino y un calomel como referencia. El rango de tensión se varió entre $\pm 10 \text{ mV}$ respecto al potencial de corrosión. Las medidas fueron realizadas con un Potenciostato / Galvanostato PAR modelo 273 A y un software SOFTCORR 352.

La resistencia de polarización del acero desnudo fue monitoreada en función del tiempo de inmersión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ENSAYOS ACELERADOS

El grado de oxidación y de ampollamiento alcanzado por las muestras luego de 720 hs de exposición en cámara de niebla se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3

Ensayo	Pintura anticorrosiva			Pintura anticorrosiva + Pintura de Terminación		
	Grado de oxidación			Ampollamiento	Grado de oxidación	
Pintura	Paneles Pintados	Luego de remover la pintura	Deterioro en la cruz	Paneles Pintados	Paneles Pintados	Luego de remover la pintura
1	8	5	6	4D	10	10
2	9	6	5	6M	6	6
3	10	9	6	10	10	10
4	10	10	7	8F	10	10

La protección anticorrosiva aportada por la pintura 1 sin el recubrimiento de terminación fue la más pobre. Este comportamiento está relacionado con el ampollamiento observado en este caso, este fue el peor de la serie. (4D grado).

Este comportamiento cambia drásticamente cuando se completa el sistema de pintado, en este caso la superficie de acero, luego de ser removida la pintura, se mostró sin signos de corrosión.

Los resultados obtenidos al reemplazar el talco con el carbonato (pintura 2), disminuyen el grado de corrosión pero el deterioro en la cruz fue el mayor de la serie, el ampollamiento fue también importante.

Cuando el reemplazo se hizo con óxido de cinc (pintura 3) se observó la mayor protección y no se observó ampollamiento.

Resultados similares fueron obtenidos cuando el talco fue reemplazado por óxido de cinc y carbonato de calcio (pintura 4), pero en este caso la protección en el corte cruz resultó mayor.

Los resultados obtenidos luego de 1600 hs de exposición en la cámara de humedad se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Pintura	Ampollamiento	Grado de oxidación, luego de remover la pintura
1	4D	4
2	6M	5
3	10	8
4	10	8

Las pinturas 3 y 4, ambas conteniendo óxido de cinc como pigmento, no mostraron ampollamiento. Por otro lado las pinturas 1 y 2, que contenían talco y carbonato como pigmentos, mostraron el peor comportamiento.

ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

El potencial de corrosión fue medido durante 51 días, siendo este tiempo suficiente para detectar los cambios más importantes en la película de pintura. Los resultados obtenidos se describen en la Tabla 5, y se encuentran graficados en la Figura 8.

Figura 8

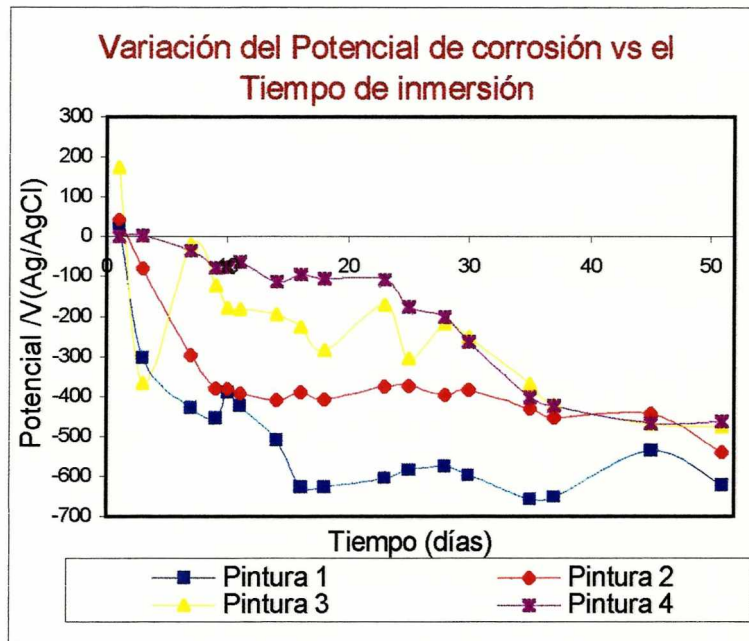


Tabla 5
Variación del potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión

Potencial de corrosión/ V (Ag./AgCl)				
tiempo(días)	Pintura 1	Pintura 2	Pintura 3	Pintura 4
1	31	42.5	175	0
3	-302.5	-79	-367.5	2
7	-428	-297	-21	-35.5
9	-454	-380	-123	-77
10	-390	-381	-180	-75
11	-423	-393	-183	-62
14	-508	-410	-194	-113
16	-625	-390	-227	-94
18	-626	-406	-283	-105.5
23	-604	-376	-172	-107
25	-584	-372	-306	-176
28	-574	-397	-218	-200
30	-595	-383	-253	-263
35	-656	-430	-368	-403
37	-651	-452	-421	-425
45	-535	-444	-469	-467
51	-621	-538	-474	-463

El potencial de corrosión de la pintura 1 cae rápidamente alcanzando valores bajos, al tiempo que la pintura 2 muestra un comportamiento intermedio entre la 1 y la 4.

Sabiendo que todas las composiciones de pigmentos contienen la misma proporción de fosfato de calcio, las diferencias encontradas se deben a los pigmentos complementarios, la presencia de la mezcla de carbonato de calcio y óxido de cinc resulta beneficiosa para la pasivación del acero.

La mejora en la pasivación del metal está relacionada con el valor del pH de la suspensión de pigmentos.

La presencia de esos pigmentos complementarios cambian el valor del pH desde 6.4 en la pintura 1 a 6.6 en la pintura 2, 7 en la pintura 3 y 7.1 en la pintura 4.

La pasivación del hierro en una solución de fosfato empieza a valores de pH 7 porque a este pH, el fosfato y los óxidos pueden precipitar juntos. Es importante señalar que las pinturas 3 y 4 en las que el talco fue totalmente reemplazado, muestran una notable habilidad para la repasivación.

Entre todas las pinturas estudiadas, la pintura 4 ($R > 10^8 \Omega \text{ cm}^2$) y la 3 ($R > 10^7 \Omega \text{ cm}^2$) mostraron el mayor efecto barrera. La pintura 1 es la que ofrece el efecto barrera más pobre y el deterioro se inicia desde el 1º día de inmersión (Fig. 9).

Las resistencias iónicas de las pinturas 2, 3 y 4 se mantuvieron sobre $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, durante 30 días.

Los resultados obtenidos para las mediciones de resistencia vs tiempo de inmersión, se encuentran en la Tabla 6 y están graficados en la figura 9.

Figura 9

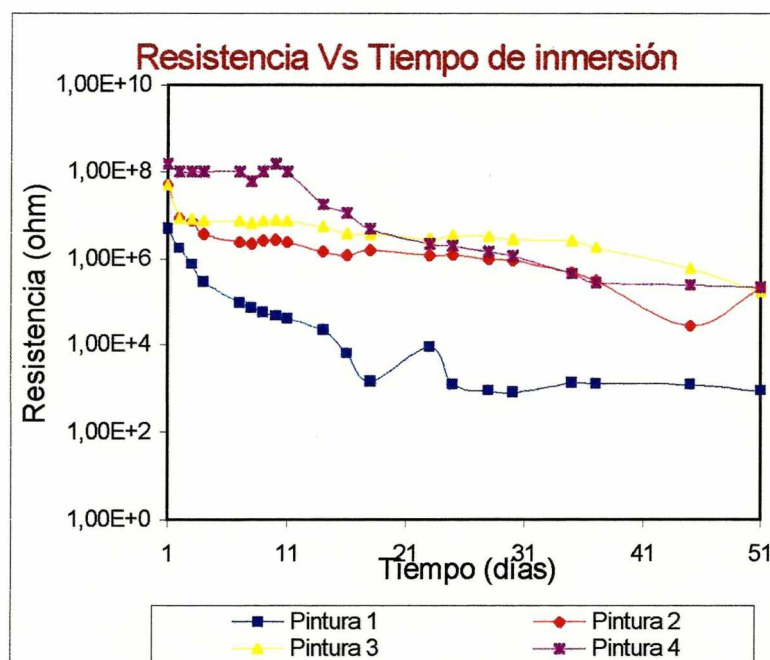


Tabla 6
RESISTENCIA IÓNICA DE LAS PINTURAS/ $\Omega \text{ Cm}^{-2}$

Tiempo	Pintura1	Pintura2	Pintura3	Pintura4
1	4,74E+6	5,00E+7	5,00E+7	1,50E+8
2	1,71E+6	8,34E+6	8,34E+6	9,99E+7
3	7,20E+5	7,14E+6	7,14E+6	9,99E+7
4	2,89E+5	3,60E+6	3,60E+6	9,99E+7
7	9,27E+4	2,37E+6	2,37E+6	9,99E+7
8	7,11E+4	2,25E+6	2,25E+6	6,00E+7
9	5,76E+4	2,55E+6	2,55E+6	9,99E+7
10	4,74E+4	2,64E+6	2,64E+6	1,50E+8
11	3,99E+4	2,37E+6	2,37E+6	9,99E+7
14	2,23E+4	1,47E+6	1,47E+6	1,76E+7
16	6,15E+3	1,20E+6	1,20E+6	1,11E+7
18	1,43E+3	1,59E+6	1,59E+6	4,68E+6
23	9,09E+3	1,20E+6	1,20E+6	2,25E+6
25	1,23E+3	1,26E+6	1,26E+6	1,95E+6
28	8,55E+2	9,90E+5	9,90E+5	1,44E+6
30	8,04E+2	9,00E+5	9,00E+5	1,14E+6
35	1,35E+3	4,80E+05	4,80E+05	4,50E+5
37	1,26E+03	3,06E+05	3,06E+05	2,79E+05
45	1,23E+03	2,72E+04	2,72E+04	2,47E+05
51	8,57E+02	2,16E+05	2,16E+05	2,16E+05

Todas las pinturas tienen la misma relación PVC/CPVC y por lo tanto, tienen la misma porosidad, sin embargo las pinturas que contienen carbonato de calcio y óxido de Zn, muestran la resistencia iónica más alta. El film más impermeable fue el obtenido al reemplazar el talco por el carbonato de calcio y el óxido de cinc (50/50).

Esto está atribuido a la reacción entre el óxido de cinc y la resina alquídica para formar jabones de cinc.

La combinación de los efectos de mejor pasivación y pH aumentó por la presencia de óxido de Zn, aumentando el efecto barrera en las pinturas 3 y 4.

Está demostrado en este trabajo que la barrera puede crecer con las interacciones químicas de los pigmentos con el ligante.

Esas interacciones ocasionan la formación de un film impermeable además de la pasivación del sustrato.

La resistencia de polarización para la pintura 1 fue más alta que la iónica, indicando que el pigmento inhibió la corrosión. La resistencia de polarización del sustrato recubierto por las pinturas 3 y 4 muestra que el proceso de corrosión fue controlada por una gran barrera, debido a la presencia de un film impermeable. La pintura 2 exhibió un comportamiento intermedio.

CONCLUSIONES

- * La eficiencia anticorrosiva del fosfato ácido de calcio en pinturas anticorrosivas mejoró notablemente por la incorporación de pigmentos complementarios
- * El mejor resultado fue observado cuando el fosfato ácido de calcio fue empleado con carbonato de calcio y óxido de cinc (50/50, en volumen) como pigmento inerte.
- * El mejoramiento de la performance anticorrosiva se debe a la combinación de dos efectos: un alto efecto barrera más una eficiente pasivación del sustrato debido al incremento de pH de la solución que queda atrapada en los poros de la película.

APÉNDICE

APÉNDICE 1, PARTE a.

ASTM

Designación: E 12 – 70

Definiciones standard relativo a densidad y gravedad específica de sólidos, líquidos y gases.

Densidad (de sólidos y líquidos): la masa de una unidad de volumen de material a una temperatura dada. La unidad debe estar dada en gramos por milímetro cúbico, gramos por centímetro cúbico, libras por pie cúbico, u otras.

La forma de la expresión debe ser:

Densidad a X

Donde X es la temperatura del material.

Densidad (de gases): la masa de una unidad de volumen de gas a una temperatura y presión dadas.

La forma de la expresión debe ser:

Densidad a X, Y

Donde:

X= temperatura del gas,

Y= presión del gas.

Densidad aparente (de sólidos y líquidos): el peso en aire por unidad de volumen del material, a una temperatura dada. La unidad debe estar especificada. Si el material es sólido, el volumen debe ser una porción impermeable.

La forma de la expresión debe ser:

Densidad aparente a X

Donde X es la temperatura del material.

Densidad en el seno (de sólidos): el peso en aire de un volumen de material impermeable a una temperatura dada. Las unidades deben estar especificadas.

La forma de la expresión debe ser:

Densidad en el seno a X

Donde X es la temperatura del material.

Gravedad específica (de sólidos y líquidos): la porción de masa de una unidad de volumen de material a una temperatura dada a la masa del mismo gas destilado, libre de agua a esa misma temperatura. Si el material es un sólido, el volumen debe ser impermeable.

La forma de la expresión debe ser:

Gravedad específica X/Y

Donde:

X= Temperatura del material, y

Y= Temperatura del agua.

Gravedad específica (de gases): el rango de densidad de una gas, por debajo de ciertas condiciones de presión y temperatura observadas a la densidad del aire seco de dióxido de carbono normal, medidos a la misma temperatura y presión. Las unidades deben estar indicadas.

La forma de la expresión debe ser:

Gravedad específica a X, Y

Donde:

X= Temperatura del gas, y

Y= Presión del gas.

