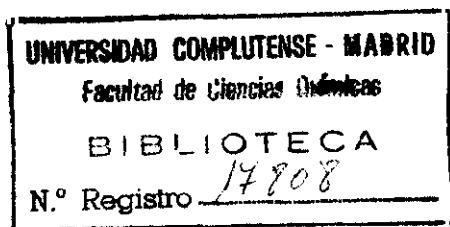


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica

**ESTUDIO DE DISTINTAS VARIABLES CON
INFLUENCIA EN EL COMPORTAMIENTO
EN LA ATMOSFERA DE LOS
RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS DE
PINTURA APLICADOS SOBRE ACERO**



Joaquín Simancas Peco
Madrid, 1992

Colección Tesis Doctorales. N.º 199/92

© Joaquín Simancas Peco

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1992.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-25112-1992



La Tesis Doctoral de D. JOAQUIN SIMANCAS PECO.....

.....
Titulada "ESTUDIO DE DISTINTAS VARIABLES CON INFLUEN-
CIA EN EL COMPORTAMIENTO EN LA ATMOSFERA DE LOS RE-
CUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS DE PINTURA APLICADOS
SOBRE ACERO"

Director Dr. D. MANUEL MORCILLO LINARES.....

fue leida en la Facultad de .. CIENCIAS QUIMICAS.....

de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día²⁴

de SEPTIEMBRE..... de 19 91., ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. ENRIQUE OTERO HUERTA.....

VOCAL D. JOSE ANTONIO GONZALEZ FERNANDEZ.....

VOCAL D. JOSE RAMON NOVOA RODRIGUEZ.....

VOCAL D. ANTONIO CABELLO ALBALA.....

SECRETARIO De FELISA GONZALEZ GONZALEZ.....

.....
habiendo recibido la calificación de

..... Apta. "Con Lode"

Madrid, a 24 de Septiembre de 1991.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta

JOAQUIN SIMANCAS PECO

ESTUDIO DE DISTINTAS VARIABLES CON INFLUENCIA
EN EL COMPORTAMIENTO EN LA ATMOSFERA DE
LOS RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS DE PINTURA
APLICADOS SOBRE ACERO

Director: Manuel Morcillo Linares
Profesor de Investigación
del C.S.I.C.

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES
E INGENIERIA METALURGICA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

1.991

I

A mi familia

II

Deseo expresar mi agradecimiento:

- Al Dr. Manuel Morcillo Linares, bajo cuya dirección se ha realizado esta investigación, a quien expreso mi mas profunda gratitud por el constante estímulo y ayuda que de él he recibido en todo momento.
 - Al Dr. Sebastián Feliu Matas, por las valiosas sugerencias que ha aportado al presente trabajo.
 - Al Dr. José M. Bastidas Rull por su constante estímulo a lo largo de la experimentación.
 - Al Dr. Angel Pardo Gutierrez del Cid, por haber aceptado ser el ponente de esta Tesis y, en general, a todo el Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense.
 - A D. Manuel Gutierrez, D. Rafael Osterman, y a D. Miguel A. Castadot por su ayuda en la preparación de las probetas.
 - A la División de Materiales Protectivos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas", por la realización de los ensayos de recepción de las muestras de pintura utilizadas en la investigación y ensayos de envejecimiento acelerado, y
 - Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, a la Dirección del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y a su U.E.I. de Corrosión y Protección, por la oportunidad que me han dado de poder desarrollar este trabajo.
- A todos muchas gracias por contribuir tan decisivamente a la realización de este proyecto.

III

No podemos olvidar en los agradecimientos a otras muchas personas, organismos y empresas, que de un modo u otro han colaborado en las distintas fases de la investigación, ofreciendo sus instalaciones para la ubicación de las estaciones de ensayo (algunas de ellas construídas por ellos mismos), suministro de las pinturas, ensayos de homologación, inspección del estado de los sistemas de pintura, asesoramientos diversos, etc., etc., y que figuran en el Anexo I de esta Memoria.

A todos ellos las gracias mas sinceras por su desinteresada colaboración.

INDICE

	<u>Página</u>
1. <u>INTRODUCCION</u>	
1.1. Antecedentes	1
1.2. Pinturas anticorrosivas. Conceptos generales	2
1.3. Factores condicionantes del comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos anticorrosivos de pintura	10
1.3.1. Factores atmosféricos	10
1.3.2. Factores relativos al estado de la superficie metálica que se desea proteger	18
1.3.3. Factores relativos al recubrimiento de pintura	26
1.4. Mecanismos de protección anticorrosiva de los recubrimientos de pintura	29
1.5. Evaluación de la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos de pintura	35
2. <u>OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACION</u>	39
3. <u>PLANIFICACION DE LA INVESTIGACION</u>	44
3.1. Probeta de ensayo	44
3.2. Estados de la superficie de acero	44
3.2.1. Grado de eliminación de la herrumbre	44
3.2.2. Grado de contaminación salina	46
3.3. Sistemas de pintura empleados	49
3.3.1. Tipos genéricos. Especificaciones	49
3.3.2. Condiciones de aplicación	52
3.3.3. Espesores de película seca	52
3.4. Técnicas experimentales empleadas	56
3.4.1. Ensayos de exposición atmosférica	56
3.4.2. Ensayos de laboratorio	57
3.4.2.1. Ensayos de envejecimiento acelerado	62
3.4.2.2. Ensayo de corrosión acelerada	64
3.4.2.3. Ensayo electroquímico	64
3.5. Diseño experimental	68

4. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	74
4.1. Evaluación del deterioro del recubrimiento de pintura	74
4.2. Ensayos de exposición atmosférica	81
4.2.1. Para estudiar el efecto de la variable "grado de eliminación de la herrumbre"	83
4.2.2. Para estudiar el efecto de la variable "contaminación salina"	96
4.3. Ensayos de envejecimiento acelerado	98
4.3.1. Ensayo tipo Arco de Carbón	98
4.3.2. Ensayo tipo Ultravioleta-Condensación	107
4.4. Ensayo de corrosión acelerada (Niebla salina)	107
4.5. Ensayo electroquímico (Espectroscopía de impedancia electroquímica)	112
5. <u>DISCUSION</u>	119
5.1. La degradación del sistema acero-recubrimiento de pintura como consecuencia de la acción atmosférica	119
5.1.1. Efectos directos del medio atmosférico	121
5.1.1.1. En el recubrimiento de pintura	121
5.1.1.2. En discontinuidades del recubrimiento de pintura (zona de la incisión)	123
5.1.2. Efectos indirectos del medio atmosférico	137
5.1.2.1. Efecto de la presencia de herrumbre en la intercara acero/pintura	138
5.1.2.1.1. Estudios de campo	138
5.1.2.1.1.1. Grado de oxidación de la superficie pintada	140
5.1.2.1.1.2. Deslaminación del recubrimiento de pintura en la zona de incisión	147
5.1.2.1.1.3. Ampollamiento del recubrimiento de pintura	159
5.1.2.1.2. Estudios de laboratorio	168

5.1.2.1.2.1. Cuantificación de la corrosión del sub- trato de acero debajo del recubrimiento da pintura	168
5.1.2.1.2.2. Comportamiento singular del sistema clorocaucho	171
5.1.2.2. Efecto de la presencia de contaminantes salinos en la intercara acero/pintura	179
5.1.2.2.1. Estudios de campo	179
5.1.2.2.1.1. Ampollamiento del recubrimiento de pintura	179
5.1.2.2.1.2. Deslaminación del recubrimiento de pintura en la zona de incisión	191
5.1.2.2.2. Estudios de laboratorio	192
5.1.2.2.2.1. Acción conjunta de la herrumbre y los contaminantes salinos	192
5.1.3. Síntesis de los resultados obtenidos en los ensayos de exposición atmosférica	195
5.2. Alternativas a la exposición atmosférica	201
5.2.1. Ensayos de envejecimiento acelerado	202
5.2.1.1. Tipo arco de carbón	202
5.2.1.2. Tipo ultravioleta-condensación	203
5.2.2. Ensayo de corrosión acelerada (Niebla salina)	205
5.2.3. Ensayo electroquímico (Espectroscopía de impedancia electroquímica)	209
5.2.4. Síntesis de los resultados obtenidos con otras técnicas experimentales	215
6. <u>CONCLUSIONES</u>	218
7. <u>PROBLEMATICA PENDIENTE</u>	222
8. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	225
9. <u>ANEXOS</u>	231

1. INTRODUCCION

1.1. ANTECEDENTES

Largo ha sido el camino recorrido en este proyecto de investigación. En este apartado, el doctorando quiere hacer memoria de las diferentes fases del proyecto, así como de los diversos pasos que hubo que dar para conseguir que la idea (anteproyecto) se tradujera en una serie de conclusiones útiles para la sociedad.

Y la idea no era otra que conocer en profundidad los principales factores que condicionan el comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos anticorrosivos de pintura. De este conocimiento se derivaría una utilización más racional en la práctica de las pinturas anticorrosivas, objetivo final de esta investigación.

Pero había que tener paciencia. En la degradación atmosférica de los recubrimientos de pintura, entre otras variables, influye la variable tiempo, y había que dejar transcurrir un cierto tiempo, 8-10 años, para alcanzar conclusiones fiables. La experimentación había que conducirla en condiciones lo mas similares posibles a las que en la práctica estan expuestos este tipo de revestimientos, y que a la vez nos permitieran un control total del sistema en estudio, condición indispensable para llevar a cabo una correcta metodología científica. Por ello acudimos a los ensayos naturales de exposición; son ensayos lentos y costosos pero de un indudable valor y referencia inexcusable para calibrar la utilidad de otros ensayos de laboratorio, mas rápidos, pero con frecuencia poco fiables y distantes de la realidad. Además, durante este largo tiempo también tuvimos oportunidad de explorar las posibilidades de este otro tipo de experimentación.

La filosofía de actuación de la U.E.I. de Corrosión y Protección del CENIM en este campo estaba inspirada en las dos siguientes premisas: por un lado, intentar dar respuesta a

problemáticas actuales en ciencia y tecnología de superficies y recubrimientos protectores y, por otro, involucrar en las investigaciones a los sectores industriales implicados.

No fue tarea fácil echar a andar este proyecto. Había que intentar conjugar los intereses científicos del tema, aspecto en ocasiones mal comprendido por este sector industrial -los fabricantes de pintura, frecuentemente dependientes del exterior y poco dados a la innovación-, y la "realidad" del tema, muchas veces olvidada por el investigador, aislado en su torre de marfil. Para ello, a partir de un anteproyecto realizado por nosotros, el proyecto definitivo quedó configurado en una reunión en la que estuvieron presentes las diferentes partes interesadas en la investigación: centros de investigación (INTA y CENIM), usuarios y fabricantes de pintura, con la Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE), Delegación Centro, como foro para la discusión de propuestas.

En aquellos años en España había una notoria ausencia de estudios, investigaciones, normas, códigos de buena práctica, etc., sobre el particular. La selección del sistema de pintura a emplear en una situación concreta se basaba, en el mejor de los casos, en las recomendaciones, asesoramiento y experiencia de los fabricantes de pintura, más que en el conocimiento derivado de la realización de estudios serios y rigurosos sobre el tema. La realización en esos momentos de un proyecto tal y como el que ahora presentamos sus resultados, además de sugestivo para el investigador, era oportuno y atrayente para los sectores industriales implicados.

Y así echamos a andar el proyecto. En la Fig.1 se expone el esquema del plan de actuación para el desarrollo del programa de investigación "La protección del acero estructural en las atmósferas de España mediante recubrimientos de pintura".

1.2. Pinturas anticorrosivas. Conceptos generales

La utilización de recubrimientos orgánicos para evitar la corrosión metálica data de hace muchos siglos. Ya A.C., Plinio

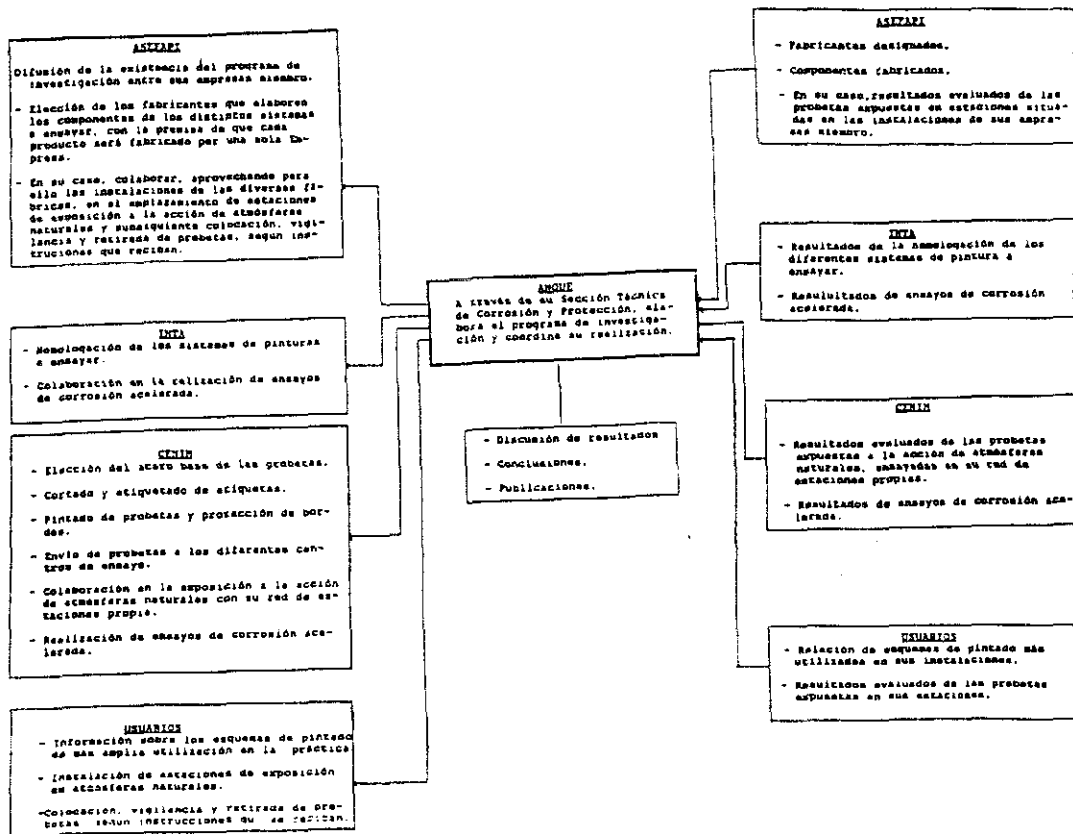


Fig. 1. - Esquema del plan de acción previsto inicialmente para el desarrollo del estudio.

El Viejo, relataba en su Tratado de Historia Natural la utilización de plomo blanco, yeso y brea con ácidos grasos para retrasar la aparición de herrumbre sobre las superficies de hierro.

Por otro lado, la aplicación de recubrimientos de pintura encuentra un sinfín de aplicaciones industriales, desde grandes estructuras metálicas expuestas en ambientes industriales fuertemente agresivos a diminutos componentes electrónicos. Se ha escrito que por cada 100 m² de superficie metálica expuesta a la corrosión, unos 85-90 m² están protegidos por revestimientos de pintura (1). La gran variedad de tipos de pinturas con diferentes características y resistencias, sencilla aplicación a pie de obra, diversidad de colores, coste relativamente bajo y posibilidad de combinación con recubrimientos metálicos (metalizados, galvanizados, etc.) son, entre otras, las principales ventajas que inducen al empleo de este tipo de protección.

Podríamos definir un recubrimiento de pintura como un material compuesto por una matriz polimérica (vehículo) y por un conjunto de partículas (pigmentos, extendedores o cargas, etc.) dispersas en ella. Aunque de formulación cada día más compleja, la pintura, en su concepción más general, es una mezcla líquida que al ser aplicada sobre una superficie tiene la propiedad de formar una capa continua (producto filmógeno) y de transformarse en película sólida.

La formación de un recubrimiento de pintura, es decir, la transformación de película húmeda en película seca, es, por lo general, un proceso de polimerización que conduce a la constitución de una macromolécula. Existen básicamente tres tipos de polimerización: a) autoxidación, b) condensación, y c) adición. En los dos primeros casos la estructura de la macromolécula es reticular (tipo red); los polímeros son insolubles y termoestables. En el último caso la estructura es lineal (tipo cadena); los polímeros son solubles y termoplásticos.

La naturaleza del polímero que interviene en la

formulación del recubrimiento influye enormemente en sus propiedades físicas y químicas. En la Tabla 1 se expone, a modo de ejemplo, la relación existente entre determinadas propiedades y la naturaleza de los grupos funcionales del polímero (2). Por ello, se suelen clasificar genéricamente las pinturas según el tipo de aglutinante que contienen en su formulación.

Desde las pinturas clásicas del siglo XIX, basadas principalmente en los aceites secantes (pinturas al aceite) como componentes filmógenos de las mismas, en la tecnología de pinturas se han ido sucediendo importantes avances apareciendo en el mercado nuevos recubrimientos con mejores características y propiedades (3).

A partir del año 1.927 se produce un importante impacto en la industria de pinturas al aparecer las pinturas alcídicas. El desarrollo tecnológico de las resinas alcídicas modificadas con aceite ha constituido uno de los avances más significativos en la industria de los recubrimientos orgánicos, pudiéndose considerar a estas resinas como aceites de características muy mejoradas.

Posteriormente, tiene lugar la aparición y desarrollo de las pinturas de alta resistencia química, en cuya formulación se han seguido, fundamentalmente, dos caminos distintos:

- a) partir de prepolímeros, y por la adición de sustancias endurecedoras apropiadas (envasadas por separado), conseguir durante un cierto tiempo de curado la polimerización tridimensional, sin necesidad de la presencia de oxígeno. A este tipo de recubrimientos se denomina convertibles, siendo especialmente representativos los recubrimientos epoxídicos (1.947), de poliuretano (1.940) y de poliéster (1.950).
- b) partir del polímero definitivo que durante el proceso de formación de la película seca (evaporación del disolvente) no sufre transformación alguna. Es lo que se denomina recubrimientos no convertibles y a esta clasificación pertenecen los del tipo clorocaucho (1.930), vinílicos (1.931),

acrílicos (1.940), etc.

No podemos dejar de comentar aquí el gran "boom" que ha supuesto en los últimos años la aparición de las pinturas ricas en cinc. Con un contenido en cinc del 70 al 93 % en peso de la materia fija de la pintura, el recubrimiento consigue una verdadera protección catódica del acero (4).

Los pigmentos son partículas sólidas dispersas en el vehículo, que se añaden en la formulación de los recubrimientos de pintura con distintos fines (5):

- a) para dar una coloración determinada,
- b) para aumentar la durabilidad del polímero. Es conocida la capacidad de los pigmentos para absorber o reflejar la radiación ultravioleta, disminuyendo notablemente la erosión del recubrimiento (Tabla 2),
- c) para disminuir la corrosión del metal subyacente. Los pigmentos anticorrosivos tratan de frenar el proceso de corrosión metálica de diversos modos: i) mediante protección catódica, caso por ejemplo de las pinturas ricas en cinc; ii) actuando como inhibidores oxidantes, caso, por ejemplo, de los cromatos metálicos; y iii) actuando como inhibidores de adsorción, como es el caso del ortoplumbato de plomo, conocido vulgarmente con el nombre de minio de plomo. En estas dos últimas situaciones, ocurre una pasivación anódica de la superficie metálica, por formación de una película protectora de óxido o refuerzo de la existente en la región interfacial, y
- d) para disminuir la permeación de agentes agresivos del medio en contacto con el recubrimiento. En efecto, la existencia, por ej., de pigmentos de forma laminar reduce enormemente la permeabilidad al aumentar extraordinariamente el camino a recorrer por la especie agresiva que atraviesa el recubrimiento.

El término concentración de pigmento en volumen, CPV, es un parámetro importante en la formulación de pinturas anticorrosivas. En la Fig. 2 se expone la variación típica de

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas y naturaleza de los grupos funcionales del polímero para algunos vehículos de interés en la formulación de pinturas anticorrosivas.

Propiedad	Grupo funcional	Vehículo
Resistencia al agua y a los álcalis	Metilo, $R-CH_2-R$	Fenólico, Vinílico
Susceptibilidad al agua y a los álcalis	Ester, $R-C(=O)-R$	Alquídico Al aceite
Resistencia atmosférica	Eter, $R-O-R$	Epoxídico, Fenólico, Celulósico
Resistencia a la temperatura	Silicona, $R-Si(O)_2-R$	Silicona

Tabla 2. Reducción de la erosión de un recubrimiento por la incorporación de pigmentos.

Recubrimiento	Erosión (μm)/año
Barniz alquídico largo en aceite de soja	10
Idem, pigmentado con dióxido de titanio (15% CPV)	3
Idem, pigmentado con óxido de hierro (15% CPV)	1,5

determinadas propiedades del recubrimiento en función de su CPV, así como la determinación de la concentración crítica de pigmento en volumen, CCPV, y CPV óptimo.

Además del polímero y pigmentos (activos o inertes) otras sustancias entran a formar parte en la formulación de los recubrimientos de pintura:

- disolventes y diluyentes: líquidos volátiles que rebajan la viscosidad del vehículo y facilitan su aplicación,
- agentes secantes: sales metálicas de ácidos orgánicos que se añaden para reducir sustancialmente el tiempo de secado, y
- otros aditivos: distintas sustancias que se adicionan en pequeñas cantidades para conseguir determinadas propiedades específicas: plastificantes, agentes niveladores, agentes antiposo, antioxidantes, dispersantes, estabilizadores, etc.

Por lo general, en la protección por recubrimientos orgánicos no se emplea una única pintura sino una serie de ellas, cada una con distinta misión, que constituyen lo que se denomina el sistema o esquema de pintura. Este lo componen como máximo cuatro diferentes pinturas: pintura de pretratamiento, imprimación, intermedia y acabado, aunque, con frecuencia, quedan reducidas a dos o tres de ellas (Fig. 3). Tales componentes, mientras cumplen su propia función particular en el sistema, deben ser compatibles unos con otros, de modo que el esquema completo se comporte como un simple elemento.

