

PINTURAS DE PROTECCION TEMPORARIA

III. VARIABLES DE COMPOSICION QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LAS FORMULACIONES A BASE DE POLVO DE CINC*

LIC. BEATRIZ DEL AMO, ING. QUIM. JUAN J. CAPRARI**,
DR. VICENTE J. D. RASCIO*** Y QUIM. MIGUEL J. CHIESA

- * Trabajo realizado con la contribución económica de los organismos patrocinantes del Centro (LEMIT, CONICET y CIC).
- ** Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y Responsable del Area Propiedades Protectoras de Películas de Pinturas.
- *** Director del CIDEPINT; Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y del Comité International Permanent pour la Recherche sur la Préservation de Matériaux en Milieu Marin (COIPM).

SUMMARY*

In the industry and specially in shipyards, steel is protected from the environmental action by means of shop-primers after being correctly cleaned by sandblasting or gritblasting. Shop-primers are used to preserve the metal during shipbuilding up to the moment of applying the final paint system.

These shop-primers may belong to different types. Some of them have inhibitive pigments (as zinc tetroxochromate) which act passivating the metal. Other primers have substances that react with the metal and form a continuous film of phosphates and chromates. A third group of shop-primers act by barrier effect delaying the ionic and molecular passage through the film. The shop-primers studied in this paper are formulated with zinc dust in order to obtain a change of potential in the metal towards the negative zone and to make it resistant to corrosion.

The aim of this work is to establish the influence of zinc-rich primers' composition on the anticorrosive protection when they are directly exposed outdoors as well as when they belong to protective systems for ship's hulls.

The binders employed in the formulations were prepared with isomerized rubber plasticized with chlorinated paraffin 42 per cent, chlorinated rubber 20 cP with the same plasticizer and a mixture of phenolic varnish-chlorinated rubber 20 cP (2.5/1 ratio W/W). Toluene, xylene and Solvesso 100 were used as solvents.

Paints were formulated using zinc dust as only pigment and also mixtures of zinc dust-zinc oxide (75/25 ratio W/W), zinc dust-zinc oxide-aluminium powder (75/20/5 ratio W/W) and zinc dust-aluminium powder (95/5 ratio W/W). The content of metallic zinc in the film ranges between 66 and 94 per cent for the different samples.

The behaviour of these products was evaluated by natural weathering and after an immersion period in the raft anchored in the Mar del Plata's Harbour. Two protective systems were applied over the shop-primers and one of them included an intermediate paint of high chemical resistance.

Paints with higher content of zinc dust showed the best results specially when this pigment was used as the only inhibitive-component. When zinc dust is partially replaced by high leafing aluminium powder the resistance to blistering increases. The barrier effect of aluminium is confirmed by the good anticorrosive resistance obtained with primers formulated with zinc dust-zinc oxide-aluminium (75/20/5 ratio W/W). By means of scanning electron

microscopy it was able to study how the aluminium is placed in the film.

Regarding to the influence of the type of binder, chlorinated rubber presents better behaviour than the other two binders employed, but the products formulated with phenolic varnish-chlorinated rubber are also effective for anticorrosive protection. This is very important to be considered because this kind of shop-primers could be an interesting alternative from the economic point of view.

The use of intermediate paints in the system increases its impermeability and reduces the possibility of blistering.

* Del Amo, B., Caprari, J. J., Rascio, V. & Chiesa, M. J.- Variables of composition which affect the behaviour of zinc-rich primers. CIDEPINT-Anales, 1980, 1-29.

INTRODUCCION

El método de preparación de la superficie metálica, la correcta elección del esquema de pintado y la forma de aplicación de las pinturas, son algunos de los factores que contribuyen a lograr una buena resistencia a la corrosión de estructuras o chapas expuestas a medios de elevada agresividad.

El acero en contacto con el medio agresivo sufre una corrosión cuya intensidad depende de las peculiaridades de dicho medio (humedad, salinidad, pH, contaminantes atmosféricos, etc.) y de las propiedades físicoquímicas del metal (composición, estructura cristalográfica, tensiones residuales, etc.).

En la sistemática seguida para proteger al metal es de esencial importancia la correcta preparación de la superficie metálica, como ya se ha demostrado en trabajos anteriores (1, 2), en especial cuando el acero a utilizar será empleado en construcciones navales. Los productos de corrosión formados durante la laminación de la chapa naval (calamina o escama de laminación) o durante el período de almacenaje, son eliminados en los astilleros por arenado o granallado de la superficie, procedimientos estos que confieren a la chapa una rugosidad adecuada, que contribuye a aumentar la adhesividad de las pinturas de protección temporaria ("shop primers"), que son aplicadas inmediatamente después de dicho tratamiento superficial para evitar la ulterior corrosión del acero.

La acción de estos "shop-primers" debe mantenerse durante el período de 8-10 meses que dura la construcción del casco, con espesores de película seca del orden de 20-25 micrones. Además, estas pinturas deben secar rápidamente dando un "film" elástico, adherente y resistente a la abrasión a fin de poder soportar las operaciones de manipuleo y doblado de las chapas y deberá ser razonablemente resistente a los agentes químicos, grasas, aceites, etc. (3). No afectará las operaciones de oxiacorte y soldadura y no desprenderá gases tóxicos durante las mismas. En las zonas de soldaduras, donde el "primer" se quema, es necesario realizar una exhaustiva limpieza de la superficie y un repintado de mantenimiento, ya que es precisamente en ese lugar donde con más frecuencia ocurre la falla del revestimiento protector (1).

La industria utiliza "shop-primers" con vehículos inorgánicos (a base de silicatos alcalinos) y con vehículos de tipo orgánico (alquídicos, fenólicos, vinílicos, caucho clorado e isomerizado, epoxídico, poliuretánicos, etc.) (4, 5, 6). A su vez dentro de los "primers" con vehículo orgánico pueden considerarse cuatro grupos, que se diferencian entre sí en el tipo de pigmento empleado en su

formulación y en el mecanismo por el cual protegen la superficie metálica (7):

- a) Los "primers" preparados con pigmentos inhibidores, tales como cromatos básicos o tetroxicromatos de cinc, que actúan disolviéndose en contacto con el electrolito. La solución así formada pasiva al metal.
- b) Los que contienen sustancias que reaccionan químicamente con el metal, tales como fosfatos o ácido fosfórico, cuya acción es también pasivante por formación de una película de composición compleja.
- c) Aquellos que no contienen pigmentos inhibidores y que actúan sólo por efecto de barrera; tienden a impedir el paso de moléculas o de iones a través de la película y se formulan en base a óxido férrico.
- d) Los preparados a base de cinc en polvo, con una concentración elevada en la película y que actúan provocando un cambio de potencial del metal y produciendo una acción de barrera que es, generalmente, complementaria de la anterior.