Gravedad específica, aparente (de sólidos y líquidos): la porción de peso en aire de una unidad de volumen de material a una temperatura dada, al peso en aire a la misma densidad, de un volumen equivalente de gas destilado libre de agua a una temperatura dada. Si el material es sólido, esa porción de volumen debe ser impermeable.

La forma de la expresión debe ser:

Densidad específica aparente X/Y

Donde:

X= Temperatura del material, y

Y= Presión del agua.

Gravedad específica en el seno (de sólidos): la porción de peso en aire de una unidad de volumen de material permeable a una temperatura dada, al peso en aire a la misma densidad, de un volumen equivalente de gas destilado libre de agua a esa temperatura dada

La forma de la expresión debe ser:

Gravedad específica del seno X/Y

Donde:

X= Temperatura del material, y

Y= Presión del agua.

APÉNDICE 1, PARTE b.



ANSI/ASTM D1217-54 (Reaprobada en 1976)

Densidad y densidad relativa (gravedad específica) de líquidos, mediante el Picnómetro de Bingham.

1. – Incumbencias.

1.1. – Este método cubre la medida de la densidad de hidrocarburos puros o petróleo, estando entre 90 y 110°C que puedan ser medidos en su fase normal como líquidos a una temperatura determinada.

1.2. - Este método provee el esquema de cálculo.

2. – Resumen del método.

2.1. – El líquido es introducido a un picnómetro, equilibrado a una determinada temperatura y peso.

La densidad relativa (gravedad específica), o densidad es calculada después con el peso y el peso del volumen de agua desalojada. (Es necesario también el peso del picnómetro vacío).

3. – Definiciones

Remitirse al apéndice 1. - a).

4. – Equipos.

4.1. - Picnómetro, tipo Bingham, conforme a las dimensiones descriptas en la Figura 1, construido con vidrio de borosilicato y teniendo un peso total de 30 gr.

4.2. – Baño para mantener la temperatura constante con una variación permitida de $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

4.3. – Termómetro graduado a la décima de grado.

4.4. – Jeringa de 30 ml de capacidad.

4.5. – Aguja, el dibujo con las dimensiones se encuentra en la Figura 2.

4.6. – Montaje del equipo limpiador del picnómetro, Se encuentra graficado en la Figura 3.

4.7. – Equipo graficado en la Figura 4.

4.8. – Balanza graduada al 0.1 de gramo. (Las condiciones para mantener a la balanza se describen en la norma completa.)

5. – Preparación del equipo.

Ver la Norma Completa.

6. – Calibración del picnómetro.

Ver la norma completa.

7. – Procedimiento.

7.1. – Se utiliza un picnómetro de 25 ml, se lo pesa y se anota esta medida. (debe estar seco al momento de pesarlo)

7.2. – El Ensayo se realiza a temperatura de 5 a 10 °C, se carga la jeringa con el material a medir, se transfiere el material al picnómetro seco, se espera que el material se estabilice, y luego se enrasa.

7.3. – Se cierra el picnómetro con una tapa de vidrio calibrada. Se mide el peso, el valor cuando no haya variaciones mayores que el 0.01gr.

7.4. – Se toma el peso del picnómetro con agua.

7.5. – Se toma el valor del peso del picnómetro vacío.

7.6. – Se debe anotar la temperatura a la que se realizaron las mediciones.

8. – Cálculos.

8.1. – Cálculo de la densidad:

$$\text{Densidad} = \frac{W \times (1 + (d_a / d_s) - (d_a / d_{wt}))d_a}{W_w \times (1 + (d_a / d_w) - (d_a / d_{wt}))}$$

Donde:

W_s = peso en aire del picnómetro.

W_w = peso del agua contenida en el picnómetro a una temperatura determinada.

d_w = densidad relativa del agua.

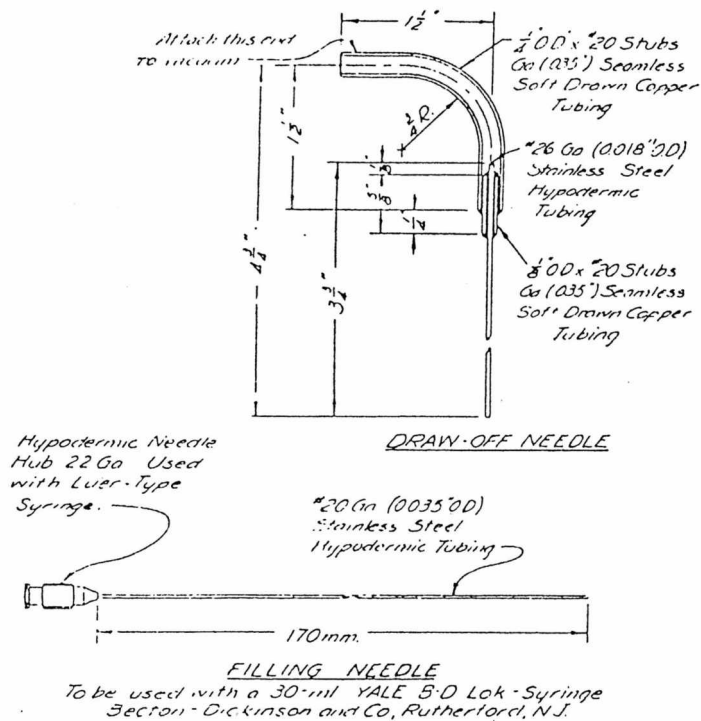
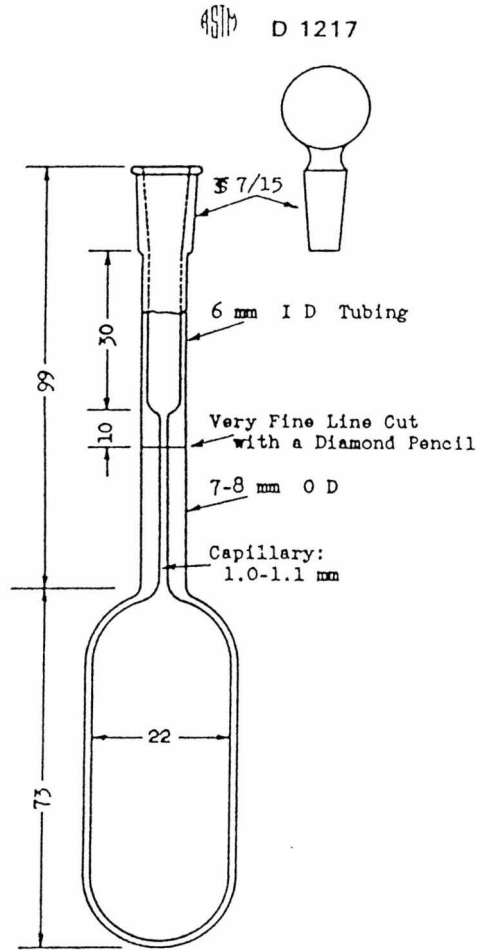
d_a = densidad del aire.

d_w = densidad de las pesas usadas para medir el peso del agua.

d_s = densidad aproximada, dada por $(W_s * d_w) / W_w$

9. – Informe.

9.1. – Se reporta la densidad, la temperatura a la que se realizó la medida y las unidades.



ASTM D 1217

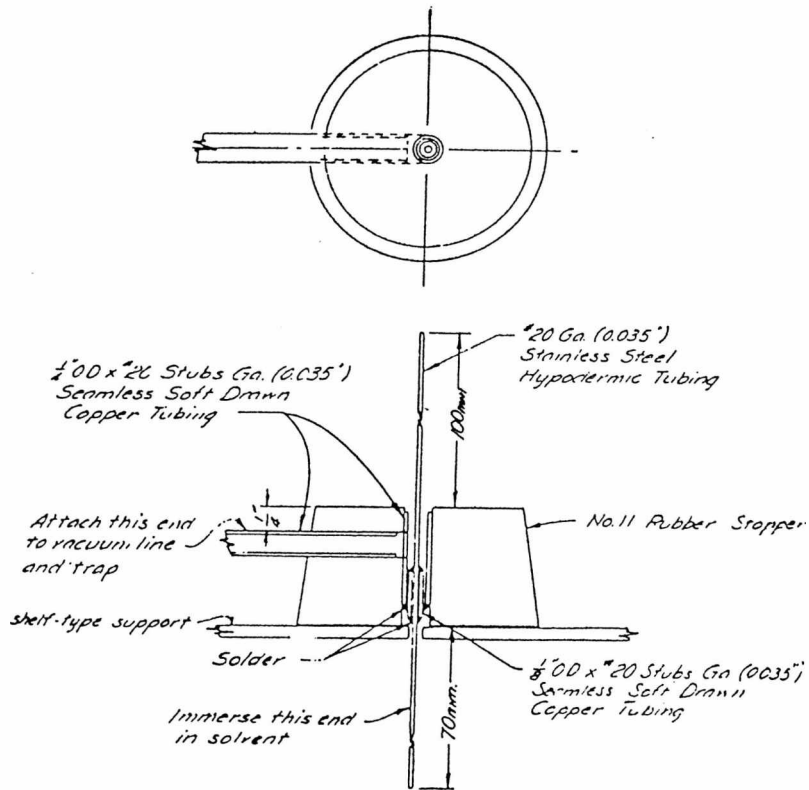


FIG. 3 Cleaner Assembly for Bingham-Type Pycnometer.

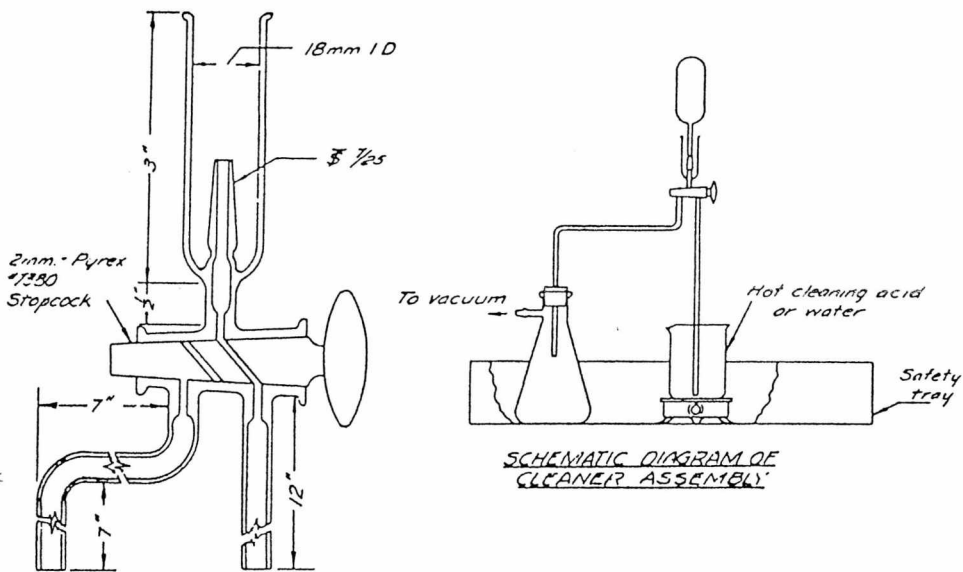


FIG. 4 All-Glass Pycnometer Cleaner Assembly for Use with Hot Chromic Acid Cleaning Solution.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, is entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103, which will schedule a further hearing regarding your comments. Failing satisfaction there, you may appeal to the ASTM Board of Directors.

APÉNDICE 2



1109 — Método A V (Diciembre de 1997)

Pinturas

Métodos de ensayo generales

Método de determinación del grado de dispersión

Objeto: Establecer el método de determinación del grado de dispersión del o los pigmentos y cargas inertes en el vehículo de pinturas, lacas a la nitrocelulosa y pastas para preparar pinturas.

Resumen: Se extiende la pintura sobre una cuña calibrada y graduada. Se observa la aparición de una zona en que comienza a hacerse visible la acumulación de partículas o aglomerados y se asigna, como grado de dispersión, el valor de la escala correspondiente a dicha zona, según la indicada en 6.2.

Instrumental:

- **Cuña:** Consiste en un bloque de acero endurecido de aproximadamente 120 mm de largo, 65 mm de ancho y 15 mm de espesor. La superficie superior del bloque debe ser perfectamente plana y pulida. En el centro de la cara superior tiene una hendidura de 80 mm de largo y 12,5 mm de ancho, cuya profundidad es uniformemente decreciente desde 80 μm en el extremo superior hasta llegar a cero en el otro extremo (ver fig.1). A los costados de la hendidura lleva una escala graduada de 8 a 0, correspondiendo el valor 8 a 80 μm de profundidad, 7 a 70 μm , 6 a 60 μm , etc.
- **Alisador:** De acero, con doble filo, de 100 mm de largo, 25 mm de ancho y de un espesor de 5 mm en los bordes y de 3 mm en el centro. Los filos del alisador deben estar redondeados, con un radio de curvatura de aproximadamente 0,025 mm (fig. 2).

Reactivos:

- Acetona (IRAM 21 332).
- Alcohol etílico de 95 $\text{cm}^3/100 \text{cm}^3$ (IRAM 21 326).

Procedimiento:

1. - Ejecución del ensayo

- Se limpia la cuña con un trozo de algodón embebido en acetona (IRAM 21 332) o alcohol etílico (IRAM 21 326).
- Se coloca la cuña sobre una superficie perfectamente plana y sobre la que no pueda deslizarse.
- Se homogeneiza la muestra y se vierte una pequeña cantidad, libre de burbujas, en la parte más profunda de la hendidura, de manera que apenas desborde de la misma.
- Se sostiene firmemente el alisador apoyado en posición perpendicular a la superficie de la cuña, formando un ángulo recto con la hendidura, y se extiende la muestra a lo largo de ésta, deslizando el alisador con

movimiento uniforme y ejerciendo suficiente presión como para dejar limpias las superficies adyacentes a la hendidura.

