

EL ESTADO DE LA SUPERFICIE METALICA, FACTOR CLAVE
EN EL COMPORTAMIENTO DEL REVESTIMIENTO DE PINTURA*

ING. JUAN J. CAPRARI**, DR. MANUEL MORCILLO*** Y
DR. SEBASTIAN FELIU***

- * Trabajo realizado con una beca del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (por intercambio con el CONICET), en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid.
- ** Becario del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España, Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET y Responsable del Área Propiedades Protectoras de Películas de Pintura del CIDEPINT.
- *** Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM).

SUMMARY*

Experience has shown that the useful life of a paint film greatly depends of the previous preparation of the metallic surface.

Steel corrosion is very low in an atmosphere absolutely dry, is minimal under 70 % of relative humidity and reaches to important values over this level and in the presence of pollutants. The most important atmospheric contaminants are sulfur dioxide originated from fuel combustion and sodium chloride coming from the sea. The presence of any of these substances even in low concentrations accelerates the corrosion processes.

The steel plate employed in this study, covered with its millscale, was exposed to the aggressive action of the marine atmosphere. After that exposition it showed two rusting degrees in different zones: one part with a light degree of rusting ("L") and another with intense rusting ("I"). After that exposition the plate was shot-blasted, painted with a shop-primer and stored for a certain time in a shipyard.

Different procedures were used previous to painting the test samples obtained from that primed steel; washing with tap water, brushing or a new shot blasting up to reach to white metal. Then the plates were covered with a complete paint system based on chlorinated rubber. In order to obtain a better reproduction of the severe conditions existent on ship's bottoms, the samples were immersed in sea water and exposed to the action of a cathodic potential of -0.85 V (Ag/AgCl) .

The metallic surface was photographed before painting and after one year immersion in natural sea water.

The following are the most important conclusions to which we have arrived:

a) Shot blasting is the most effective cleaning method applicable to steel with light degree of corrosion when a film thickness of $250\text{ }\mu\text{m}$ was used.

b) For a steel with intense degree of rusting shot-blasting is not superior to the other two methods employed (washing and brushing) no matter the film thickness applied (the work was done with protective coatings of 125 and $250\text{ }\mu\text{m}$ in a comparative test). The film thickness only influences delaying the damage of the protective coating which is evidenced by the smaller size of the blisters that appear on the plates protected with the thicker film.

c) Blistering always appears where there has been a process

of pitting as a consequence of the difficulties to clean the metal even when shot-blasting is employed. Chlorides and sulfates that remain in the cavities increases the electrolyte tendency to go through the film from the medium to the metal/paint film interphase.

With these experiences the authors have wished to point out how dangerous it may be to the naval industry to use steel plates that have suffered great corrosion during storage. In this condition it is very difficult to avoid failures in the paint system applied after the shot-blasting cleaning process.

The most important considerations to be taken into account during the painting of a steel surface with a high degree of corrosion are: When the degree of corrosion of the plate is considered very high? Is it an effective method a careful washing with water? Does the use of paint systems with and without cathodic protection introduce any noticeable difference? Are the test proposed by McKelvie absolutely reliable to judge the superficial contamination of the shot blasted steel? These topics and questions required more research on the subject to be answered.

* Caprari J. J., Morcillo M. and Feliú S.- The condition of the metallic surface, an important factor on the results obtained with a paint film. CIDEPINT-ANALES, 1979, 203-221.

INTRODUCCION

Con frecuencia los astilleros se lamentan de los serios problemas que tienen en la conservación del recubrimiento de pintura del buque. Abundan los casos en que a los pocos meses de la botadura empiezan a aparecer signos de fallas prematuras del sistema pintura aplicado. La construcción naval, al estar permanentemente en contacto con el medio marino, es quizás la ingeniería donde el acero está sometido a una mayor amenaza de la corrosión.

De acuerdo con Jemitus y McKelvie (1), son muchos los astilleros que no toman las necesarias medidas preventivas para, si no suprimir, al menos paliar los posibles problemas de corrosión. Citemos algunos procedimientos de trabajo, típicos del astillero, inadecuados desde el punto de vista de la corrosión:

- Apilamiento a la intemperie durante largos períodos de tiempo de las planchas de acero procedentes de la acería, o de aquellas otras que han sido granalladas y recibido la imprimación de taller ("shop-primer").
- Aplicación del sistema completo de pintura sobre la imprimación de taller notablemente contaminada y deteriorada, sin realizar una adecuada preparación de superficie.