Así, en cualquier sistema de pintura cada componente cumple un determinado papel en el funcionamiento del esquema, y sin cualquiera de ellos el sistema total es menos efectivo. Sin embargo, si entre los componentes del sistema tuviéramos que destacar a alguno de ellos por su excepcional importancia, este sería la *pintura de imprimación* sobre la que descansan dos grandes responsabilidades del sistema de pintura: control de corrosión y adherencia.

Entre las funciones principales de la pintura de imprimación, capa de bajo espesor en íntimo contacto con la superficie metálica, son de destacar las de asegurar una buena adherencia entre la pintura intermedia y el sustrato que se

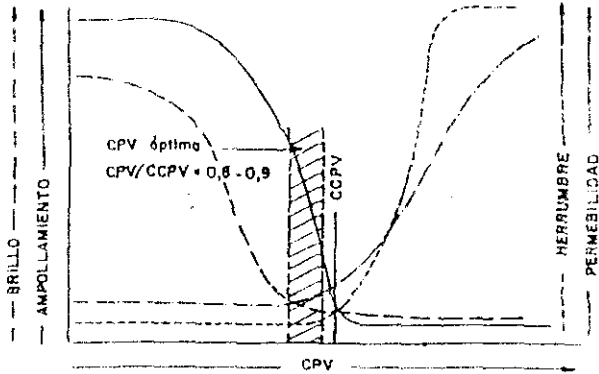


Fig. 2. Variación típica de las propiedades de los recubrimientos de pintura con la concentración de pigmento en volumen (CPV).

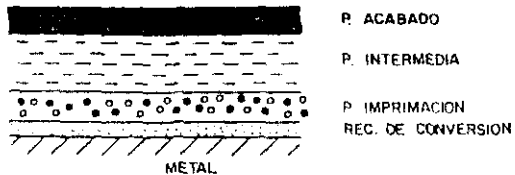


Fig. 3. Representación esquemática de un corte transversal a un sistema de pintura en el que pueden observarse las diferentes capas que lo componen.

desea proteger y retardar la corrosión de éste. En la formulación de pinturas de imprimación entran en juego el componente de inhibición de la corrosión que poseen determinados pigmentos adicionados a la resina, y la existencia de grupos polares en el vehículo que aseguran un equilibrio entre las propiedades de adherencia y permeabilidad del polímero (6).

Las pinturas intermedias, cuando se aplican, pues no siempre es necesario su concurso, poseen altas relaciones pigmento/vehículo. Sus misiones principales son las de adherirse fuertemente a la capa de imprimación, dotar de espesor al sistema y suministrar una buena superficie para su unión con la pintura de acabado.

La *pintura de acabado* tiene como característica fundamental la de poseer una excelente resistencia al ambiente en contacto con ella. Desde un punto de vista "decorativo" se aconseja que sus propiedades de retención del color y brillo se conserven durante el mayor tiempo posible.

1.3. Factores condicionantes del comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos anticorrosivos de pintura

1.3.1. Factores atmosféricos

La lucha contra la corrosión atmosférica reclama la mayor atención debido a la multitud de construcciones y equipos metálicos expuestos a la atmósfera. Las estructuras son de la más diversa índole: marcos de ventana, verjas, postes de alumbrado, maquinaria agrícola, tanques de almacenamiento, puentes, complejas instalaciones fabriles, etc. (7).

Tratándose de atmósferas puras (nula o insignificante contaminación) la magnitud de la corrosión no suele adquirir valores alarmantes, sin embargo, no sucede así al considerar las atmósferas contaminadas. La enorme expansión de la industria química, metalúrgica, termoeléctrica, etc., el constante crecimiento de las ciudades y el continuo avance de la civilización han contaminado notablemente la atmósfera,

provocando el deterioro acelerado de los materiales y recubrimientos protectores. Obviamente los requerimientos de protección serán función de la agresividad atmosférica (corrosividad) propia del lugar donde está ubicada la estructura que se desea proteger.

La acción atmosférica, en sus variantes climáticas y de contaminación, ejerce un fuerte influjo en el comportamiento de los recubrimientos de pintura. Esta acción se desarrolla ya en el momento de pintar y en general mientras la pintura está en proceso de curado, no cesando posteriormente durante toda la vida del recubrimiento.

Los efectos potenciales del medio ambiente durante la aplicación y curado del esquema de pinturas dependen de la naturaleza de éstas. Por lo general, las pinturas no adquieren su plena capacidad protectora hasta transcurrido un cierto periodo de tiempo. Por esta razón, las primeras semanas de su exposición constituyen un período crítico; unas condiciones ambientales poco apropiadas al comienzo pueden acortar notablemente la vida del recubrimiento protector, aun cuando sean perfectamente toleradas por él en su futura exposición atmosférica (8).

En el supuesto que durante las primeras etapas no actúen factores adversos, que malogren ya desde entonces y de modo definitivo el recubrimiento, la vida del sistema de pintura estará condicionada por la agresividad ambiental específica del lugar de exposición. Por ejemplo, mientras que en una determinada atmósfera es posible aguardar 8 años para el primer tratamiento de restauración (repintado) de una superficie pintada, en otra atmósfera, de mucha mayor agresividad, dicho tratamiento debe aplicarse al cabo de tan solo 3 años.

Al igual que en la corrosión atmosférica de los metales desnudos, el comportamiento de los recubrimientos de pintura expuestos a la atmósfera depende del tiempo de humectación de la superficie pintada y de la contaminación ambiental. No obstante, a diferencia del metal desnudo, la estabilidad de los sistemas de pintura puede estar afectada en grado importante por otros factores, tales como la luz solar (en particular radiación

ultravioleta), ozono, acción microbiológica, etc.,

Efectos climáticos

Desafortunadamente, no se dispone de muchos datos experimentales sobre el efecto de las variables climáticas en la vida de los recubrimientos de pintura aplicados al acero, a pesar de que algunos investigadores hayan intentado relacionar el comportamiento del acero pintado, después de una primera fase de exposición normal, con aquellas variables.

Rischbietch y Bussell (9) comentan la importancia de la cantidad de agua de lluvia en la vida del recubrimiento de pintura. Anteriormente habían encontrado un efecto significativo de este parámetro en el "caleo" y "erosión" de los sistemas de pintura. Aun cuando no midieron el tiempo de humectación de la superficie pintada, apuntaban a este factor como influyente en la vida del recubrimiento de pintura. La Tabla 3, confeccionada con los datos por ellos obtenidos en diversos puntos de Australia, parece reflejar una dependencia entre porcentaje de días húmedos y comportamiento de los recubrimientos de pintura (principalmente imprimaciones) al cabo de 38 meses de exposición atmosférica. Hay que considerar, también, la posible influencia perniciosa de los cloruros presentes en las atmósferas marinas; los dos últimos lugares de la Tabla 3 corresponden precisamente a atmósferas marinas. Singh y col. (10,11), esta vez en diferentes atmósferas de la India, llegan a análogas conclusiones después de experimentar durante tres años con diversas imprimaciones y sistemas de pintura.

Efecto de la contaminación

La contaminación atmosférica, además de ejercer un efecto perjudicial en la formación de la película protectora de pintura (mayores tiempo de secado y curado, recubrimientos blandos y frágiles, etc.), repercute en su estabilidad y apariencia.

Las principales impurezas gaseosas comunmente encontradas en la atmósfera y nocivas para las pinturas son el anhídrido sulfuroso, amoníaco, y los ácidos clorhídrico y sulfhídrico. Los contaminantes líquidos incluyen materiales a base de alquitrán y grasientos que proceden de la combustión del fuel, así como gotas salinas provenientes del agua de mar. Entre los contaminantes sólidos están los polvos de naturaleza inorgánica, partículas de carbón, cenizas y materiales fibrosos orgánicos.

El anhídrido sulfuroso y las partículas de diversa naturaleza depositadas sobre la superficie pintada ejercen el papel más importante en la degradación química de las pinturas. En ocasiones no afectan al poder protector del recubrimiento pero sí a su apariencia.

Independientemente del efecto directo de la atmósfera contaminada sobre el sistema de pinturas, la aceleración de la corrosión del metal base en las zonas donde el recubrimiento ha sido dañado provoca un deterioro mas rápido que el resto del recubrimiento (12).

A Michelson y Tourin (13) se debe un estudio-encuesta realizado en los alrededores de Washington D.C., para conocer la incidencia de la contaminación por partículas de la atmósfera en la frecuencia de mantenimiento del recubrimiento de pintura. La Fig. 4 muestra la correlación encontrada entre ambos parámetros. Mientras el repintado en Steubenville, cuya contaminación atmosférica por partículas fue de $235 \mu\text{g}/\text{m}^3$, era anual, en Fairfax, con una concentración de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se hacía cada cuatro años.

Refuerzan aún más la idea de la gran influencia del tipo de atmósfera en la durabilidad de los sistemas de pintura, los resultados de una encuesta realizada por Keane (14) a los departamentos de obras públicas de los diferentes estados norteamericanos, y que la Tabla 4 reproduce. Se observa que la durabilidad del recubrimiento de pintura decrece marcadamente conforme aumenta la agresividad atmosférica.

En la exhaustiva revisión bibliográfica realizada sobre

Tabla 3. Influencia del tiempo de humectación de la superficie pintada en el comportamiento de los recubrimientos de pintura en diferentes puntos de Australia.

Localidad	Tipo de atmósfera	Volumen total agua de lluvia (pulgadas)	Porcentaje días húmedos
Woomera	Rural	24,5	14,8
Finsbury	Semi-industrial	65,5	36,1
St. Marys	Rural	110,5	18,3
Maribyrnong	Semi-industrial	78	28,6
Cairns	Rural	226	43,3
Momote	Marina, 274 m de la costa	181	64,3
Cape Schank	Marina 137 m de la costa	87	60,5

Tabla 4. Resultados de una encuesta realizada a los departamentos norteamericanos de obras públicas sobre la durabilidad de los sistemas de pintura en las diferentes atmósferas.

Tipo de atmósfera	Durabilidad del sistema de pintura (Número de respuestas)				Sin contestación
	10 años	7-9 años	4-6 años	1-3 años	
Normal	21	12	3	--	4
Seca	12	3	1	--	24
Húmeda	3	4	8	3	22
Urbana o Industrial	6	8	4	1	21
Marina o Química	--	4	9	9	18

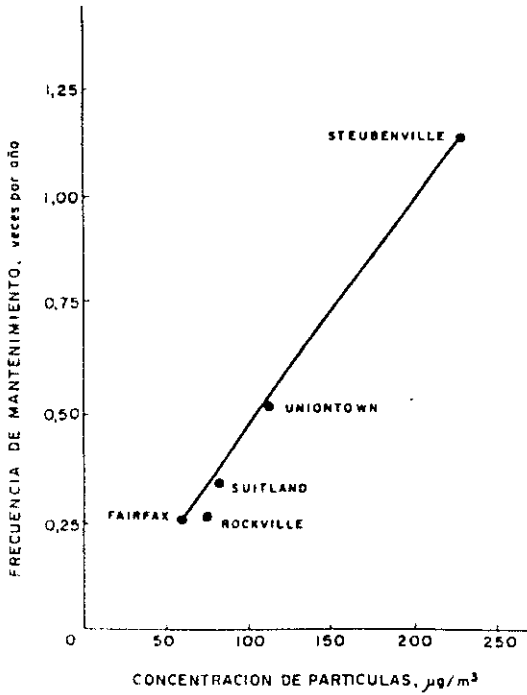


Fig. 4. Frecuencia de mantenimiento del sistema de pintura en diversas ciudades norteamericanas en función de la contaminación por aerosoles (partículas) de la atmósfera.

el tema (7) abundan los trabajos en que se estudia el comportamiento de los recubrimientos de pintura en la atmósfera, donde ésta se clasifica de una manera un tanto burda. La clasificación de las atmósferas en rural, urbana, industrial, marina o combinaciones de ellas, basándose únicamente en una inspección visual de la zona y sus alrededores, a la luz de los conocimientos actuales debería estar completamente abandonada.

En primer lugar, porque puede ser engañoso dejarse llevar de simples apreciaciones subjetivas en un afán de relacionar el tipo de atmósfera con su entorno. Por ejemplo, es posible que puntos relativamente cercanos a la costa sean pobres en salinidad atmosférica y que áreas industriales estén mucho más (o menos) contaminadas por SO_2 de lo que se pensaba. En segundo lugar, porque aun en el supuesto de no errar en la clasificación de las atmósferas, la agresividad de éstas, dentro de un mismo tipo, puede variar decenas o centenares de veces. Así, pues, conviene valorar cuantitativamente los factores ambientales para identificar con rigor la atmósfera corrosiva (ver Anexo II).

En la pérdida del poder protector del sistema metal /pintura por su exposición al medio atmosférico (Fig. 5) habría que considerar dos tipos distintos de deterioro: i) el del propio recubrimiento por la acción de factores atmosféricos (envejecimiento), y ii) la pérdida de adherencia del recubrimiento al metal, que engloba, a su vez, distintos mecanismos de fallo: corrosión del sustrato metálico, ampollamiento, deslaminación, etc. Ambos conducen con el tiempo a la formación de grietas, perforaciones, levantamientos e incluso desprendimientos del recubrimiento protector (2).

En cuanto al envejecimiento, los factores ambientales con mayor incidencia en la degradación de los recubrimientos de pintura son: la radiación ultravioleta (UV), el oxígeno, el agua y los contaminantes atmosféricos.

La radiación ultravioleta es la causa principal de envejecimiento. Cada macromolécula solamente absorbe ciertas longitudes de onda del espectro UV. En la Tabla 5 se exponen los intervalos de longitudes de onda para diferentes vehículos en los

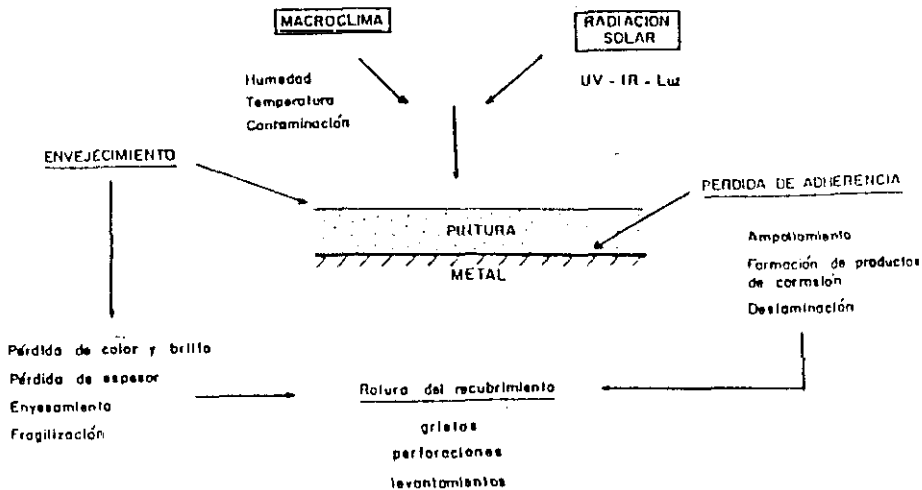


Fig. 5. Mecanismos de deterioro del sistema metal/pintura como consecuencia de la exposición atmosférica.

que es máxima la degradación. Las longitudes de onda cortas (250-285 nm) son las que promueven un mayor deterioro.

En los recubrimientos de pintura las grandes macromoléculas sufren durante su envejecimiento un proceso de escisión de cadenas y fragmentación en moléculas más pequeñas. Con el tiempo el recubrimiento va perdiendo espesor (erosión) y se vuelve más duro y frágil. En la Tabla 6 se exponen los valores de erosión para distintos tipos de vehículo. Los recubrimientos pigmentados presentan una mayor durabilidad (menor erosión) debido al importante papel que desempeña el pigmento absorbiendo o reflejando la radiación UV.

El envejecimiento atmosférico de los recubrimientos de pintura ocasiona también otros tipos de deterioro: pérdida de color, pérdida de brillo, enyesado (transformación de la superficie polimérica en un material pulverulento), etc.

El envejecimiento de los recubrimientos de pintura es un fenómeno bastante bien conocido y, hasta cierto punto, bien simulado en el laboratorio mediante cámaras climáticas apropiadas. Existe en la bibliografía amplia información de los distintos tipos de daño que promueve el envejecimiento atmosférico, así como el papel que desempeñan en el fenómeno los distintos agentes atmosféricos (O_3 , H_2O , O_2 , SO_2 , NO_x , etc.)

No sucede lo mismo en cuanto al fenómeno de corrosión del substrato metálico (debajo del recubrimiento) inducido por la acción del ambiente atmosférico, y es en éste punto donde incidirá, fundamentalmente, esta investigación. El fenómeno es complejo donde tanto el estado de la superficie como el esquema de pintura y ambiente atmosférico ejercen un papel importante.

1.3.2. Factores relativos al estado de la superficie metálica que se desea proteger

De acuerdo con Keane (15), en el diseño de un recubrimiento anticorrosivo orgánico más que hablar de un sistema de pintura, se debería de hablar de un sistema de pintado, donde intervendrían no solamente el tipo y espesor de las diferentes

Tabla 5. Intervalos de longitudes de onda de máximo envejecimiento para diferentes vehículos utilizados en la formulación de pinturas anticorrosivas

Vehículo	Intervalo de longitudes de onda, nm.
Aceite, Alcídico	280-310
Nitrocelulósico	310
Poliéster	315
Vinílico	325-365
Polipropileno	370

Tabla 6. Velocidades de erosión de distintos vehículos utilizados en la formulación de pinturas anticorrosivas.

Vehículo	Erosión, $\mu\text{m}/\text{año}$
Alcídico (largo en aceite)	10
Alcídico (medio en aceite)	6
Uretánico	5

Tabla 7. Esquema típico de pintado

1. Preparación de la superficie metálica
2. Sistema de pintura.
 - a) tipos de pintura
 - b) espesores individuales
 - c) espesor total
3. Aplicación del recubrimiento.

pinturas utilizadas (sistema de pintura), sino también la preparación de la superficie metálica, modo y condiciones de aplicación del recubrimiento, etc., factores todos ellos de importancia decisiva para la vida del revestimiento protector. La Tabla 7 detalla los apartados que debe comprender todo esquema de pintado.

El tipo de pintura, factor de innegable importancia, requiere para desarrollar plenamente su misión el cumplimiento de determinados requisitos vinculados a los restantes factores. Así, una pintura de gran resistencia química, pero mal aplicada, puede comportarse peor que otra de inferior calidad, y puede, sin embargo, superarla con creces con tal de que se siguieran exactamente sus especificaciones de aplicación.

Así pues, todo diseño de un sistema de pintado debe contemplar aspectos tales como: preparación del sustrato metálico, componentes del sistema de pintura y aplicación del recubrimiento. Veamos el primero de ellos.

Las planchas de acero obtenidas por laminación en caliente presentan en su superficie una gruesa capa de óxido (cascarilla de laminación o calamina, como frecuentemente se la denomina). Su grosor, composición y tenacidad dependen, entre otras variables, del espesor de la plancha de acero y velocidad de enfriamiento, y en menor extensión de la composición del acero base (16). Esta capa de laminación se compone, a su vez, de diferentes capas de óxido, constituyendo la capa de magnetita aproximadamente el 75% del volumen total de la capa de laminación.

En presencia de oxígeno y humedad los óxidos de las capas inferiores se transforman en formas más estables (Fe_2O_3 , oxihidróxidos, etc.) y, con el tiempo, la capa de laminación quebradiza tiende a desprenderse de manera irregular, dejando zonas de acero al descubierto. El resultado final es una superficie heterogénea compuesta de cascarilla intacta, cascarilla resquebrajada y parcialmente desprendida, herrumbre con humedad absorbida, polvo, suciedad en general, contaminantes salinos, etc., de perniciosos efectos para cualquier sistema de

pintura aplicado sobre aquélla.

Para la preparación de la superficie de acero provista de herrumbre y cascarilla existen diversas alternativas. Desde el simple cepillado con cepillos de alambres o neumáticos a tratamientos más sofisticados, que dejan la superficie con un mejor grado de limpieza.

La naturaleza de la intercara metal/pintura determina en gran medida el comportamiento del metal pintado y el rendimiento del recubrimiento protector. Y es en esta intercara donde la adherencia desempeña un papel primordial todavía no suficientemente clarificado (2).

Así pues, la adherencia de un revestimiento orgánico a la superficie metálica que se desea proteger es en el sistema la propiedad fundamental de la mayor importancia, hasta tal punto que si es débil se anulan por completo las propiedades protectivas del recubrimiento.

Con un objetivo final bien definido, potenciar la adherencia del recubrimiento a la base metálica, la preparación de superficie tiene una doble misión:

- a) limpiar la superficie de materias extrañas que la contaminan: polvo, grasas, productos de corrosión, contaminantes salinos, etc., y
- b) conferir a la superficie metálica cierta rugosidad que aumente el área real de contacto metal/pintura y favorezca el anclaje de esta última.

La adherencia en la intercara metal/imprimación, factor de excepcional importancia y complejo, es la resultante de diversos tipos de unión (17):

- a) enlace por valencias primarias. Es el enlace que suministra mayor unión al sistema. Desgraciadamente, a pesar de que en la formulación de la pintura se persigue con ahínco este tipo de unión, no suele ser por lo general la preponderante,
- b) enlace por valencias secundarias. Es generalmente el tipo de unión con primacía en la tecnología de pinturas. En ocasiones se consigue potenciar mediante la adición al

vehículo de aditivos especiales. Con relación a esta unión la experiencia ha demostrado la gran importancia que tiene la "humectación" de las superficies por los vehículos de las pinturas anticorrosivas.

En ambos tipos de enlace la fuerza de adherencia está estrechamente relacionada con la distancia intermolecular entre las moléculas que son objeto de unión, de ahí la importancia de una buena limpieza de la superficie metálica que potencie al máximo las propiedades adherentes del sistema. En ocasiones, la presencia de residuos en la intercara metal/pintura de espesor superior a la distancia intermolecular óptima para una buena adherencia, anula por completo esta propiedad, y

- c) enlace mecánico. Con independencia de los tipos de unión que acabamos de comentar y que componen la adherencia específica del sistema metal/pintura, la posible rugosidad de la superficie metálica favorece también la unión y constituye lo que se denomina la adherencia mecánica del revestimiento al sustrato.