Los productos estudiados en el presente trabajo corresponden a este último grupo, sobre los cuales Ashman (8) distingue dos tipos básicos a efectos de aclarar el grado de indeterminación aparecido en este campo. Para este autor las *pinturas ricas en cinc* ("zinc rich primers") son aquellas, formuladas con una concentración de cinc muy alta en película seca (85-95 por ciento en peso), con vehículo inorgánico u orgánico y que actúan fundamentalmente por protección catódica, con efecto de barrera complementario.

Las *pinturas de cinc metálico* ("metallic zinc paints") compuestas por un máximo de 80 por ciento de cinc y 20 por ciento de óxido de cinc sobre película seca, que también actúan por efecto mixto (protección galvánica y barrera), con la aparente ventaja de que el óxido de cinc retarda el asentamiento de la pintura y mejora sus propiedades de aplicación, aunque no está claramente definido cómo dicho pigmento afecta las propiedades anticorrosivas del "primer".

En ambos casos y debido a la poca cantidad de ligante utilizado en su vehículo, fundamentalmente para mantener el contacto eléctrico entre las partículas del metal, la película presenta cierta porosidad inmediatamente después de aplicada.

Cuando estas pinturas son utilizadas como protección temporaria, la exposición a la intemperie provoca la formación, en un lapso relativamente breve, de una serie de productos de corrosión del cinc (óxidos, hidróxidos, carbonato básico) que colmatan los poros, tienden a impedir el acceso del medio al contacto con el sustrato y transforman la película en "barrera".

Sin embargo en atmósferas muy contaminadas, especialmente con cloruros y sulfatos, se forman compuestos mucho más solubles que

los mencionados precedentemente, que perjudican la efectividad y durabilidad de la película, pudiendo inclusive llegar a la desintegración y desprendimiento del "film".

Todas estas consideraciones imponen ciertas condiciones a cumplir en la formulación de las pinturas a base de cinc. Las más importantes son las siguientes:

- a) Contener la cantidad óptima de polvo de cinc en la película seca, a fin de lograr la mayor protección electroquímica.
- b) Que el polvo de cinc utilizado tenga pureza, tipo y tamaño de partícula adecuados.
- c) Utilizar un ligante que tenga la máxima resistencia posible a la acción de los álcalis, por la naturaleza alcalina de los productos de corrosión del cinc y por la presencia de iones hidroxilo que se generan en la reacción catódica: $(2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{ e}^- \rightarrow 4 \text{ OH}^-)$.
- d) El ligante deberá tener cierta *permeabilidad* a fin de que el cinc pueda reaccionar con el medio ambiente, formando así los *productos de corrosión* que aseguren la *impermeabilidad posterior* de la película. Deberá ser además resistente a la abrasión, a la intemperie y tener estabilidad térmica y propiedades mecánicas adecuadas.
- e) Su componente fundamental deberá tener una *composición química* que asegure polaridad y adhesión, reduciendo al mínimo el empleo de aditivos a fin de que los mismos no interfieran en el contacto eléctrico entre las partículas de cinc y el de las mismas con el hierro.
- f) Serán compatibles con las diferentes pinturas anticorrosivas a aplicar.

En el presente estudio se trata de establecer la *influencia de la composición* de "shop primers" a base de cinc con un *ligante orgánico*, sobre las propiedades anticorrosivas, tanto cuando la película es expuesta directamente a la acción de la intemperie, como cuando forma parte de esquemas protectores para carenas de embarcaciones.

Mediante el uso del microscopio electrónico, se ha tratado además de establecer la disposición espacial de los diferentes constituyentes de la formulación dentro de la película y correlacionar la misma con los resultados obtenidos en los ensayos en servicio.

PARTE EXPERIMENTAL

Los vehículos de las diferentes muestras de "shop-primers" en-

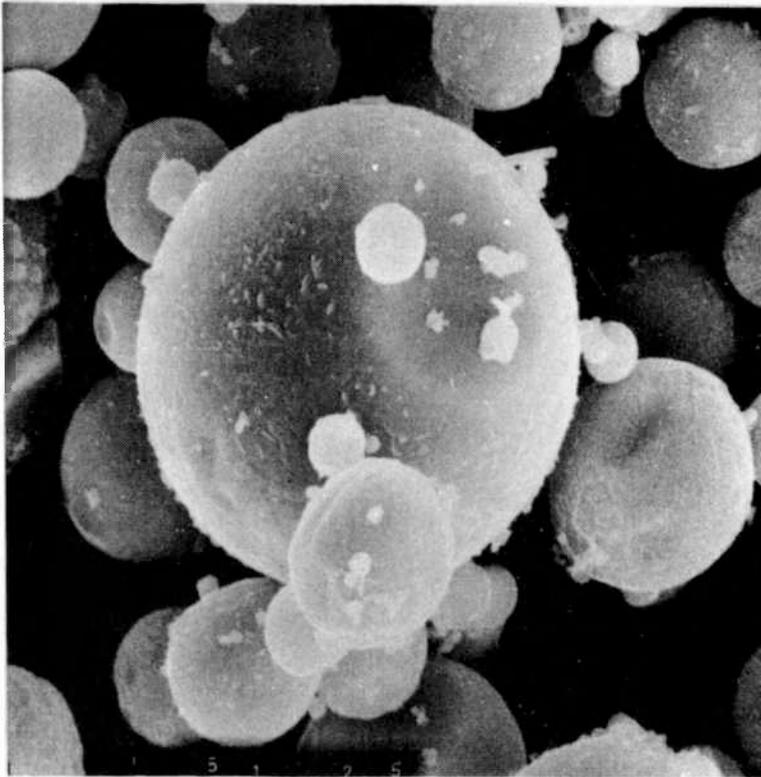


Fig. 1.- Partículas del polvo de cinc utilizado en la elaboración de las pinturas de protección temporaria: 6000 X

sayadas se formularon en base a:

- a) *Caucho isomerizado plastificado con parafina clorada* 42 por ciento (tabla I), utilizando tolueno como disolvente.
- b) *Caucho clorado* 20 cP, con el mismo plastificante mencionado precedentemente (tabla II) y mezcla de xileno-Solvesso 100 como disolvente y diluyente, respectivamente.
- c) Mezcla de *barniz fenólico-caucho clorado* 20 cP (relación de sólidos 2,5/1) (tabla III) y tolueno-aguarrás mineral.