La experiencia ha demostrado que la vida efectiva de un recubrimiento anticorrosivo de pintura depende en gran medida de cómo se haya preparado la superficie y del grado de limpieza conseguido. En un trabajo anterior (2) se vio la gran influencia de esta variable en el comportamiento de los sistemas de pintura aplicados a las soldaduras realizadas en planchas de acero imprimado, y la superioridad del granallado sobre los restantes métodos de limpieza usualmente empleados (simple lavado, cepillado manual y cepillado mecánico). Sin embargo, como veremos más adelante, mayor importancia que la preparación de superficie puede tener el grado de corrosión experimentado por el acero procedente de la acería y que antes de su empleo permanece, imprimado o no, durante largos períodos de tiempo, expuesto a la acción corrosiva de atmósferas contaminadas. En estos casos, ni siquiera con un granallado de alta calidad ("metal blanco") se logra impedir el rápido deterioro del sistema de pintura. La razón de este anormal comportamiento parece residir en la presencia de sales ferrosas, sulfatos y cloruros principalmente, en la capa de óxido, que provocan el ampollamiento del recubrimiento en un tiempo relativamente corto.

Con el fin de evitar tales problemas, se recomienda el alma-

cenamiento de las chapas de acero bajo techo, de ser posible en locales calentados donde pueda evitarse la condensación de humedad, siguiéndose un sistema de utilización de las planchas que evite tiempos de almacenamiento excesivamente largos (1). Antes de proceder a la aplicación del sistema de pintura, es aconsejable igualmente la eliminación de la imprimación de taller deteriorada, mediante granallado.

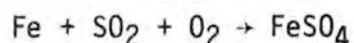
LA CORROSION DEL ACERO EN ATMOSFERAS CONTAMINADAS

A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca la corrosión del acero progresa a una velocidad infinitesimal, de modo que puede ser ignorada a los efectos prácticos. No sucede lo mismo en atmósferas húmedas, donde es posible que la corrosión alcance valores importantes. El mecanismo es electroquímico y el electrolito está constituido por una película de humedad o acuosa, que se forma sobre el metal. Se ha demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica del acero; generalmente, la corrosión del hierro, como la de otros metales, es insignificante a HR por debajo del 60-80 %. Aun cuando la humedad relativa exceda de este nivel, para que la velocidad de corrosión sea realmente importante, la atmósfera debe estar, además, contaminada.

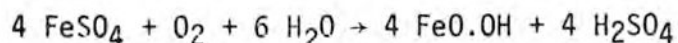
De los contaminantes atmosféricos con mayor incidencia en la corrosión de los metales en la atmósfera, el anhídrido sulfuroso, que se origina al quemar combustibles que contienen azufre y el cloruro de sodio procedente del mar, son los más importantes. La presencia de estos contaminantes en la capa de óxido sobre el metal, incluso en concentraciones relativamente bajas, además de disminuir la humedad relativa crítica para la corrosión, acelera notablemente la magnitud del proceso corrosivo.

No hay un criterio unánime sobre el mecanismo de la corrosión atmosférica en ambientes contaminados por anhídrido sulfuroso. En el caso del hierro parece ser que el fenómeno corrosivo implica una serie de etapas. Primeramente hay una captación del anhídrido sulfuroso de la atmósfera por el metal o por la película acuosa que pueda existir sobre él, dando lugar a un electrolito de baja resistencia. La oxidación del anhídrido sulfuroso por el oxígeno de la atmósfera (la propia herrumbre cataliza este proceso) y su

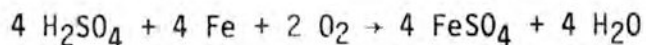
disolución produce anhídrido sulfúrico y ácidos sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan con el hierro para dar sulfato ferroso:



Posteriormente se forma herrumbre (FeO.OH) a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico (3):



que reacciona a su vez con el Fe para dar más sulfato ferroso:



Así, pues, debido a la regeneración del ácido sulfúrico, la corrosión continúa incluso en ausencia de SO_2 , con tal de que la humedad del aire sea suficiente.

