

Ensayos de corrosión naturales y acelerados en sistemas de pinturas aplicados sobre acero

Natural and Accelerated Corrosion Test in Painting Systems Applied Over Steel

Dr. Rigoberto Marrero-Águila^I, rigo@quimica.cujae.edu.cu, M.Sc. Candelaria González-Prada^{II}, Ing. Lilia del Carmen González-Ortega^{II}, Ing. Brenda McNeil-Montañés^{II}

^IFacultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico José A. Echeverría, CUJAE, La Habana, Cuba,

^{II}Laboratorio de Ensayos de Tropicalización (LABET), Ciudad Habana, Cuba

La expansión de las industrias, así como el constante crecimiento de las ciudades y el continuo avance de la civilización, han contribuido a una mayor contaminación atmosférica, provocando entre otros efectos indeseables, el deterioro acelerado de los materiales. Este fenómeno ha conllevado a la necesidad de conocer cada vez más sobre la capacidad de resistencia de los sistemas de protección aplicados para determinadas condiciones. Las técnicas de protección contra la corrosión, aplicadas a los metales, han ido alcanzando un desarrollo importante. Hoy día se dispone de una amplia gama de recubrimientos protectores de diferentes tipos, donde se destacan los de naturaleza orgánica, capaces de adaptarse y resistir la severidad de diferentes condiciones climáticas.

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de algunos sistemas de pinturas sobre acero, se desarrolla en el presente trabajo un programa de ensayos de corrosión, ejecutados en ambiente natural y otros de tipo acelerado, bajo condiciones específicas y controladas de laboratorio. El propósito de las pruebas realizadas en este trabajo radica en poner de manifiesto la eficacia de los revestimientos de pinturas frente a determinadas condiciones, así como dar a conocer los resultados obtenidos después de un año de exposición en la estación marino-costera de ensayos naturales de Cojímar, en la costa norte de La Habana. Se destaca el buen comportamiento del sistema poliuretano y se explica el diferente desempeño de otros sistemas estudiados. Se discuten los resultados obtenidos en plazos de tiempo relativamente grandes, en relación con los que se obtienen a corto plazo.

Palabras clave: sistemas de pinturas, ensayos de corrosión, corrosión atmosférica, corrosión en aguas.

The expansion of the industries, as well as the constant growth of the cities and the continuous advance of the civilization, have contributed to a higher contamination of the atmosphere, provoking undesirable effects, among others, the quick deterioration of materials. This phenomenon has carried out to the necessity of knowing more about the capacity of resistance of the protection systems applied for certain benefit conditions and services. The protection techniques applied for fighting against corrosion of metals, have reached an important development. Nowadays there is a wide range of protective coatings of different types, where those of organic nature stand out, able to adapt and to resist the severity of different climatic conditions.

With the purpose of evaluating the behavior of some painting systems applied on steel, a program of tests of corrosion is defined in this paper, developed in natural atmosphere, as other assays of quick type, with specific and controlled laboratory conditions. The purpose of these carried out tests is evaluate the effectiveness of painting systems in front of certain conditions, as well as to give to know the obtained results after one year of exposition on the marine-coastal station of natural tests of Cojímar, in the north coast of Havana. The good behavior of polyurethane system is outstanding and the different behavior of other studied systems is explained. It is also discussed the results obtained in relatively long periods of time to discuss, in connection with those that are obtained in short periods.

Key words: painting systems, corrosion tests, atmospheric corrosion, corrosion in waters.

Introducción

Por razones del incremento de las contaminaciones de diversas naturalezas, el fenómeno de la corrosión de metales se ha

acentuado cada vez más. La acción atmosférica, con su factor climático y de contaminación, ejerce un fuerte influjo en el comportamiento de los sistemas de pinturas aplicados para proteger al acero y otros metales.