Se empleó un *antisedimentante inorgánico*, en proporción adecuada para asegurar buena estabilidad en el envase.

El *polvo de cinc* utilizado contiene como impurezas, menos de 0,1 por ciento de plomo y arsénico y 0,01 por ciento de cadmio. El tamaño de partícula es de 4,2 micrones para el 80 por ciento de las mismas y de 6,3 micrones para el 20 por ciento restante. Se trata de un producto obtenido por sublimación, lo que da origen a una partícula de tipo esférico (9), ideal para obtener un empaquetamiento

compacto. Lo manifestado precedentemente se ha podido comprobar por el uso del microscopio electrónico (Stereoscan 7SM-V-3), mediante técnica de reflexión, con la cual se ha obtenido la fotografía de la figura 1.

El polvo de cinc, conjuntamente con el antisedimentante, se incorporaron al ligante por dispersión, empleándose para tal fin un equipo de laboratorio de alta velocidad. En los casos en que se usa además aluminio de alto "leafing", el mismo se agregó en forma de pasta (Standard 12 Plata, 72 % de sólidos) antes de finalizar la operación de dispersión.

Se obtuvieron así formulaciones a base de: *cinc* (como único pigmento), *cinc-óxido de cinc* (en relación 75/25 partes en peso), *cinc-óxido de cinc-aluminio alto "leafing"* (75/20/5 partes en peso) y *cinc-aluminio alto "leafing"* (95/5 partes en peso).

Con cada una de las muestras se procedió al pintado de cuatro series de paneles de acero, previamente arenados y desengrasados. Se obtuvo un espesor de película seca que osciló entre 20 y 25 micrones.

Luego de 24 horas de secado los paneles fueron expuestos a la intemperie en la estación experimental de La Plata (30°54'27" S y 57°55'45" W), en un ambiente que puede ser considerado como semi-industrial por los niveles de contaminación encontrados (10) y en condiciones climáticas agresivas, ya que la humedad relativa promedio anual está por encima del 70 %.

Las *series I y II* fueron empleadas para establecer la capacidad de protección anticorrosiva de estos "primers", manteniéndolos a la intemperie durante un año y realizando observaciones parciales de las chapas expuestas a los 3, 5 y 8 meses. En los paneles de la *serie II* se efectuó un corte en la película, en forma de cruz, con el objeto de comprobar el poder inhibitor del "film" sobre el acero que no está en contacto con él.

Las *series III y IV*, destinadas a los ensayos en balsa experimental, se mantuvieron primero a la intemperie durante 5 meses, observándose los para registrar el grado de ataque de los paneles (tablas VI, VII y VIII). Se lavaron a presión para eliminar de la superficie las sales solubles y los productos de corrosión del cinc no adheridos firmemente y en los lugares de oxidación se procedió a la limpieza con material abrasivo y se retocó la película de "shop primer" con el producto correspondiente.

Sobre dichos paneles se completaron los esquemas de pintado que se indican en el cuadro de la página siguiente, obteniéndose en cada caso los espesores de película que se indican (Cuadro I).

Las formulaciones de las restantes pinturas del esquema (anticorrosiva, intermedia y antiincrustante), se indican en la tabla IV (11).

Cuadro 1

Esquemas de pintado ensayados en la balsa experimental

Pintura	Espesores serie III	Espesores serie IV
"Shop-primer".....	1 mano, 20-25 μm	1 mano, 20-25 μm
Pintura anticorrosiva	2 manos, 90-100 μm	2 manos, 90-100 μm
Pintura intermedia...	1 mano, 50-60 μm	-----
Pint. antiincrustante	2 manos, 90-100 μm	2 manos, 90-100 μm
Total.....	6 manos, 250-285 μm	5 manos, 200-225 μm

La inmersión de los paneles colocados en la balsa experimental de Mar del Plata se prolongó durante 12 meses.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

ENSAYOS DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE

Los paneles sometidos al ensayo de exposición a la intemperie fueron observados a los 3, 5, 8 y 12 meses. En las muestras que se indican en la tabla V aparecieron los primeros indicios de corrosión a los 5 y 8 meses.

Los resultados obtenidos luego de permanecer los paneles durante 12 meses en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente se muestran en las tablas VI, VII y VIII.

El *cinc*, actuando sin el agregado de otros pigmentos, ha proporcionado resultados satisfactorios en la mayoría de los casos. La excepción está constituida por la muestra 27 (barniz fenólico-caucho clorado, con 88 % de cinc sobre película seca).

El resto de los valores obtenidos lleva a deducir que la concentración de cinc en la película seca ha sido lo suficientemente alta como para lograr adecuado contacto eléctrico entre partículas y otorgar protección catódica a la superficie metálica (serie II), para las condiciones existentes en el ensayo de intemperie en la zona de La Plata. Esto parece quedar confirmado por las fotografías obtenidas mediante microscopio electrónico (figura 2) con 200 X, donde se puede observar la distribución de las partículas del metal al estado de película en el caso de la muestra de "shop-primer" número 21.

Con el *reemplazo de 5 % de cinc por aluminio alto "leafing"*, se obtuvieron resultados satisfactorios en todas las muestras de la serie I (sin corte), mientras se aprecia mucha oxidación en el corte para los "primers" 29 y 30 (ligante barniz fenólico-caucho clorado, 87 % y 84 % de cinc sobre película seca, respectivamente).

El estudio por microscopía electrónica de estas muestras (figuras 3, 4 y 5), permite observar una estructura diferente, donde la partícula de aluminio adopta una disposición laminar, formando un "puente" entre las partículas de polvo de cinc y aumentando la conductividad de la película; esta disposición permite suponer un aumento adicional en la impermeabilidad del sistema a los iones y al agua, tal como lo manifiesta Payne (12).

En este estudio se hace referencia a un trabajo en el que Ashman (8) pone de relieve las ventajas que tiene el agregado de hasta 20 por ciento de óxido de cinc en la formulación, ya que por su menor densidad respecto del cinc metálico, retarda su velocidad de asentamiento, torna el precipitado más esponjoso y fácil de incorporar y mejora la pintabilidad. Esto se comprobó experimentalmente para los "primers" aquí utilizados, pero paralelamente se notó una apreciable disminución en el poder anticorrosivo de dichas formulaciones, respecto de los que contienen polvo de cinc solo o polvo de cinc-aluminio alto "leafing".

Analizada la estructura que toma la película mediante el microscopio electrónico con 2000 X, se puede visualizar (fig. 6) que las partículas de cinc metálico aparecen separadas, sin contacto eléctrico entre ellas y produciéndose probablemente, un aumento en la permeabilidad del sistema.