- Se coloca la cuña en un lugar bien iluminado y se observa la extensión, girando ligeramente la cuña de modo de encontrar el ángulo de observación bajo el cual se haga más visible la zona de acumulación de partículas.
- Se asigne el valor del grado de dispersión de acuerdo con lo indicado en 6.2.
- Se repite la determinación sobre otra porción de la misma muestra.
- Las determinaciones son válidas cuando entre la extensión de la muestra y la lectura transcurre, como máximo, 10 s.
- Cuando no sea posible realizar el ensayo correctamente, porque la pintura tiene muy alta viscosidad o es de características tixotrópicas, se podrá diluir previamente la muestra, estableciéndose por convenio previo el tipo de diluyente a emplear, así como también la relación de dilución.

2. - Asignación del valor de grado de dispersión

- Cuando se observa una separación neta entre la zona de acumulación de partículas y el resto del extendido, quedando sólo algunas partículas muy aisladas, y dicha separación coincide con algunos de los valores de la escala, el grado de dispersión se expresa por ese valor. Por ejemplo el caso de la figura 3.a. el grado de dispersión es 3.
- Cuando la separación entre la zona de acumulación de partículas y el resto del extendido cae en un punto intermedio entre dos valores de la escala, el grado de dispersión se expresa con esos dos valores. Por ejemplo, en el caso de la figura 3.b. , el grado de dispersión es 2-3.
- Cuando no exista una separación neta entre la zona de acumulación de las partículas y el resto del extendido, el valor del grado de dispersión se indica con los dos números que limitan la zona donde la concentración de partículas es menor, descartando los puntos aislados. En el caso de la figura 3.c. el grado de dispersión es 3-4.

3.- Concordancia de resultados

Los resultados obtenidos en las dos determinaciones deben ser coincidentes.

4.- Informe

Se informa:

- La identificación completa de la muestra.
- El ensayo efectuado y el número de esta norma.
- El valor del grado de dispersión.
- En el caso de haber diluido la muestra, el diluyente utilizado y la relación de dilución.
- Observaciones.

5.- Anexos

Equivalencia entre escalas (ver la norma completa).

Cuidado del instrumental (ver la norma completa).

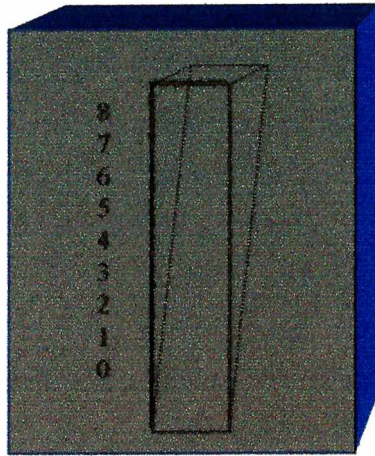


Fig. 1 Cuña para la determinación del grado de dispersión

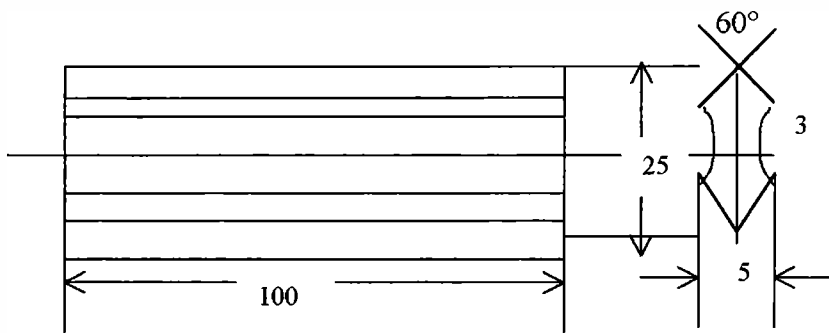


Fig. 2 Alisador

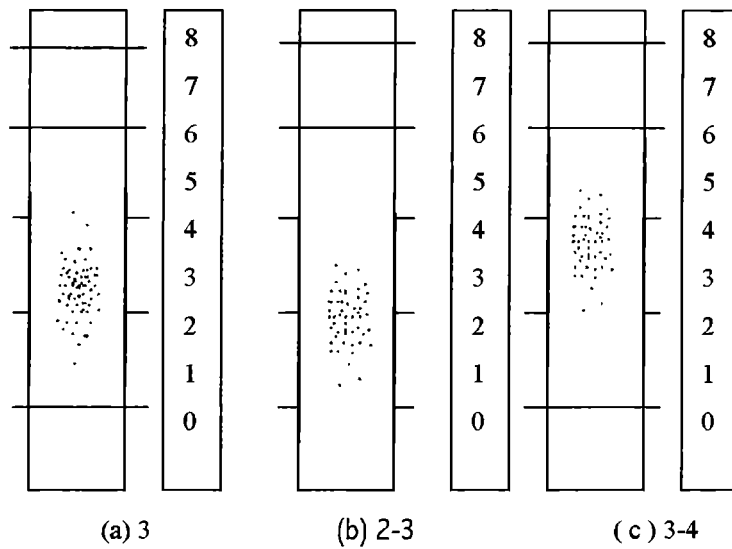


Fig.3 Ejemplos de Lectura del grado de dispersión:

APÉNDICE 3

IRAM

109 - Métodos A VI y A VII (Junio de 1980)

Pinturas

Métodos de ensayo generales

Método de determinación de pigmento y vehículo

Objeto: Establecer el método de determinación del contenido de pigmento y vehículo en lacas, pintura del "tipo solvente" y productos afines. Esta norma no es aplicable a pinturas al agua, tipo emulsión.

Variantes de método:

- Variante A. Empleando una centrífuga común de laboratorio.
- Variante B. Empleando una centrífuga de alta velocidad.

Resumen:

- a) Extraer el vehículo de la pintura mediante un disolvente apropiado;
- b) Centrifugar y separar el pigmento;
- c) Lavar, secar y pesar el pigmento separado;
- d) Calcular el contenido de pigmento y vehículo.

Variante A:

1.-Instrumental:

- Centrífuga de laboratorio, apta para obtener en los extremos de los tubos en rotación, una aceleración de 1000 a 2000 veces la aceleración de la gravedad.
- Dos tubos de centrífuga, de 90 cm³, de fondo semiesférico.
- Dos varillas, de vidrio, de punta redondeada.
- Estufa, con circulación de aire, regulada entre 105 °C y 110 °C.
- Balanza, que permita efectuar pesadas al 0,01 gr

2.- Reactivos:

- Líquido de extracción:
El indicado por el fabricante, de acuerdo al tipo de pintura de que se trata. Cuando esto no ocurra, se emplea el siguiente: Se mezclan 10 volúmenes de éter etílico; 6 volúmenes de benceno; 4 volúmenes de alcohol metílico y 1 volumen de acetona.
- Éter etílico

3.- Preparación del instrumental:

Se secan los tubos de centrífuga en estufa entre 105°C y 110°C durante 30 min. , se enfrían en desecador y se pesan al 0,01 gr

4.- Medidas de seguridad:

Dado que para efectuar este ensayo es necesario trabajar con disolventes altamente tóxicos como metanol y benceno, deben tomarse las precauciones del caso y realizar las operaciones bajo campana.

5. - Procedimiento:

- Se homogeneiza perfectamente la muestra.
- Se pesan, al 0,01 gr, aproximadamente 25 gr de pintura en sendos tubos de centrifuga, preparados según 3.
- Se adicionan, a cada uno de ellos, 20 a 30 cm³ de líquidos de extracción y se mezcla cuidadosamente con la varilla de vidrio.
- Se lava la varilla con el líquido de extracción vertiéndolo dentro del tubo, y se adiciona luego cantidad suficiente del mismo hasta completar aproximadamente 60 cm³ en cada tubo.
- Se igualan las masas de ambos tubos mediante el agregado de líquido de extracción.
- Se colocan en la centrifuga hasta obtener una separación neta del pigmento.
- Se descarta cuidadosamente el líquido sobrenadante evitando arrastrar pigmento.
- Se adicionan 40 cm³ de líquido de extracción y se agita con una varilla, desprendiendo el pigmento de las paredes de los tubos y cuidando que no queden partículas de pigmento aglomeradas.
- Se centrifuga siguiendo las indicaciones dadas anteriormente.
- Se repite el procedimiento hasta que el líquido sobrenadante que se separe sea límpido.
- Se extrae por última vez con 40 cm³ de éter etílico, siguiendo las indicaciones dadas anteriormente.
- Se colocan los tubos en un baño de agua a 30°C y se incrementa la temperatura del mismo hasta eliminar el éter etílico remanente de la decantación.
- Se golpean suavemente los tubos, de modo de romper el pigmento compactado.
- Se colocan los tubos en estufa entre 105°C y 110°C durante 30 min.
- Se enfrían en desecador y se pesan al 0,01 gr

Variante B

1.-Instrumental:

- Centrifuga de alta velocidad, del tipo Sharpless o similar que rote a 25000 v/min.
- Varilla de vidrio, de punta redondeada.
- Estufa, con circulación de aire, regulada entre 105 °C y 110 °C.
- Balanza, que permita efectuar pesadas al 0,01 g.

2.- Reactivos:

- Líquido de extracción:
El indicado por el fabricante, de acuerdo al tipo de pintura de que se trate. Cuando esto no ocurra, se emplearán los indicados como sigue: se mezclan 10 volúmenes de éter etílico(IRAM 21 360); 6 volúmenes de benceno (IRAM 41 016); 4 volúmenes de alcohol metílico (IRAM 41 060) y 1 volumen de acetona(IRAM 41 036).
- Éter etílico(IRAM 21 360)

3. - Medidas de seguridad:

Dado que para efectuar este ensayo es necesario trabajar con disolventes altamente tóxicos como metanol y benceno, deben tomarse las precauciones del caso y realizar las operaciones bajo campana.

4.- Procedimiento:

- El ensayo se realiza por duplicado.
- Se homogeneiza perfectamente la muestra.
- Se pesan, al 0,01 gr, aproximadamente 25 gr de pintura en sendos tubos de centrífuga.
- Se agrega líquido de extracción en cantidad suficiente como para llenar los 2/3 del volumen del vaso.
- Se cierra herméticamente el vaso y se agita manualmente durante 1 a 2 min.
- Se coloca el vaso en el equipo y se centrifuga durante 10 min.
- Se descarta el líquido sobrenadante y se repite la extracción siguiendo los pasos antes mencionados.
- Se decanta cuidadosamente el éter.
- Se coloca el vaso en un baño de agua a 30°C y se incrementa lentamente la temperatura del mismo, hasta eliminar el éter etílico remanente de la decantación.
- Se seca el vaso en estufa entre 105°C y 110°C, durante 30 min. y se enfría en desecador.
- Se desprende, cuidadosamente, el pigmento de las paredes del vaso empleando una espátula, se pasa a un panel previamente tarado y se pesa al 0,01g.

Cálculos

1.- Pigmento

$$C_{\text{pig}} = \frac{m_1}{m} \times 100$$

Siendo:

C_{pig} el contenido de pigmento, en gramos por 100g;
 m_1 la masa de pigmento separado, en gramos;
 m la masa de muestra, en gramos.

2. - Vehículo

$$C_{\text{veh}} = 100 - C_{\text{pig}}$$

Siendo:

C_{veh} el contenido de vehículo, en gramos por 100g;
 C_{pig} el contenido de pigmento, en gramos por 100g;

3. - Se calcula la media aritmética de las dos determinaciones efectuadas, siempre que éstas cumplan con lo indicado en el punto 4. -.

4. - Fidelidad

Se considerará con un nivel de confianza del 95% que los resultados no son concordantes cuando para un mismo operador y equipo, dos determinaciones difieren entre sí en más del 1%.

5. - Informe

Se informa:

- La identificación completa de la muestra;
- La determinación efectuada; el número de esta norma y la técnica utilizada;
- El o los líquidos de extracción empleados;
- Los valores individuales y el valor promedio del contenido de pigmento, en gramos/100g;
- Los valores individuales y el valor promedio del contenido de vehículo, en gramos/100g;
- Cualquier observación de interés.

6. - Cálculo de la velocidad de centrifugación necesaria, etc. (Ver la norma completa)

APÉNDICE 4



1109 Método A VI y VII (Experimental)

Determinación de pigmento y vehículo

Generalmente las pinturas anticorrosivas tienen la característica de que parte del pigmento reacciona con la resina y esto le da a la pintura mejores propiedades mecánicas.

Con el fin de estudiar si el porcentaje que reacciona es el adecuado se procede a la centrifugación de la pintura. Esto se hace bajo la norma 1109, Método A VI y VII.⁴

Luego se procede al estudio del sobrenadante y del precipitado mediante ensayos analíticos.

Estos ensayos arrojan resultados que deben ser comparados con el fin de evaluar los resultados obtenidos, para ello se realiza exactamente el mismo análisis con dos pinturas, las cuales se toman como patrón.

Una de las pinturas contiene el pigmento PO_4HZn (Hispaños), de la cual, se sabe, reacciona un alto porcentaje de pigmento con la resina. La otra contiene al pigmento TiO_2 , de la que se espera que la reacción sea nula, ya que el Ti es poco reactivo.

Por lo tanto al comparar los resultados es de esperar un porcentaje intermedio entre el porcentaje de las dos pinturas.

Ensayos Analíticos

Análisis del precipitado

- Se pesa un crisol vacío
- Se coloca el precipitado en el crisol y se lo deja durante dos horas en estufa a 100°C , para que el precipitado quede libre de humedad.
- Se coloca el crisol en una mufla a 700°C , durante 30 min.
- Se pesa el crisol
- Se realiza este ensayo con las tres pinturas.