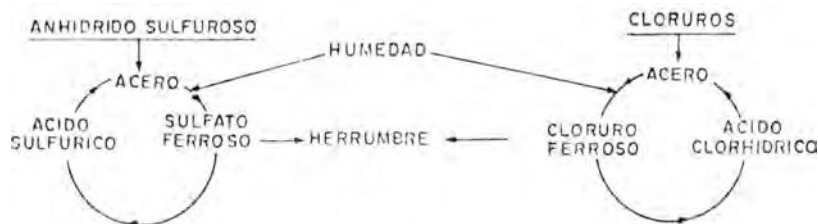


Figura 1.- Mecanismo cíclico de la corrosión atmosférica del acero en presencia de anhídrido sulfuroso o de iones cloruro (4)

Un mecanismo de corrosión hasta cierto punto análogo resulta al considerar las atmósferas contaminadas por cloruros (atmósferas marinas). McKelvie (4) expresa este proceso cíclico de formación de herrumbre en presencia de SO_2 o NaCl mediante el diagrama de la figura 1.

INFLUENCIA DEL ESTADO DE LA SUPERFICIE DE ACERO EN EL COMPORTAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO DE PINTURA

Para la realización del estudio se dispuso de una chapa de acero recubierta con una imprimación de taller que había estado, durante cierto tiempo, apilada en el parque de material de un astillero. Previo al granallado y aplicación de la citada imprimación temporal, la plancha de acero, provista de su capa de laminación, había permanecido también expuesta a la acción agresiva de la atmósfera marina. Esto dio lugar a levantamientos de la escama de laminación con la consiguiente aparición de herrumbre sobre la superficie de acero. En esencia, la plancha de acero presentaba en zonas distintas dos grados de oxidación marcadamente diferenciados:

- a) *Grado de oxidación ligero (L)*. Este estado correspondería a la mayor parte de la superficie de la plancha. Su aspecto una vez granallada a metal blanco, puede verse en la figura 2 (izquierda). Se observan como "islotos" de corrosión (constituidos por agrupaciones de pequeñas picaduras) irregularmente repartidos en la superficie, en conexión seguramente con zonas donde la capa de laminación fue desprendida. La alta relación superficie catódica (capa de laminación) a superficie anódica (acero desnudo) motiva siempre una exaltación del ataque corrosivo en tales zonas. Tomando como referencia la norma sueca SIS 055900 - 1967, este grado de oxidación "L" puede clasificarse como intermedio entre los grados A y B de la mencionada norma.
- b) *Grado de oxidación fuerte (F)*. Lo presentaban los bordes de la plancha. Su aspecto después del granallado se observa en la figura 2 (derecha). Este grado F parece equivalente al D de la norma sueca SIS y corresponde a una superficie de acero donde la corrosión ha desprendido completamente la capa de laminación, con formación, en gran escala de cavidades o cráteres bien visibles.

Las probetas de ensayo, preparadas a partir de chapa de acero imprimado, fueron tratadas mediante diversos métodos de limpieza superficial (simple lavado, cepillado y granallado a metal blanco) y recubiertas con un sistema completo de pintura a base de caucho clorado. Las formulaciones de las pinturas utilizadas han sido descritas en un trabajo anterior (2). Para una mejor reproducción de las condiciones de servicio de los fondos del casco de un buque, las probetas fueron sumergidas en agua de mar y expuestas a la acción de un potencial catódico de - 0,85 V (Ag/AgCl).

La figura 3 muestra el estado de la superficie después de practicarse al acero "L" imprimado los diferentes tratamientos de limpieza, así como la apariencia del recubrimiento de pintura de 250 μm de espesor al cabo de un año de ensayo. Se observa una mayor efectividad del granallado con relación a los otros dos métodos de limpieza (lavado y cepillado), aspecto que ya fue demostrado en una anterior investigación (2). El recubrimiento sobre acero granallado se presenta en perfecto estado, no así sobre un acero imprimado envejecido a la atmósfera y cepillado o lavado, en que la pintura se ampolla.

Este ampollamiento es muy singular. Si comparamos en la figura 3 la superficie de acero anterior a la aplicación del sistema de pintura (izquierda) con la superficie pintada (derecha) deberá admitirse que la localización sobre la superficie de los ampollamientos coincide con la de los "islotos" de picaduras que el acero exhibía en un principio. Parece ser como si en tales lugares se hubiesen acumulado agentes perjudiciales para el comportamiento del sistema de pintura, que no desaparecieron totalmente con el lavado o tratamiento de cepillado.