Este problema parece solucionarse cuando se reemplaza en dichas muestras parte del cinc metálico por 5 % de aluminio alto "leafing". Esto ocurre particularmente para los "shop primers" a base de caucho clorado de 20 cP y barniz fenólico-caucho clorado, aún cuando en este último caso el tenor de cinc sobre película seca alcanza valores tan bajos como 66 por ciento. Es importante destacar que en este caso, el aluminio laminar reestablece el contacto eléctrico entre partículas y mejora la impermeabilidad del sistema, como parece demostrarlo la fotografía de la fig. 7, donde se observa disposición espacial que adopta este último pigmento.

ENSAYO DE INMERSION

En este caso se ha podido realizar una evaluación correcta del comportamiento anticorrosivo, debido al excelente comportamiento de la pintura antiincrustante utilizada, que permitió mantener libre de "fouling" los paneles durante los 12 meses de exposición en balsa experimental.

El *ampollado* alcanzó su máximo valor en los paneles que tenían aplicadas pinturas a base de polvo de cinc como único pigmento y vehículo caucho isomerizado, para el esquema de pintado que no utiliza pintura intermedia (serie IV, fig. 8). Con caucho clorado 20 cP, este fenómeno se produce también para esta pigmentación, pero solamente en los casos de menor proporción de cinc sobre película seca y sobre los dos esquemas de pintado ensayados. Con ligante barniz fenólico-caucho 20 cP, los resultados fueron todos satisfactorios.

Dicho ampollado puede producirse en este tipo de pintura como consecuencia de los siguientes mecanismos (9). El electrolito puede penetrar a través de la película del "primer" y reaccionar químicamente con el cinc presente liberando hidrógeno o el hidrógeno puede generarse como consecuencia de una reacción electroquímica en las áreas catódicas. La presión ejercida por el gas puede producir ampollas entre el "shop primer" y la capa de pintura intermedia (lo que no ha ocurrido en nuestro caso) o entre el "shop primer" y el sustrato. Esta reacción está acompañada por un incremento en la concentración de iones hidroxilo, aumentando la alcalinidad y causando desprendimiento. Es por ello que el sistema aplicado sobre el "primer" debe ser resistente a la humedad y a la intemperie.

Este último mecanismo parece ser el que se ha producido en nuestro caso, ya que las ampollas se ubican en forma discontinua en toda la superficie de la placa (lo que sugiere zonas de diferente potencial), mientras que se ha verificado que el ampollado se ha manifestado entre la superficie protegida y la capa de "shop primer". El análisis de los resultados obtenidos para los "primers" formulados a base de cinc-óxido de cinc, parecen confirmar lo manifestado precedentemente, sobre todo en los casos en que no se ha aplicado pintura intermedia de alta impermeabilidad.

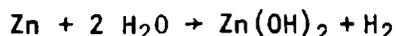
Por otra parte, en las formulaciones con aluminio este defecto disminuyó debido a que, como ya se ha manifestado, aumenta la impermeabilidad al pasaje de iones y agua. Esto se refleja también en los *menores valores de oxidación* que se observan para estos sistemas (fig. 9) con respecto a aquellos que tienen cinc u óxido de cinc como pigmento (fig. 10).

ESTABILIDAD EN EL ENVASE

Los resultados obtenidos en los ensayos en servicio, carecen de valor práctico si el producto no posee razonables características de estabilidad en el envase, las que se pueden evaluar por la resistencia a la producción de hidrógeno, homogeneidad y falta de asentamiento.

Berger (5), presta especial atención al tipo y tamaño de la partícula de polvo de cinc y a las condiciones de almacenamiento de la materia prima durante largos períodos, ya que puede ocurrir for-

mación de un carbonato básico de cinc por contacto con el anhídrido carbónico atmosférico o de hidróxido de cinc u óxido de cinc hidratado por la acción de la humedad ambiente. Una vez al estado de pintura, se produce el desprendimiento de hidrógeno dentro del recipiente, probablemente como consecuencia de la reacción:



El agregado de óxido de cinc incide favorablemente sobre las condiciones de homogeneidad y asentamiento, pero en detrimento de las propiedades protectoras de los "shop primers", desde el punto de vista anticorrosivo. Para el caso particular del caucho isomerizado el asentamiento producido es duro y difícil de incorporar aún en este caso, mientras que para el resto de las pinturas el sedimento producido es esponjoso y de fácil homogeneización.

Un tamaño de partícula adecuado permite obtener un valor de grado de molienda, según cuña IRAM, de 4 a 5, mientras que los tiempos de secado medidos indican que los productos obtenidos se ajustan a las exigencias de los astilleros para este tipo de "shop-primers"

CONCLUSIONES

1. *Influencia de la pigmentación*

Los mejores resultados desde el punto de vista del poder protector, se obtuvieron con aquellas pinturas ricas en cinc que poseían mayor contenido de dicho elemento sobre la película seca, cuando se lo utilizó como único pigmento.

En formulaciones con pigmentaciones binarias, el reemplazo de polvo de cinc por aluminio alto "leafing" (relación 95/5, en peso) aumenta la resistencia al ampollado y a la oxidación del sistema. Los productos pigmentados con polvo de cinc-óxido de cinc (75/25 en peso) otorgan menor protección al metal de base.

La acción de "barrera" del aluminio laminar está confirmada por los buenos resultados obtenidos en las muestras pigmentadas con polvo de cinc-óxido de cinc-aluminio alto "leafing" (relación 75/20/75, en peso), que alcanzan valores máximos de 1 (muy poco) aún en el caso de las pinturas con el menor contenido de cinc (60 %).

2. *Influencia del tipo de ligante*

De acuerdo con los resultados obtenidos, el caucho clorado pre

presenta un comportamiento ligeramente superior con respecto a los otros ligantes. Se debe destacar especialmente la efectividad anticorrosiva de los productos a base de barniz fenólico-caucho clorado (relación 2,5/1 en peso), lo que podría constituir una alternativa interesante desde el punto de vista económico.

3. Influencia del esquema de pintado

La aplicación de una pintura intermedia disminuye los valores de ampollado en forma sensible, dado que en esas condiciones el sistema tiene mayor resistencia al pasaje de agua.

4. Resistencia a la intemperie

Los valores de oxidación en la zona del corte de la película, indican que el contenido de pigmento es suficiente para proporcionar protección, aún en el caso de las pinturas con menor contenido de cinc. Existe relación entre estos resultados y los obtenidos para ensayos de inmersión.