Al igual que en la corrosión atmosférica de los metales desnudos /1/, el comportamiento de los recubrimientos de pinturas expuestos a la atmósfera, dependerá del tiempo de humectación de la superficie pintada y de la contaminación ambiental.

Sin embargo, a diferencia del metal desnudo, la estabilidad de un sistema de pinturas puede estar afectada en grado importante por otros factores, tales como la acción de la luz solar (en particular, la radiación ultravioleta), la acción microbiológica, el desgaste por erosión y otros factores.

Para evaluar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos de pinturas objeto de este estudio, se consideró someter a los recubrimientos de interés a la acción del ensayo natural, bajo las condiciones de la estación marino costera de Cojimar, a la acción del ensayo de inmersión en agua dulce y agua de mar en condiciones de laboratorio, y a la acción del ensayo acelerado de envejecimiento, con la incidencia de la radiación ultra violeta (UV).

Tanto en el ensayo natural como en las variantes de ensayos de laboratorio, la apreciación del poder protector se realizó de modo cualitativo, por observación visual y mediante el uso de escalas convencionales de corrosión, propias de las normas establecidas a tales efectos.

El estudio se realizó con el objetivo de evaluar comparativamente el comportamiento de diferentes sistemas de pinturas, aplicadas sobre acero y bajo determinadas condiciones de ensayo.

Materiales y métodos

En la tabla 1 se detallan las características de los sistemas de pinturas ensayados. Las 6 probetas de ensayo por cada sistema evaluado, se prepararon a partir de una chapa de acero suave de 200 x 100 x 3 mm, laminada en caliente con su capa de laminación intacta. La aplicación de los sistemas de pinturas se realizó a brocha, produciéndose el curado a la temperatura ambiente del laboratorio (25 ± 2 °C).

Tabla 1
Variantes de los tipos de sistemas de pinturas estudiados, espesores de capa y naturaleza de los ligantes y pigmentos

Variantes de los sistemas de pinturas estudiados	Capas	Naturaleza del ligante	Naturaleza del pigmento	Espesor de capas (µm)
1- Vinílicos base solvente	Primaria	Copolímero vinílico	Oxido de hierro sintético al 100%	20-45
	Intermedia	Acetocloruro de vinilo	Oxido de titanio natural	25-50
	Acabado	Acetocloruro de vinilo	Oxido de titanio natural	20-25
2- Poliuretano	Primaria	Poliuretano con endurecedor	33 % de cromato de zinc	30-40
	Intermedia	Poliuretano con endurecedor	42 % de dióxido de titanio	40-60
	Acabado	Polisocianato alifático (para exposición atmosférica)	42 % de dióxido de titanio	25-40
3- Epoxídico	Primaria	Resina epoxídica con endurecedor poliamídico	34 % de cromato de zinc	35-70
	Intermedia	Resina epoxídica con endurecedor poliamídico	34 % de cromato de zinc	40-70
	Acabado	Resina epoxídica con endurecedor poliamídico	67 % de dióxido de titanio	50-70

El estudio fue llevado a cabo en diferentes condiciones de ensayo:

- 1 Ensayo natural durante un año de exposición bajo las condiciones fuertemente agresivas de la estación natural marino-costera de Cojímar. /2,3/. Las probetas con los tres sistemas de pinturas bajo estudio, fueron montadas en paneles de exposición natural, orientados al sur e inclinados a 45° con respecto a la horizontal.
- 2 Ensayo de inmersión durante 6 meses de exposición en aguas naturales, bajo condiciones de laboratorio, inmersión en agua dulce y agua de mar /4/. Las probetas objeto de análisis

fueron sumergidas en las aguas naturales a la temperatura de 40 °C.

Previo a la exposición en estas dos primeras condiciones de ensayo, se realizó una incisión a la película de pintura de los tres sistemas sometidos a estudio hasta llegar al metal base, con el fin de evaluar el comportamiento de dichos sistemas en aquellas zonas donde se produzcan defectos por rajaduras, impactos, etcétera, y que quedan desprovistas del recubrimiento protector /5/.