El chorreado y decapado son los procedimientos más efectivos y seguros para suprimir la cascarilla y herrumbre de la superficie metálica, realizándose mejor la operación antes de que el acero se haya corroído apreciablemente. En realidad, con cualquiera de los métodos de preparación superficial las dificultades y el costo de la operación aumentan conforme se deja progresar la formación de herrumbre más allá del punto necesario para aflojar o soltar la cascarilla.

Puesto que el tratamiento de la superficie metálica es costoso -su precio se incrementa sobremanera con la perfección del acabado exigido- la tendencia es restringir la calidad de éste justo al grado necesario.

La preparación superficial dependerá del estado de partida de la superficie metálica a recubrir, del tipo de atmósfera presente en el lugar de emplazamiento de la estructura, y de la pintura que se vaya a aplicar. Frente a medios de elevada agresividad podría ser aconsejable la más perfecta preparación

(mecánica o química), que elimine la cascarilla y herrumbre. Aun frente a medios menos agresivos, una perfecta preparación superficial puede ser lo más económico a largo plazo, siendo particularmente importante con los nuevos recubrimientos sintéticos que mojan con dificultad la superficie metálica.

Por lo tanto, tan cierto es que la selección del sistema de protección por pintura tenga que hacerse en función del tipo de limpieza escogido, como que el método de preparación superficial venga también, quizás, impuesto por la clase de pintura seleccionada.

Con el fin de juzgar mejor esta cuestión se echa en falta en la bibliografía una amplia investigación, que estableciera de modo cuantitativo el efecto de los distintos grados de preparación superficial en el comportamiento de las pinturas.

Otro aspecto relacionado con el estado de la superficie metálica que se desea proteger tiene que ver con: la presencia en la intercara metal/pintura de contaminantes salinos procedentes de la exposición del acero (previo al pintado) en atmósferas contaminadas, que pasamos a comentar.

Presencia de contaminantes salinos en la intercara metal/pintura

Con frecuencia la aplicación de los sistemas de pintura se realiza una vez finalizada la construcción de acero, por lo que ésta ha quedado expuesta durante cierto tiempo a la acción corrosiva de la atmósfera. Los contaminantes atmosféricos, comúnmente el dióxido de azufre, proveniente de la combustión de distintos productos energéticos, y el cloruro sódico, procedente del mar, pueden ejercer durante ese período de tiempo un papel decisivo en el comportamiento ulterior del sistema de pintura, al dar lugar a la formación de sulfato y cloruro ferroso que potencian la formación de abundante herrumbre en la intercara metal/pintura, con el consiguiente deterioro del recubrimiento orgánico. Distintos usuarios de recubrimientos de pintura (empresas eléctricas, astilleros, etc), han informado

repetidamente sobre fallos prematuros de recubrimientos de pintura aplicados sobre acero oxidado y contaminado con esas especies químicas estimuladoras de la corrosión.

El problema saltó a la curiosidad científica de la mano de J.E.O. Mayne, que en 1959 publicó un interesante artículo acerca del pintado sobre acero oxidado (18). Experimentando con probetas de acero que habían sido expuestas durante dos años en la atmósfera urbana de Cambridge (Reino Unido) y que posteriormente, después de un cepillado mecánico, se les había aplicado un recubrimiento convencional de pintura a base de aceite de linaza pigmentado con minio y óxido de hierro, observaba una variación en el comportamiento del recubrimiento, variación que estaba asociada con la época del año en que se había realizado el pintado; más concretamente, con la época del año en que las probetas oxidadas fueron retiradas de la atmósfera y llevadas al laboratorio para efectuar las operaciones de preparación de superficie y pintado. Las probetas que habían sido retiradas en los meses de invierno mostraban fallos prematuros del recubrimiento, en tanto que aquellas retiradas en los meses de verano presentaban un comportamiento normal.

Mayne demostró que este efecto era debido a la presencia de sulfato ferroso en la herrumbre. El fallo del sistema de pintura únicamente ocurría cuando el contenido de sulfato ferroso de la herrumbre alcanzaba un determinado valor. Este contenido era función del tiempo del año en que las probetas eran retiradas de la atmósfera. Cuando la retirada se efectuaba en los meses de invierno, en que la atmósfera alcanzaba los niveles más altos en dióxido de azufre, el contenido de sulfato ferroso de la herrumbre era alto, mientras que si la retirada se realizaba en los meses de verano el nivel era bajo.

El problema no se circunscribe únicamente al sulfato ferroso. Aunque menos estudiados, en la bibliografía se apuntan efectos análogos promovidos por los iones cloruro (19) y sulfuro (20).

La tendencia de estas especies químicas a fijarse en la intercara metal/óxido, más concretamente, en el interior de los

pliegues superficiales o en el fondo de las picaduras de corrosión, hace difícil su eliminación mediante las técnicas usuales de preparación de superficies de acero. Harrison y Tickle (21) y el propio Mayne (18) encontraron en sus investigaciones que un gran porcentaje de los sulfatos o cloruros quedaban retenidos entre la herrumbre firmemente adherida al acero que no desaparece al realizar un cepillado mecánico (Tabla 8); en el caso del ion cloruro este porcentaje era elevadísimo (92%).

Tampoco mediante la limpieza por chorreado, en seco o en húmedo, se consigue una total eliminación de estos promotores de herrumbre (22).

El tema viene preocupando desde hace tiempo a la comunidad científica y técnica internacional, por lo que la International Organization for Standardization (ISO) creó dentro del subcomité TC35/SC 12 varios grupos de trabajo para elaborar normas sobre el particular.

Conocida la problemática, faltan por aclarar ciertos aspectos básicos, cuyo conocimiento resulta imprescindible para abordar con profundidad y rigor la solución del problema (22). Son muchas las interrogantes que se nos presentan. Por citar unas cuantas, ¿qué especies químicas o combinaciones de ellas son capaces de interaccionar con el sustrato de acero y promover estos fallos prematuros en el recubrimiento de pintura?. ¿Existen unos niveles críticos de concentración de estas especies estimuladoras de la corrosión, sobrepasados los cuales el efecto deteriorante que provocan en el recubrimiento es inaceptable?. ¿Cómo se comportan los distintos sistemas de pintura frente a estas situaciones?. ¿Qué efecto puede tener el espesor del sistema de pintura, o la presencia de pigmentos inhibidores de la corrosión que suele llevar incorporada la imprimación anticorrosiva del esquema?. ¿Cómo realizar una eliminación efectiva de estos contaminantes?. ¿Qué papel puede jugar el ambiente en el que va a estar expuesto un recubrimiento aplicado en tales condiciones?. En la bibliografía consultada se echan en falta investigaciones donde se aborden tales cuestiones.

1.3.3. Factores relativos al recubrimiento de pintura

Espesor del sistema de pintura

Ya ha sido comentado anteriormente la gran variedad existente de sistemas de pintura para la protección del acero en exposición atmosférica, aunque en la práctica se reduzcan a solamente unos cuantos los tipos genéricos de recubrimientos de mayor utilización.

Obviamente la elección del tipo de pintura a emplear será función tanto de la agresividad de la atmósfera donde el recubrimiento va a ser expuesto, como de las características de la superficie metálica que vaya a recibir el recubrimiento.

Las pinturas anticorrosivas además de poder poseer propiedades inhibidoras de la corrosión, actúan normalmente de barrera física entre el acero y la atmósfera corrosiva. Para ejercer con eficacia esta acción su espesor no debería situarse nunca por debajo de un determinado límite, variable con el tipo de pintura, estado de la superficie, severidad de las condiciones ambientales y tiempo previsto de exposición.

Son muchos los autores que atribuyen al espesor la mayor importancia en la vida del recubrimiento de pintura. De hecho, la durabilidad de una pintura sobre acero se relaciona estrechamente con el espesor aplicado. La Fig. 6 refleja los resultados del ensayo de gran número de esquemas de pintura (con diferentes preparaciones de superficie) en las atmósferas de Derby (industrial) y de Brixham (marina) del Reino Unido (23), encontrándose en ambos lugares una correlación lineal bastante buena entre duración de la protección y espesor de la película. Resulta evidente la necesidad de superar un cierto espesor crítico para que la protección sea realmente duradera.

En una amplia serie de ensayos, Keane y col. (24) han comprobado que para cada sistema de pintura, clase de preparación de superficial y grado de severidad del medio, existe un espesor óptimo del recubrimiento. Este espesor tendía a disminuir con la

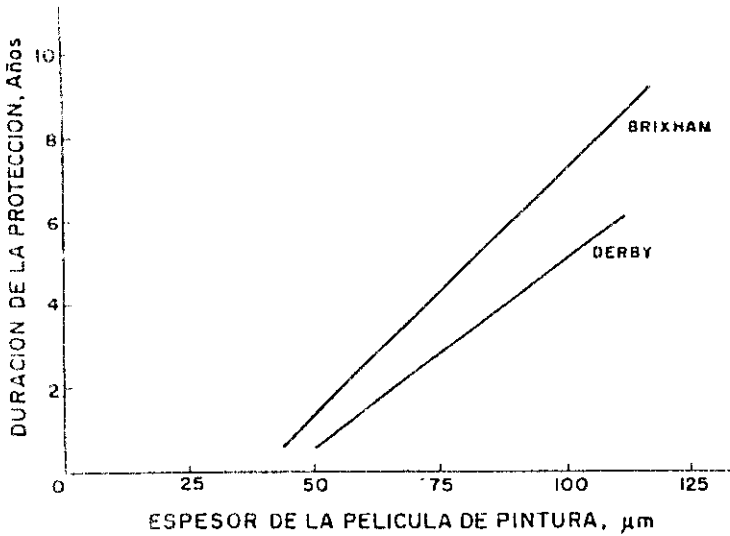


Fig. 6. Efecto del espesor de película en la duración de la protección del acero por pintura. Los resultados se refieren a 100 esquemas de pintado con diferentes pinturas de imprimación y la misma pintura de acabado. Los ensayos se hicieron en Derby (atmósfera industrial) y Brixham (atmósfera marina) (23).

impermeabilidad de la pintura, menor agresividad del medio, y cuanto mejor preparada esté la superficie, aunque esta última variable no ejerció más que una ligera influencia por diferir poco las preparaciones superficiales de las probetas. En esta misma investigación (25) el espesor total de película seca (imprimación + acabado) se revelaba como el factor más importante a considerar, más que los espesores individuales de cada una de las pinturas que componían el esquema.

Modo y condiciones de aplicación

Aunque el acero de construcción se pinta ocasionalmente por inmersión o rodillo, las opciones principales están entre hacerlo a brocha o por proyección. Ha sido demostrado en diversos estudios (7) que la duración del recubrimiento protector es independiente del procedimiento de aplicación seguido, con tal que la operación se realice bajo condiciones ambientales propicias.

En efecto, las condiciones ambientales en el momento de pintar tienen un considerable efecto sobre el valor protector, y vida de los recubrimientos orgánicos aplicados a los metales (8). Este hecho se reconoce, por ejemplo, en los códigos de buena práctica del SSPC (26) y BSI (27). En ambos se recomienda suspender el pintado al exterior, sin abrigo alguno, cuando ocurre o es inminente algún tipo de inclemencia climática, como la lluvia, nieve, escarcha, excesivo viento, etc., o cuando las condiciones climáticas son tales que existe y puede presentarse condensación de humedad sobre la superficie metálica. Bajas temperaturas y altas humedades relativas (HR) son, por lo general, perjudiciales para el buen comportamiento posterior de la mayoría de las pinturas.

Con ser importantes los parámetros temperatura y HR del aire, el factor crucial es la diferencia entre temperatura del metal y punto de rocío (temperatura del aire para la que la HR debida a una determinada cantidad de vapor de agua en su seno iguale el 100%), que nos informa de lo lejos o cerca que las

condiciones ambientales se hallan de la condensación de humedad sobre la superficie metálica. Generalmente se desaconseja pintar cuando la temperatura del metal no excede de 3°C por encima del punto de rocío (27). La contaminación atmosférica (vapores, gases, humos, polvo, etc.) también puede influir negativamente en el comportamiento de las películas de pintura, lo mismo durante que después de su aplicación. Así, es posible que la contaminación gaseosa retarde el secado de las pinturas y que el depósito de humos y otras partículas sólidas interfiera en la adherencia entre capas.

1.4. Mecanismos de protección anticorrosiva de los recubrimientos de pintura

No deja de sorprender el hecho de que a pesar de utilizarse recubrimientos de pintura como protección contra la corrosión desde hace largo tiempo, su mecanismo de actuación no este todavía completamente dilucidado. La investigación científica de las pinturas anticorrosivas es un campo que no ha sido abordado con profundidad todavía, de tal modo que se conozcan o pueda influirse en sus propiedades a través de un control de la estructura del recubrimiento. Se desconocen las relaciones existentes entre estructura y propiedades en este tipo de revestimientos. De acuerdo con Svoboda (28), ello es debido a que estamos ante un campo de la ciencia relativamente joven, y también a que los recubrimientos de pintura son composiciones enormemente complejas en las que intervienen una diversidad de componentes que interaccionan unos con otros, lo que dificulta conocer el papel que desempeña cada uno de ellos. El efecto de la adherencia del recubrimiento al soporte metálico, el pretratamiento, las distintas capas que componen el esquema de pintura, la naturaleza del vehículo, el tipo de pigmento y su concentración en película seca, los aditivos que se emplean en la formulación para controlar determinadas propiedades de aplicación, etc., etc., son todos ellos factores que pueden incidir de uno u otro modo en las propiedades protectivas del

revestimiento.

Una forma de llegar a establecer los mecanismos responsables de la protección anticorrosiva que ofrecen los recubrimientos de pintura es a través del conocimiento de los factores que influyen en la corrosión metálica.

Es por todos sabido que la corrosión metálica es un fenómeno de naturaleza electroquímica. Para el funcionamiento de las pilas de corrosión se necesita de las siguientes premisas:

- a) existencia sobre la superficie del metal de unas zonas que actúen de ánodos y de otras que lo hagan de cátodos,
- b) presencia de un electrólito en contacto con las zonas anódicas y catódicas,
- c) existencia de unión eléctrica entre los ánodos y los cátodos, y
- d) posibilidad de conducción iónica entre las zonas anódicas y las catódicas.

Basta que no tenga lugar alguna de estas cuatro premisas para que no pueda verificarse el proceso de corrosión metálica.

Pero una cuestión es que pueda llevarse a cabo el proceso de corrosión y otra, muy distinta, la cinética (la velocidad) con la que se desarrolla ese mismo proceso. En la cinética del proceso corrosivo intervienen un gran número de otros factores.

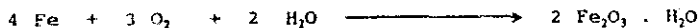
Por citar unos cuantos:

- i) el grado de polarización de las reacciones anódicas y catódicas,
- ii) la mayor o menor dificultad en la conducción iónica entre las zonas anódicas y las catódicas, y
- iii) la facilidad con la que llegan a la superficie del metal las especies químicas responsables del proceso de corrosión metálica, así como la difusión hacia el exterior del recubrimiento de los productos de reacción resultantes.

Efecto barrera

Durante mucho tiempo se creyó que los recubrimientos de pintura evitaban que se pudiera verificar el proceso de corrosión metálica al impedir la llegada al metal de las especies químicas presentes en el medio agresivo (agua, oxígeno, iones, etc.); faltaba pues la premisa b), de presencia de un electrólito en contacto con las zonas anódicas y catódicas.

De acuerdo con unas primeras investigaciones de Mayne y Evans (29), suponiendo una corrosión media de 70 mg/cm².año para el acero desnudo expuesto a la atmósfera, de acuerdo con la reacción



el consumo de agua y oxígeno sería de 11 y 30 mg/cm².año, respectivamente. Estos investigadores encontraron para distintas películas de pintura (100 µm de espesor) permeabilidades para el vapor de agua que variaban entre 190 y 1122 mg/cm².año, muy superiores a las necesidades del acero desnudo para su corrosión libre en la atmósfera. Las permeabilidades al oxígeno que estos investigadores encontraron para esas mismas películas variaban entre 4 y 53 mg/cm².año, del orden de las necesidades del acero desnudo para su corrosión libre en la atmósfera. De estos datos se deduce que no debe ser la llegada de los reaccionantes H₂O y O₂ a la superficie metálica, a través del recubrimiento de pintura, la causa principal por la que este tipo de recubrimientos impide el proceso de corrosión metálica.

Por consiguiente, se puede conjeturar que la presencia de agua y oxígeno es una condición necesaria pero no suficiente para que la corrosión ocurra. Es, también, imprescindible la existencia de conducción iónica entre áreas anódicas y catódicas; la existencia de especies iónicas en la intercara metal/pintura, aun en el caso de que no intervengan directamente en las reacciones de corrosión, hacen de vehículo de transporte electrónico para que la corrosión progrese a mayor velocidad.

¿Y que podemos decir acerca de la permeabilidad iónica de los recubrimientos de pintura?. En general, los polímeros presentan bajas permeabilidades a los iones, inferiores a las del oxígeno o agua, especialmente cuando presentan estructuras compactas y cerradas (enlaces cruzados) (30), y son los pigmentos los que aumentan sus posibilidades de difusión a través del recubrimiento de pintura (Tabla 9).

De acuerdo con Mayne (32-34), el electrolito penetra preferentemente en aquellas zonas del polímero donde la estructura es mas abierta. La penetración iónica abre la película y al cabo de un cierto tiempo se produce un intercambio iónico entre el ion hidrógeno de los grupos funcionales finales de la malla polimérica, carboxílicos o hidroxílicos, y los cationes sodio, potasio u otros de la disolución. Esto lleva consigo una caída de resistencia que lentamente destruye el valor protectorio de la película (35).

En el estado actual de conocimientos existen datos sobre el comportamiento de las películas de filmógeno sin pigmentar, aunque respecto a las pinturas propiamente dichas hay escasez de información. No obstante, parece razonable pensar que la pigmentación tiene un profundo efecto sobre la distribución y formación de enlaces cruzados dentro del polímero, y esto debe afectar, en principio, negativamente, a la impermeabilidad iónica de la pintura.

Según Touhsaent y Leidheiser (36), la penetración de los iones a través de la película de pintura se efectúa en dos etapas. En una primera fase la penetración ocurre a través de imperfecciones estructurales (poros, capilares, etc.), en tanto que en la segunda existe una migración (transporte masivo) del electrólito en el seno mismo del polímero. Para bajos espesores de recubrimiento, la importancia de los poros es preponderante con relación a la entrada del electrólito en el polímero; el paso de iones solvatados se hace de modo continuo desde el medio a la intercara metal/ravestimiento protector. Para espesores altos de película hay una discontinuidad en la penetración del electrolito, lo que limita las posibilidades de contacto del

Tabla 8. Contenido en sulfatos y cloruros en la herrumbre.

	Contenido en mg/m ³	
	Sulfato	Cloruro
Herrumbre(total)	5.200	750
Herrumbre que se desprende fácilmente	2.200	60
Herrumbre firmemente adherida	3.000	690

Tabla 9. Difusión del cloruro sódico a través de las películas de pintura (31).

Pigmentos	($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{año}$)			
	Butiral Polivinilo	Resina Fenólica	Resina Alquídica	Aceite Linaza
Oxido de hierro	15.240	1.227	1.265	40.553
Sílice	825	136	7.983	2.801
Aluminio	36	247	19	16.978
Polvo de zinc	38	-	-	1.048
Oxido de zinc	705	284	21	398
Minio	4	222	64	281
Ninguno	2	4	40	2.015

medio con la intercara.

Efecto inhibidor

Las películas de pintura pueden contener en su formulación pigmentos inhibidores de la corrosión, de modo que cuando el electrólito difunde a través del recubrimiento hacia el metal y se crean las condiciones propicias para que se verifique el proceso de corrosión, aquellas especies inhibidoras incrementan la polarización de los ánodos y/o cátodos reduciendo, por tanto, la magnitud del fenómeno corrosivo.

Efecto de protección catódica

Ciertas pinturas están formuladas a base de pigmentos metálicos (usualmente cinc) que actúan de ánodo en beneficio del acero base que actúa de cátodo. Como es sabido, en el caso del hierro, la disolución metálica (corrosión) se produce en los ánodos, mientras que los cátodos permanecen inalterados, presentándose en ellos otras reacciones químicas distintas de las de disolución metálica. Es éste el mecanismo básico de la protección catódica, en que toda la superficie metálica se protege por hacerla actuar de cátodo.

Resistencia iónica

La corriente de la pila de corrosión se reduce a niveles muy bajos por el impedimento que la película de pintura ofrece al movimiento de iones y especies químicas a su través. Se acepta en la actualidad como el mecanismo principal de protección anticorrosiva que ofrecen los recubrimientos de pintura.

La resistencia iónica estará afectada por diversos factores: espesor de película, penetración de agua u otros electrólitos a través del recubrimiento, presencia de electrólitos en o debajo de la película de pintura, etc.

El recubrimiento de pintura, examinado desde el punto de vista anticorrosivo, ha llegado a definirse como su material en el que se conjugan propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica. Se ha comprobado que todas estas propiedades ejercen un papel importante en la función protectora de sistema metal/pintura (37).

Electroquímicamente también se han definido los recubrimientos de pintura como materiales que suministran altas polarizaciones de resistencia (alta resistencia eléctrica de la película de pintura), catódica (dificultando la llegada de oxígeno a la superficie metálica) y de concentración (restringiendo la migración de iones metálicos hacia el electrolito atravesando el recubrimiento) (38).

Sobre este particular, Dickie (39) considera primeramente a los recubrimientos de pintura como una barrera ambiental. Al cabo de un cierto tiempo de exposición al medio agresivo el recubrimiento pierde parcial o totalmente esta propiedad y, lo que es más importante, se reduce significativamente su adherencia en húmedo al sustrato, presentándose ya en la intercara las condiciones propicias para una corrosión metálica incipiente. Llegada esta situación, los recubrimientos de pintura, por variados mecanismos, pueden evitar el progreso de la corrosión metálica o bien reducirla a niveles muy bajos.

1.5. Evaluación de la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos de pintura

En la práctica, en la mayor parte de los recubrimientos de pinturas se reducen sus propiedades protectoras durante su vida en servicio. Recubrimientos de pintura expuestos en la atmósfera experimentan una degradación progresiva, que a la larga conduce a una pérdida completa de la acción protectora. Esta degradación es atribuible a numerosos factores, siendo los más importantes la contaminación atmosférica, luz ultravioleta, humectación y fluctuaciones de temperatura.