BIBLIOGRAFIA

1. Caprari J. J., Morcillo M. y Feliú S.- Comportamiento en agua de mar del sistema de pinturas aplicado a soldaduras realizadas en planchas de acero imprimadas. Efecto de la preparación de superficies y otras variables. CIDEPINT-ANALES, 1979, 171-201.
2. Caprari J. J., Morcillo M. y Feliú S.- El estado de la superficie metálica, factor clave en el comportamiento del revestimiento de pintura. CIDEPINT-ANALES, 1979, 205-214.
3. Caprari J. J., Rascio V. y Filocomo O.- Propiedades de pinturas de protección temporal ('shop-primers'). Corrosión y Protección (España), 4 (4), 3, 1974.
4. Bishop H., Dorsey C. and Fisher J.- Organic vehicle zinc-rich coatings. Corrosion/75, Paper n° 76, Ontario, Canadá, 1971.
5. Berger D.- Zinc Rich coatings. Modern Paint and Coatings, 19-26, June 1975.
6. Bruzzoni W. O.- Pinturas anticorrosivas a base de polvo de cinc con vehículos orgánicos. Corrosión y Protección (España), 2 (6), 29, 1971.
7. Rajopalan K.- Electrochemical methods of evaluation of protection by paints. Journ. Scient. Ind. Res., 34 (9), 482, 1975.
8. Ashman, G.- Zinc dust pigment paints.- American Paint Journal, 76-82, June 1963.

9. Elm A.- Zinc dust metal protective coatings. The New Jersey Zinc Co, 1968.
10. Nieto A.- Preservación de los recursos naturales, contaminación atmosférica. Pre-print, Dpto. Toxicología Industrial y Saneamiento ambiental. Instituto Biológico de La Plata.
11. Rascio V., Giúdice A., Benítez J. C. y Presta M.- Estudio de pinturas antiincrustantes sobre carenas de barcos. I. Optimización de formulaciones oleorresinosas. CIDEPINT-ANALES, 1978, 245-279.
12. Payne H. F.- Tecnología de pinturas, vol. II, Ed. Blume (Madrid), 1973.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión Asesora por su autorización para el uso del equipo y al Personal del Servicio de Microscopía Electrónica de Barrido del Instituto de Neurobiología, dependiente del CONICET, por la valiosa colaboración prestada en la realización del presente trabajo.

TABLA I. COMPOSICION DE LOS "PRIMERS" A BASE DE CINC (g/100 g)
Formulaciones a base de caucho isomerizado

"Primer" n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Poivo de cinc.....	75,9	67,8	59,4	72,1	64,4	56,4	60,8	54,4	47,6	57,0	51,0	44,6
Oxido de cinc.....	--	--	--	--	--	--	15,2	13,5	11,9	15,2	13,5	11,9
Aluminio (alto "leafing").....	--	--	--	3,8	3,4	3,0	--	--	--	3,8	3,4	3,0
Ligante y aditivos.....	4,8	7,0	8,6	4,8	7,0	3,6	4,7	6,9	8,5	4,7	6,9	8,5
Disolventes y diluyentes.....	19,3	25,2	32,0	19,3	25,2	32,0	19,3	25,2	32,0	19,3	25,2	32,0
Contenido de cinc en la película.	94,0	91,0	87,0	89,0	86,0	83,0	75,0	73,0	70,0	72,0	69,0	67,0

TABLA II. COMPOSICION DE LOS "PRIMERS" A BASE DE CINC (g/100 g)
Formulaciones a base de caucho clorado

"Primer" n°	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Poivo de cinc.....	75,9	67,7	59,4	72,1	64,6	57,3	60,8	54,6	48,5	57,0	51,2	45,5
Oxido de cinc.....	--	--	--	--	--	--	15,2	13,5	11,9	15,2	13,5	11,9
Aluminio (alto "leafing").....	--	--	--	3,8	3,4	3,0	--	--	--	3,8	3,4	3,0
Ligante y aditivos.....	4,8	6,1	7,3	4,8	6,1	7,3	4,7	6,0	7,2	4,7	6,0	7,2
Disolventes y diluyentes.....	19,3	26,2	33,3	19,3	25,9	32,4	19,3	25,9	32,4	19,3	25,9	32,4
Contenido de cinc en la película.	94,0	91,0	89,0	89,0	87,0	85,0	75,0	74,0	72,0	71,0	69,0	67,0

TABLA III. COMPOSICION DE LOS "PRIMERS" A BASE DE CINC (g/100 g)
 Formulaciones a base de barniz fenólico-caucho clorado (2,5/1)

"Primer" n°	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Polvo de cinc.....	75,9	67,8	59,4	72,1	64,4	56,4	60,8	54,4	47,6	56,9	50,9	44,5
Oxido de cinc.....	--	--	--	--	--	--	15,2	13,5	11,9	15,2	13,5	11,9
Aluminio (alto "leafing").....	--	--	--	3,8	3,4	3,0	--	--	--	3,8	3,4	3,0
Ligantes y aditivos.....	5,7	8,5	10,6	5,7	8,5	10,6	5,6	8,4	10,5	5,6	8,4	10,5
Disolventes y diluyentes.....	18,4	23,7	30,0	18,4	23,7	30,0	18,4	23,7	30,0	18,4	23,8	30,1
Contenido de cin en la película..	94,0	91,0	88,0	89,0	87,0	84,0	75,0	73,0	71,0	71,0	69,0	66,0

TABLA IV

COMPOSICION DE LAS PINTURAS ANTICORROSIVA, INTERMEDIA Y ANTIINCRUSTANTE
EMPLEADAS EN LOS DIFERENTES ESQUEMAS (g/100 g)

Componentes	Pintura anticorrosiva	Pintura intermedia	Pintura antiincrustante
Tetroxicromato de cinc.....	9,1	--	--
Oxido férrico.....	12,1	21,2	--
Barita.....	12,1	12,1	--
Oxido cuproso.....	--	--	50,5
Estearato de aluminio.....	2,2	2,2	3,6
Vehículo (sólidos) y aditivos....	31,3	31,3	22,9
Disolventes y diluyentes.....	33,2	33,2	23,0

TABLA V. OXIDACION DE LOS PANELES

"Primer" n°.	4	5	7	9	10	11	14	19	21	27	29	30	31	32
SERIE :														
5 meses...	-	-	muy poco	-	muy poco	-	-	-	muy poco	muy poco	-	-	muy poco	muy poco
8 meses...	muy poco	muy poco	muy poco	-	muy poco	muy poco	-	-	muy poco	muy poco	-	-	muy poco	muy poco
SERIE II														
5 meses	-	-	muy poco	muy poco	-	-	-	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-
8 meses	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	-	muy poco	muy poco	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-