Medidas y cálculos

Se numeran 4 crisoles, y se colocan los pigmentos en cada uno de ellos, como se indica en la Tabla 1:

Tabla 1

	Pigmento
Crisol I	Fosfato de calcio (Obtenido según Norma IRAM 1109, Método A VI y VII)
Crisol II	Fosfato de Calcio (Pigmento solo)
Crisol III	Hispaños (Obtenido según Norma IRAM 1109, Método A VI y VII)
Crisol IV	Hispaños (Pigmento solo)

Luego se pesan, como se indica en la Tabla 2:

⁴ Apéndice 3

Tabla 2

Crisol	(a) Peso del crisol solo	(b) Peso del crisol + Pig. , sacado de la estufa	(c) Peso del crisol + Pig. , sacado de la mufla
I	20,6021	27,6293	26,2278
II	19,5684	21,8951	21,6774
III	20,1250	27,3418	26,5787
IV	19,1637	22,9090	22,5641

Luego los cálculos para el fosfato y hispafos:

Tabla 3

	Fosfato + Resina	Fosfato solo
Peso Calcinado (1)=(c)-(a)	5,6257	2,1090
Peso a 100°C (2)=(b)-(a)	7,0272	2,3267
Pérdida (2)-(1)	1,4015	0,2177

Luego, por regla de tres simple, se pudo encontrar que la materia orgánica fue 0,7440, de los 7,0272 que se perdieron, por lo tanto reaccionó: 10,6%

Tabla 4

	Hispafos + Resina	Hispafos solo
Peso Calcinado (1)=(c)-(a)	6,4537	3,4004
Peso a 100°C (2)=(b)-(a)	7,2168	3,7453
Pérdida (2)-(1)	0,7637	0,3449

Luego, por regla de tres simple, se pudo encontrar que la materia orgánica fue 0,0992, de los 0,7637 que se perdieron, por lo tanto reaccionó: 12,98%

Para el caso del titanio se encontró que el porcentaje era nulo.

Entonces se puede ver que el porcentaje de reacción es alto comparado con el del Titanio y bastante acercado al del Hispafos.

APÉNDICE 5



Designación: D 1654-79 a (Reaprobada en 1984)

Métodos standard de evaluación para revestimientos expuestos a la corrosión.

1. - Campo

1.1. - Este método permite evaluar sustratos así como de superficies pintadas y su posterior evaluación respecto a la corrosión, el ampollamiento asociado a la corrosión, la pérdida de adhesividad y el deterioro.

1.2. - Esta estandarización incluye tipo de materiales, operaciones y equipamiento. Esta norma no provee soluciones a problemas asociados a ella. Es responsabilidad de quienes la consultan y lo consideren apropiado según la rigurosidad de los límites de trabajo.

2. - Referencias

2.1. – ASTM Standard:

B117 Method of Salt Spray (Fog) Testing.

B287 Method of Acetic Acid - Salt Spray of Rusting on Painted Steel Surfaces.

D610 Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.

D714 Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.

D1014 Test Method for Conducting Exterior Exposure Test of Paints on Steel.

D2803 Test Method for Filiform Corrosion Resistance of Organic Coating on Metal.

3. – Significados y Usos

3.1. – Este método permite realizar la evaluación por comparación con fotografías patrón.

4. – Equipos

4.1. – Aguja o Punzón para marcar: Se recomienda una aguja de tungsteno, tipo herramienta para cortar (torno), pueden ser usados otros tipos de herramientas.

4.2. – Aire Comprimido.

4.3. – Pistola de aire.

4.4. – Espátula (rígida y de metal).

4.5. – Regla con divisiones de 1 mm.

4.6. – Cuadrícula.

4.7. – Instrumento para raspar.

5. – Tratamiento Preliminar

5.1.1. – Corte en forma de cruz.

Se prepara cada muestra eligiendo una zona de manera que quede expuesta al posicionarla en la cámara de testeo.

Esta posición debe permitir correr las gotas a lo largo del surco o cruz.

5.1.2. – Corte Cruz.

Se realiza el corte en cruz, con la herramienta en ángulo de 45° sobre la superficie.

Se presiona la herramienta punzante contra la superficie realizando un corte en cruz sobre la superficie que está siendo testeada.

El corte debe tener una longitud suficiente como para ser significativo respecto del área testeada.

El corte debe ser uniforme dejando a lo largo de éste la superficie libre del metal.

Los paneles se expondrán según lo acordado en 6.

6. – Exposición de los paneles.

6.1. – La Exposición de los paneles se realiza de acuerdo con los métodos B 117, B287, D1014, D2803 u otro test aplicable, que sea acorde con el tipo de evaluación que se requiere realizar.

7. – Procedimiento A (evaluación del corte cruz)

7.1. – Método 1

Se enjuagan los paneles luego de completar la exposición usando una corriente de agua a temperatura sobre los 110°F (45°C) y en un ángulo de 45°, permitiendo que el agua corra a lo largo de todo el corte sobre la superficie.

Se provoca turbulencia por medio de una boquilla que arroja aire.

Esto se completa luego de que una corriente de aire golpee la superficie durante 15 min.

7.2. – Método 2

Luego de completar la exposición se colocan los paneles, en una corriente de agua a temperatura sobre 110° F (45°C). Luego se raspa la superficie rigurosamente con el instrumento adecuado, descrito en 4.5. -, debajo de la corriente de agua, quitando toda la pintura que no está adherido (pero sin quitar la pintura que aún está adherido).

7.3. – Clasificación

Proporción de corrosión o pérdida de pintura a lo largo del corte y se realiza según la Tabla I.

8. – Procedimiento B (Evaluación de las áreas sin el corte)

8.1. – Se Enjuaga el panel después de completar la exposición, usando una corriente de agua a temperatura de 100°F(40°C).

Se debe secar la superficie con papel o una corriente de aire.

Esto debe realizarse de manera que la superficie corroída no sea alterada.

8.2. – Se evalúan los paneles en las zonas fuera del corte, según haya manchas, ampollas u otro tipo de defecto o deterioro debido a la corrosión.

El uso de una rejilla (Figura 1), es recomendado en 4.7. –

El porcentaje de superficie dañada puede ser evaluado contando el número de cuadros que contienen puntos de deterioro y este valor respecto del total de cuadros en el área, da el porcentaje de área dañada.

A partir de este valor se obtiene de la Tabla 2 un número que da la proporción dañada.

9. – Informe

9.1. – Se informa el número de paneles que se ensayan, los procedimientos y, para los cortes en cruz de los paneles, el método usado.

También el tipo de exposición a la que las muestras estuvieron expuestas.

10. – Precisión

Se aclara el error que puede cometerse o la precisión con que se siguieron los métodos descritos en la norma.

Tabla 1
Porcentaje de Deterioro en el corte cruz (procedimiento A)

Milímetros	Pulgadas (aprox)	Porcentaje Número
0	0	10
0 a 0.5	0 a 1/64	9
0.5 a 1.0	1/64 a 1/32	8
1.0 a 2.0	1/32 a 1/16	7
2.0 a 3.0	1/16 a 1/8	6
3.0 a 5.0	1/8 a 3/16	5
5.0 a 7.0	3/16 a 1/4	4
7.0 a 10.0	1/4 a 3/8	3
10.0 a 13.0	3/8 a 1/2	2
13.0 a 16.0	1/2 a 5/8	1
16.0 a más	5/8 a más	0

Tabla 2
Porcentaje de Deterioro en zonas sin corte (procedimiento B)

Area deteriorada, %	Porcentaje Número
Sin deterioro	10
0 a 1	9
2 a 3	8
4 a 6	7
7 a 10	6
11 a 20	5
21 a 30	4
31 a 40	3
41 a 55	2
56 a 75	1
Más de 75	0

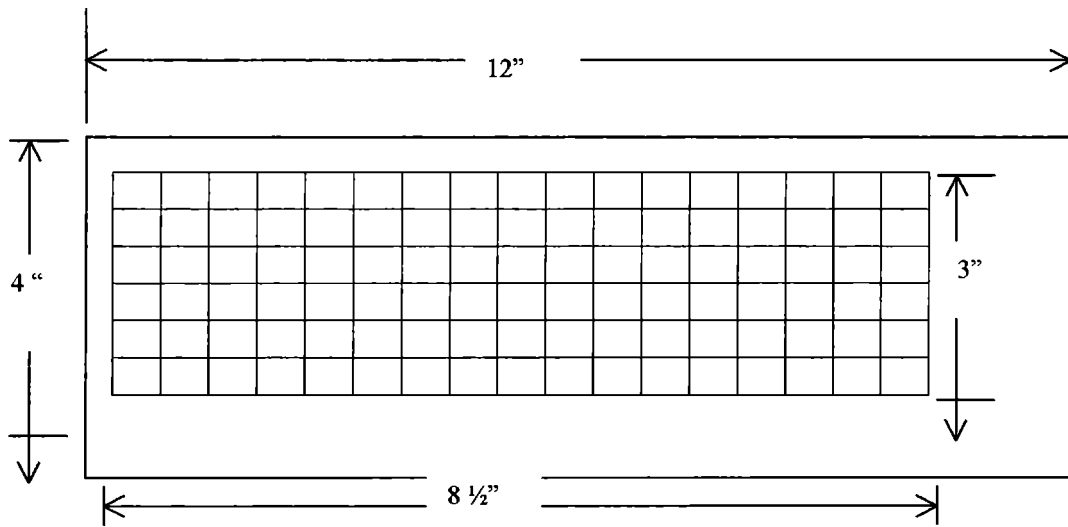


Figura 1. Grilla o cuadrícula típica.

APÉNDICE 6

Elcometer Thickness Gage

Para la medida del espesor de película seca se emplea un “Elcometer thickness gage”. El principio de medida se basa en que una película no magnética de pintura cambia las condiciones del flujo magnético que se establecen entre el aparato medidor y la superficie magnética sobre la cual se ha aplicado la pintura. Este cambio es función del espesor de la película y mediante una escala adecuada, que posee el aparato, dicho espesor puede ser registrado directamente (en μm).

Se trata de un ensayo no destructivo pero debe verificarse que la película de pintura haya endurecido suficientemente para evitar resultados erróneos por deformación.

El “Elcometer Thickness Gage” es el equipo elegido para la medición de espesores de película, por su simplicidad de manejo y exactitud razonable. Este aparato debe ser calibrado, previo a la medición, empleando placas patrón de espesor conocido y una superficie de metal similar en calidad, tamaño, forma y rugosidad a las de la pieza a medir.

APÉNDICE 7



Designación: B117

Método estándar para el ensayo de niebla salina

1. - Alcance

1.1. - Este método indica las condiciones requeridas en el ensayo en cámara de niebla salina y los equipos necesarios para obtener esas condiciones.

El método no indica el tipo de película a evaluar o el período de exposición del producto

2. - Equipos

2.1. - El equipo requerido para realizar el ensayo consta de una cámara de niebla, un depósito con una solución de sal, una alimentación de aire comprimido, una o más boquillas atomizadores, un soporte, una fuente de calor para la cámara, y necesariamente un sistema de control.

2.2. - Las gotas de solución no deben acumularse sobre lo que se está testeando.

2.3. - Las gotas que caen sobre los paneles no deben retornar al reservorio de solución.

2.4. - El material de la cámara no debe ser afectado por la corrosión (producida por la niebla).

3. - Ensayo

El número de veces que se realice el ensayo quedará a criterio del evaluador.

4. - Preparación de las muestras

4.1. - Las muestras deben estar limpias. El método para limpiarlas depende de la naturaleza de la superficie a ensayar. No debería usarse materiales abrasivos o corrosivos o protectores.

4.2. - Las muestras para evaluación de pinturas u otros recubrimientos orgánicos deben ser preparadas de acuerdo a las especificaciones del material ensayado.

4.3. - Muestras con recubrimientos de pinturas o recubrimientos no metálicos, no deben ser limpiadas excesivamente.

4.4. - Cuando se decida determinar o evaluar el desarrollo de la corrosión en un área pintada, puede realizarse un corte en cruz según la norma ASTM, método 1654.

4.5. - Areas en contacto con el soporte, deben ser protegidos, de manera de mantener las condiciones del test con el mínimo de error.

Es aconsejable realizar el ensayo por duplicado.

5. - Posición de las muestras durante el ensayo

5.1. - La posición de las muestras durante el ensayo en la cámara de niebla debe estar sujeta a las siguientes condiciones:

5.1.1. — Las muestras deben estar soportadas o suspendidas con un ángulo entre 15 a 30° respecto a la vertical y preferentemente paralelos al eje principal del flujo horizontal de niebla a través de la cámara.

5.1.2. — Las muestras no deben estar en contacto entre sí.

5.1.3. — Cada muestra debe estar espaciada, para permitir la circulación de la niebla.

5.1.4. — La solución de sal de una muestra no debe caer sobre otra.

6. — Solución salina

6.1. — La solución de sal debe contener cloruro de sodio en 5 ± 1 partes en peso diluido en 95 partes de agua destilada o agua conteniendo no más de 200 ppm del total de sólidos.

La sal usada debe ser cloruro de sodio, libre de níquel, cobre y conteniendo, en base seca, no más de 0,1% de sodio ionizado y no más de 0,3% de impurezas.

Algunas sales contienen aditivos que pueden actuar como inhibidores de la corrosión. Hay que ser cuidadoso con la pureza de la sal.

6.2. — El pH de la solución a 35°C (95°F) debe estar en el rango de 6,5 a 7,2.

7. — Abastecimiento de aire

7.1. — El aire comprimido suministrado a través de una boquilla para la atomización de la solución, debe estar libre de aceite e impurezas y mantenerse entre 69 y 172 KN/m².

8. — Condiciones en la Cámara de Niebla Salina.

8.1. — Temperatura.