Las características climáticas de la estación marino-costera de Cojímar y las de ambos tipos de agua, aparecen en las tablas 2 y 3.

Tabla 2
Características de la estación de
exposición natural marino-costera de Cojímar

Variables de caracterización de la atmósfera	Datos promedio en el periodo de estudio
Promedio de la Humedad Relativa (%)	85,4
Precipitaciones	
-Cantidad (mm/año)	1 591
-pH	5 - 7
Promedio de insolación diaria (horas/día)	7,2
Índice medio diario de SO ₂ depositado en (mg/m ² día)	26,4
Índice medio diario de Cl ⁻ depositado en (mg/m ² día)	202,3

Tabla 3
Características de las aguas
naturales empleadas en el ensayo de inmersión

Parámetros	Agua dulce	Agua de mar
pH	7,0	de 7,9 a 8,3
Resistividad (Ω cm)	25,10 ³	de 23 a 27
Agresividad corrosiva sobre el acero (*)	0,0075	4,5

(*) Pérdida media de peso en g/dm² día, sobre probetas de acero desnudas inmersas en cada condición desde el principio del ensayo.

Ensayo de envejecimiento acelerado e intemperismo /6/

Las probetas con los diferentes sistemas de pinturas fueron sometidas a ciclos sucesivos de condensación, temperatura y radiación ultravioleta, durante un período de 1 000 horas de exposición.

Se realizó la medición del brillo especular, previo y posterior al sometimiento a la condición del ensayo, utilizando un reflectómetro a un ángulo de incidencia de 60°.

Resultados y discusión

En las probetas estudiadas, a ambos lados de la incisión realizada, se observó en los tres sistemas evaluados, la existencia de desprendimientos de la película de pintura, luego del sometimiento a las dos primeras condiciones de ensayo.

El sistema vinílico presentó un levantamiento bien definido de la capa de acabado con respecto a la imprimación, exhibiendo por lo tanto una falta de adherencia entre capas, la que se va extendiendo por la superficie de ensayo conforme progresa el tiempo de exposición, tanto en el ensayo natural como en el de inmersión en aguas naturales.

Los fallos por levantamiento, ampollamiento y manchas de óxido y/o focos de corrosión, mayormente generalizados en las probetas correspondientes al sistema vinílico, son más acentuados conforme es menor el espesor de la película seca y mayor es la agresividad de la condición de ensayo, según el orden: ensayo natural de la estación marino-costera, inmersión en agua de mar e inmersión en agua dulce.

Para los sistemas epoxídico y poliuretano, se observaron levantamientos muy ligeros de la película de pintura, mostrándose mejor definidos los signos de ampollamiento.

No obstante, dos de las probetas que poseen el sistema epoxídico finalizaron el ensayo de inmersión en agua de mar con un excesivo levantamiento de la película de pintura, luego de producirse la ruptura de las ampollas iniciadas entre los dos y cuatro primeros meses de ensayo.

Se considera que en este último caso, el levantamiento de la película de pintura está relacionado con la limpieza superficial y la capacidad de resistencia a la agresividad en la condición de ensayo y espesor. Posiblemente la forma de llevar a cabo la incisión haya podido tener influencia en tales resultados.

En la tabla 4 se expone el comportamiento de los tres tipos de sistema de pinturas estudiados, luego de finalizar el período de exposición en el ambiente natural de la estación de ensayos de Cojímar y en los ambientes de agua dulce y agua de mar.