TABLA VI. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A LA INTemperIE E IMERSIÓN EN Balsa EXPERIMENTAL

FORMULACIONES A BASE DE CAUCHO ISOMERIZADO

"Primer" n°	Composición de pigmento (%)	Contenido de Zn sobre película seca (%)	Exposición a la intemperie*				Inmersión en balsa experimental *					
			Oxidación de las paneles				Ampollado					
			Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4		
1	Zn(100%)	94	-	-	muy poco	regular	muy poco	muy poco	poco	poco	poco	regular**
2	Zn(100%)	91	-	-	poco	mucho	poco	mucho	poco	poco	poco	regular
3	Zn(100%)	87	-	muy poco	poco	mucho	poco	mucho	poco	poco	poco	regular
4	Zn(95%)-Al(5%)	89	poco	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
5	Zn(95%)-Al(5%)	86	poco	-	poco	poco	poco	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco
6	Zn(95%)-Al(5%)	83	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
7	Zn(75%)-ZnO(25%)	75	regular	mucho	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	regular	regular	poco
8	Zn(75%)-ZnO(25%)	73	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco	regular	regular	poco
9	Zn(75%)-ZnO(25%)	70	poco	mucho	regular	mucho	regular	mucho	mucho	regular	regular	poco
10	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	72	regular	regular	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-
11	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	69	regular	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco	-
12	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	67	-	-	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco

* 12 meses

** Picaduras ("pitting")

TABLA VII. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A LA INTemperIE E INMERSIÓN EN Balsa EXPERIMENTAL

FóRMULACIONES A BASE DE CAUCHO CLORADO

"Primer" n°	Composición del pigmento (%)	Contenido de Zn sobre película seca (%)	Exposición a la intemperie*				Inmersión en balsa experimental*				
			Oxidación de los paneles				Ampollado				
			Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	
13	Zn(100%)	94	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
14	Zn(100%)	91	muy poco	poco	-	regular	regular	regular	poco	poco	poco
15	Zn(100%)	89	-	-	-	regular	regular	mucho	regular	regular	poco
16	Zn(95%)-Al(5%)	89	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	Zn(95%)-Al(5%)	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	Zn(95%)-Al(5%)	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Zn(75%)-ZnO(25%)	75	poco	regular	poco	poco	regular	regular	poco	poco	regular
20	Zn(75%)-ZnO(25%)	74	poco	poco	poco	poco	poco	mucho	regular**	regular**	regular**
21	Zn(75%)-ZnO(25%)	72	mucho	mucho	regular	regular	regular	mucho	poco	poco	poco
22	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	71	-	regular	-	-	poco	poco	poco	poco	poco
23	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	69	-	-	-	-	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco
24	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	67	-	-	-	muy poco	poco	poco	muy poco	muy poco	muy poco

* 12 meses

** Picaduras ("pitting")

TABLA VIII. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A LA INTERPERIE E INMERSIÓN EN Balsa EXPERIMENTAL

FORMULACIONES A BASE DE BARNIZ FENOLICO-GAUCHO CLORADO (2,5/1)

"Primer" n°	Composición del pigmento (%)	Contenido de Zn sobre película seca (%)	Exposición a la interperie*				Inmersión en balsa experimental*				
			Oxidación de las paredes		Ampollado		Oxidación de las paredes		Ampollado		
			Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	Serie 3	Serie 4	
25	Zn(100%)	94	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-	-
26	Zn(100%)	91	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	-	-
27	Zn(100%)	88	mucho	mucho	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	regular	muy poco
28	Zn(95%)-Al(5%)	89	-	-	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	poco	muy poco
29	Zn(95%)-Al(5%)	87	poco	mucho	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco
30	Zn(95%)-Al(5%)	84	muy poco	mucho	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco
31	Zn(75%)-ZnO(25%)	75	mucho	mucho	-	-	muy poco	muy poco	muy poco	regular	mucho**
32	Zn(75%)-ZnO(25%)	73	regular	poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco	regular
33	Zn(75%)-ZnO(25%)	71	poco	poco	poco	poco	poco	poco	poco	mucho	mucho
34	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	71	-	poco	-	-	-	-	-	poco	muy poco
35	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	69	muy poco	poco	-	-	-	-	-	poco	muy poco
36	Zn(75%)-ZnO(20%)-Al(5%)	66	-	poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	muy poco	poco	muy poco

* 12 meses

** Picaduras ("pitting")

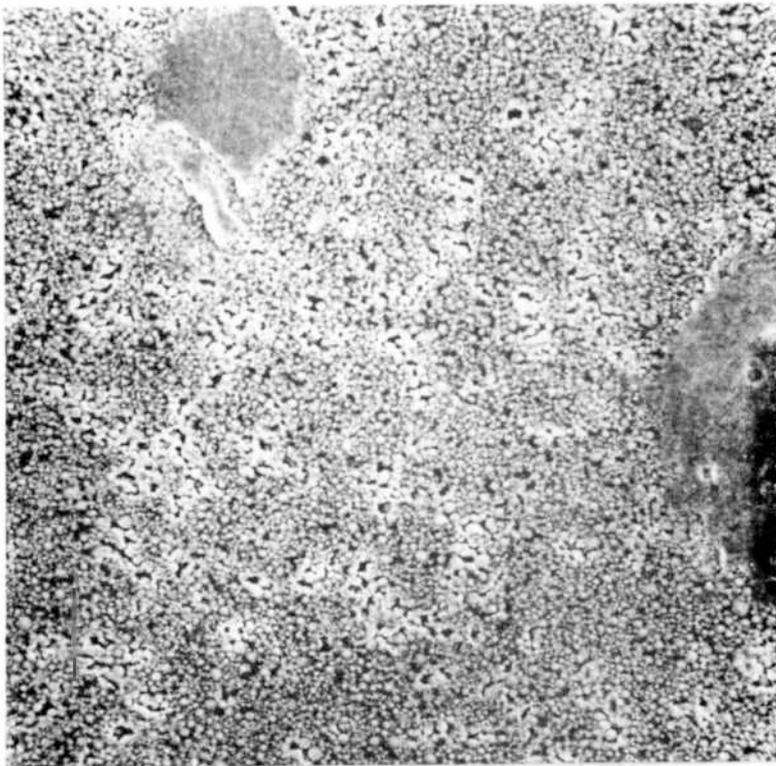


Figura 2.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (100 %), ligante caucho clorado (observación 200 X)