La figura 4 corresponde a los distintos tratamientos (lavado y granallado) aplicados al acero "F" imprimado y refleja el comportamiento de los recubrimientos de pintura (125 y 250 μm de espesor) después de 12 meses de inmersión en agua de mar. Debe hacerse hincapié en que, ahora, con una superficie de partida fuertemente oxidada, desaparece la superioridad del granallado sobre el simple lavado, ya que el sistema de pintura muestra un comportamiento deficiente sobre los dos tratamientos superficiales. Tiene interés hacer notar que, conforme aumenta el espesor de película, el ampollamiento se hace algo menos voluminoso.

De nuevo aquí se presenta la singularidad, anteriormente comentada, de que el ampollamiento del recubrimiento de pintura aparece con mayor entidad sobre las cavidades o cráteres de la superficie del acero, reproduciendo bastante bien las zonas donde antes se habían localizado preferentemente aquéllos.

Sin duda, no es éste un fenómeno nuevo. Ya Mayne (5) lo observó estudiando el pintado sobre acero oxidado y lo relacionó con la presencia en la herrumbre de sales solubles de sulfato ferroso, que logró detectar utilizando ferricianuro potásico como reactivo (color azul del ferricianuro ferroso). Esas sales se producen, como ya hemos visto, en el proceso de corrosión del hierro en atmósferas contaminadas por anhídrido sulfuroso. Mayne señala que para que los compuestos salinos presentes en la herrumbre ejerzan una influencia negativa en el comportamiento del recubrimiento de pintura, la concentración en sulfato del extracto acuoso, obtenido mediante agua desaireada a ebullición en contacto con la herrumbre durante diez minutos, debe exceder de un cierto nivel crítico, que, según sus investigaciones, es de 930 mg/m^2 .

Como lo han demostrado Ross y Callaghan (6), los compuestos salinos responsables del rápido deterioro del recubrimiento se localizan preferentemente en la interfase acero-herrumbre, en particular dentro de las picaduras que se forman en la superficie del acero. Según Evans (7), existe un proceso de acumulación de ion sulfato (SO_4^-) en el interior de las picaduras bajo la acción del gradiente de potencial creado entre picadura (ánodo) y superficie inmediatamente vecina (cátodo).

Fenómeno similar sucede tratándose del contaminante cloruro. Harrison y Tickle (3) han encontrado concentraciones importantes de este ion en la herrumbre formada sobre el acero expuesto a atmósferas marinas. La tendencia del ion cloruro a fijarse en las picaduras del acero parece ser mayor aún que en el caso del ion sulfato. Sonntag (9) infiere que concentraciones residuales en ion cloruro superiores a 10 mg/m^2 son suficientes para provocar deterioros en imprimaciones de taller de $25\text{-}35 \mu\text{m}$ de espesor.

A causa del fuerte anclaje de los compuestos salinos en el fondo de las picaduras, no siempre se consigue eliminarlos completamente, en especial cuando las picaduras son profundas y a pesar de practicar un método de limpieza tan efectivo como el granallado. Es obvio que con un cepillado, aunque éste sea vigoroso, que de por sí no es capaz de suprimir los restos de óxido fuertemente adheridos, sea mucho más problemático lograr la adecuada remoción de los contaminantes superficiales.

Tratándose de una superficie de acero con el grado de herrumbre "L" (figura 2, izquierda), en que la frecuencia y profundidad de las picaduras no es muy grande, el granallado a metal blanco, si no elimina completamente el óxido y sales ferrosas, al menos debe rebajar su concentración a un valor inferior al nivel crítico, por lo que puede constituir un método efectivo de limpieza en aras de lograr un buen comportamiento del sistema de pintura (figura 3). En cambio, en el caso de superficies con un grado elevado de oxidación "F" (figura 2, derecha), en las que abundan las cavidades profundas, el granallado a metal blanco, no obstante suministrar un substrato aparentemente limpio, debe dejar sobre la superficie suficiente cantidad de compuestos salinos para inducir el deterioro del sistema de pintura aplicado (figura 4).