Si bien los métodos de ensayo para la evaluación de los

recubrimientos de pintura de acuerdo con sus propiedades ópticas (color, brillo, etc.) han llegado a un alto grado de precisión y fiabilidad, no sucede lo mismo con las evaluaciones en cuanto a calidad de protección anticorrosiva (40).

Los ensayos de envejecimiento natural necesitan de tiempos excesivamente largos de exposición, a menudo varios años, lo que explica que se hayan hecho repetidos esfuerzos para desarrollar ensayos acelerados de evaluación del comportamiento de los recubrimientos. En estos ensayos, naturales o acelerados, la apreciación del poder protector se hace de modo empírico, por observación visual y comparación con escalas convencionales de corrosión [Escala Europea de grados de corrosión para pinturas anticorrosivas, ASTM D 610, SSPC-Vis 2-68T]. Desgraciadamente, surge siempre la misma dificultad: la subjetividad de la interpretación visual (41).

Aunque los ensayos directos en condiciones de servicio sean los más fiables, son ellos incompatibles con las necesidades urgentes industriales, a causa del largo período de tiempo que necesitan. De ahí la continua búsqueda de métodos rápidos de valoración. De acuerdo con Funke y Haagen (42), pocos temas de investigación en el campo de las pinturas han sido tan intensamente estudiados a lo largo de los años como el de una rápida evaluación de la protección anticorrosiva de los recubrimientos orgánicos, y que, sin embargo, su estado actual de conocimientos sea todavía tan primitivo.

Ensayos de envejecimiento artificial

Los avances en este área han ido en paralelo con el progreso en el conocimiento sobre los mecanismos de degradación atmosférica de los sistemas poliméricos. Así, parece existir una relación clara directa entre la intensidad de los rayos solares, y la velocidad de deterioro de la pintura. Por ello, una intensa fuente de luz es considerada como la primera premisa para acelerar la degradación de polímeros en el laboratorio (43).

En la actualidad, hay un gran número de aparatos y

métodos para ensayos de envejecimiento acelerado en el laboratorio (DEF-1053 nº 26, ASTM G 23-tipo arco de carbón-, ASTM G 26 -tipo arco de xenón-, ASTM G 53 -tipo UV-condensación-, etc.). Sin embargo, a pesar de que existen estos recursos, es difícil obtener resultados reproducibles y de aplicabilidad universal. Por ello, la afirmación bastante pesimista recogida de un informe de Papenroth (44): "Un método general de envejecimiento acelerado válido en todos los casos no existe y no existirá".

Los ensayos de envejecimiento acelerado se llevan a cabo en cámaras especiales en cuyo interior se sitúan las probetas pintadas. En todos estos ensayos hay una fuente de luz ultravioleta de alta intensidad y posibilidad de humedecer las superficies de ensayo.

Ensayos de corrosión acelerada

Existen como una docena de éstos métodos (niebla salina, Kesternich, etc.) que vienen siendo utilizados para evaluar la resistencia a la corrosión de metales, aleaciones, recubrimientos, etc. El mayor inconveniente de todos estos ensayos es que sus resultados, a menudo, no se correlacionan satisfactoriamente con la experiencia práctica.

En consecuencia, se vienen desarrollando últimamente ensayos cíclicos, en donde las condiciones de exposición, especialmente temperatura y humedad, se varían sistemáticamente. Los resultados obtenidos en tales ensayos cíclicos concuerdan mejor con la práctica que en aquellos ensayos realizados en condiciones constantes. Sin embargo, en la actualidad no existe todavía un único ensayo acelerado que correlacione satisfactoriamente con la exposición a largo plazo. Existe pues una demanda de ensayos de corrosión de aplicación universal (45).

Ensayos electroquímicos de corrosión

Los métodos electroquímicos están muy bien establecidos en los estudios de corrosión de metales desnudos, aleaciones y recubrimientos metálicos. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas a recubrimientos de pintura, ha sido poco común. En 1973 Wolstenholme (46) reconocía que los ensayos electroquímicos no habían proporcionado, en general, información útil a este respecto. Esta situación cambiaría una década después, mediante la utilización de métodos electroquímicos de corriente alterna en lugar de corriente continua. Las ventajas que se aducen de estas medidas sobre los ensayos clásicos, de corriente continua, es su naturaleza no destructiva y la posibilidad de que la corrosión y deterioro del recubrimiento puedan predecirse antes de que aparezcan las primeras manifestaciones visuales de deterioro (43). Esto coincide con las tendencias actuales en cuanto al desarrollo de métodos de evaluación rápida o de predicción, antes que ocurran cambios sustanciales aparentes (43).

2. OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA INVESTIGACION

A lo largo de la Introducción de esta Memoria se ha pasado revista al estado actual del tema, considerando algunos de los factores con incidencia en el comportamiento en la atmósfera de los sistemas anticorrosivos de pintura.

No podemos decir que sea un tema "laguna" en la literatura científico-técnica; son numerosas las publicaciones existentes sobre el particular. Pero sí podemos decir que no abundan las investigaciones realizadas con la rigurosidad requerida. Y vamos a explicar los porqués de esta aseveración.

En primer lugar, son pocos los estudios realizados sobre el comportamiento de sistemas de pintura en la atmósfera, donde ésta se haya analizado y calibrado en profundidad. Como se ha mencionado puede ser muy engañoso dejarse llevar por simples apreciaciones subjetivas calibrando la agresividad de una determinada atmósfera únicamente en función de las características de su entorno. Obviamente, la aplicabilidad de los resultados experimentales y conclusiones será tanto mayor cuanto más rigurosamente se haya realizado la caracterización del tipo de atmósfera y su agresividad.

Por otro lado, ya se ha dicho que los ensayos de exposición natural necesitan, por su lentitud, de años de experimentación para alcanzar conclusiones valiosas. Esto ha influido en que los investigadores hayan acudido a ensayos acelerados de laboratorio para acortar el tiempo de experimentación. Ciertamente han acertado el tiempo de ensayo pero a su vez han alterado las condiciones de exposición, con lo que frecuentemente las conclusiones que han alcanzado se alejan de la realidad, adolecen de falta de fiabilidad, o bien, no suministran en plenitud la información requerida.

Había pues que tener paciencia y dejar transcurrir un número de años para sacar provecho a una técnica experimental ancestral, como son los ensayos naturales, lenta y costosa, pero de una fiabilidad todavía hoy no superada por las técnicas instrumentales más novedosas y sofisticadas que han ido

apareciendo con los años.

Y finalmente, un aspecto de la mayor importancia en esta investigación era conocer el efecto de la presencia de herrumbre y contaminantes salinos hidrosolubles en la intercara acero/pintura, consecuencia de la exposición previa del acero (sin recubrir) en atmósferas contaminadas. Su conocimiento en profundidad suministraría una información práctica de gran interés. ¿Qué grado de limpieza de la herrumbre es necesario alcanzar para no acortar la vida del sistema de pintura?. Téngase en cuenta la transcendencia económica de esta información, conocidos los altos costes de la preparación de superficie, en continuo aumento. Para dilucidar esta cuestión en la investigación se ha partido de herrumbres no contaminadas, para separar el efecto de la herrumbre del de los contaminantes salinos. ¿Cuántos estudios que aparecen en la bibliografía sobre el particular han quedado invalidados por no deslindar ambos efectos!.

En la protección del acero estructural en la atmósfera mediante recubrimientos de pintura opera el trinomio atmósfera-sistema de pintura-estado de la superficie de acero. Además de la versatilidad de cada uno de estos componentes, la existencia de interrelaciones e interacciones entre ellos complica extraordinariamente su estudio.

Citemos un ejemplo que pone de manifiesto esta cuestión. En una atmósfera de baja agresividad (corrosividad) podría ser suficiente la utilización de esquemas de pintura de baja resistencia química, con un espesor de película no muy elevado y aplicados sobre superficies de acero donde la herrumbre no se haya eliminado totalmente. Pero si se tratase de atmósferas de elevada agresividad, quizás fuera imprescindible acudir a sistemas de pintura de alto espesor y resistencia química y aplicados sobre sustratos de acero perfectamente limpios para conseguir durabilidades similares a las del caso anterior. El conocer en profundidad el efecto de los diferentes elementos de aquel trinomio ha sido el objetivo fundamental de esta investigación.

Aquél que se encuentre algo familiarizado con especificaciones de protección anticorrosiva para el acero mediante sistemas de pintura, se ha encontrado con situaciones como el ejemplo que a continuación exponemos:

Sistema de pintura: X
 Principales usos: Exposición atmosférica.
 Aplicación sobre: Acero chorreado al grado CSA 2 1/2 (SIS 055900-1967).
 Espesor de película seca recomendable:
 Imprimación: 30 µm.
 Acabado: 60 µm.
 Total: 120 (máximo) - 60 (mínimo) µm.

¡Cuántos interrogantes e incertidumbres se encierran en estos distintos apartados!

¡Cuán ambigua es la definición del medio!. La "exposición atmosférica" es enormemente variable, va desde aquellas atmósferas secas de baja corrosividad a aquellas otras húmedas, próximas a la costa e impurificadas con humos industriales de alta agresividad. ¿Requerirán todas ellas la misma consideración en cuanto a criterios de protección?. Obviamente no deberá ser así, pero para poder dilucidar esta cuestión resulta necesario emprender una investigación sistemática en diferentes atmósferas tipo, que cubra la gama de agresividades, y perfectamente calibradas en cuanto a corrosividad atmosférica, de modo que los resultados y conclusiones que se obtengan puedan ser posteriormente aplicados en la práctica.

Aplicación sobre acero chorreado al grado ASA 2 1/2. El grado de limpieza dependerá del sistema de pintura (tipo y quizás también espesor), que vaya a aplicarse y de la agresividad de la atmósfera donde vaya a exponerse el sistema. Ciertamente el costo de la operación de limpieza puede reducirse notablemente si se rebajan las pretensiones del estado de la superficie hasta el grado totalmente necesario.

Los interrogantes que presenta el estado de la superficie son numerosos: ¿Qué influencia tiene el tipo de pintura con referencia al acabado superficial sobre el que debe ser aplicado el sistema?. ¿Qué papel desempeña la atmósfera en los requerimientos de preparación de superficie?. ¿Qué orden de importancia tienen la herrumbre, las especies hidrosolubles, etc. que contaminan la superficie de acero?. ¿A partir de qué grado cabe considerar excesiva la presencia de herrumbre sobre la superficie metálica?. ¿Y de restos de contaminantes salinos?. ¿Introduce diferencias notables en estas situaciones el empleo de unos u otros sistemas de pintura?. ¿Cuáles son los niveles críticos de concentración de aquellos contaminantes salinos, por encima de los cuales el efecto deteriorante es intenso?. Todos ellos son puntos importantes en los que la bibliografía actual no apunta doctrina alguna.

Espesor del recubrimiento de pintura. El espesor total del sistema será función, asimismo, de la agresividad ambiental y del tipo de recubrimiento de que se trate. Ya se ha comentado en la Introducción la importancia del espesor total del sistema, pero se echan en falta investigaciones donde se aborde de una manera sistemática su estudio. ¿Tendrán todas las pinturas los mismos requerimientos en cuanto a espesor de película?. Sería interesante pues, poder determinar para cada tipo de atmósfera y sistema de pintado unos espesores mínimos (de imprimación y total) para una protección eficaz contra la corrosión atmosférica.

Como ha podido observarse, la protección por pintura del acero expuesto a la atmósfera, a pesar de ser un tema antiguo encierra una serie de lagunas de conocimiento cuyo esclarecimiento resulta del mayor interés para la utilización óptima de este medio ancestral de protección anticorrosiva.

Sentadas en la Introducción las bases y estado actual de conocimientos sobre el tema de la protección por pintura de estructuras de acero, en este apartado de objetivos hemos ido pasando revista a algunas de las muchas lagunas de conocimiento

existentes. A continuación expondremos el plan experimental que diseñamos para su esclarecimiento y los resultados y conclusiones obtenidos.

El que hayamos alcanzado o no el fin que buscábamos lo dejamos a la consideración de esta Comisión.

3. PLANIFICACION DE LA INVESTIGACION

Como ha sido expuesto en el apartado anterior de Objetivos, son diversos los factores que han sido objeto de estudio en esta investigación. A continuación exponemos para cada uno de los distintos factores los aspectos concretos del estudio.

3.1. Probetas de ensayo

Para la preparación de las probetas de ensayo se ha partido de chapas de acero de construcción, laminado en caliente y de bajo contenido en carbono, de 3 mm de espesor. Se expone en la Tabla 10 la composición del acero. Las chapas presentaban la típica superficie azulada, característica de este tipo de material, y su estado se correspondía con el grado A de la norma sueca SIS 055900-1967. (Fig. 7). En la Fig. 8 se presenta una micrografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido, correspondiente a un corte transversal de la chapa de acero, en la que puede observarse la capa de laminación, que presenta un espesor de aproximadamente 12 μm .

El tamaño de las probetas fue variable en función del tipo de ensayo.

3.2. Estados de la superficie de acero considerados

La investigación sobre el efecto de esta variable ha contemplado los siguientes aspectos:

- a) grado de eliminación de la herrumbre, y
- b) grado de contaminación salina presente en la superficie de acero.

3.2.1. Grado de eliminación de la herrumbre

Era interesante conocer el efecto de la presencia de herrumbre en la intercara acero/pintura en la estabilidad y duración del revestimiento orgánico. Pero para conocer el efecto

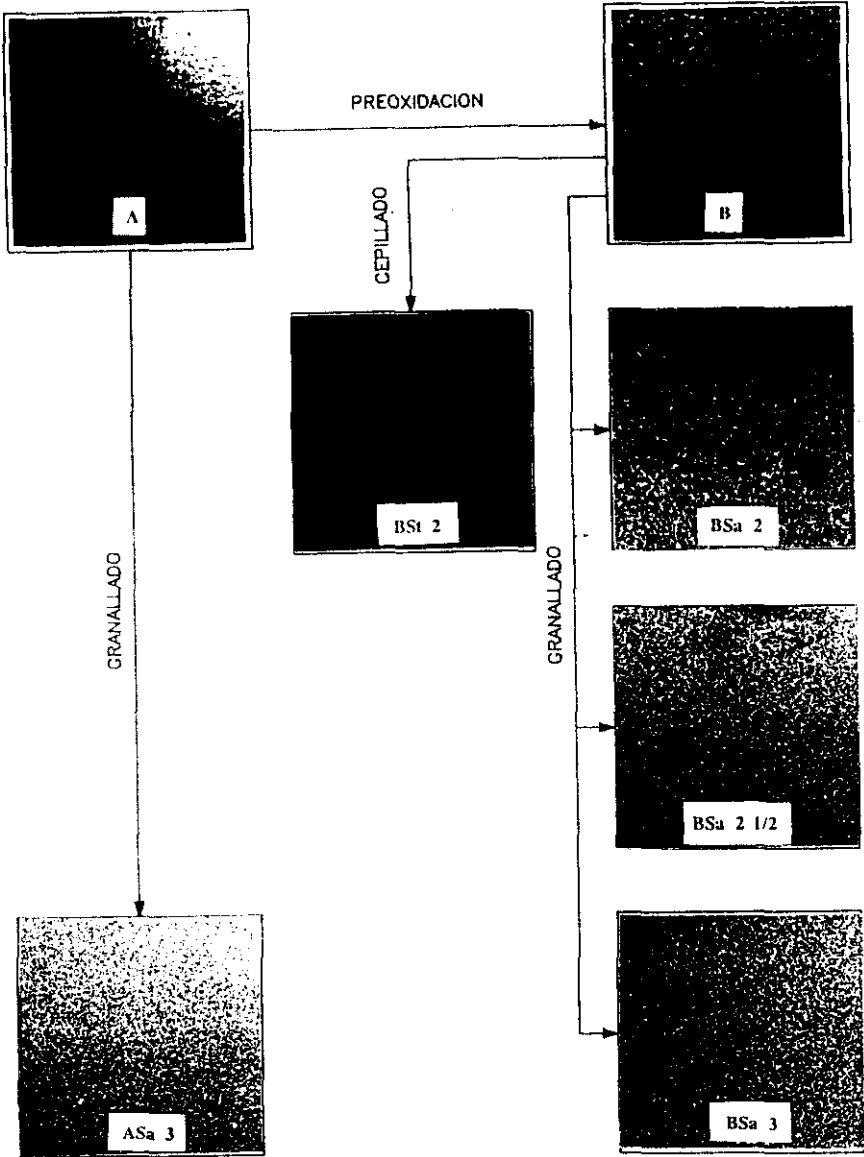


Fig. 7. Estados de la superficie de acero considerados en la investigación. En cada fotografía se señala la correspondencia con la norma SIS 055.900.

de la presencia de herrumbre (pura, no contaminada) fue necesario preoxidar el acero en una atmósfera rural (no contaminada) hasta el grado B de la citada norma sueca (Fig. 7).

Las probetas de acero, una vez preoxidadas al grado B en la atmósfera de El Pardo, fueron retiradas de la estación de ensayos y en el laboratorio sufrieron un proceso de limpieza (eliminación de la herrumbre) considerándose distintos grados de limpieza.

Se eligieron como grados de limpieza (Fig. 7):

- limpieza manual: BST 2. La operación se realizó mediante cepillos de alambre de acero. En la Fig. 9 se expone una micrografía de un corte transversal de una probeta, correspondiente a este estado de superficie. Se observa junto a zonas de herrumbre la existencia de zonas de acero limpio,
- limpieza por chorro con abrasivo: BSa 2, BSa 2 1/2 y BSa 3. La operación se realizó por chorreado centrífugo, utilizando como abrasivo granalla esférica (S-280). Los distintos grados de limpieza se obtuvieron retirando las muestras a distintos tiempos de impacto del abrasivo,
- testigo: ASA 3. Acero de partida (grado A), no preoxidado, y granallado al grado Sa 3 (Fig. 10).

3.2.2. Grado de contaminación salina

Se consideraron dos tipos de contaminación salina, FeSO_4 y NaCl , los dos contaminantes mas comunmente encontrados entre los productos de corrosión del acero expuesto a la atmósfera. El sulfato ferroso procede de la contaminación por dióxido de azufre en la atmósferas urbanas e industriales y el cloruro sódico de la salinidad presente en las atmósferas marinas.

La presencia de contaminación salina en la intercara acero/pintura se simuló dosificando sobre superficies de acero preparadas al grado ASA 3 cantidades variables de FeSO_4 y NaCl , incorporados previamente a soluciones de agua destilada y metanol; este último compuesto se añadió para favorecer una

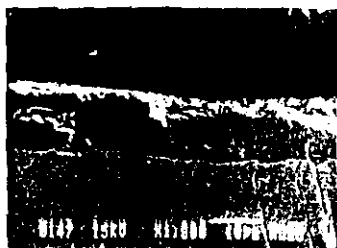


Fig. 8. Acero de partida utilizado en la investigación.
Corte transversal mostrando la capa de laminación.

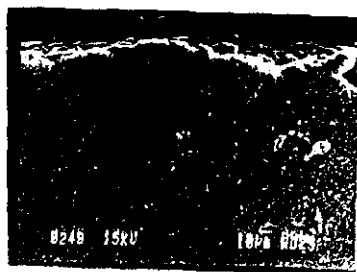
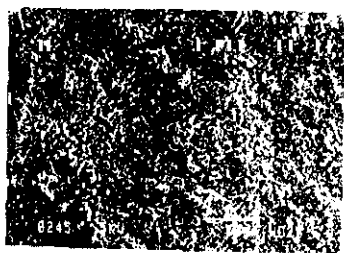


Fig. 9. Estado de superficie BSt 2.
Arriba: aspecto que presentaba la superficie
herrumbada.
Abajo: Micrografía de un corte transversal.
Se observan zonas con herrumbre junto con zonas
de acero limpio.

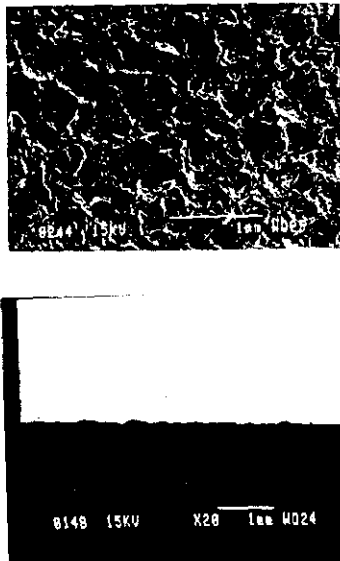


Fig. 10. Estado de superficie ASA 3.
Arriba: Aspecto que presentaba la superficie despues del granallado.
Abajo: Perfil de rugosidad (corte transversal).

rápida evaporación del disolvente y disminuir al máximo la formación de herrumbre sobre el sustrato de acero. Para este mismo fin, una vez esparcida uniformemente sobre la superficie la cantidad adecuada de solución que nos aseguraba una concentración determinada de contaminante sobre el metal (Fig. 11), la probeta se introducía en una estufa para la rápida evaporación del disolvente.

En la Tabla 11 se exponen las dosificaciones empleadas de ambos contaminantes salinos.

3.3. Sistemas de pintura empleados

3.3.1. Tipos genéricos. Especificaciones

Como ha sido comentado en la Introducción, para la protección contra la corrosión atmosférica mediante recubrimientos de pintura se emplea un sistema o esquema de pintura, compuesto por pinturas de imprimación, intermedia y acabado.

Aunque son numerosos los tipos diferentes de pintura existentes para la protección del acero a la atmósfera, se reducen a unos cuantos los tipos genéricos de pintura con amplia utilización, por lo que en ellos decidimos conducir la investigación.

La selección de los sistemas de pintura se realizó conjuntamente con los fabricantes nacionales de pintura involucrados en el proyecto y con la División de Materiales Protectivos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas", organismo que además de ser el único en España que había normalizado este tipo de recubrimientos, es el organismo nacional encargado de los ensayos de recepción y homologación de los productos fabricados de acuerdo con aquellas especificaciones (47).

De este modo considerábamos dos aspectos importantes. Uno, que los sistemas de pintura a estudiar fuesen de gran utilización, con lo que asegurábamos la aplicación en la práctica



Fig. 11. Distribución del contaminante salino sobre la superficie de acero.

Tabla 10. Composición del acero correspondiente a la chapa a partir de la cual se prepararon las probetas de ensayo.