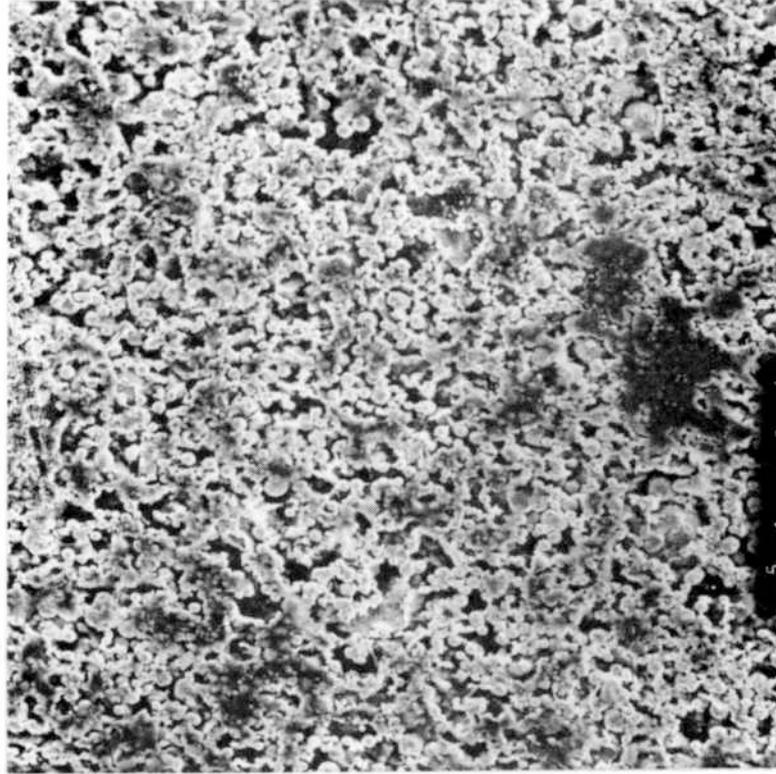


Figura 3.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (95 %) y aluminio alto "leafing", ligante caucho clorado (observación 200 X)

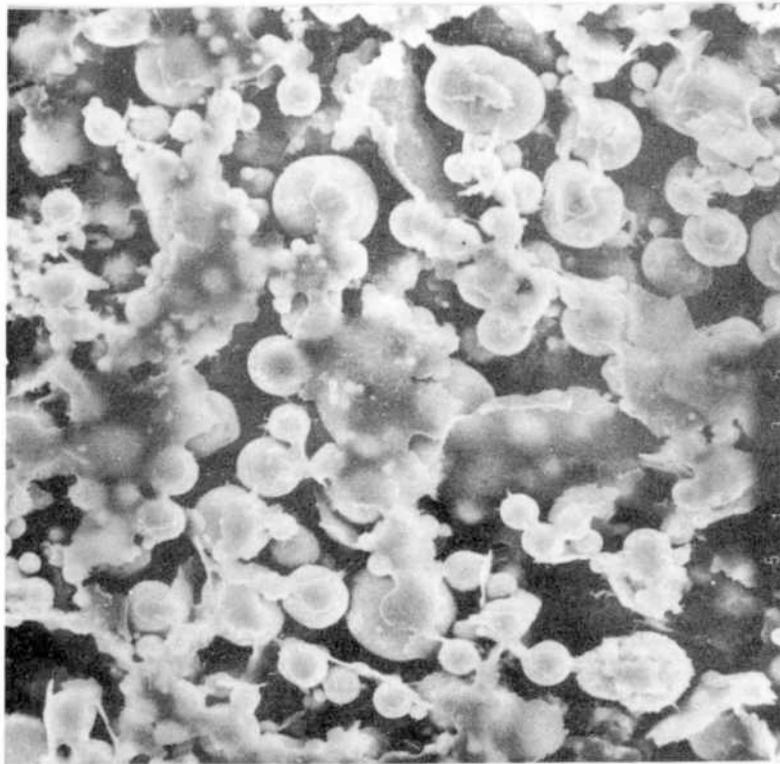


Fig. 4.- Estructura correspondiente al "primer" de la figura 3 (observación 1000 X)

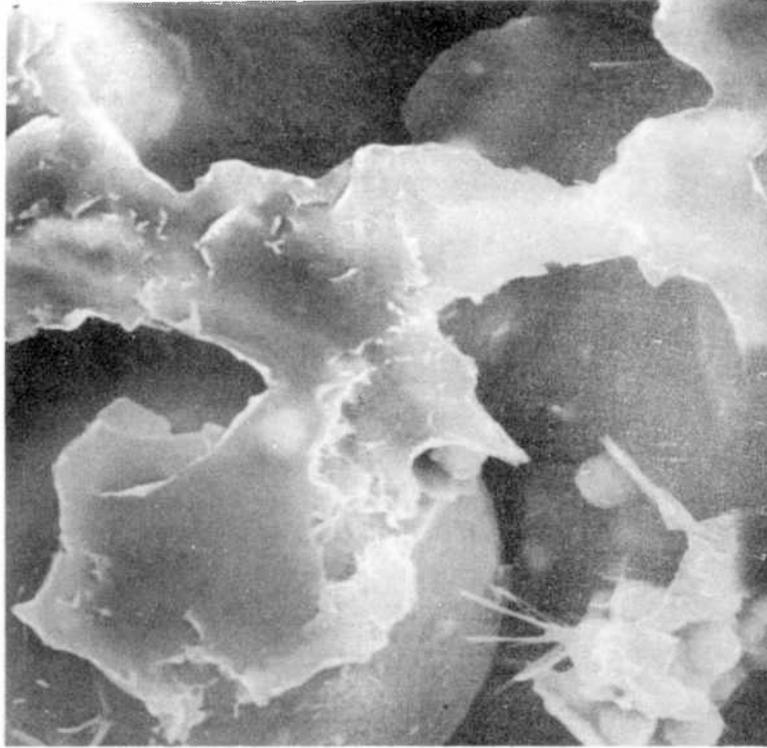


Figura 5.- Aluminio laminar estableciendo contacto entre las partículas de cinc en el mismo "primer" de la figura 3 (observación 8000 X)