En cierto modo, esto concuerda con los resultados de una investigación conducida por la Paint Research Association de Gran Bretaña (10, 11), donde se estudió el efecto del estado de la superficie de acero en el comportamiento del sistema de pintura. Según este estudio, superar un nivel de granallado Sa 2 sobre un acero "nuevo", recién salido del tren de laminación, no se tradujo en un mejor comportamiento del recubrimiento. En cambio, si entre el proceso de laminación y el granallado el acero era expuesto a la atmósfera un período de tiempo tan corto como una semana, se necesitó ya el mayor grado de preparación (Sa 3) de la superficie de ace-

ro a fin de obtener un comportamiento satisfactorio del sistema de pintura y con exposiciones de un mes de duración ni el más alto grado de preparación superficial pudo evitar un notable detrimento en el comportamiento del recubrimiento.

Si el acero está seriamente oxidado, no parece que con las técnicas actuales de granallado se consiga una eliminación total de la herrumbre y contaminantes salinos presentes en su superficie (12). Para paliar el problema, Mayne (5) indica como solución lavados con agua seguidos de cepillado. Ya que las sales ferrosas son solubles, las extracciones sucesivas con agua pueden rebajar las concentraciones de contaminantes a valores inferiores al crítico. Quizás aporte igualmente una solución al problema un nuevo método de granallado aparecido recientemente en la literatura (13).

Para verificar que ha sido correcta la limpieza aplicada a la superficie de acero oxidado en orden a recibir el sistema de pintura, McKelvie (4) recomienda las siguientes alternativas:

- a) Realizar la prueba del papel de ferricianuro potásico; si el resultado es positivo, granallar de nuevo y repetir el ensayo.
- b) Dejar transcurrir algunas horas e incluso toda la noche después de granallar la superficie; si aparecen puntos de herrumbre, volver a granallar el acero y repetir el ensayo.

En el caso de no poder eliminar completamente los residuos salinos con el granallado, se aconseja la utilización de pinturas ricas en cinc (7) o una "desactivación" de aquéllos mediante tratamientos especiales (p. ej. desactivación del sulfato ferroso con sales solubles de bario) (10).

COMENTARIO FINAL

Con estas experiencias los autores han querido recalcar lo peligroso que puede ser en la construcción naval y en otros trabajos de pintado la utilización de planchas de acero que hayan sufrido excesiva corrosión durante su almacenamiento, pues, como se ha demostrado, aun cuando se limpie con sumo cuidado la superficie mediante granallado, es difícil evitar la falla prematura del sistema de pintura posteriormente aplicado.

En los experimentos relatados el acero pintado ha hecho frente a la acción conjunta del agua de mar y de protección catódica a - 0,85 V (Ag/AgCl). No se sabe a ciencia cierta lo que hubiera su-

cedido sin la aplicación de protección catódica, o si en lugar de estar la probeta sumergida en agua de mar hubiera quedado expuesta, p. ej., a una atmósfera marina. Se tienen motivos para pensar que los - 0,85 V no deben haber modificado sensiblemente el comportamiento del sistema de pintura respecto a la simple exposición en agua de mar (2). De todos modos, es éste un punto que se piensa comprobar en un futuro programa de ensayos.

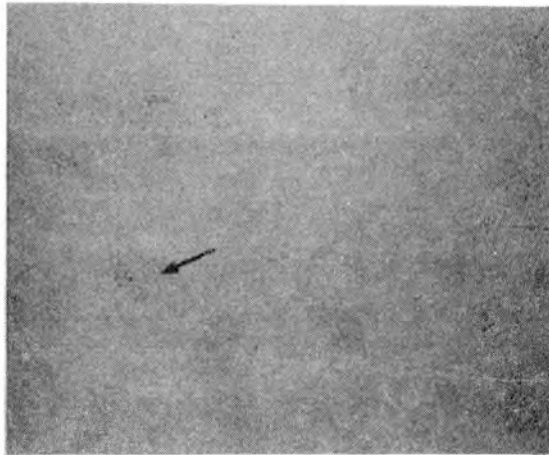
Cuestiones del mayor interés en relación con el acondicionamiento para el pintado de una superficie en estado avanzado de oxidación son: ¿A partir de qué momento cabe considerar excesiva la oxidación de la chapa? ¿Es una solución efectiva el lavado a fondo con agua? ¿Introduce diferencias notables en los resultados obtenidos con superficies contaminadas el empleo de uno u otro sistema de pintura? ¿Puede confiarse plenamente en los ensayos propuestos por McKelvie (véase apartado anterior) para juzgar sobre la contaminación superficial del acero granallado?..Se tratará de dar respuesta a éstas y otras preguntas a lo largo de nuevas investigaciones.