C	< 0,05
Si	< 0,05
Mn	0,23
P	< 0,02
S	< 0,02

Tabla 11. Niveles de contaminación salina ensayados, en mg/m².

NaCl	FeSO ₄
20	150
100	250
500	500

de los resultados de esta investigación. Otro, que los recubrimientos de pintura que recibiéramos en el laboratorio para la preparación de las probetas de ensayo, obedeciesen fielmente a las referidas especificaciones nacionales.

En la Tabla 12 se detallan las características de los sistemas de pintura seleccionados.

Todas las pinturas recibidas en el laboratorio del CENIM, antes de su aplicación, fueron verificadas en cuanto al cumplimiento de las especificaciones de referencia respectivas. Los ensayos de recepción de las muestras fueron realizados por la Sección de Protectivos y Sistemas de Protección del INTA, y se detallan en el Anexo III.

3.3.2. Condiciones de aplicación

Previamente a la aplicación de las pinturas, se eliminaron restos de polvo, aceite, etc. de la superficie del acero con un disolvente universal.

Todas las pinturas se aplicaron mediante proyección aerográfica siguiendo fielmente las instrucciones de los fabricantes de pintura correspondientes, dejando transcurrir los tiempos de repintado adecuados entre capa y capa con el fin de obtener los espesores totales de película previamente seleccionados. Las condiciones de aplicación de los diferentes esquemas se han reflejado en la Tabla 13.

3.3.3. Espesores de película seca considerados

En la Tabla 14 se detallan, para cada sistema de pintura, los espesores nominales de película seca ensayados. Se indica tanto el espesor nominal total como los espesores nominales individuales correspondientes a los diferentes componentes del esquema.

Una vez aplicado cada recubrimiento, se dejó transcurrir el tiempo de curado adecuado para realizar las

Tabla 12. Especificaciones correspondientes a los diferentes componentes de los sistemas de pintura estudiados.

Tipo Genérico	Componentes del sistema		
	Imprimación	Intermedia	Acabado
GRASO/ALCIDICO (1)	INTA 164101	---	INTA 164218 (Fac.A)
GRASO/ALCIDICO (2)	INTA 164103	---	INTA 164218 (Fac.A)
ALCIDICO	INTA 164201A	---	INTA 164218 (Fac.B)
CLOROCAUCHO	INTA 164705	INTA 164701A	INTA 164704A
VINILICO	INTA 164604	INTA 164602A	INTA 164603A
POLIURETANO	RENFE 03.323.125	RENFE 03.323.125	RENFE 03.323.125
EPOXI/POLIURETANO	MIL-C-82407 (CG)	RENFE 03.323.125	RENFE 03.323.125
Rico en cinc(PRZ) (Silicato de etilo)	INTA 164408	---	---
P.R.Z./CLOROCAUCHO	INTA 164408	capa de enlace	INTA 164704A
P.R.Z./VINILICO	INTA 164408	capa de enlace	INTA 164603A

Tabla 13. Condiciones de aplicación de los distintos recubrimientos de pintura.

Sistema graso/alcídico y alcídico

Diluyente: White spirit.

Sistema clorocaucho

Diluyentes: Xileno y Tolueno.

Imprimación: Dilución al 20- 25%.

Intermedia: Dilución al 80%.

Acabado: Dilución al 20- 25%.

Sistema vinílico

Disolvente: Tolueno/ Metil- etil- cetona.

Imprimación, Intermedia, Acabado: Dilución al 20%.

Sistema Poliuretano

Diluyentes: Xileno/ Metil- etil- cetona, 4/1 (vol.)

Imprimación, Intermedia y Acabado: Dilución al 15- 20%.

Sistema epoxi/poliuretano

Imprimación

Disolventes: Xileno/ Metil- etil-cetona: 4/1 (en volumen)

Dilución: 15- 20%.

Intermedia y Acabado: Idem al sistema poliuretano.

Sistema PRZ/Clorocaucho

Intermedia:

Diluyente: Isopropanol 10%.

Tabla 14. Espesores nominales de película seca, en μm , considerados en el estudio

Sistema de pintura	Espesor Imprimación	Espesor Intermedia	Espesor Acabado	Espeso Total	Obser.
GRASO/ALCIDICO(1)	40- 60	---	20- 30 50- 80	60- 90 90- 130	*
	130- 160		40 80- 110	170- 200 210- 270	
GRASO/ALCIDICO(2)	30- 50	---	20 60	50- 70 90- 110	*
	50- 70	---	40 80	90- 110 130- 150	
ALCIDICO	10- 50	---	40 70	70- 90 100- 120	
	60- 80	---	30 60	90- 110 120- 140	
CLOROCAUCHO	25- 35	15	20	60- 70	
	20- 30 40- 50	40 50	20 20	80- 90 110- 120	*
VINILICO	20- 30	20 40	20 20	60- 70 80- 90	*
	40- 60	50 80	20 20	110- 130 140- 160	
POLIURETANO	30	40- 50 60- 70	30 30	100- 110 120- 130	*
	40- 60	50	30 50	120- 140 140- 160	
EPOXI/POLIURETANO	40	20- 30 50- 60	30 60	90- 100 150- 160	*
	70- 90	50	30 60	150- 170 180- 200	
Rico en cinc (PRZ) (silicato de etilo)	50- 70 120- 140	---	-- --	50- 70 120- 140	*
P.R.Z./Clorocaucho	40- 50	20 20	20 40	80- 90 100- 110	
	80- 90	20	20 40	120- 130 140- 150	*
P.R.Z./Vinílico	50- 70	20	20 40	90- 110 110- 130	
	70- 90	30	20 40	120- 140 140- 160	*

* Espesor mínimo del sistema de acuerdo con la opinión de los diferentes fabricantes de pintura que participaron en el estudio.

determinaciones de espesor.

Las mediciones de espesor se llevaron a cabo con la ayuda del equipo Minitector, modelo FN, de la firma Elcometer. Se realizó un mínimo de cinco medidas de espesor en distintas zonas de la probeta. El valor medio de estas mediciones es el espesor medio que reflejan las tablas que aparecen a lo largo de esta Memoria. El grado de uniformidad del recubrimiento aplicado fue aceptable en todos los casos.

Los espesores considerados (Tabla 14) reflejan un intervalo lo suficientemente amplio como para estudiar en profundidad el efecto de esta importante variable. Asimismo, en estos intervalos se contempla el espesor mínimo recomendable por los diferentes fabricantes de pintura que participaron en el estudio (última columna de la Tabla 14).

3.4. Técnicas experimentales empleadas

En este apartado se reseñan únicamente las técnicas experimentales empleadas sistemáticamente en la investigación. Sin embargo, en la discusión de los resultados se hará referencia a otras técnicas instrumentales a las que también se acudió para corroborar, confirmar o esclarecer los resultados experimentales obtenidos.

3.4.1. Ensayos de exposición atmosférica

Los ensayos de exposición atmosférica fueron llevados a cabo en una red de estaciones de ensayo diseñada ex-profeso para esta investigación. Algunas de las estaciones de ensayo, caso de las estaciones de Hospitalet, Cartagena, Huelva, Polinya, Vigo y San Adrián, fueron construidas por empresas que colaboraron en la investigación (Fig. 12).

El bastidor empleado para la exposición de las probetas de ensayo fue del tipo Hudson, con una inclinación de 45°, estando por lo general orientada la cara expuesta de las probetas de ensayo hacia el Nor-Oriente. En el montaje de las estaciones

de ensayo se siguió la metodología ISO/DIS 8565.

La Tabla 15 muestra la situación de las distintas estaciones de ensayo donde se llevó a cabo el estudio.

Era importante antes de iniciar la exposición de las probetas evaluar lo mas perfectamente posible la agresividad de las distintas atmósferas. Para ello, además de conocer el entorno de las diferentes estaciones de ensayo, lo que nos daba una primera indicación de la atmósfera aparente, se calibró su corrosividad atmosférica mediante diversas técnicas. Figura en el Anexo II la caracterización del entorno de las estaciones de ensayo y el procedimiento seguido para la calibración de su corrosividad atmosférica.

En la Tabla 16 se expone la clasificación en cuanto a corrosividad de las diferentes estaciones de ensayo y en la Fig. 12 un montaje fotográfico de las diferentes estaciones de ensayo.

Las probetas utilizadas en estos ensayos tenían unas dimensiones de 12,5 cm x 25 cm (Fig. 13). Se diferencian dos zonas en la superficie de ensayo, correspondiendo la zona superior al sistema de pintura aplicado con un mayor espesor de película.

Se realizó una incisión de 1 mm (que llegaba hasta el acero base) al recubrimiento de pintura, para conocer el comportamiento y deslaminación del sistema en zonas no protegidas.

Los bordes de las probetas disponían de un mayor espesor de recubrimiento, aplicado por inmersión, para evitar deterioros anticipados del sistema en esas zonas críticas de la superficie metálica.

3.4.2. Ensayos de laboratorio

De acuerdo con lo comentado en la Introducción resultaba interesante realizar paralelamente distintos estudios de laboratorio con otras técnicas instrumentales de mayor velocidad de respuesta. El interés era doble. Por un lado, tratábamos de conocer el tipo de información que estas otras técnicas eran

Tabla 15. Situación de las distintas estaciones de ensayo donde se llevó a cabo el estudio.

Estación	Situación	Organismo/ Empresa
Cartagena	Cartagena, Murcia.	Empetrol, S.A.
El Pardo	El Pardo, Madrid	Presa de El Pardo Patrimonio Nacional
Hospitalet	Hospitalet, Barcelona.	Fuerzas Eléctricasde Cataluña, S.A.
Huelva	Huelva	Cros, S.A.
Madrid	Madrid	CENIM, CSIC.
Montcada	Montcada y Reixach, Barcelona	Valentine, S.A.
Polinya	Polinya, Barcelona	Pinturas Marinas Hempel, S.A.E.
San Adrian	San Adrián del Besós, Barcelona.	Industrias Químicas Procolor, S.A.
Sestao	Sestao, Bilbao	Astilleros Españoles, S.A.
Vigo	Vigo, Pontevedra	Centro de Trans- misiones de la Armada

Tabla 16. Clasificación de las diferentes estaciones de ensayo en cuanto al tipo de atmósfera que las rodea y corrosividad (ver Anexo III).

Tipo de Atmósfera		Estación	Corrosividad*
Rural		El Pardo	Media- Baja
		Polinya	
Urbana	Suave	Madrid	Media- Baja
		Montcada	
	Moderada	Hospitalet	Medio- Alta
Industrial	Suave	San Adrián	Alta
	Moderada	Cartagena	
Industrial/ Marina	Moderada	Sestao	Alta
		Vigo	
	Severa	Huelva	Muy Alta

Corrosividad creciente

Corrosividad

↓

* De acuerdo con ISO/ DP 9223.

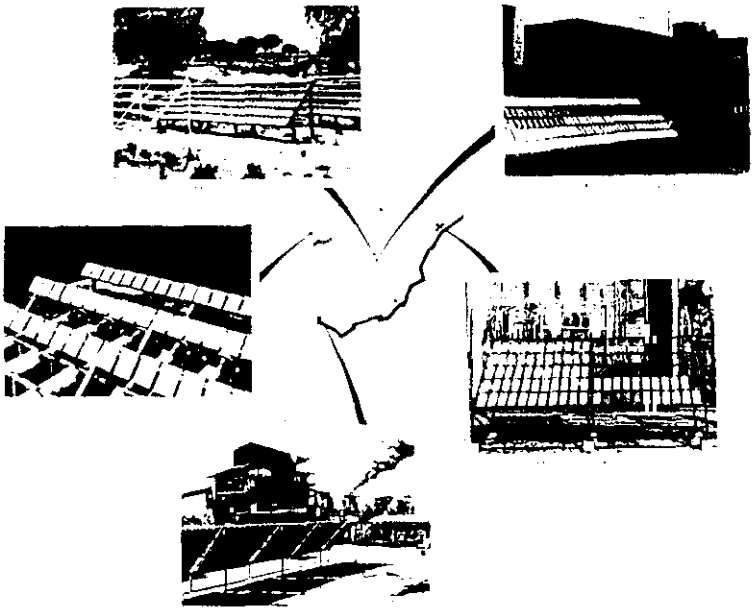


Fig. 12. Situación de las diferentes estaciones de ensayo y vista panorámica de algunas de ellas.

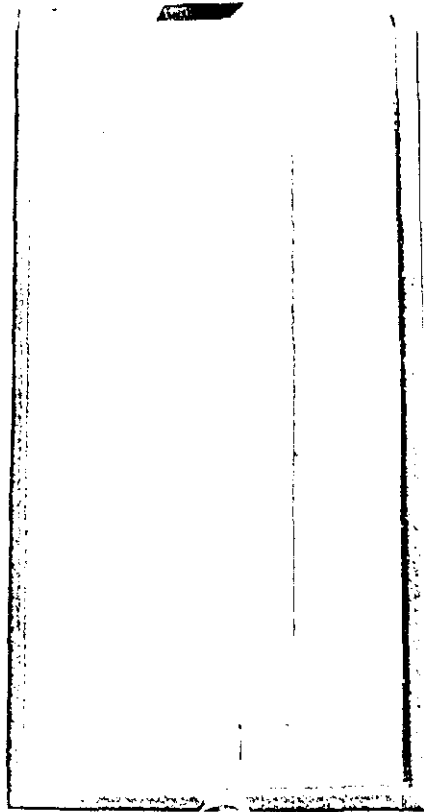


Fig. 13. Aspecto que presentaban las probetas de ensayo al iniciar la exposición atmosférica.

capaces de suministrar, y por otro, verificar su fiabilidad como alternativas a los ensayos de exposición atmosférica.

3.4.2.1. Ensayos de envejecimiento artificial

Se realizaron dos tipos de ensayos de envejecimiento artificial. Ambos se llevaron a cabo con la ayuda del personal de en la División de Materiales Protectivos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas".

Ensayo Tipo Arco de Carbón

Este ensayo se realizó de acuerdo con la norma británica DEF-1053, Method N° 26. En la Fig. 14 se presenta un diagrama del equipo utilizado. En este equipo las muestras pintadas son sometidas a determinados ciclos de luz y pulverización con agua. En los ciclos de luz, ésta es suministrada por arcos de carbón. Los ciclos de agua se llevaron a cabo mediante pulverizaciones de agua desionizada de una resistividad superior a $300.000 \Omega\text{-cm}^1$.

Se realizaron ciclos alternativos de luz y pulverización con agua, de seis horas cada uno, hasta un total de 3.500 horas, manteniéndose la temperatura del interior de la cámara en 40°C .

Las probetas de ensayo tenían unas dimensiones de 6 cm x 15 cm y no presentaban incisión en el recubrimiento de pintura.

Ensayo Tipo Ultravioleta-Condensación

También denominado "ensayo de punto de rocío", este procedimiento está basado en el hecho de que la acción simultánea de la humedad y de la energía radiante acelera notablemente la degradación de los revestimientos orgánicos. Está comprobado que cuando un recubrimiento de pintura se expone a la acción de la luz solar en las primeras horas de la mañana, cuando todavía su

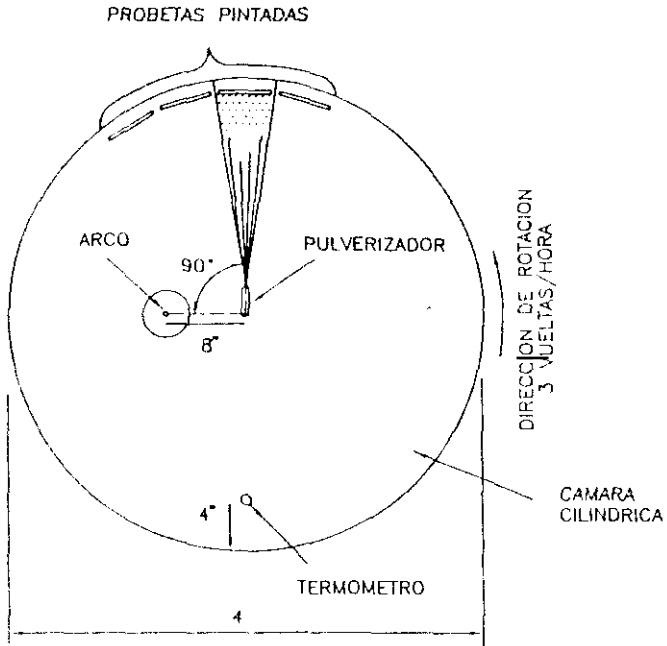


Fig. 14. Diagrama de la cámara utilizada en el ensayo tipo arco de carbón.

superficie está húmeda por el rocío o la lluvia, su degradación se produce más rápidamente que si está expuesto solamente a la acción de la luz solar en un clima muy seco.

Este ensayo se realizó de acuerdo con la norma ASTM G-53. En la Fig. 15 se expone una sección esquemática del equipo. Los ciclos de exposición a la luz ultravioleta (65°C) y condensación (44°C) tuvieron una duración de 4 horas cada uno, con un intervalo de media hora entre ambos. La duración total del ensayo fue de 3.200 horas.

Las probetas de ensayo tenían unas dimensiones de 6,5 cm x 15 cm. y no presentaban incisión en el recubrimiento de pintura.

3.4.2.2. Ensayo de corrosión acelerada (niebla salina)

Este ensayo se llevó a cabo en una cámara de niebla salina Ericksen Mod., I de 1.000 litros de capacidad (Fig. 16), siguiéndose la norma ASTM B117. La duración total del ensayo fue de 3.200-3.500 horas. Las probetas de ensayo tenían unas dimensiones de 10 cm x 12 cm. y no presentaban incisión en el recubrimiento de pintura.

3.4.2.3. Ensayos electroquímicos

Estuvieron basados fundamentalmente en la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Se utilizó para estos estudios un medidor vectorial analógico de impedancia Hewlett-Packard, modelo 4.800-A, utilizando un intervalo de frecuencias entre 5 y 55.000Hz. (Fig. 17).

Se aplicó la técnica del doble electrodo, ampliamente utilizada para el estudio del sistema metal/pintura (48). Como contraelectrodo actuaba una lámina de titanio platinado de 25 cm² de superficie, cuya impedancia puede considerarse despreciable frente a la del electrodo pintado de trabajo. Una fotografía del montaje utilizado se expone en la Fig. 18. Un tubo de metacrilato transparente, para así visualizar mejor la evolución del

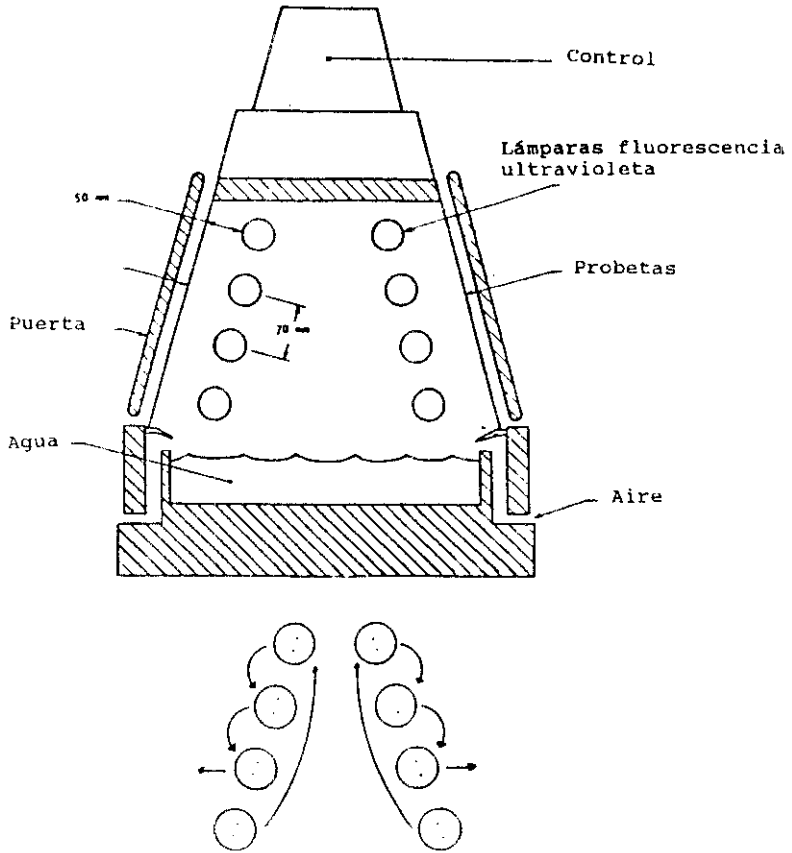


Fig. 15. Esquema del equipo utilizado en el ensayo tipo ultravioleta- condensación.



Fig. 16. Cámara de niebla donde se llevó a cabo el estudio.

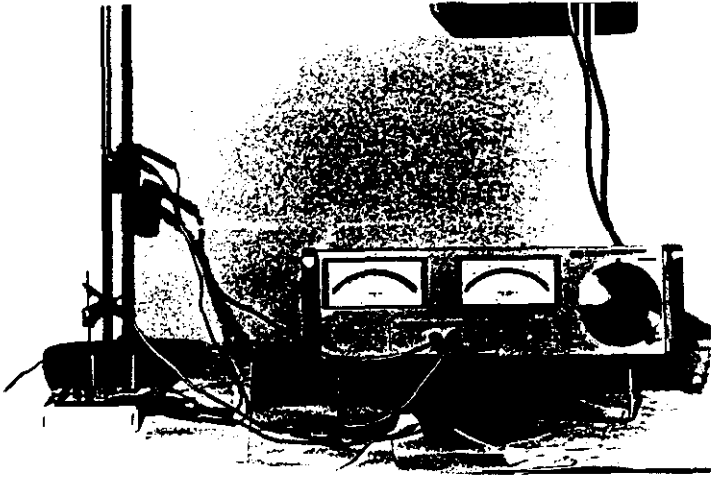


Fig. 17. Montaje utilizado para la medida de impedancia.