En la cámara debe mantenerse una temperatura de $35 \pm 1,1 - 1,7^\circ\text{C}$, ésta temperatura debe controlarse al menos dos veces por día con al menos 7 horas de apartamiento entre cada control. (Exceptuando los días donde no es interrumpida la exposición, reiniciada, removidas las muestras para su chequeo, o revisada la solución de la reserva).

8.2. — Atomización y calidad de la niebla.

Dos colectores de niebla deben ser usados para la solución que chorrea de las muestras. Estos deben estar ubicados en las proximidades de los paneles, uno cercano a una de las boquillas y el otro alejado de las boquillas de donde sale la solución.

La Niebla será colectada y cada colector podrá llevar de 1 a 2 ml de solución por cada hora.

La solución de cloruro de sodio debe ser $5 \pm 1\%$ en peso.

El pH de la solución colectada estará entre 6,5 a 7,2. El pH se mide con un instrumento electrónico o por medio de indicadores.

8.3. — La boquilla o boquillas deben ser dirigidas de manera que no incidan directamente contra las muestras a ensayar.

9. — Continuidad del ensayo

9.1. — Otra especificación importante para los materiales o productos que se están testeando es que el ensayo debe ser continuo.

Una operación continua implica que la cámara esté cerrada y que el spray sea continuo excepto por muy cortas interrupciones necesarias para inspeccionar, quitar muestras, chequear y agregar solución a la reserva.

Las interrupciones deben ser mínimas.

10. – Período de ensayo

10.1. – El período de ensayo debe ser designado según especificaciones del material o de los productos que están siendo ensayados, o por común acuerdo entre proveedor y comprador.

11. – Limpieza de las muestras ya ensayadas

11.1 Teniendo en cuenta las especificaciones del material, así como de los productos ensayados, las muestras deben tratarse siguiendo los siguientes pasos:

11.1.1. – Las muestras deben ser cuidadosamente limpiadas.

11.1.2. – Las muestras deberán ser lavadas haciendo correr agua a temperatura menor de 38°C para remover los depósitos de sal de su superficie y luego inmediatamente secarlas.

El secado debe ser con una corriente limpia de aire comprimido.

12. – Evaluación de Resultados

12.1. – Se realiza una evaluación la extensión de la corrosión sobre las muestras secas, ya ensayadas u otro deterioro sobre su superficie.

13. – Informe

13.1. – Esta información debe contener las condiciones de ensayo, así como la información sobre el material o producto ensayado.

13.1.1. - Tipo de sal y agua usadas para preparar la solución salina.

13.1.2. – Todas las temperaturas leídas durante el ensayo en la zona donde se ubicaron las muestras dentro de la cámara.

13.1.3. – Otros datos obtenidos del colector de niebla.

13.1.3.1. – Volumen de solución salina colectada en milímetros por hora por cada 80 cm².

13.1.3.2. –Concentración o gravedad específica a 35°C (95°F) de la solución colectada.

13.2. – Tipo de muestra y dimensiones.

13.3. – Método de limpieza de las muestras antes y después del ensayo.

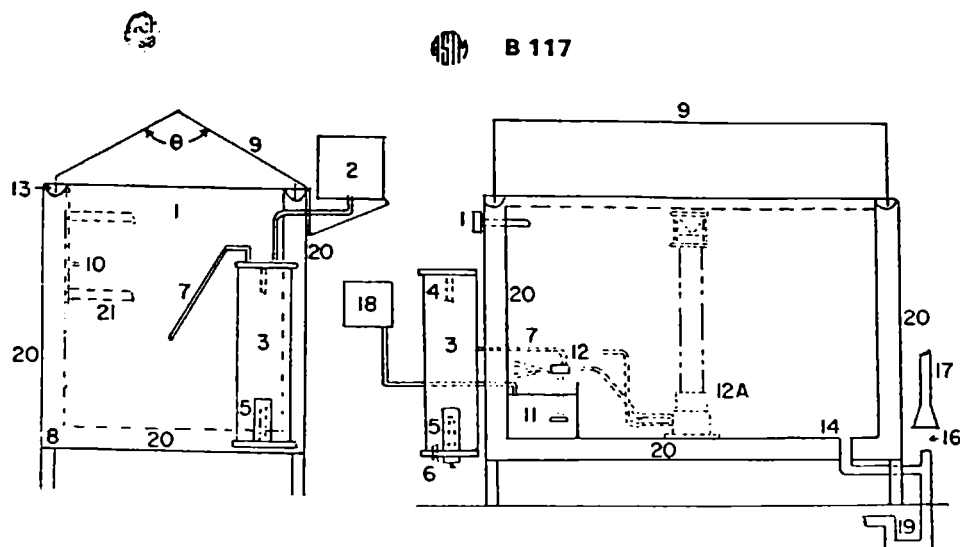
13.4. - Método de soporte o suspensión de los paneles en la cámara.

13.5. – Descripción de la protección usada según requerimientos 4.5.

13.6. – Evaluación periódica

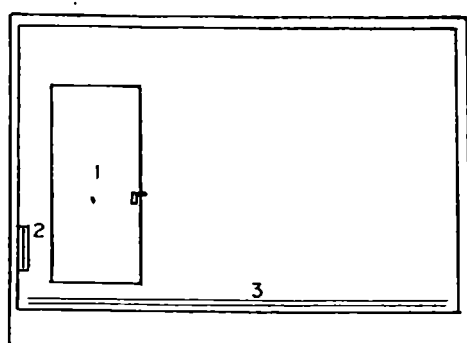
13.7. – Número de interrupciones, causas y tiempos.

13.8. – Resultados de las inspecciones.



- θ — Angle of lid, 90 to 125 deg
- 1 — Thermometer and thermostat for controlling heater (Item No. 8) in base
- 2 — Automatic water levelling device
- 3 — Humidifying tower
- 4 — Automatic temperature regulator for controlling heater (Item No. 5)
- 5 — Immersion heater, non-rusting
- 6 — Air inlet, multiple openings
- 7 — Air tube to spray nozzle
- 8 — Strip heater in base
- 9 — Hinged top, hydraulically operated, or counterbalanced
- 10 — Brackets for rods supporting specimens, or test table
- 11 — Internal reservoir
- 12 — Spray nozzle above reservoir, suitably designed, located, and baffled
- 12A — Spray nozzle housed in dispersion tower located preferably in center of cabinet
- 13 — Water Seal
- 14 — Combination drain and exhaust. Exhaust at opposite side of test space from spray nozzle (Item 12), but preferably in combination with drain, waste trap, and forced draft waste pipe (Items 16, 17, and 19).
- 16 — Complete separation between forced draft waste pipe (Item 17) and combination drain and exhaust (Items 14 and 19) to avoid undesirable suction or back pressure.
- 17 — Forced draft waste pipe.
- 18 — Automatic levelling device for reservoir
- 19 — Waste trap
- 20 — Air space or water jacket
- 21 — Test table or rack, well below roof area

FIG. A1 Typical Salt Spray Cabinet.



NOTE—The controls are the same, in general as for the laboratory cabinet (Fig. A1), but are sized to care for the larger cube. The chamber has the following features:

- (1) Heavy insulation,
- (2) Refrigeration door with drip rail, or pressure door with drip rail, inward-sloping sill,
- (3) Low-temperature auxiliary heater, and
- (4) Duck boards on floor, with floor sloped to combination drain and air exhaust.

FIG. A2 Walk-in Chamber, 1.5 by 2.4 m (5 by 8 ft) and Upward in Over-all Size.

APÉNDICE 8



Designación: D610-85 (Reaprobada en 1989)

Método de evaluación del grado de corrosión en superficies de acero pintadas.

1. - Incumbencias

1.1. - Este método provee una forma de evaluación del grado de oxidación de superficies de acero pintadas por medio de una comparación visual con fotografías patrón.

1.2. - Este método incluye materiales, operaciones y equipos.

2. - Referencias

2.1. - Adjunta:

D610 Grado de Oxidación.

3. - Significados y usos

3.1. - La importancia de la corrosión debajo y a lo largo del "film" de pintura es un factor fundamental para ser reparado o reemplazado.

La norma provee el método para la evaluación según la cantidad de óxido presente.

4. - Impedimentos o áreas no cubiertas por la norma

4.1. - Las fotografías coloreadas así como la escala de grados de herrumbre, cubren solo la oxidación evidente por la presencia de óxido y no la corrosión manifiesta por ampollamiento.

4.1.1. - La corrosión manifiesta por la presencia de ampollas puede ser graduada usando la misma escala y suponiendo que el óxido debajo de la pintura es óxido visible.

4.2. - El uso de las referencias fotográficas requiere de las siguientes precauciones:

4.2.1. - Algunas veces la terminación en el pintado deja manchas que no deben confundirse con las actuales.

4.2.2. - Acumulaciones de suciedad u otro material pueden ser focos donde comience a desarrollarse la corrosión, por lo que deben evitarse.

4.2.3. - Ciertos tipos de depósitos de suciedad pueden provocar la decoloración de la superficie causando errores de confusión.

4.2.4. - Se deben realizar sobre un área representativa.

5. - Procedimiento

5.1. - Visualmente se compara la superficie con las referencias fotográficas estandarizadas para determinar el porcentaje de área oxidada.

Como guía use la Figura 1 y la escala que se muestra en la Tabla 1.

5.2. - Las referencias fotográficas estandarizadas no son requeridas para el uso de la escala de óxidos ya que la escala está basada en el porcentaje de área corroída, entonces cualquier otro método que determine el área corroída puede ser usada para determinar el grado de corrosión.

5.3. - Este método puede proyectarse para incluir en la evaluación la presencia de ampollas.

Tabla 1
Escala y descripción de los diferentes grados de corrosión.

Grado de oxidación	Descripción	ASTM-SSPC, Fotografías estandarizadas
10	No más del 0,01 % de oxidación	No es necesario
9	No más del 0,03% de oxidación	9
8 ^B	Puntos aislados, no más del 0,1% de oxidación	8
7	Menos del 0,3% de oxidación	Ninguno
6 ^C	Puntos extendidos pero no más del 1% de oxidación	6
5	Superficie oxidada en un 3%	Ninguno
4 ^D	Superficie oxidada en un 10%	4
3 ^E	Aproximadamente 1/6 de la superficie está oxidada	Ninguno
2	Aproximadamente 1/3 de la superficie está oxidada	Ninguno
1	Aproximadamente ½ de la superficie está oxidada	Ninguno
0 ^F	Aproximadamente toda la superficie está oxidada	No es necesario

^A Corresponde a “Swedish Pictorial Standard for Rusting”(1995).

^B Corresponde a SSPC Inicial Surface Conditions E and British Iron and Steel Research Assn (BISRA) 1%.

^C Corresponde a SSPC Inicial Surface Conditions F and BISRA 1.0%.

^D Corresponde a SSPC Inicial Surface Conditions G.

^E Grado de deterioro debajo de 4, es prácticamente insignificante.

^F Corresponde a SSPC Inicial Surface Conditions H.

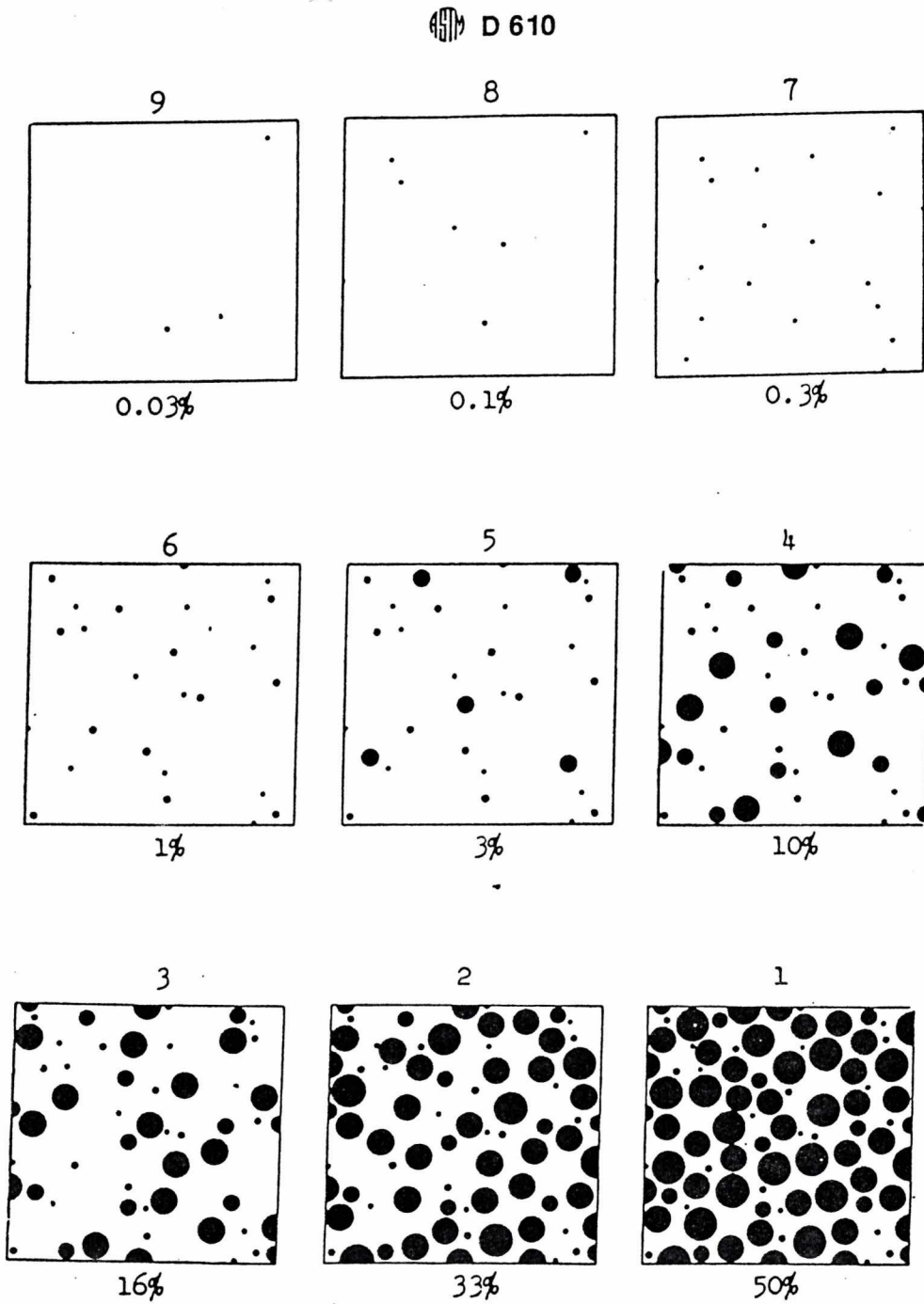


FIG. 1 Examples of Area Percentages

APÉNDICE 9



Designación: D 2247 - 94

Evaluación de la Resistencia al Agua en Recubrimientos, en cámara al 100% de Humedad Relativa.