REFERENCIAS

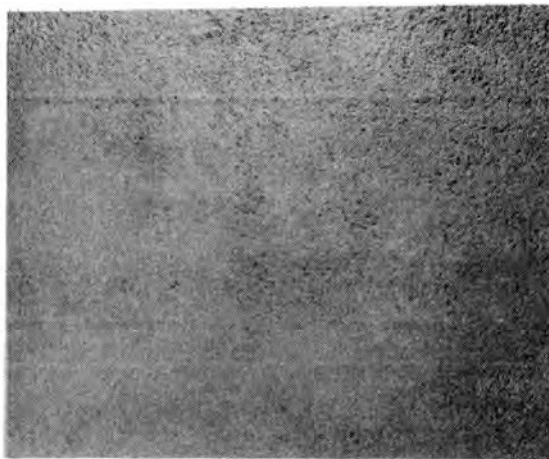
1. Jemitus J. O. & McKelvie A. N.- JOCCA, 60, 222, 1977.
2. Caprari J. J., Morcillo M. y Feliú S.- CIDE Pint-ANALES, 1979, 129-161.
3. Barton K., Beranek E., Akimov G. V.- Werkstoffe u. Korrosion, 10 (6), 337, 1959.
4. McKelvie A. N.- JOCCA, 60, 227, 1977.
5. Mayne J. E. O.- J. Appl. Chem., 9 (12), 673, 1959.
6. Ross T. K. & Callahan B. G.- Corrosion Science, 6, 337, 1966.
7. Evans U. R.- Nature, 206, 980, 1965.
8. Harrison J. B. & Tickle T. C. K.- JOCCA, 45 (8), 571, 1962.
9. Sonntag D.- Werkstoffe u. Korrosion, 26 (1), 41, 1975.
10. Bullet T. R.- Anti-Corrosion, Feb. 1971, 24; Corrosion Prevention and Control, 18 (2), 8, 1971.
11. Paint Research Association.- Ciria 71, Projet 28.
12. Bresle A.- Metal Finishing.- Aug. 1976, 23.
13. Kue: System 9-18.- Polymers. Paint and Colour J., March 1977, 202.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Astilleros Españoles S. A. (Factoría de Sestao) por haber facilitado la chapa imprimada de acero sobre la que se han llevado a cabo los ensayos y a Industrias de Pinturas Españolas, S. A., por la colaboración prestada en la fabricación de las pinturas empleadas en el presente estudio.



(A)



(B)

Figura 2.- Aspecto del granallado a metal blanco sobre superficies de acero con distintos grados de oxidación:

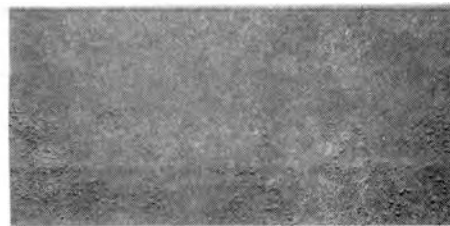
- (A) Granallado sobre acero con grado de oxidación "ligero" (L); la flecha indica un "islote de corrosión"
- (B) Granallado sobre acero con grado de oxidación "fuerte" (F); se observa la existencia de abundantes cavidades o cráteres

Estado de la superficie anterior a la aplicación del sistema de pintura

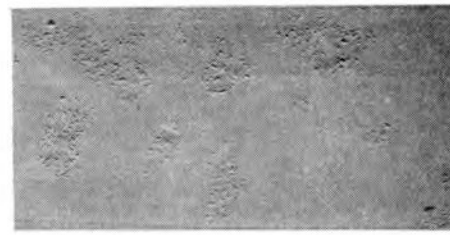
Estado del recubrimiento después de 12 meses de inmersión en agua de mar



Granallado (la totalidad del panel)



Granallado (parte superior) y lavado (parte inferior del panel)



Cepillado (parte superior) y lavado (parte inferior del panel)