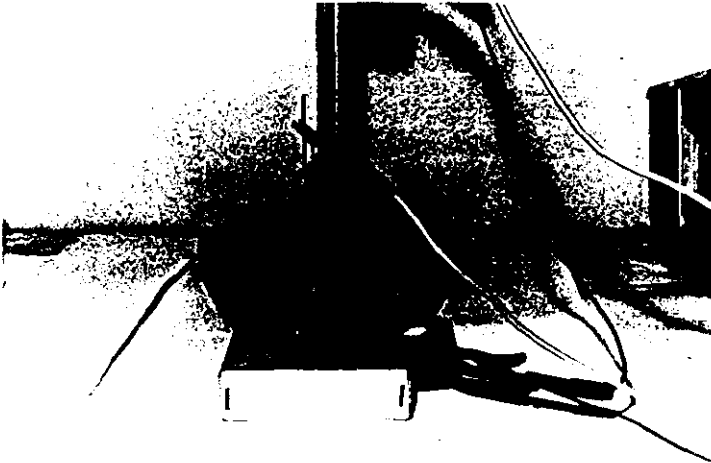


Fig. 18. Detalle en el que se observa la probeta utilizada en los estudios de laboratorio y conexiones electricas al equipo de medida.

recubrimiento, se adhería a la superficie pintada mediante un sellador de silicona. El tubo, que delimitaba un área interior expuesta a la acción del electrolito de aproximadamente $3,1 \text{ cm}^2$, contenía agua destilada.

El procedimiento experimental, en esencia, consiste en hacer un barrido de frecuencias en torno al potencial de corrosión, y, medir para cada frecuencia impuesta el módulo del vector de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase φ .

Los resultados correspondientes a probetas nuevas (no envejecidas) fueron presentadas por el autor de esta Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias Químicas (49). Ahora se presentan nuevos resultados, obtenidos esta vez con probetas envejecidas durante cuatro años en la atmósfera de Madrid.

3.5. Diseño experimental

Teniendo en cuenta los factores y variables considerados, y los correspondientes niveles de actuación de cada una de ellas (Tablas 17-19), un estudio completo haciendo intervenir, a la vez, a todas las variables y niveles hubiese supuesto preparar decenas de miles de probetas, lo que hubiese acrecentado en demasía el tiempo de preparación de las probetas de ensayo y coste de la investigación.

Por ello, se diseñó un plan experimental a base de bloques factoriales, lo que redujo enormemente el número total de probetas de ensayo.

El diseño experimental (Tabla 20) contempla un bloque principal de ensayos y un bloque auxiliar. En el bloque principal se estudia en profundidad la variable grado de eliminación de la herrumbre, haciendo intervenir a los dos restantes factores (recubrimiento de pintura y técnica experimental) en todos sus niveles.

El bloque auxiliar se reserva para el estudio de la otra variable relativa al factor preparación de superficie, contaminación salina. En este bloque la variable objeto de estudio se ensayó en todos sus niveles, pero las restantes

variables solo actuaron en algunos de sus niveles, precisamente aquellos que consideramos a priori mas significativos con relación al efecto promovido por la variable que encabezaba el bloque auxiliar.

Si bien es cierto que con este diseño factorial ha podido ocultarse alguna información de interés, como se verá a lo largo de la discusión de los resultados, este aspecto cabe considerarlo como mínimo, y en cambio el diseño ha permitido obtener con un relativo bajo número de probetas de ensayo, unas 2.500 aproximadamente, una abundante información sobre el comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos de pintura, factores y variables implicados y técnicas de experimentación.

Tabla 17. Factor "Preparación de superficie PS". Variables y niveles considerados en el estudio.

FACTOR : PREPARACION DE SUPERFICIE

Variable: Eliminación de la herrumbre "EH".

Niveles

1 - BST 2	(SIS 055900- 1967).	Limpieza manual (cepillo).
2 - BSA 2	"	Granallado.
3 - BSA 2 1/2	"	"
4 - BSA 3	"	"
5 - ASA 3 (testigo)	"	"

Variable: Contaminación salina (CS)

Niveles

1 - Sin contaminación	
2 - Contaminación por NaCl	20 mg/ m ²
3 - "	100 mg/ m ²
4 - "	500 mg/ m ²
5 - Contaminación por FeSO ₄	150 mg/ m ²
6 - "	250 mg/ m ²
7 - "	500 mg/ m ²

Tabla 18. Factor "Recubrimiento de pintura RP". Variables y niveles considerados en el estudio.

Variable: Tipo de pintura "TP".

- | | |
|-------------------------|---|
| 1 - Graso/ Alcídico (1) | 6 - Poliuretano |
| 2 - Graso/ Alcídico (2) | 7 - Epoxi/ Poliuretano |
| 3 - Alcídico | 8 - Rico en cinc (PRZ), silicato de etilo |
| 4 - Clorocaucho | 9 - PRZ/ Clorocaucho |
| 5 - Vinílico | 10 - PRZ/ Vinílica |

Variable: Espesores totales (μm) del sistema de pintura, (E).

Recubrimiento	F 1	E 2	E 3	E 4
Graso/ Alcídico(1)	60- 90 40-60/ -/20-10	90- 130 40-60/ - /50-70	170- 200 130-160/ - /40	210- 270 130-160/ - /80 - 110
Graso/ Alcídico(2)	50- 70 30-50/ -/20	90- 110 30-50/ - /60	90- 110 50-70/ -/ 40	130- 150 50-70/ - /20
Alcídico	70- 90 30-50/ -/40	100- 120 30-50/ - /70	90- 110 60-80/ -/ 30	120- 140 60-80/ - /60
Clorocaucho	60- 70 25-15/15/20	80- 90 20-30/40/ 20	110- 120 40-50/50/ 20	
Vinílico	60- 70 20-30/20/20	80- 90 20-30/40/ 20	110- 130 40-60/50/ 20	140-160 40-60/80/ 20
Poliuretano	100-110 30/40-50/30	120-130 30/60-70/30	120- 140 40-60/50/30	140-160 40-60/50/ 50
Epoxi/ Poliuretano	90-110 40/20-30/30	150-160 40/50-60/60	150- 170 70-80/50/30	180-200 70-90/50/ 60
Rico en cinc(PRZ) silicato de etilo	50- 70 50-70/- /-	120-140 120-140/-/-		
PRZ/ Clorocaucho	80- 90 40-50/20/20	100-110 40-50/20/40	120- 130 80-90/20/20	140-150 80-90/20/ 40
PRZ/ Vinílica	90-110 50-70/20/20	110-130 50-70/20/40	120- 140 70-90/30/20	140-160 70-90/30/ 40

Entre barras se señalan los espesores parciales de las diferentes componentes del sistema. Imprimación/ intermedia/ acabado.

Tabla 19. Factor "Técnica experimental(TA)" empleada para el estudio de efectos. Variables y niveles considerados en el estudio.

Variable: Ensayo de exposición atmosférica.
Tipo de atmósfera. (A).

Niveles	Estación	Atmósfera	Corrosividad
A 1	Cartagena	Ind. mod.	Alta
A 2	El Pardo *	Rural	Media- Baja
A 3	Hospitalet	Urb. mod.	Media- Alta
A 4	Huelva *	Ind.-Mar. severa	Muy Alta
A 5	Madrid *	Urb. suave	Media- Baja
A 6	Montcada	Urb. suave	Media- Baja
A 7	Polinya	Rural	Media Baja
A 8	San Adrian *	Ind. suave	Media- Alta
A 9	Sestao	Ind.-Mar. mod.	Alta
A10	Vigo	Ind.-Mar. mod.	Alta

* Se relacionaron como representativas de los diferentes niveles de corrosividad.

Variable: Ensayo acelerado de laboratorio (EA)

Niveles:

- | | | |
|-------|---------------------------|---|
| EA 1. | Envejecimiento acelerado. | Ensayo tipo arco de carbón |
| EA 2. | Envejecimiento acelerado. | Ensayo tipo ultra-violeta-condensación |
| EA 3. | Corrosión acelerada. | Ensayo de niebla salina. |
| EA 4. | Electroquímico. | Espectroscopía de impedancia electroquímica |

Tabla 20. DISENO FACTORIAL

BLOQUE	PREPARACION DE SUPERFICIE (PS)		RECUBRIMIENTO DE PINTURA (RP)		TECNICA EXPERIMENTAL (TA)	
	EH	CS	TP	E	A	EA
PRINCIPAL "ELIMINACION HERRUMBRE" (EH)	1,2,4,5	1	1 a 10	1 a 4	1 a 10	1 a 4
	3	1	1 a 10	1 a 4	2,4,5,8	1 a 4
AUXILIAR "CONTAMINACION SALINA" (CS)	5	1 a 7	1 a 10	1 a 4	2,4,5,8	1 a 4

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Evaluación del deterioro del recubrimiento de pintura

Son muy variados los tipos de deterioro que puede experimentar un recubrimiento de pintura (50), función, a su vez, del tipo de exposición a que esté sometido. La ASTM en el Vol. 06.01 recoge las normas específicas para evaluar un gran número de tipos de deterioro. En la Fig. 19 se exponen algunos de ellos (51). La evaluación se realiza por observación visual y comparación con las referidas escalas de graduación de daño. La evaluación así realizada tiene un cierto grado de subjetividad, la cual ha tratado de minimizarse en esta investigación, promediando las evaluaciones realizadas por distintos inspectores.

Tratándose de una exposición atmosférica, los sistemas de pintura suelen experimentar los siguientes tipos de daño:

a) Corrosión del acero debajo del recubrimiento

Con el paso del tiempo la formación de óxido en la intercara acero/pintura va ampollando el recubrimiento orgánico, pudiendo llegar a perforarlo y aflorar a la superficie de la pintura. Para evaluar este tipo de daño se acude a diferentes escalas: escala europea de grados de oxidación para pinturas anticorrosivas (52), ASTM D-610, SSPC-Vis 2-68T, etc. En la Fig.20 se exponen los distintos grados de oxidación de acuerdo con ASTM D-610, norma que se ha seguido para la evaluación de este tipo de daño en la investigación. Es el principal tipo de daño en la exposición atmosférica de sistemas de pinturas.

b) Ampollamiento del recubrimiento de pintura

Daño muy frecuente en los sistemas de pintura cuando están expuestos en condiciones de inmersión (agua destilada, agua de mar, etc.). Para la evaluación del daño se ha seguido la norma ASTM D-714, que refleja tanto el tamaño de las ampollas como su frecuencia de aparición. En la Fig. 21 se exponen distintos grados de ampollamiento de acuerdo con la referida

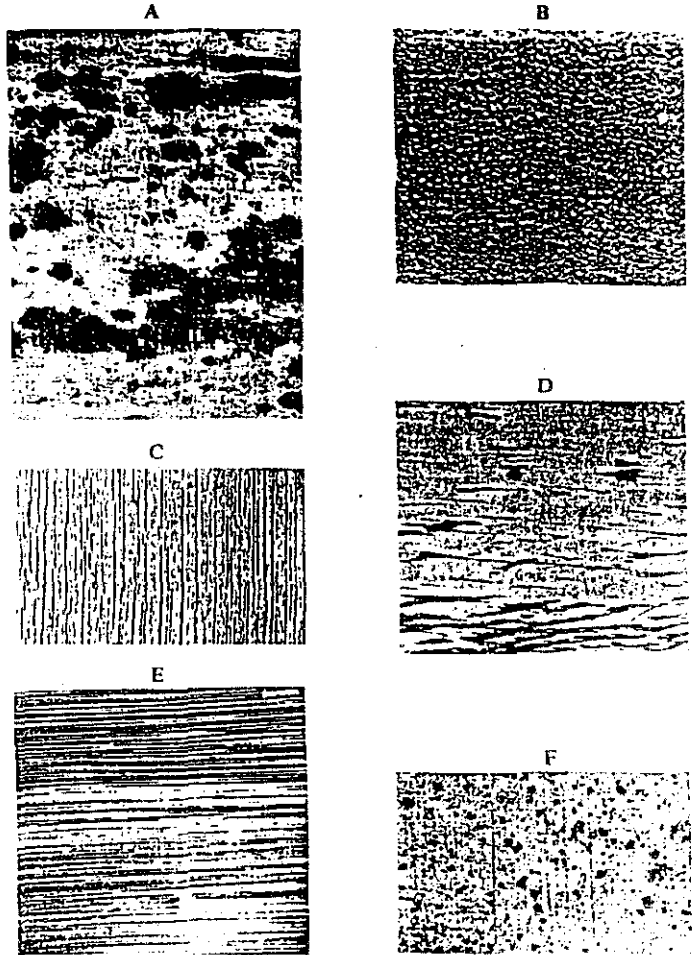


Fig. 19. Diversos tipos de fallos prematuros en recubrimientos de pintura.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| A; corrosión del acero base | D; pelado (levantamiento) |
| B; ampollamiento | E; erosión |
| C; agrietamiento | F; crecimiento de hongos |

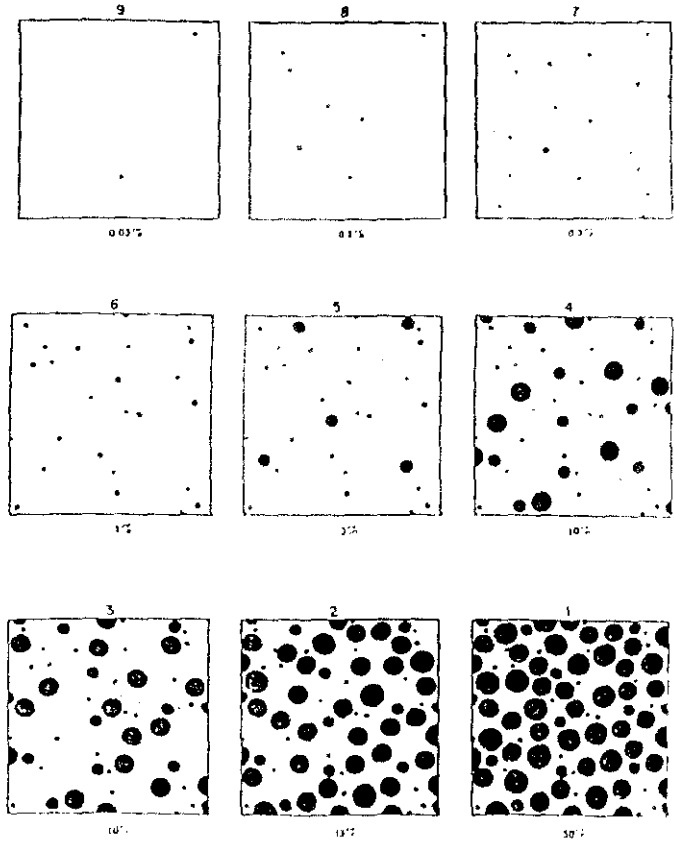


Fig. 20. Escala ASTM D- 610 para la evaluación del grado de oxidación de la superficie pintada. En la parte inferior de cada nivel de daño se señala el porcentaje de superficie oxidada.

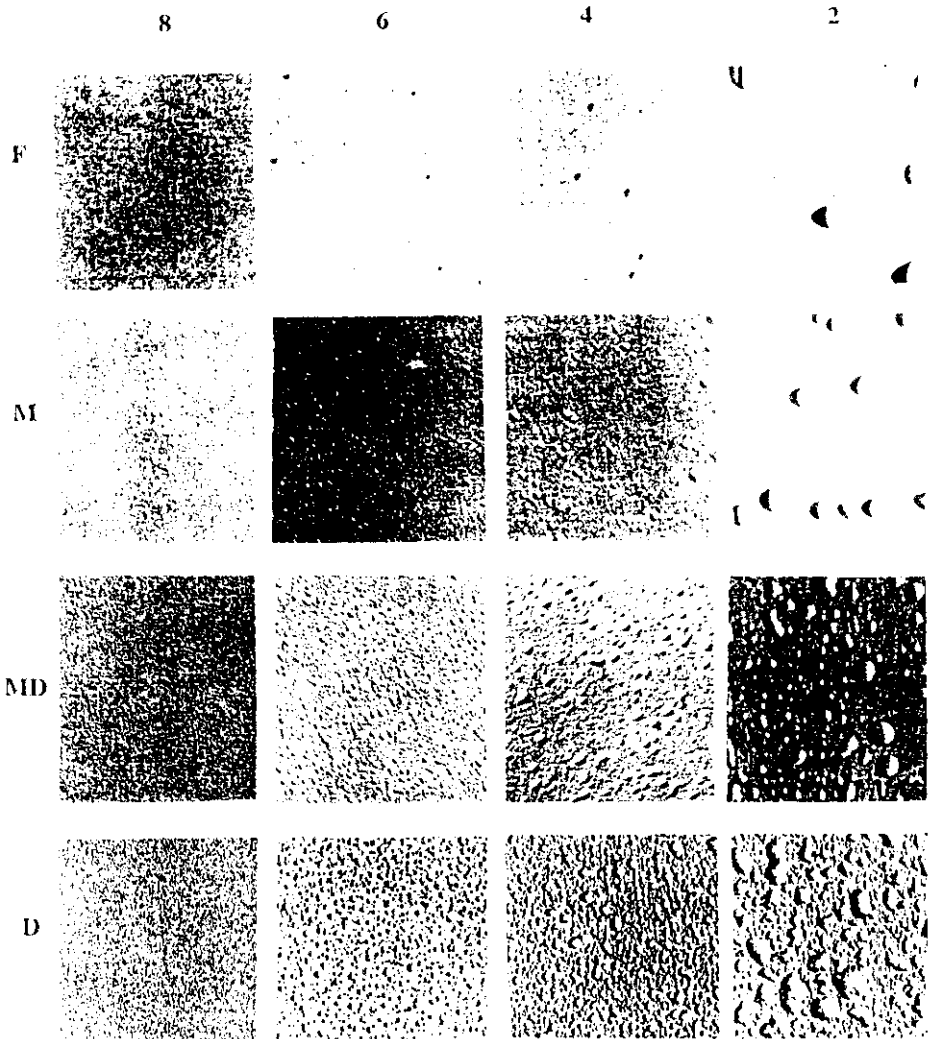


Fig. 21. Escala ASTM D- 714 para la evaluación del grado de ampollamiento del recubrimiento de pintura.

norma.

c) Deslaminación del recubrimiento de pintura

Es importante conocer el comportamiento de los sistemas de pintura en zonas próximas a discontinuidades o daños. Por ello, en aquellos ensayos en que se practicó al recubrimiento de pintura una incisión que llegaba hasta el acero base, se evaluó el alcance (en mm) de la deslaminación (levantamiento o desprendimiento) del sistema de pintura a ambos lados de la incisión. En los primeros años de exposición esta evaluación se realizó visualmente. En la última inspección, al cabo de 8 años de exposición, el alcance de la deslaminación se evaluó, también, después de desprender vigorosamente una cinta adhesiva (Scotch N. 710-2), adherida previamente en la zona de incisión de la probeta de ensayo (Fig. 22).

d) Otros daños

Como se dijo en la Introducción, en la exposición atmosférica de los recubrimientos de pintura, estos pueden experimentar dos tipos principales de daño (53): i) daños que se inician en la intercara metal/pintura, íntimamente relacionados con el proceso de corrosión a que está sometido el sustrato metálico y a los que nos hemos referido en los tres apartados anteriores, y ii) daños propios de la película de pintura como consecuencia de su exposición al medio atmosférico (Fig. 23). Nos referimos en este último caso al desgaste por erosión, enyesado, decoloración, pérdida de brillo, agrietamientos, crecimientos de hongos, etc, como consecuencia de la acción de la luz solar (en particular radiación ultravioleta), ozono, acción microbiológica, etc.

Como puede observarse en la Fig 23 algunos de estos otros daños también han ocurrido: enyesado del sistema vinílico, pérdida de adherencia entre capas en el sistema graso /alcídico (2), etc. Estos daños no han sido objeto de evaluación y estudio en esta investigación. El énfasis en la investigación ha estado centrado en aquellos primeros tres daños

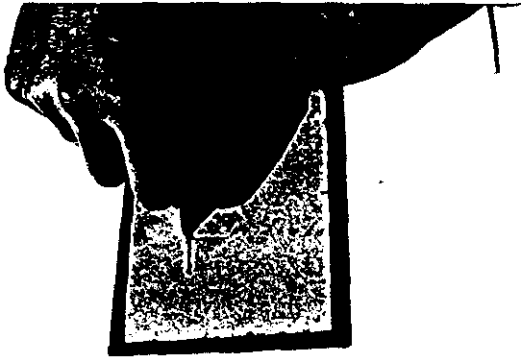
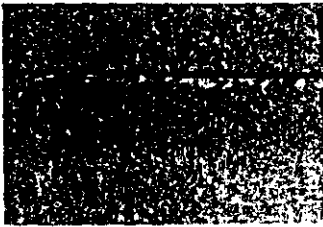


Fig. 22. Ensayo de adherencia



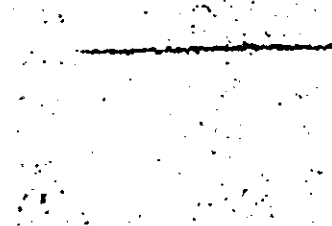
A



H

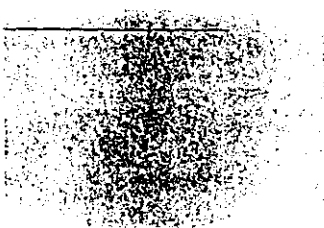


B



G

E



D



F

Fig. 23. Principales deterioros observados en los sistemas de pintura ensayados.

- | | |
|--------------------------------------|--|
| A, Ampollamiento en zona incisión | E, Ampollamiento del recubrimiento |
| B, Oxidación de la incisión | F, Oxidación del acero base |
| C, Deslaminación entre capas | G, Enyesado |
| D, Levantamiento en zona de incisión | H, Ampollamiento y oxidación posterior |

(oxidación, ampollamiento y deslaminación) que se verifican en la intercara acero/pintura y, por tanto, mas intimamente relacionados con la propiedades anticorrosivas de los sistemas de pintura.

4.2. Ensayo de exposición atmosférica

Se realizaron inspecciones periódicas del estado de los sistemas de pintura, de acuerdo, preferentemente, con las especificaciones de evaluación ASTM D-610 (grado de oxidación) y ASTM D-714 (grado de ampollamiento). Asimismo, se valoró la deslaminación del sistema en los bordes de la incisión.

Conviene recordar que en la evaluación del grado de oxidación de la superficie pintada, el grado "10" significa ausencia de oxidación y el grado "0" superficie totalmente oxidada. La evaluación del grado de deslaminación se refiere al alcance, en mm, del levantamiento del sistema de pintura a cada uno de los lados de la incisión. Por lo general ha coincidido el valor de la deslaminación a cada lado de la incisión. En los pocos casos que no fue así se tomó un valor medio.