Tabla 4
Resultados promedios de los
principales deterioros en los sistemas evaluados
frente a las condiciones de la estación natural de Cojímar,
y frente a la acción de las aguas naturales en condiciones de laboratorio /7-9/

Ambiente y/o condición de ensayo	Variante de sistema de pinturas	Grado de ampollamiento (densidad y tamaño de ampollas), según NC ISO 4628-2 /8/	Grado de oxidación (grado y área afectada por oxidación), según NC ISO 4628-3 /9/
Un año de exposición a la atmósfera marino-costera (Cojímar)	1 (Sistema Vinílico)	Densidad: escala numérica entre 4 y 5 Tamaño: escala numérica 3	Grado: Ri 4 % de área afectada: 8
	2 (Sistema Poliuretano)	Densidad: en la escala 1 (escasas) Tamaño: en la escala 2	Grado: Ri 1 % de área afectada: 0,05
	3 (Sistema Epoxidico)	Densidad: en la escala 2 y 3 Tamaño: en la escala 2	Grado: entre Ri 2 y Ri 3 % de área afectada: entre 0,5 y 1
Seis meses de inmersión en agua dulce bajo condiciones de laboratorio	1 (Sistema Vinílico)	Densidad: en la escala 3 Tamaño: en la escala 3	Grado: Ri 3 % de área afectada: 1
	2 (Sistema Poliuretano)	Densidad: entre la escala 2 y 3 Tamaño: en la escala 2	Grado: Ri 2 % de área afectada: 0,5
	3 (Sistema Epoxidico)	Densidad: en la escala 1 Tamaño: en la escala 2	Grado: entre Ri 0 y Ri 1 % de área afectada: entre: 0 y 0,05
Seis meses de inmersión en agua de mar bajo condiciones de laboratorio	1 (Sistema Vinílico)	Densidad: entre la escala 3 y 4 Tamaño: escala 4	Grado: Ri 5 % de área afectada entre: 40 y 50
	2 (Sistema Poliuretano)	Densidad: entre la escala 1 y 2 Tamaño: escala numérica 3	Grado: Ri 2 y Ri 3 % de área afectada: entre 0,5 y 1
	3 (Sistema Epoxidico)	Densidad: en la escala numérica 3 Tamaño: en la escala numérica 3	Grado: Ri 4 % de área afectada: 8

La tabla 5 muestra los resultados del brillo, previo y posterior al sometimiento a la condición del ensayo acelerado de intemperismo.

Tabla 5
Resultados promedios del brillo de las tres variantes
de sistemas de pinturas estudiadas al cabo de las 0, 200,
400, 600, 800 y 1 000 h de exposición en el ensayo de intemperismo acelerado

Tiempo de exposición en h	Unidades de brillo (UB) de las variantes de los sistemas de pinturas		
	Variante 1 (Sistema vinílico)	Variante 2 (Sistema poliuretano)	Variante 3 (Sistema epoxídico)
0	95,3	92,2	88,6
200	93,6	89,2	77,8
400	89,3	86,4	71,6
600	80,5	81,2	66,6
800	82,2	78,5	58,8
1000	73,6	70,0	52,3

Independientemente de la adecuada capacidad de resistencia de la película de los sistemas poliuretano y epoxídico, a no agrietarse y presentar fisuras frente a la condición del ensayo de intemperismo acelerado, la película de pintura de las probetas correspondientes al sistema epoxídico, mostró cierta tendencia al caleo, manifestado como pérdida significativa de brillo a través de los diferentes períodos evaluativos.

Por su parte la película de pintura del sistema vinílico, mostró buena retención del color y del brillo frente a la condición de intemperismo acelerado, a pesar de haberse observado grietas y signos de ampollamiento en las últimas horas de ensayo.

A partir de los ensayos realizados en este trabajo, es posible la apreciación del poder protector de los sistemas de pinturas de modo cualitativo, por observación visual y comparación con escalas convencionales de corrosión, pero surge sin duda la dificultad de la subjetividad de la interpretación visual.