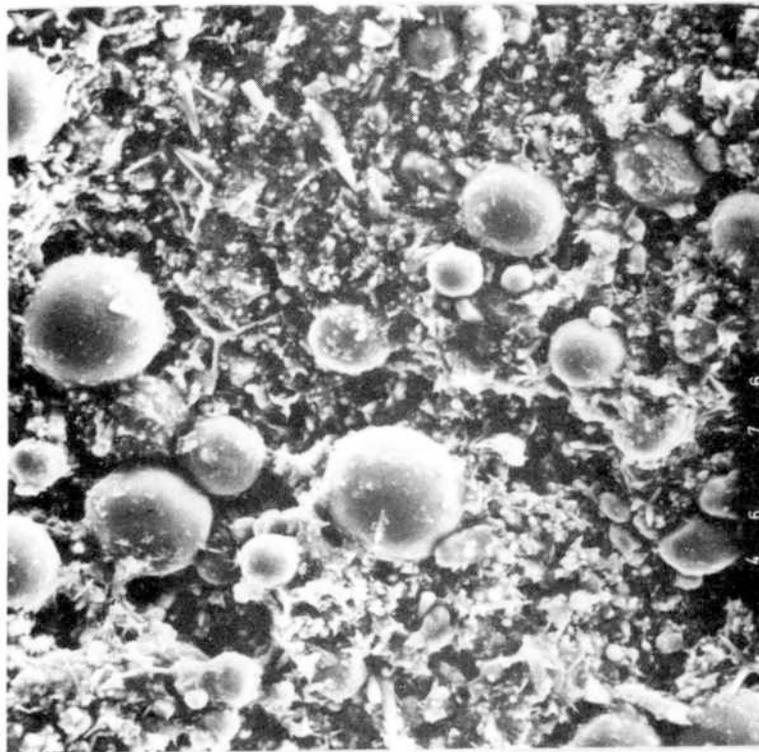


Figura 6.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (75 %) y óxido de cinc (25 %); ligante caucho clorado (observación 2000 X)

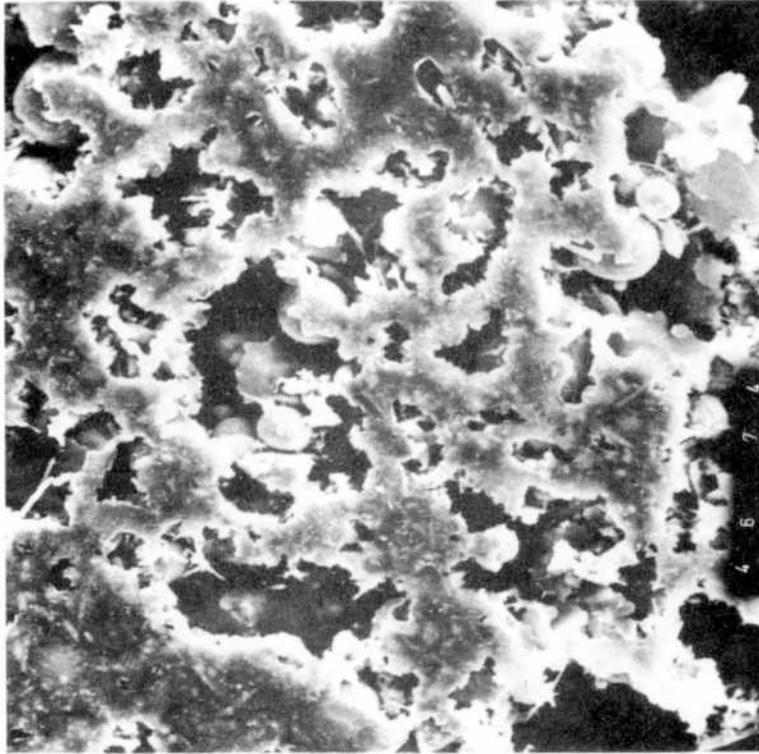


Figura 7.- Estructura de una película de "shop-primer" a base de polvo de cinc (75 %), óxido de cinc (20 %) y aluminio alto "leafing" (5 %) (observación 2000 X)

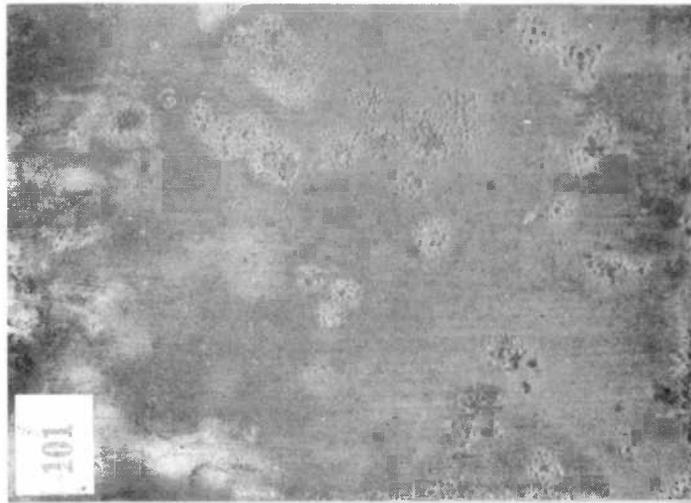


Figura 8.- Ampollado de la película en un sistema sin pintura intermedia (polvo de cinc, 100 % y caucho isomerizado)



Figura 9.- Muestra 18, grado de oxidación 0 (nada): polvo de cinc, 95 %; aluminio, 5 %; ligante caucho clorado

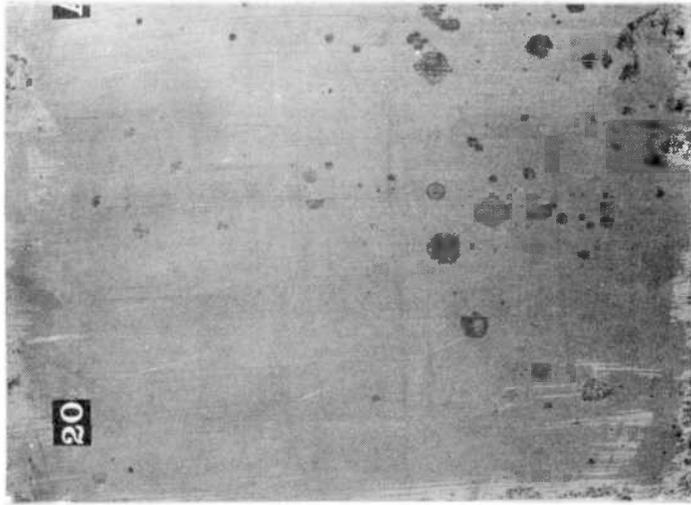


Figura 10.- Muestra 20, grado de oxidación 3 (regular): polvo de cinc, 75 %; óxido de cinc, 25 %; ligante, caucho clorado