Figura 3.- Influencia del método de limpieza de una superficie de acero imprimada, que presentaba inicialmente grado de oxidación "fuerte" (F), sobre el comportamiento del sistema de pintura; en este caso el granallado a metal blanco no impide el ampollamiento del recubrimiento en zonas correspondientes a las cavidades o cráteres del acero de base

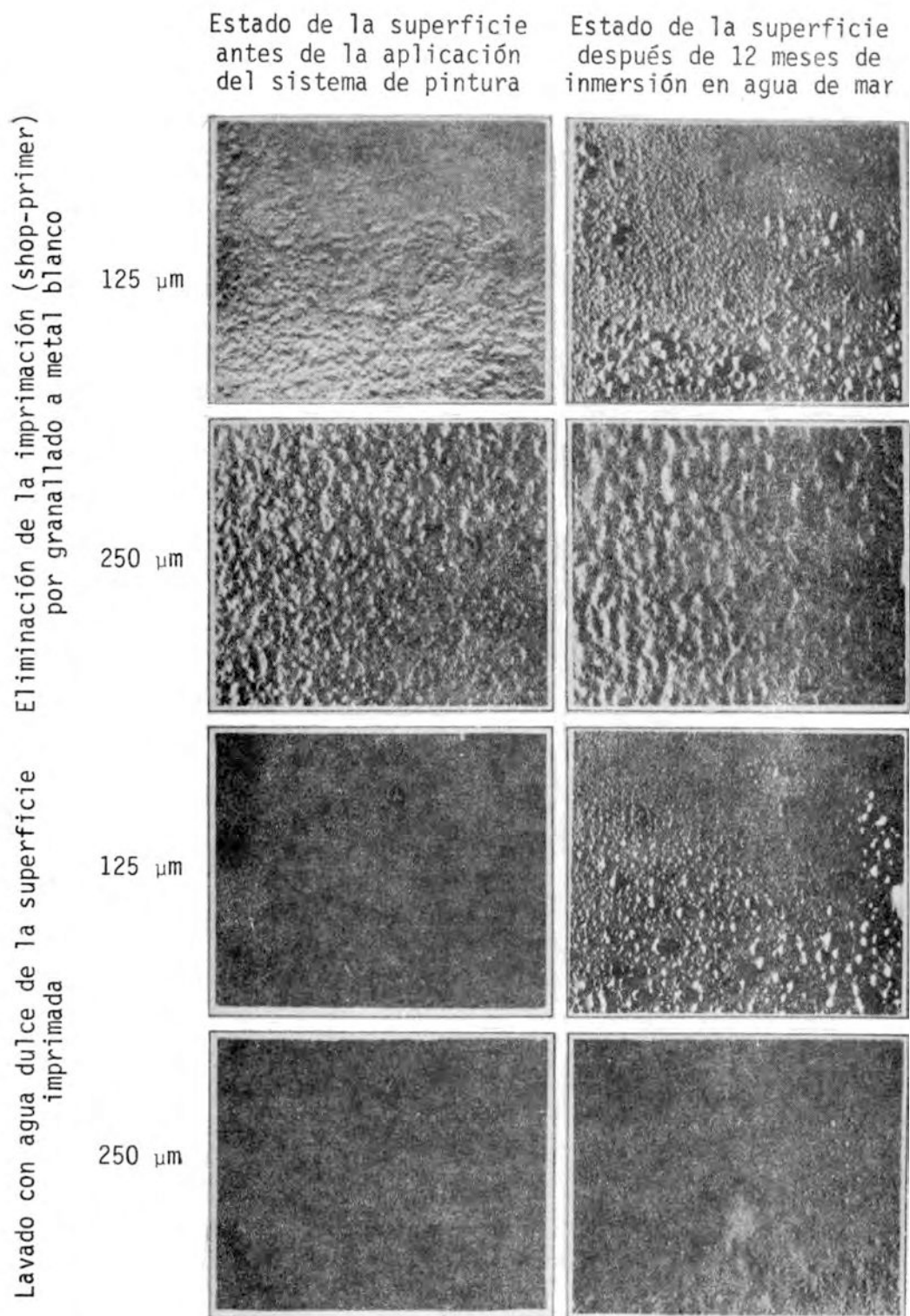


Fig. 4.- Influencia del método de limpieza de una superficie imprimada de acero sobre el comportamiento del sistema de pintura (grado de oxidación inicial "F"); hay ampollado aún en el caso del granallado