En la Tabla 21 se detallan las inspecciones realizadas en las diferentes estaciones de ensayo.

Los ensayos tuvieron que darse por finalizados a tiempos inferiores a ocho años de exposición en las siguientes estaciones de ensayo:

	<u>Tiempo total de exposición</u>	<u>Causa de la interrupción</u>
Hospitalet	28 meses	Desaparición de probetas
Montcada	60 meses	Incendio en la factoría
Sestao	36 meses	Reestructuración de la empresa
Vigo	84 meses	Rehabilitación de la balsa de ensayo

En las restantes estaciones de ensayo los estudios prosiguen en la actualidad. Esta Memoria recoge los datos

Tabla 21. Inspecciones realizadas en las distintas estaciones de ensayo.

Estación de ensayo	Tiempo de exposición meses(m), años(a)
Cartagena	3m 6m 11m 12m 15m 19m 21m 3a 4a 8a.
El Pardo	4m 6m 12m 15m 21m 2a 3a 4a 5a 8a.
Madrid	4m 9m 12m 16m 21m 2a 4a 42m 5a 8a.
Moncada	3m 6m 9m 12m 15m 18m 24m 28m 3a4a5a.
Hospitalet	3m 5m 7m 9m 12m 14m 19m 21m 25m 28m.
Huelva	3m 6m 9m 12m 2a 3a 5a 8a.
Polinya	4m 8m 11m 18m 38m 4a 5a 66m 8a.
San Adrián	4m 6m 12m 24m 4a 5a 8a.
Sestao	3m 6m 9m 12m 15m 18m 21m 24m 30m 36m
Vigo	4m 8m 11m 15m 20m 24m 27m 32m 36m 43m 48m 67m 79m 84m.

correspondientes hasta, aproximadamente, ocho años de exposición. Los resultados experimentales los hemos agrupado en función de los bloques de ensayo considerados en el diseño factorial (Tabla 20).

4.2.1. Para estudiar el efecto de la variable "grado de eliminación de la herrumbre"

Estos resultados corresponden al bloque principal de ensayos "Eliminación de la herrumbre" (Tabla 20).

Los deterioros que principalmente se han observado han sido oxidación del acero base y deslaminación del recubrimiento orgánico a ambos lados de la incisión practicada al sistema de pintura. Esporádicamente también se han observado ampollamientos del recubrimiento de pintura en algunas situaciones.

Para la presentación de resultados se ha optado por el tipo de representación que se expone en la Fig. 24. En ella se exponen simultáneamente ambos tipos de deterioro (oxidación y deslaminación) y su evolución con el tiempo de exposición.

La presentación aquí de todas las gráficas obtenidas hubiese engrosado excesivamente el volumen de esta Memoria. Por ello, se ha optado por exponer únicamente una gráfica para cada sistema de pintura (Figs. 25-34). En cada una de estas gráficas se presenta la evolución con el tiempo del grado de oxidación y deslaminación, en los 4 niveles de corrosividad atmosférica, de acuerdo con la Tabla 16. Para ello se han tomado preferentemente los datos obtenidos en las siguientes estaciones de ensayo:

<u>Corrosividad*</u>	<u>Estación de ensayo</u>
Muy alta	Huelva
Alta	Vigo
Medio-Alta	S. Adrián
Medio-Baja	Madrid

* Según ISO/DP 9223.

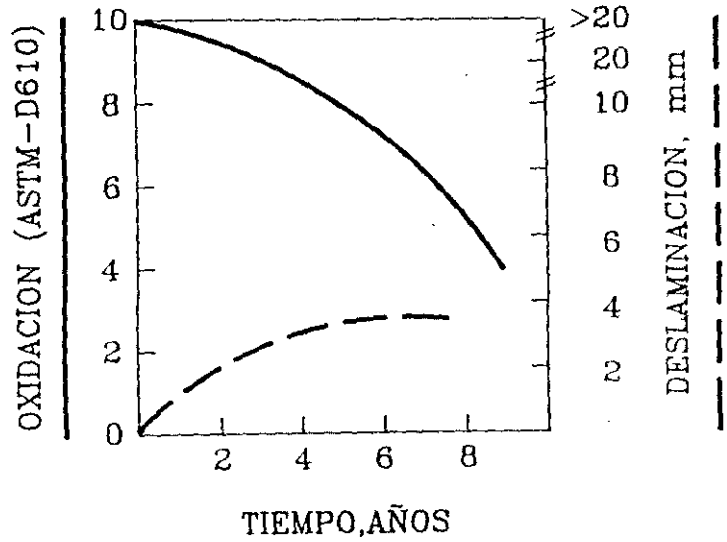


Fig. 24. Tipo de representación elegida para la exposición de los resultados. Con ella se puede conocer el avance que con el tiempo de exposición experimentan los dos tipos de deterioro: grado de oxidación (trazo continuo) y deslaminación (trazo discontinuo).

SISTEMA: GRASO/ALCÍDICO (TP-1)

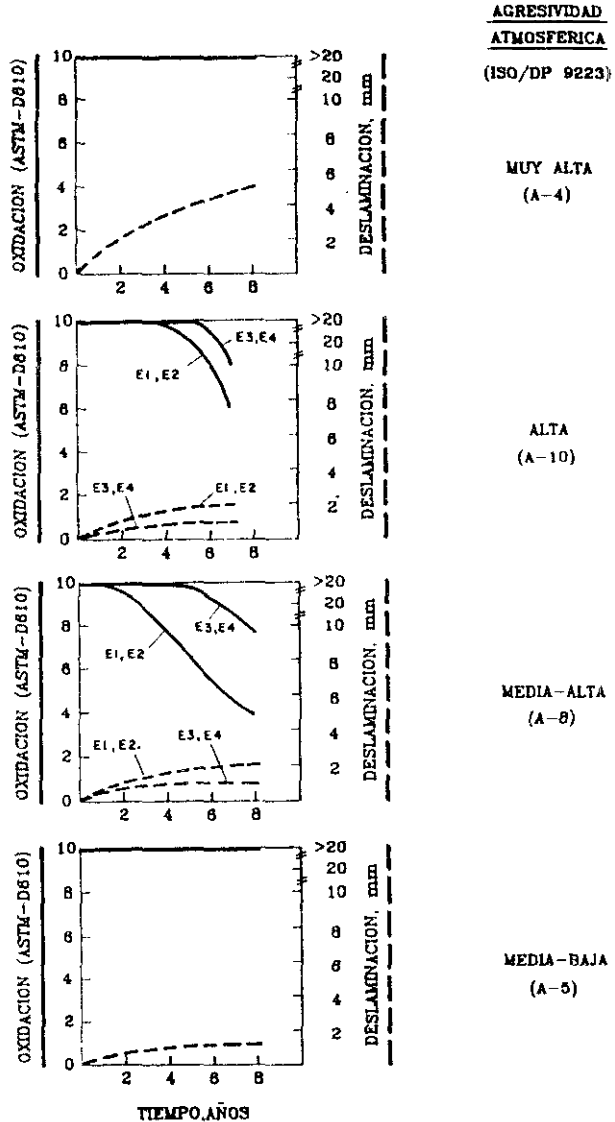
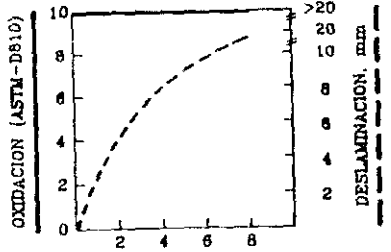
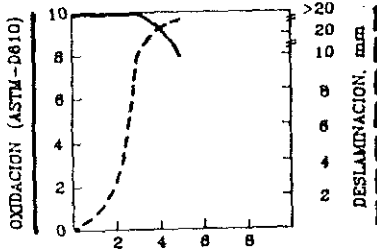
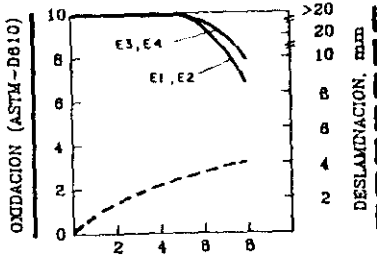
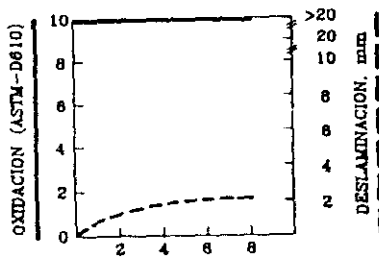


Fig 25. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Graso/Alcídico (1) en atmósferas de diferente corrosividad.

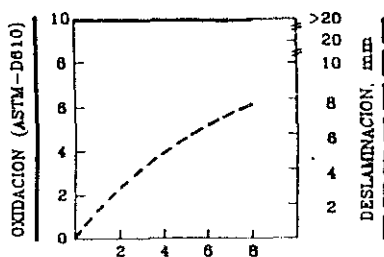
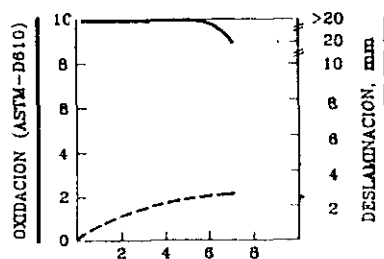
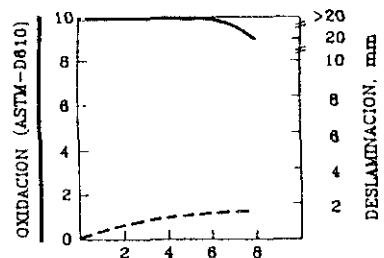
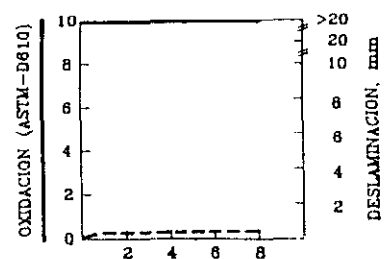
SISTEMA: GRASO/ALCIDICO (TP-2)

AGRESIVIDAD
ATMOSFERICAMUY ALTA
(A-4)ALTA
(A-10)MEDIA-ALTA
(A-8)MEDIA-BAJA
(A-5)

TIEMPO, AÑOS

Fig. 26. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Graso/Alcídico (2) en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: ALCÍDICO (TP-3)

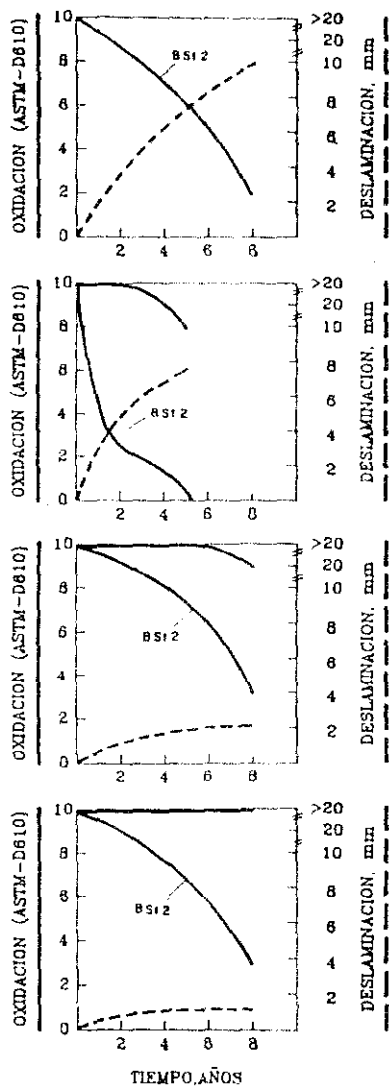
AGRESIVIDAD
ATMOSFERICAMUY ALTA
(A-4)ALTA
(A-10)MEDIA-ALTA
(A-8)MEDIA-BAJA
(A-5)

TIEMPO, AÑOS

Fig. 27. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Alcídico en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: CLOROCAUCHO (TP-4)

AGRESIVIDAD
ATMOSFERICA



MUY ALTA
(A-4)

ALTA
(A-10)

MEDIA-ALTA
(A-8)

MEDIA-BAJA
(A-5)

Fig. 28. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Clorocaucho en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: VINILICO (TP-5)

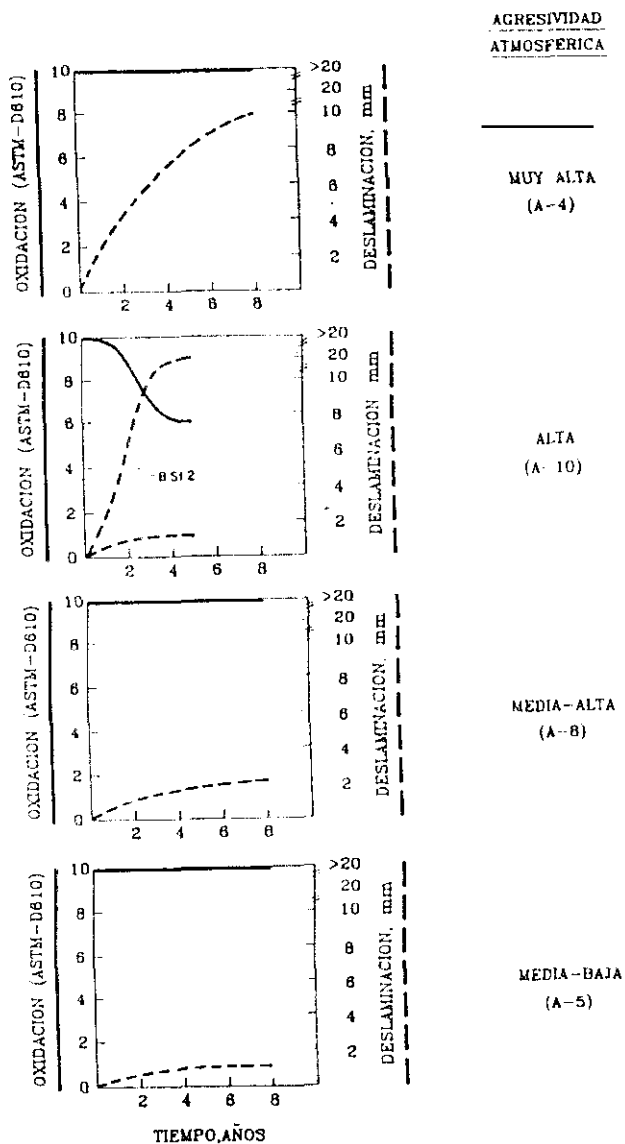


Fig. 29. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Vinílico en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: POLIURETANO (TP-6)

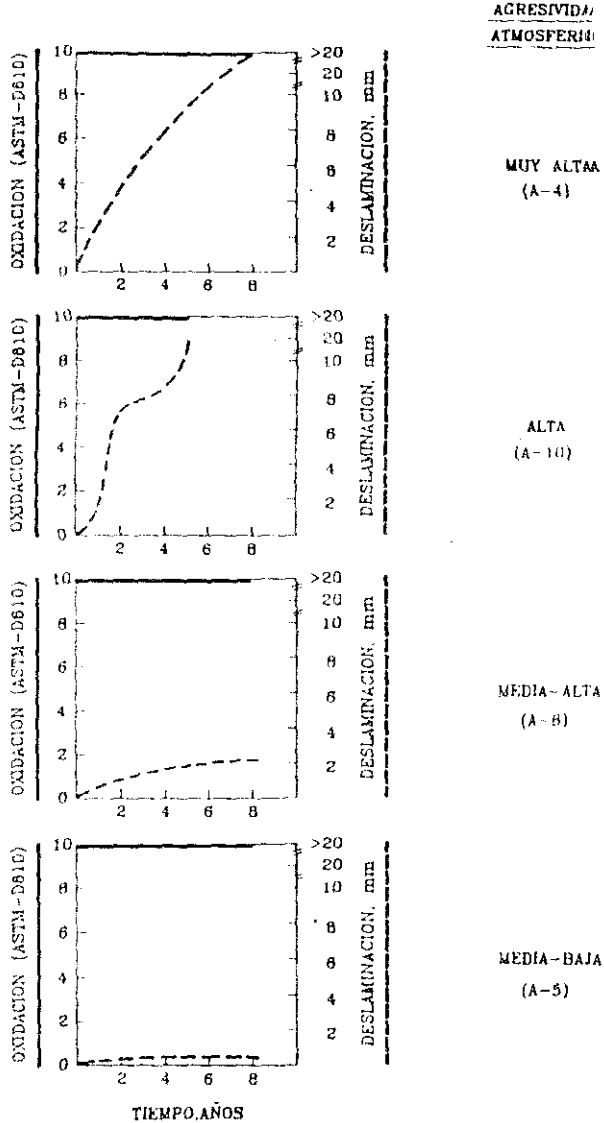
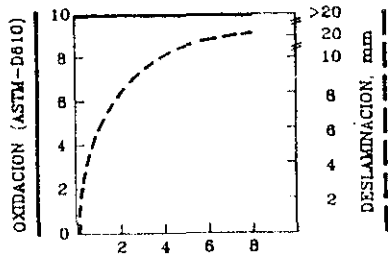


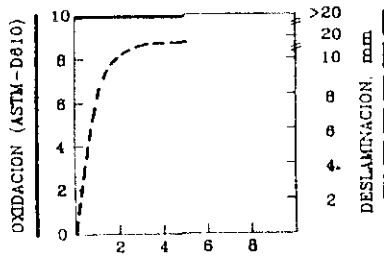
Fig. 30. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Poliuretano en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: EPOXI/POLIURETANO (TP-7)

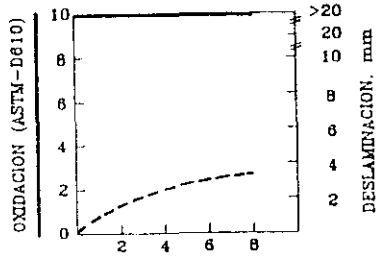
AGRESIVIDAD
ATMOSFERICA



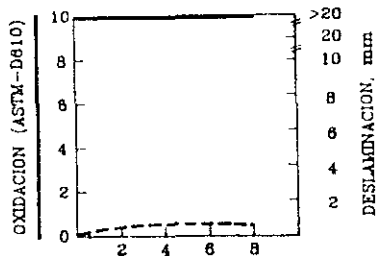
MUY ALTA
(A-4)



ALTA
(A-10)



MEDIA-ALTA
(A-8)



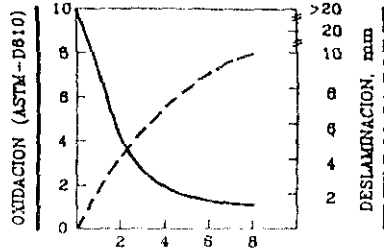
MEDIA-BAJA
(A-5)

TIEMPO.AÑOS

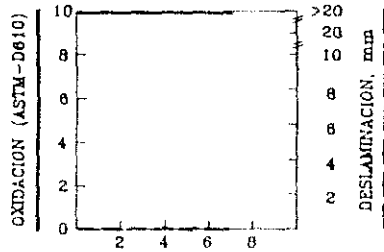
Fig. 31. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Epoxi/Poliuretano en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: RICO EN CINC (TP-8)
(PRZ)

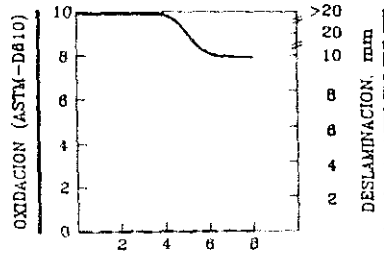
AGRESIVIDAD
ATMOSFERICA



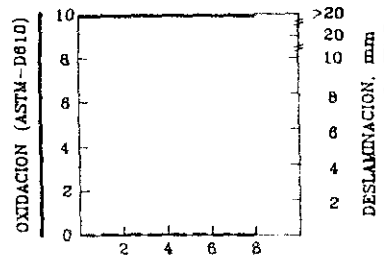
MUY ALTA
(A-4)



ALTA
(A-10)



MEDIA-ALTA
(A-8)



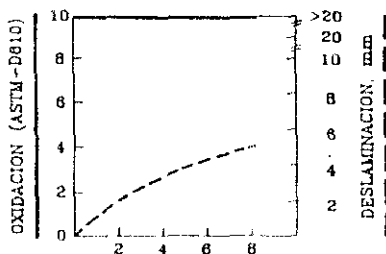
MEDIA-BAJA
(A-5)

TIEMPO, AÑOS

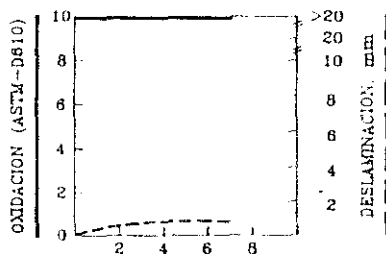
Fig. 32. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura Rico en Cinc (PRZ) en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: PRZ/CLOROCAUCHO (TP-9)

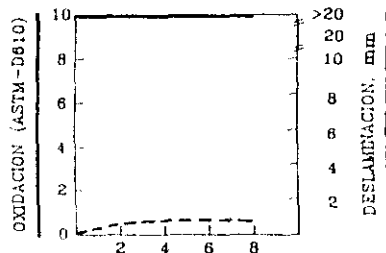
AGRESIVIDAD
ATMOSFERICA



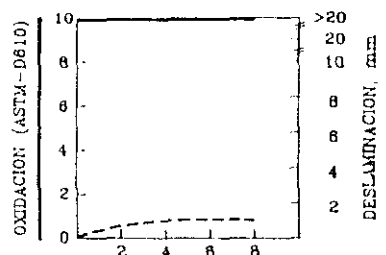
MUY ALTA
(A-4)



ALTA
(A-10)



MEDIA-ALTA
(A-8)



MEDIA-BAJA
(A-5)

TIEMPO, AÑOS

Fig. 33. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura PRZ/Clorocaucho en atmósferas de diferente corrosividad.