1. – Incumbencias

1.1. – Esta norma cubre los procedimientos principales para el ensayo de la resistencia de las muestras en una atmósfera mantenida al 100% de humedad relativa y su condensación en las muestras a ensayar.

1.2. - Esta práctica no indica la obtención, tratamiento ni control de las condiciones y procedimientos del ensayo que conduzca a un 100% de humedad. No especifica tampoco la proporción de las muestras, las condiciones del ensayo o la evaluación de los resultados.

1.3. – Los valores dados son en pulgada – libra por trabajar con valores estándar, pero pueden encontrarse sus valores de conversión.

1.4. – Esta norma no provee soluciones a problemas asociados a ella. Es responsabilidad de quienes la consultan y lo consideren apropiado según la rigurosidad de los límites de trabajo. El uso de la misma es responsabilidad del usuario.

2. – Referencias

2.1. – ASTM Standard:

D609 “Practice for preparation of cold – rolled steel panels for testing paint, varnish, conversion coatings, and related coating products”.

D610 “Test Method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces”.

D714 “Test Method for evaluating degree of Blistering of paints”.

D823 “Test Method for producing film of uniform thickness of paints, varnish, and related products on test panels”.

D870 “Practice for testing water resistance of coatings using water immersion”.

D1193 “Specification for reagent water”.

D1654 “Test Method for evaluating of painted or coated specimens subjected to corrosive environment”.

D1730 “Practice for preparation of aluminum and aluminum – alloy surfaces for painting”.

D1735 “Practice for testing water resistance of coatings using water fog apparatus”.

D2616 “Test Method for evaluating degree of visual color difference with a gray scale”.

D3359 “Test Method for Measuring Adhesion by tape test”.

D3363 “Test Method for film hardness by pencil test”.

D4541 “Test Method for pull – off strength of coating using portable adhesion testers”.

D4585 “Practice for testing water resistance of coatings using controlled condensation”.

3. – Sumario

Los paneles son ubicados en una cámara cerrada conteniendo una fuente de calor y saturada con aire y vapor.

La temperatura de la cámara es usualmente mantenida a 100°F(38°C), a 100% de humedad relativa, una pequeña diferencia de temperatura entre la muestra y el vapor de los alrededores produce la condensación sobre los paneles. Las condiciones de exposición son variadas durante el ensayo.

Todo efecto como cambio de color, ampollamiento, adhesión, levantamiento o resquebrajamiento, deben ser informados.

4. – Significados y usos.

4.1. – El agua causa la degradación de los recubrimientos entonces su resistencia al agua es una medida para la predicción su vida útil.

Fallas en el ensayo a 100% de humedad relativa pueden ser causadas por un número de factores incluyendo la deficiencia por sí mismo, contaminación del sustrato, o inadecuada preparación de la superficie.

Esta práctica es muy usada para la evaluación de un recubrimiento solo o de esquemas de pintado.

4.2. – Ensayos al 100% de humedad relativa son usados para ver si cumple especificaciones, control de calidad y experimentación, y desarrollo de recubrimientos y tratamiento de sustratos.

Estos ensayos usualmente resultan determinantes para concluir si el recubrimiento falló o no.

Un recubrimiento es aprobado si no evidencia deterioro producido por agua después de un determinado tiempo.

4.3. – Los resultados del uso del ensayo deben ser representados por el período equivalente a una exposición al agua en desarrollo natural.

4.4. – La cámara puede ser una pequeña cabina de laboratorio o una gran habitación.

5. – Equipos

5.1. – Cámara de humedad, construida con los materiales adecuados que sean resistentes a la corrosión, con soportes para los paneles a testear.

5.2. – Calentador de agua, una fuente de agua y un medidor de nivel.

5.3. - Control termostático, para el agua caliente con un sensor adyacente a los paneles.

5.4. – Termómetro, con un sensor localizado de manera adyacente a los paneles.

5.5. – Diagramas y detalles de los equipos son mostrados en la Figura 1.

6. – Ensayo de las muestras.

6.1. – Esta práctica no cubre la preparación de las muestras. La composición del sustrato y la preparación de la superficie, la preparación de las muestras y la cantidad de las mismas, debe decidirse según el caso.

6.2. – El control permite prever cambios en el ensayo que dependen severamente del equipo que se utilice.

6.3. – Es recomendado realizar el ensayo por duplicado para cada clase de revestimiento que sea usado debido a posibles variaciones en las condiciones del ensayo que puedan producir la pérdida de alguna muestra.

7. – Procedimiento.

7.1. – Se llena el tanque con el agua conforme a la especificación D1193. Una canilla de agua deberá ser usada, pero ésta dará como resultado la acumulación de residuos en el tanque de agua después de un período de tiempo.

7.2. – Se ajusta la temperatura del aire saturando vapor a $38 \pm 1^\circ\text{C}$ ($100 \pm 2^\circ\text{F}$).

7.3. – El soporte de los paneles debe estar orientado 15° respecto de la vertical. El soporte debe ser adecuado para contener diferentes tamaños de muestra y de manera tal que éstas estén apartadas unos 30 mm entre sí, para evitar que se toquen.

Se ordenan las muestras de manera que el condensado de una muestra no caiga sobre otra.

7.4. – Gotitas de condensación podrían ser visibles sobre la superficie todo el tiempo si la cámara opera adecuadamente.

El ensayo será continuo a partir del momento en que la cámara se cierra, al menos que esté especificada alguna interrupción.

Cortas interrupciones para inspecciones o para quitar muestras, están permitidas pero éstas no deben ocurrir más de 1 vez al día.

7.5. – Todas las muestras deben llevar el mismo tiempo dentro de la cámara, a pesar de sus distintas ubicaciones.

7.6. – El ensayo concluye luego de que el período especificado ha finalizado o que los efectos a la exposición al agua han sido observados.

7.7. – Se deben limpiar y secar las muestras. Observar los cambios de color, el ampollamiento, etc., los efectos de la exposición al agua pueden cambiar en poco tiempo.

Quite sólo las muestras que han estado el tiempo especificado.

7.8. – Si es posible se deben evaluar las muestras dos veces, una, al quitarlas de la cámara, y otra luego de guardarlas por un período suficientemente largo, como para que absorban humedad las muestras secas y queden en equilibrio con la humedad ambiental. Un período de 12 a 24 hs en general es suficiente. Luego de este período, se realiza la evaluación de los efectos permanentes producidos por la exposición, es importante la evaluación del color y brillo.

8. – Informe.

8.1. – Se informa lo siguiente:

8.1.1. – La identificación de las muestras.

8.1.2. – Resultados de la evaluación.

8.1.3. – Referencias.

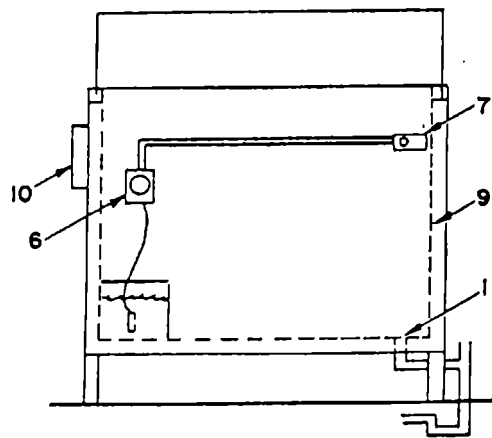
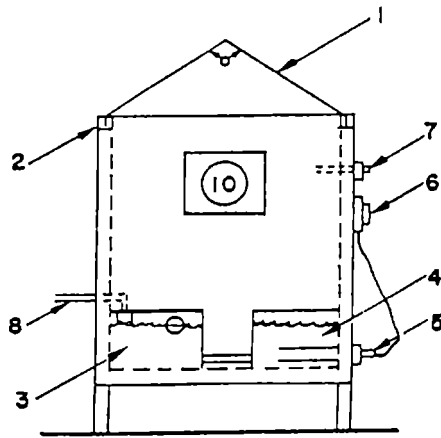
8.1.4. – Horas de evaluación.

8.1.5. – Temperatura de ensayo.

8.1.6. – Condiciones del ensayo y desviaciones del procedimiento.

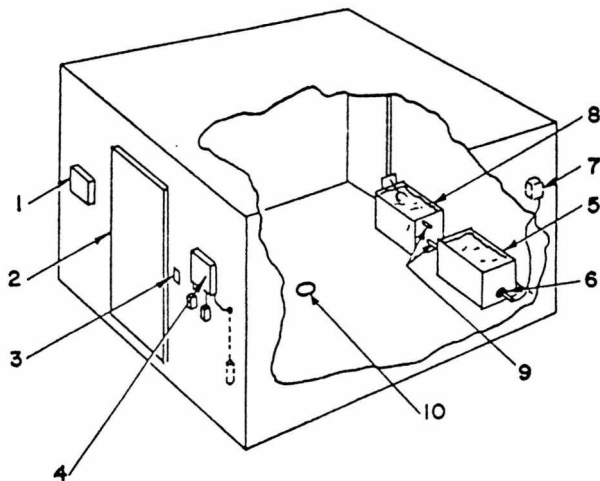
9. - Vocabulario.

9.1. – Ampollamiento, humedad, resistencia al agua, oxidación.



- 0—Angle of lid, 90 to 125°
- 1—Hinged top, hydraulically operated, or counterbalanced
- 2—Water seal
- 3—Constant-level water tank unheated with overflow outlet and equalizer connection
- 4—Heater water tank for supplying heat and humidity to cabinet
- 5—Immersion heater
- 6—Water temperature limit control
- 7—Thermostatic controller for room temperature. Primary limit control for Immersion heater (5)
- 8—Water line
- 9—Insulation if necessary (see A1.3)
- 10—Temperature recorder (optional)
- 11—Drain

ASTM D 2247



- 1—Temperature recorder
- 2—Fiberglass door with magnetic closers and rubber seal; inward sloping sill
- 3—Light switch
- 4—Thermostatic controller for room temperature. Primary limit control for immersion heater (6)
- 5—Heated water tank for supplying heat and humidity to room
- 6—Immersion heater
- 7—Water temperature limit control
- 8—Constant level water tank unheated with overflow outlet
- 9—Equalizer connection
- 10—Floor drain

NOTE—The chamber shall feature waterproof construction with insulation and vaporproof fixtures on the interior, lighting may be accomplished with a fluorescent fixture above insulating glass sealed in the ceiling. Polyvinyl chloride pipe and flanges shall be used for sleeves through walls.

FIG. A1.2 Walk-in Humidity Chamber

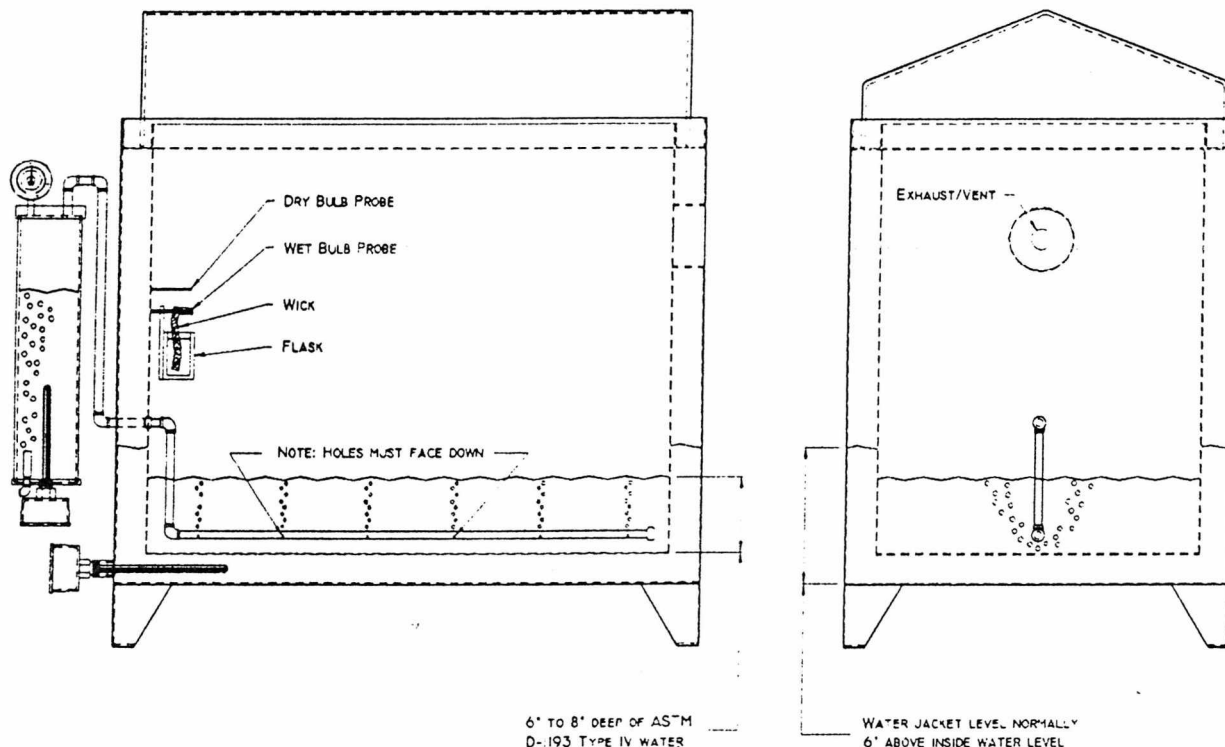


FIG. A1.3 Humidity Cabinet

APÉNDICE 10



Designación: 714 – 87

Método para la evaluación del grado de ampollamiento de pinturas.