Los ensayos acelerados ofrecen con frecuencia resultados discordantes con el comportamiento real de los sistemas de recubrimientos de pinturas en la práctica,. Es por esto que los ensayos reales de exposición atmosférica estén considerados como los más fiables a la hora de seleccionar un recubrimiento de pintura para una aplicación concreta. Sin embargo, a causa del largo período de tiempo que requieren tanto los ensayos naturales como los ensayos directos en condiciones de servicio, se ha considerado que los mismos no pueden resolver las

necesidades urgentes de respuesta que la industria y las estructuras que precisan del sistema de protección demandan. Por tal motivo, no ha cesado aún la búsqueda de métodos de valoración que sean a la vez rápidos y confiables.

Conclusiones

- 1 De acuerdo con el comportamiento de las variantes de los sistemas de pinturas estudiados bajo las condiciones evaluadas, ha resultado como una de las mejores protecciones del acero en ambiente marino, la variante 2 (sistema poliuretano), reflejándose sus cualidades en cuanto a su superior grado de resistencia a la abrasión e intemperismo prolongado.
- 2 De los resultados menos satisfactorios obtenidos para el sistema vinílico al contacto con determinados contaminantes, se infiere la limitada capacidad de resistencia de este tipo de sistema frente a las condiciones evaluadas.
- 3 Debe ser destacado el adecuado comportamiento de la variante 3 (sistema epoxídico) en régimen de agua dulce, aunque fue la peor variante en cuanto a pérdida de color en el ensayo acelerado. Por tratarse de un sistema catalizado por poliamidas, era de esperar mejores resultados bajo las condiciones naturales de ensayo, en lo que pueden haber influido problemas asociados con malas operaciones durante la aplicación de las pinturas y las condiciones de evaluación.

-
- 4 Aunque con los ensayos de tipo acelerado se obtienen resultados en muy corto periodo de tiempo, lo que puede ser de gran utilidad práctica, la preocupación por predecir el tiempo en que una pintura podrá desempeñar su función protectora de forma eficiente, es algo que no queda totalmente resuelto a través de los ensayos acelerados. Con estos métodos de estudio es solo posible acelerar el deterioro del recubrimiento para una predicción rápida de su comportamiento frente a unas condiciones específicas de ensayo.

Recomendaciones

Se sugiere que se valore la posibilidad de utilizar métodos cuantitativos de ensayos, que consideren parámetros que cumplen la condición de ser, por un lado, representativos de los mecanismos de corrosión y, por otro, accesibles a la medida de un tiempo de ensayo lo más breve posible. En este caso pueden considerarse, por ejemplo, los métodos electroquímicos y otros, capaces de determinar con rapidez y confiabilidad el poder protector de los recubrimientos de pinturas.

Bibliografía

- 1 CORVO, F. *et al.* Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion of Carbon Steel. *Corrosion Science*, 1999, Vol. 2. Págs. 41.
- 2 UNE EN ISO 2810: 2005. Envejecimiento natural de recubrimientos. Exposición y evaluación.
- 3 GONZÁLEZ, C. Y MARRERO, R. "Factores ambientales y su influencia en la agresividad corrosiva de la estación de ensayos de Cojimar. Comparación con otras estaciones". *Revista CNIC Ciencias Químicas*, año 2005, Vol. 36, No. 3. Págs. 181-185.
- 4 UNE EN ISO 2812-2: 2007. Determinación de la resistencia a líquidos. Método de inmersión en agua.
- 5 FELIÚ, S. Y MORCILLO, M. *Protección y corrosión de los metales en la atmósfera*. Ediciones Bellatem. Barcelona, 1982. Págs. 145-167.
- 6 UNE EN ISO 11507: 2007. Exposición de los recubrimientos a envejecimiento artificial. Exposición a la radiación ultravioleta fluorescente y al agua.
- 7 UNE EN ISO 2813: 1999. Determinación del brillo especular. Pinturas y barnices.
- 8 NC ISO 4628: 2007. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Parte 2: Designación del grado de ampollamiento.
- 9 NC ISO 4628: 2007. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Parte 3: Designación del grado de oxidación.