1. – Incumbencias

1.1. – Este método emplea referencias fotográficas estándar para evaluar el grado de ampollamiento que puede desarrollarse cuando sistemas de pinturas están sujetos a condiciones que pueden causarle ampollamiento. Este ensayo debe ser usado para evaluar ampollamiento sobre superficies porosas.

2. – Significados y usos.

2.1. – Un fenómeno peculiar que ocurre en las superficies pintadas es la formación de ampollas debidas a que el sistema es débil. Este método provee un procedimiento estandarizado para describir el grado y la densidad de ampollamiento.

3. – Referencias.

3.1. – Las referencias fotográficas estandarizadas están adjuntas a la norma. Las figuras 1 a 4 son reproducciones de éstas e incluyen ilustraciones de 2 ampollamientos característicos, tamaño y frecuencia.

3.2. – Tamaño: las referencias estandarizadas tienen seleccionado 4 pasos como tamaños numerados de escala de 10 al 0, en donde el N°10 representa el No ampollamiento.

3.3. – Frecuencia: Las referencias estándar tienen seleccionado 4 frecuencias para cada tamaño, estas se designan:

Denso	D
Medianamente denso	MD
Mediano	M
Poco denso	F

4. – Procedimiento.

4.1. – Sujeto a las condiciones del ensayo de acuerdo con proveedores y compradores.

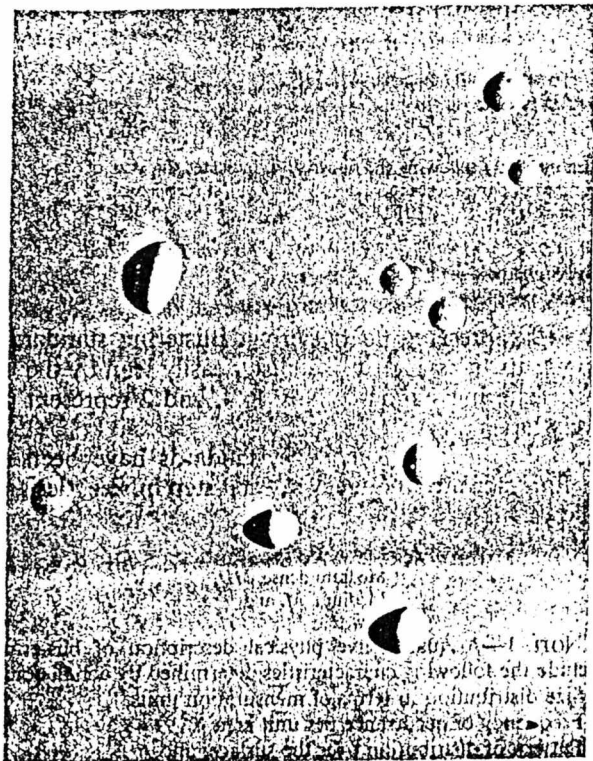
5. – Informe.

5.1. – Se informa el ampollamiento como un número designando el tamaño de las ampollas y la calidad o frecuencia.

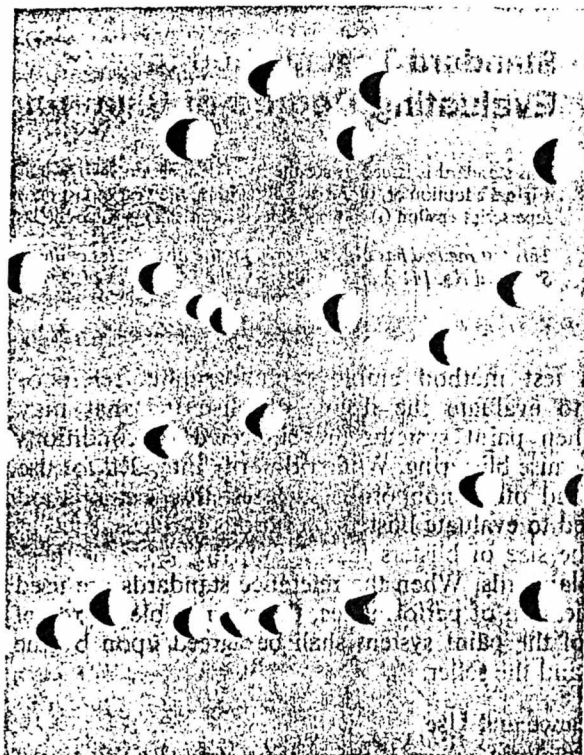
5.2. – Los paneles intermedios entre tamaños o frecuencias se obtienen por medio de interpolación.

5.3. – Cuando un ampollamiento no es uniforme sobre un panel, se debe aclarar si el área de ampollado es pequeña o grande.

ASTM D 714

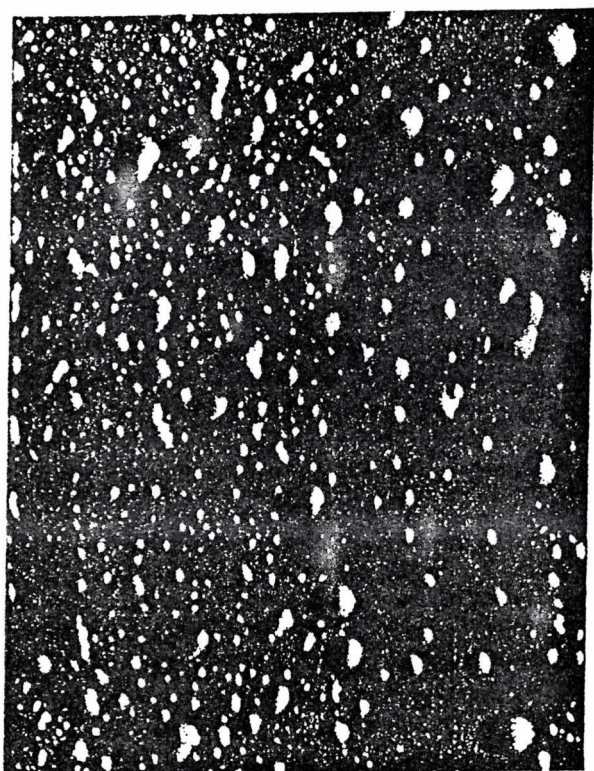


Few



Medium

FIG. 1 Blister Size No. 2



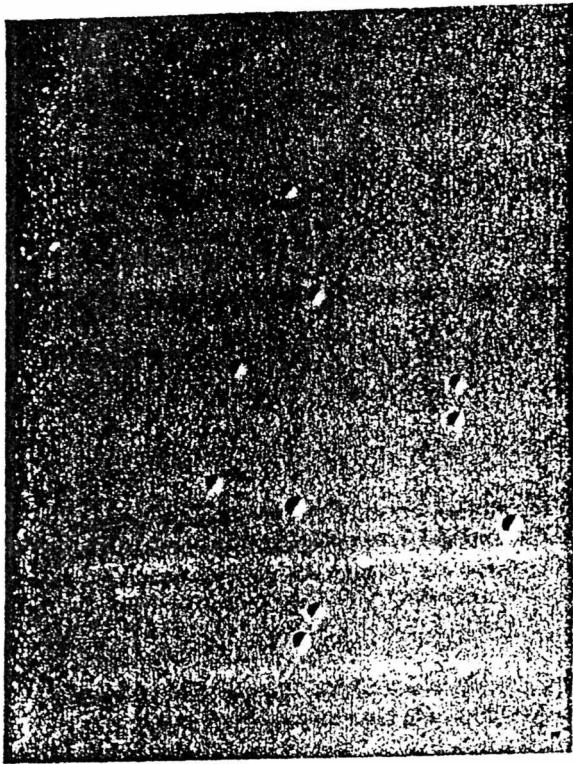
Medium Dense



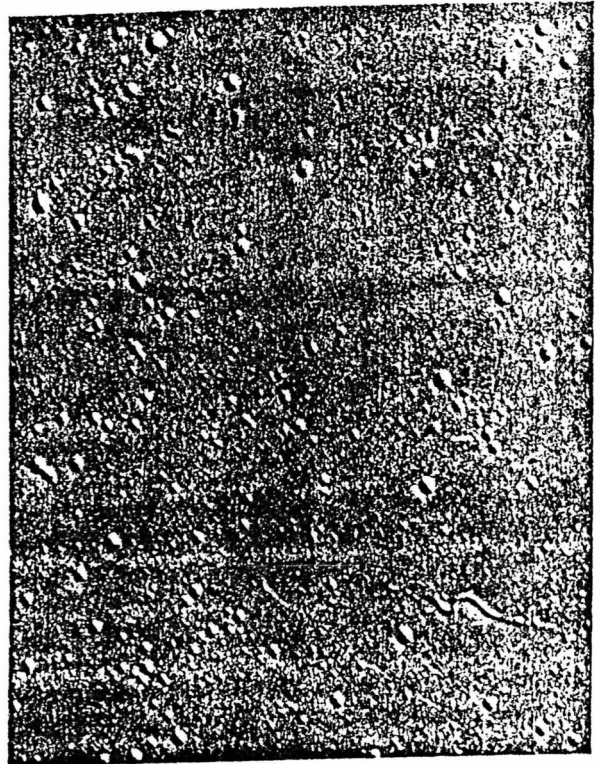
Dense

FIG. 1 Continued

ASTM D 714

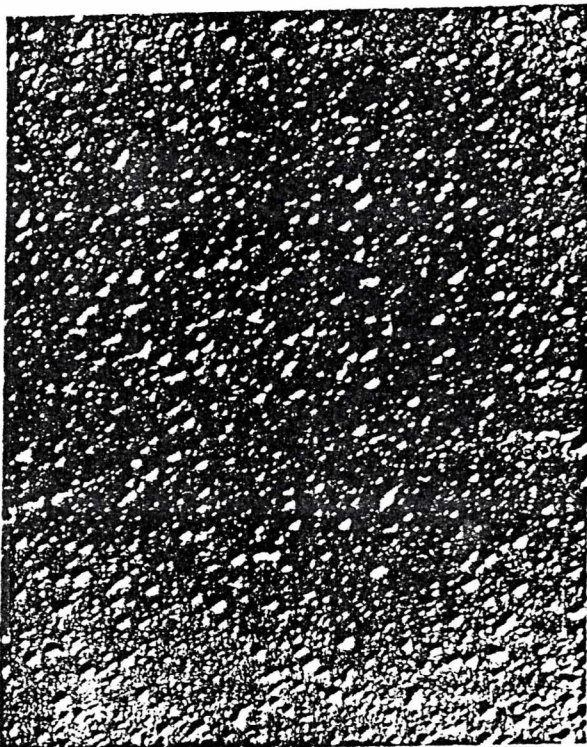


Few

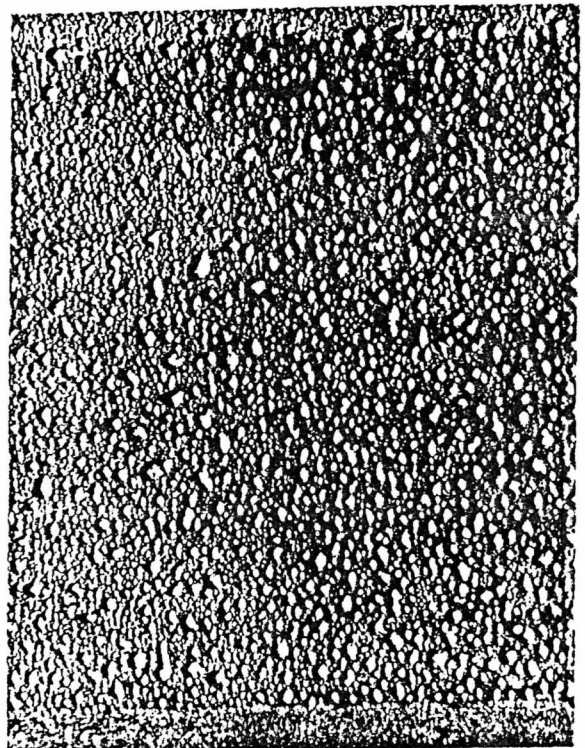


Medium

FIG. 2 Blister Size No. 4



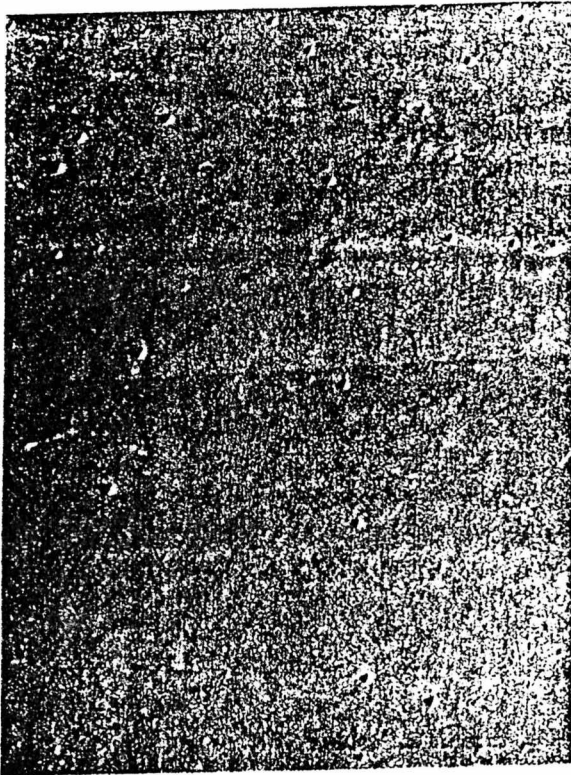
Medium Dense



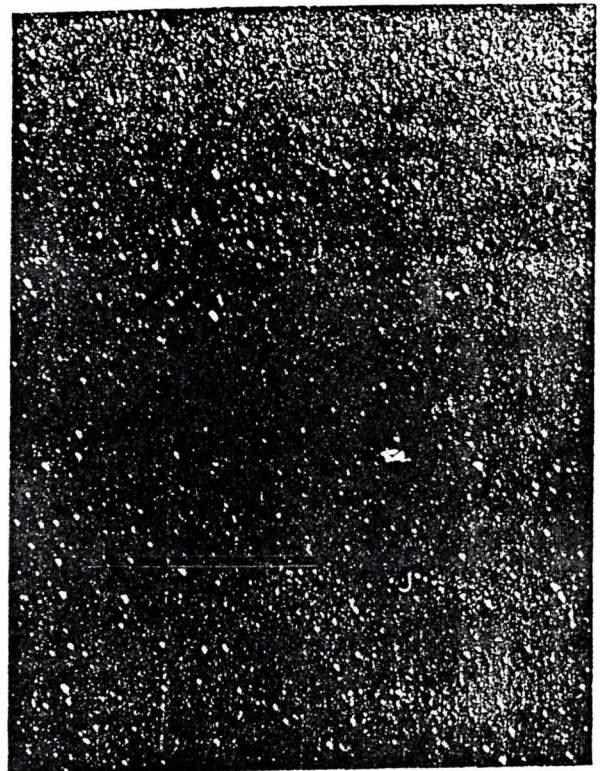
Dense

FIG. 2 Continued

ASD D 714

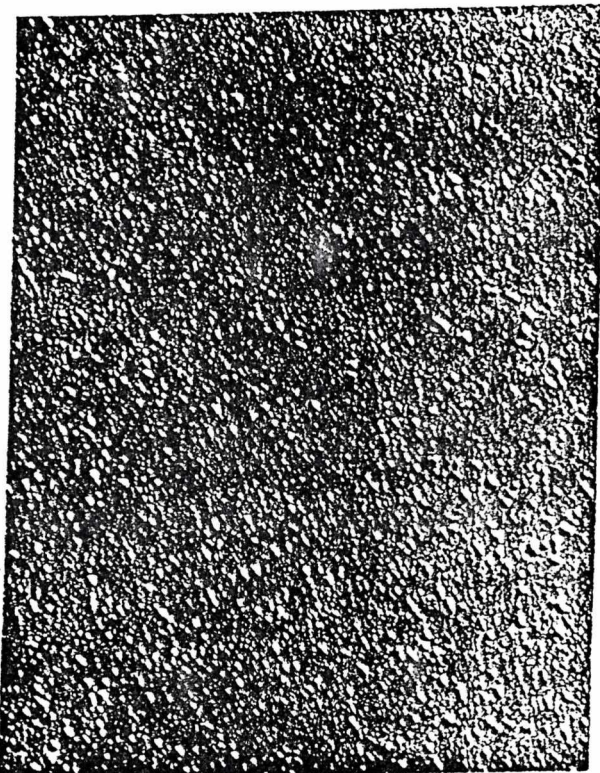


Few

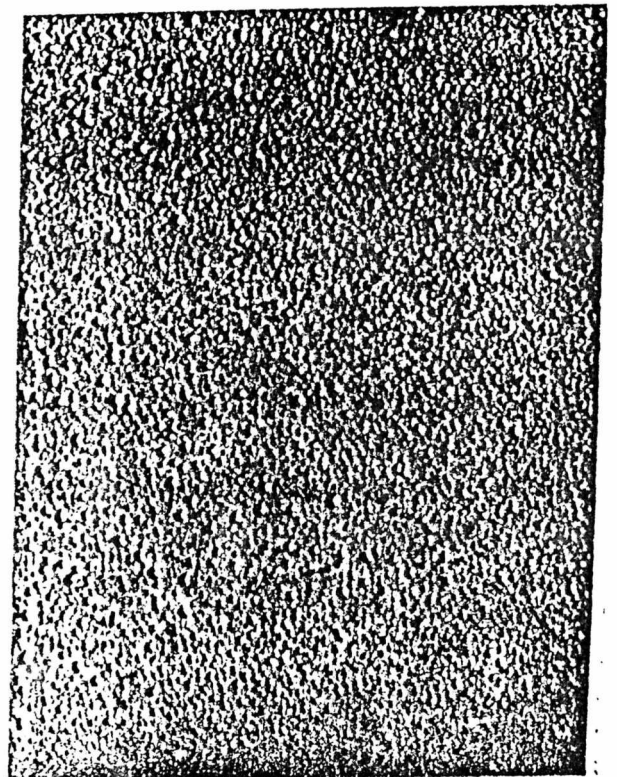


Medium

FIG. 3 Blister Size No. 6



Medium Dense



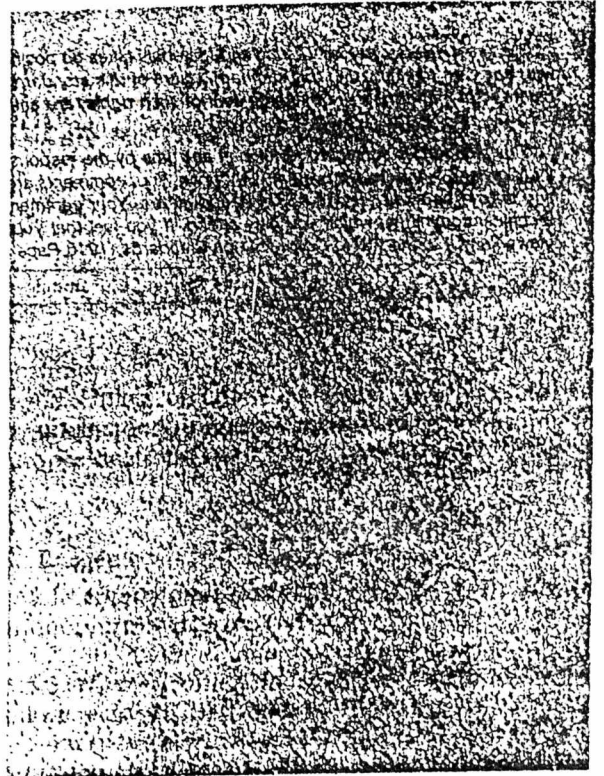
Dense

FIG. 3 Continued

ASTM D 714

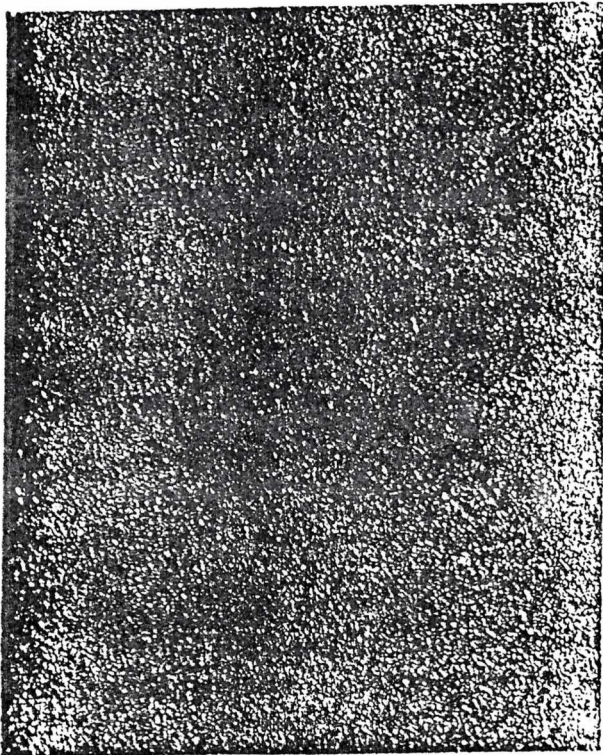


Few

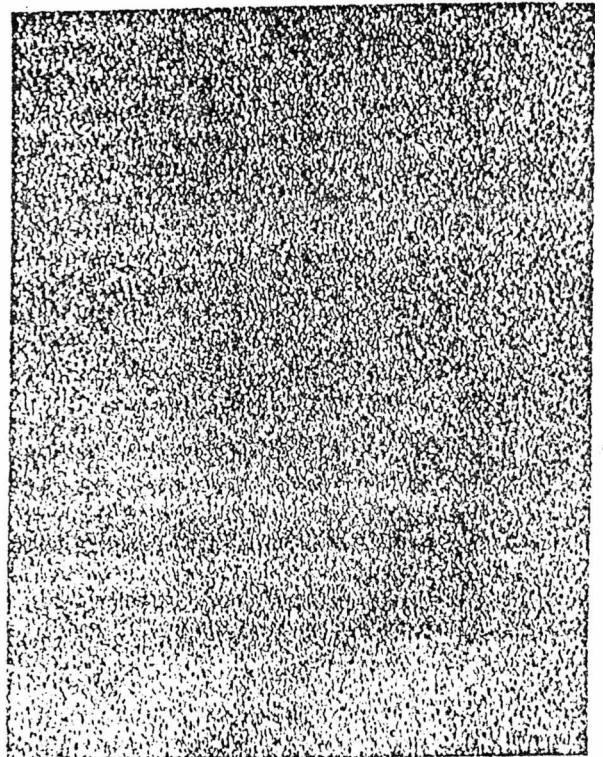


Medium

FIG. 4 Blister size No. 8



Medium Dense



Dense

FIG. 4 Continued

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Protección de Superficies Metálicas, Serie 3. Manuales N°1. ODEPINT, LEMIT, CONICET – CIC.
- G. Meyer, Farbe + Lack. (1963).
- S. Feliu, J.M. Bastidas y M. Morcillo, Rev. Ib. Corrosión y Protección (1983).
- Evans, U.R., The corrosion and Oxidation of Metals. St. Martins. Press Inc., N.Y.(1960).
- R. Romagnoli and V. F. Vetere, Corrosion (NACE), 51(2) (1995) 16.
- B. del Amo, R. Romagnoli and V. F. Vetere, Corrosion Reviews, 14(1-2)(1996)121.
- H. Leidheiser (Jr.), J. Coat. Tech., 53 (678)(1981)29.
- W. Kozlowski, J. Flis, Corr. Sci., 32(8)(1991)861.
- M. F. Clay and J. H. Cox, j. Oil Colour Chem. Assoc., 56(1973)13.
- Pfizer Pigments, Inc., Zinc phosphate. Technical Specification (1988).
- V. F. Vetere, R. Romagnoli, Role of calcium acid phosphate as corrosion inhibitive pigment,(1994).
- B. del Amo, R. Romagnoli, V. F. Vetere and L. S. Hernandez, Study of anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints.
- B. del Amo, R. Romagnoli and V. F. Vetere, Steel Corrosion Protección by means of alkyd paints pigmented with calcium acid phosphate.
- R. Romagnoli and V. F. Vetere, Pigmentos inhibidores de la corrosión de bajo impacto ambiental: fosfato de cinc y fosfatos de cinc modificados, Industria y química (1996, nro.323).
- B. del Amo, R. Romagnoli and V. F. Vetere, Estudio de la capacidad anticorrosiva del fosfato de cinc y del molibdofosfato de cinc en pinturas alquídicas.(1995).

Fe de Errata

1. – En el gráfico de la página 11, las curvas que caen con el PVC, son el brillo y el ampollamiento, y las que crecen con el aumento del PVC, son la permeabilidad y la corrosión.
2. – Después del gráfico, en la página 11, dice: Las curvas de permeabilidad, corrosión, ampollado y oxidación. Allí debe decir: Las curvas de permeabilidad, corrosión, ampollado y brillo.
3. – En la página 13, segundo párrafo, dice: “Cuando Λ es igual a 1, el PVC=CPV”. Debe decir: “Cuando Λ es igual a 1, el PVC=CPVC”.
4. – En la página 13, el primer párrafo luego del título “6. – Ligantes Empleados en Pinturas Anticorrosivas”, dice: “En las formulaciones se pueden emplear en las formulaciones resinas...”, debe decir: “En las formulaciones se pueden emplear resinas...”.
5. – En la página 15, párrafo 1, dice: “La práctica ha demostrado que sistemas...esto es, cuando han sido eliminadas por métodos tanto físicos como químico, óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales, etc., por métodos tanto físicos como químicos.”, debe decir: “ La práctica ha demostrado que sistemas...esto es, cuando han sido eliminadas por métodos tanto físicos como químicos, óxidos, grasas, aceites, partículas de polvo, sales, etc.”.
6. – En la página 18, segundo párrafo, dice: “Por último, para la preparación de superficies con alto de calidad...”, debe decir: “Por último, para la preparación de superficies con alto grado de calidad...”.
7. – En la página 28, cuarto párrafo, dice: “El grado de ampollamiento fue evaluado empleando la Norma D714 – 87”. Faltó aclarar que dicha Norma se desarrolla en el apéndice 10.