SISTEMA: PRZ/VINILICO (TP-10)

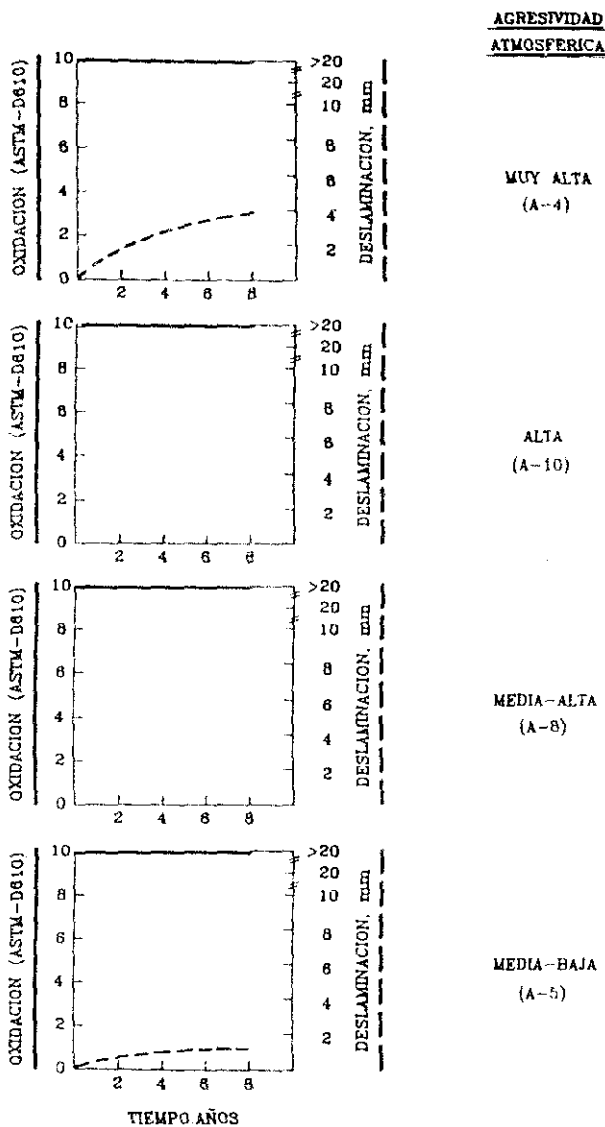


Fig. 34. Evolución con el tiempo de exposición del grado de oxidación y deslaminación en el sistema de pintura PRZ/Vinilico en atmósferas de diferente corrosividad.

Las gráficas de evolución con el tiempo del grado de oxidación y de la deslaminación representan a un conjunto de condiciones ensayadas. Estas condiciones son las relativas al grado de preparación de la superficie de acero anterior a la aplicación del sistema de pintura y al espesor de éste. Cuando alguna de estas condiciones ha influido decisivamente observándose un comportamiento diferencial en el sistema de pintura, en las gráficas de las Figs. 25-34 se ha representado, también, tal comportamiento diferencial. Este es el caso, p. ej., del sistema clorocaucho (Fig. 28). Cuando el sistema de pintura se aplica sobre una preparación de superficie del grado BST 2, independientemente del espesor del sistema de pintura, la superficie de acero experimenta un grado de oxidación importante, cosa que no sucede con los otros cuatro grados de preparación de superficie ensayada. En la Fig. 28, por tanto, se exponen dos trazos continuos, uno referente al grado de preparación BST 2 y otro relativo a los restantes grados de preparación superficial (ASA 3, BSA 3, BSA 2 ¹/₁, y BSA 2).

Naturalmente estas gráficas (Fig. 25-34) representan tan solo una síntesis de las tendencias observadas. En la discusión de los resultados, a la hora de analizar cada uno de los efectos, se tendrán además también en cuenta las pequeñas diferencias observadas en las diferentes condiciones de experimentación ensayadas.

Llama la atención al observar estas figuras la ausencia de oxidación que, en general, presentaba la estación de Huelva, precisamente la de mayor corrosividad. A este respecto, hay que señalar que en la atmósfera de esta estación de ensayo la concentración de partículas sólidas era muy alta; las probetas de ensayo rápidamente se cubrían de un depósito de color rosáceo que dificultaba enormemente los trabajos de inspección para la evaluación del estado de conservación de las muestras. Ni siquiera lavando la superficie de la pintura con agua jabonosa se lograba eliminar aquellos depósitos. No es pues de extrañar que aunque la superficie de la pintura presentase puntos de oxidación, estos hayan pasado desapercibidos durante la

inspección.

Hay que reseñar también para la estación de ensayo de Huelva el gran ataque experimentado por la imprimación rica en cinc sin recubrir con la pintura de acabado, habiendo, sin embargo, esta imprimación resistido perfectamente ocho años de exposición en las restantes atmósferas. El ambiente ácido de la atmósfera de esa estación, que se encuentra enclavada en un polígono industrial de fabricación de ácidos fosfórico y sulfúrico, ha causado un fuerte ataque del recubrimiento de cinc.

Las gráficas de las Figs. 25-34 se refieren, como se ha comentado, a los dos tipos de deterioro mas comunmente encontrados, oxidación y deslaminación. Sin embargo, en algunas de las probetas de ensayo tuvo lugar, también, la aparición de ampollamientos (ampollas de herrumbre), uniformemente repartidas en la superficie. La Tabla 22 recoge las condiciones en que tuvieron lugar tales ampollamientos.

El ampollamiento se dió con preferencia en las estaciones de ensayo de El Pardo y Vigo y a la mas deficiente de las preparaciones de superficie ensayadas (BST 2), donde mayor es el contenido de herrumbre en la intercara acero/pintura. En cuanto a su relación con el espesor de película del sistema, se observó, en líneas generales, que este deterioro era menos acusado, o bien no tenía lugar, a los mayores espesores.

4.2.2. Para estudiar el efecto de la variable "contaminación salina"

Estos resultados corresponden al bloque auxiliar de ensayos "Contaminación salina" (Tabla 20).

Conviene recordar que este efecto únicamente fue estudiado frente a la preparación de superficie ASA 3 (ausencia de herrumbre) y en las cuatro estaciones de ensayo representativas de los diferentes grados de corrosividad: El Pardo, Madrid, San Adrián y Huelva.

El deterioro del recubrimiento de pintura se manifiesta inicialmente por la aparición de un fino ampollamiento

Tabla 22. Ampollamiento del recubrimiento de pintura. Se señalan únicamente las condiciones en las que tuvo lugar tal tipo de deterioro.

SISTEMA DE PINTURA	GRADO DE PREPARACION DE SUPERFICIE				
	ASa 1	BSa 1	BSa 21/2	BSa 2	BSt 2
GRASO/ /ALCIDICO(1)					Vigo 8F-8M
GRASO/ /ALCIDICO(2)					
ALCIDICO					Vigo 6F-6MD
CLOROCAUCHO	Vigo, 8M	Vigo, 8M	Vigo, 8M	Cartagena, 8F-8M Vigo, 8M	Madrid, 6D-10 Cartagena, 8F-8M Vigo, 1D
VINILICO		Vigo, 2MD-1D		Vigo, 4M	El Pardo, 8D Vigo, 4D
POLIURETANO					El Pardo, 8MD-D Vigo, 8M-MD
EPOXI/ POLIURETANO					El PARDO, 8MD- Vigo, 2F-2D
Rico en Zinc (PRZ)					
PRZ/ /Clorocaucho					
PRZ/ /Vinílico					

(8-9 MD-D) en toda la superficie de la probeta de ensayo (Fig. 35). En algunos sistemas de pintura, caso de los sistemas alcídicos y epoxi-poliuretano, el deterioro aparece ya en los primeros seis meses de su exposición a la atmósfera. En los restantes sistemas de pintura, exceptuando aquellos que llevan incorporados una imprimación de pintura rica en zinc (PRZ), aquel tipo de deterioro tarda algún tiempo en aparecer (1-2 años). En los sistemas con imprimación PRZ el deterioro no ha aparecido en los ocho años que llevan expuestas las probetas en las estaciones de ensayo.

Este ampollamiento se inicia en la intercara acero/pintura y consiste en ampollas de herrumbre. La acumulación de herrumbre en el interior de las ampollas puede llegar a perforarlas, saliendo el óxido al exterior y dando lugar a la aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura (Fig. 36).

Por lo general únicamente se observó el efecto de la contaminación salina a la mayor de las concentraciones superficiales de NaCl empleadas (500 mg NaCl/m²).

En las Tablas 23-26 se exponen para cada atmósfera y dos períodos de exposición (4 y 8 años), los grados de oxidación y ampollamiento correspondientes a los diferentes sistemas de pintura como consecuencia de la existencia de aquel nivel de contaminación salina en la intercara acero/pintura.

4.3. Ensayos de envejecimiento acelerado

4.3.1. Ensayo Tipo Arco de Carbón

El ensayo tuvo una duración de 3.500 horas.

Los principales tipos de deterioro encontrados fueron: pérdida de brillo, ampollamiento y aparición de puntos de óxido (herrumbre) en la superficie de la pintura. Nos referiremos exclusivamente a estos dos últimos tipos de deterioro.

En las Tablas 27 y 28 se detallan los esquemas que presentaron alguno de estos dos tipos de deterioro y su evolución

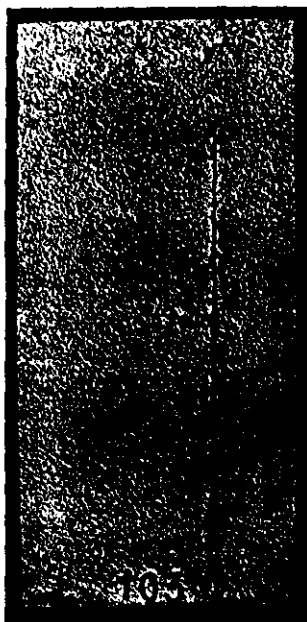


Fig. 35. Manifestación típica del deterioro en forma de ampollamiento del recubrimiento de pintura.



Fig. 36. Deterioro de un recubrimiento de pintura por la existencia de contaminación salina en la intercara acero/pintura.
Arriba: Fino ampollamiento inicial.
Abajo: Rotura de las ampollas por la acumulación de productos de corrosión en su interior.

Tabla 23. Grados de ampollamiento y oxidación promovidos por la existencia de contaminación salina (500 mg NaCl/m³) en la intercara acero pintura. Resultados correspondientes a la estación de ensayos "E) Pardo" (atmósfera rural).

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR DEL SISTEMA (µm)	AL CABO DE 4 AÑOS DE EXPOSICIÓN		AL CABO DE 8 AÑOS DE EXPOSICIÓN	
		Ampollamiento	Oxidación	Ampollamiento	Oxidación
GRASO/ ALCIDICO(1)	85	---	---	---	---
	115	---	---	---	---
	185	8MD	---	6MD	---
	255	6D	---	6MD	---
GRASO/ ALCIDICO(2)	65	8F	---	9D	---
	100	9D	---	9D	---
	135	8D	---	9D	---
ALCIDICO	60	6D	---	6D	---
	85	6D	---	6D	---
	160	6D	---	6MD	---
CIBROCAUCHO	70	6-8D	0	8D	1
	95	8D	1	8D	1
	140	8D	1	8D	1
VINILICO	60	Levantamiento	8	6MD	1
	90	Levantamiento	8	6MD	1
	125	8-9MD	10	2MD	7
	155	2MD	2	2MD	7
POLIURETANO	120	8D	---	2MD	5
	140	8D	---	4-6 D	---
EPOXI/ POLIURETANO	160	8D	---	6D	---
	150	8D	---	6D	---
	190	8D	---	2MD	---
Rico en Zinc (PRZ)	60	---	---	---	---
	110	---	---	---	---
PRZ/ Clorocaucho	105	---	---	---	---
	130	---	---	---	---
	150	---	---	---	---
PRZ/ Vinilico	95	---	---	---	---
	125	---	---	---	---
	185	---	---	---	---

- No se observa deterioro debido a tal efecto.

Tabla 24. Grados de ampollamiento y oxidación promovidos por la existencia de contaminación salina (500 mg NaCl/m^2) en la intercara acero/pintura. Resultados correspondientes a la estación de ensayo "Madrid" (atmósfera urbana).

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR DEL SISTEMA (μm)	AL CABO DE 4 AÑOS DE EXPOSICIÓN		AL CABO DE 8 AÑOS DE EXPOSICIÓN	
		Ampollamiento	Oxidación	Ampollamiento	Oxidación
GRASO/ ALCIDICO(1)	95	---	---	---	---
	110	---	---	---	---
	180	---	---	---	---
	270	8BD	---	8D	---
GRASO/ ALCIDICO(2)	60	FN	8	6MD	8
	95	4-8BD	7	4BD	5
	125	4BD	---	4BD	---
ALCIDICO	70	6MD	---	6D	---
	95	8M	---	8D	7
	115	---	---	---	---
CLOROCAUCHO	70	6D	6	3D	6
	100	4-6D	6-7	8D	6-7
	110	8BD	7	8D	7
VINILICO	60	---	---	8D	---
	100	6-8D	---	6MD-D	2
	150	4D	---	4D	---
POLIURETANO	130	4D	---	2MD	2
	150	4D	---	4D	2
EPOXI/ POLIURETANO	100	6D	---	6D	---
	140	4-6D	---	6D	---
	190	4D	---	4D	---
Rico en zinc (PRZ)	50	---	---	---	---
	110	---	---	---	---
PRZ/ Clorocaucho	90	---	---	---	---
	120	---	---	---	---
	140	---	---	---	---
PRZ/ Vinílico	95	---	---	---	---
	105	---	---	---	---
	140	---	---	---	---

- No se observa deterioro debido a tal efecto.

Tabla 25. Grados de ampollamiento y oxidación promovidos por la existencia de contaminación salina (500 mg NaCl/m^2) en la intercara acero/pintura. Resultados correspondientes a la estación de ensayo "Huelva" (atmósfera industrial-marina, severa).

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR DEL SISTEMA (μm)	AL CABO DE 8 AÑOS DE EXPOSICIÓN	
		Ampollamiento	Oxidación
GRASO/ /ALCÍDICO(1)	75	---	---
	115	---	---
	170	---	---
	250	---	---
GRASO/ /ALCÍDICO(2)	70	---	1
	100	---	---
	120	---	---
	143	---	---
ALCÍDICO	100	80	---
	130	80	---
CLOROCAUCHO	70	80	---
	80	---	---
	110	---	---
VINÍLICO	65	---	---
	85	---	---
	100	80	---
	125	80	---
POLIURETANO	120	80	---
	135	80	---
EPOXI/ /POLIURETANO	105	80	---
	150	80	---
	190	80	0
Rico en zinc (PRZ)	60	---	---
	120	---	---
PRZ/ /Clorocaucho	85	---	---
	100	---	---
	120	---	---
	145	---	---
PRZ/ /Vinílico	85	---	---
	130	---	---
	150	---	---
	180	---	---

- No se observa deterioro debido a tal efecto.

Tabla 26. Grados de ampollamiento y oxidación promovidos por la existencia de contaminación salina (500 mg NaCl/m³) en la intercara acero/pintura. Resultados correspondientes a la estación de ensayo "San Adrián" (atmósfera industrial suave).

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR DEL SISTEMA (µm)	AL CABO DE 4 AÑOS DE EXPOSICIÓN		AL CABO DE 8 AÑOS DE EXPOSICIÓN	
		Ampollamiento	Oxidación	Ampollamiento	Oxidación
GRASO/ /ALCIDICO(1)	90	6F	---	6F	3
	130	6H	---	6HD	8
	160	6K	---	6MD	6
	220	6K	---	6MD	6
GRASO/ /ALCIDICO(2)	70	6H	---		
	100	6H-6MD	8		
	120	6MD	8		
ALCIDICO	75	6MD	9	6MD	6
	100	6MD	9	6MD	8
	140	---	---	---	---
CLOGROCAUCHO	70	6D	3		
	100	6D	4		
	140	6D	6		
VINILICO	50	4HD	9	4HD	4
	90	6Q	5	4HD	6
	120	4D	---	4D	7
	150	4D	---	4D	9
POLIURETANO	120	4D	---		
	150	4D	---		
EPOXI/ POLIURETANO	110	4D	---	4-6D	---
	160	6D	---	4-6D	---
	190	6D	---	4-6D	---
Rico en Zinc (PRZ)	50	---	---	---	---
	130	---	---	---	---
PRZ/ /Clorocaucho	90	---	---	---	---
	120	---	---	---	---
PRZ/ /Vinilico	95	---	---	---	---
	130	---	---	---	---
	175	---	---	---	---

- No se observa deterioro debido a tal efecto.

Tabla 27. Ensayo Tipo Arco de Carbón. Ampollamiento de película y oxidación del acero base. Efecto del grado de eliminación de la herrumbre. Se señalan únicamente aquellas condiciones en las que aparecieron aquellos tipos de daño.

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR TOTAL (µm)	GRADO DE PREPARACION SUPERFICIAL				
		ASa 1	BSa 1	BSa 2(1)	BSa 2	BSt 2
GRASO/ ALCIDICO(1)	90-140	1.900, horas. Aparición de un fino ampollamiento e iniciación de puntos de herrumbre. El grado de oxidación se mantiene en todo el ensayo.				
GRASO/ ALCIDICO(2)	80-110				1.900 horas inicio ampollamiento	1.900 horas inicio ampollamiento
ALCIDICO	80-120	Idem. al sistema Graso/Alcidico (1)				
CLOROCAUCHO	60-110					1.900 horas inicio ampollamiento
VINILICO	80-110	160 horas: inicio de un fino ampollamiento				
POLIURETANO	120-150					
EPOXI/ POLIURETANO	100-150					
RICO EN CINC (PRZ)	70-100	Corrosión del zinc. No llegan aparecer productos de corrosión del hierro.				
PRZ/ /CLOROCAUCHO	100-120					1.900 horas inicio ampollamiento
PRZ/ /VINILICO	110-130					1.900 horas inicio ampollamiento

Nota: El ampollamiento una vez iniciado aumenta con el tiempo de ensayo.

Tabla 28. Ensayo Tipo Arco de Carbón. Ampollamiento de película y oxidación del acero base. Efecto de la contaminación salina en la intercara acero/pintura. Se señalan únicamente aquellas condiciones en las que aparecieron esos tipos de fallos.

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR TOTAL (µm)	CONTAMINACION SALINA EN LA INTERCARA ACERO/PINTURA						
		SIN CONT.	NaCl, mg/m ²			FeSO ₄ , mg/m ²		
			20	100	500	125	250	500
GRASO/ /ALCIDICO(1)	90-140				1.900 horas. Aparición de un fino ampollamiento e iniciación de puntos de herrumbre. El grado de oxidación se mantiene -8. Hay ampollamiento			
GRASO/ /ALCIDICO(2)	80-110				1.900 horas inicio ampollamiento			
ALCIDICO	80-120				Idea. al sistema Graso/Aldidico (1)			
CLOROCAUCHO	60-120							
VINILICO	80-120							
POLIURETANO	120-150							
EPOXI/ POLIURETANO	100-150				1.900 horas inicio ampollamiento			
RICO EN ZINC (PRZ)	70-100				Corrosión del zinc. No llegan a aparecer productos de corrosión del hierro.			
PRZ/ /CLOROCAUCHO	100-120							
PRZ/ /VINILICO	110-140							

Nota: El ampollamiento una vez iniciado aumenta con el tiempo de ensayo.

con el tiempo.

4.3.2. Ensayo Tipo Ultravioleta-Condensación

El ensayo tuvo una duración de 2.300-3.500 horas.

Los principales tipos de deterioro encontrados fueron: pérdida de color, pérdida de brillo, ampollamiento y aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura. Nos referiremos únicamente a las dos últimos tipos de deterioro.

En las Tablas 29 y 30 se detallan los esquemas que presentaron alguno de estos dos tipos de deterioro y su evolución con el tiempo.

4.4. Ensayo de corrosión acelerada (niebla salina)

El ensayo tuvo una duración de 3.400 horas.

Los principales tipos de deterioros encontrados fueron la formación de ampollas y la aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura.

La exposición aquí de las curvas de variación con el tiempo de ensayo del grado de ampollamiento o del grado de oxidación de la superficie pintada, para cada una de las probetas de ensayo, engrosaría en demasía el volumen de esta Memoria. Por ello, únicamente presentamos toda aquella información condensada en las Tablas 31 y 32. Y para ello hemos elegido como criterio de protección anticorrosiva o vida del sistema de pintura el número de horas de ensayo necesarias para que el sistema alcance un grado 8 de oxidación en la escala ASTM, criterio muy frecuentemente utilizado en investigaciones similares (54,55).

Ello da una información útil acerca del mérito relativo de los diferentes esquemas de pintura y condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 29. Ensayo Ultravioleta - Condensación. Ampollamiento de película y oxidación del acero base. Efecto del grado de eliminación de la herrumbre. Se señalan únicamente aquellas condiciones en las que aparecieron esos tipos de fallos.

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR TOTAL (μm)	GRADO DE PREPARACION SUPERFICIAL				
		ASA 3	BSa 3	BSa 2 1/2	BSa 2	BSt 2
GRASO/ ALCIDICO(1)	90-140		400 horas: Puntos aislados de herrumbre			
GRASO/ ALCIDICO(2)	80-110				1.200 horas Fino ampollamiento	
ALCIDICO	80-120					
CLOROCAUCHO	60-110					
VINILICO	80-130	1.800 horas: Aparición de diminutos puntos de herrumbre a modo de exudaciones, en toda la superficie de ensayo.				
POLIURETANO	120-150					
EPOXI/ POLIURETANO	100-150					
RICO EN CINC (PRZ)	70-100	Corrosión del zinc. No llegan a aparecer puntos herrumbre.				
PRZ/ /CLOROCAUCHO	100-120					Ampollamiento con rotura de película(2000h) y aparición de herrumbre.
PRZ/ /VINILICO	100-140					Ampollamientos

Tabla 30. Ensayo Ultravioleta - Condensación. Ampollamiento de película y oxidación del acero base. Efecto de la contaminación salina en la intercara acero/pintura. Se señalan únicamente aquellas condiciones en las que aparecieron esos tipos de fallos.

SISTEMA DE PINTURA	ESPEZOR TOTAL (µm)	CONTAMINACION SALINA EN LA INTERCARA ACERO/PINTURA						
		SIN CONT.	NaCl, mg/m ²			FeSO ₄ , mg/m ²		
			20	100	500	125	250	500
GRASO/ /ALCIDICO(1)	90-100							
GRASO/ /ALCIDICO(2)	80-110			1.200 horas Fino ampollamiento				
ALCIDICO	80-120							
CLOROCAUCHO	80-130		1.200 horas Iniciación de puntos de herrumbre.		1.100 horas oxidación=8 1200 horas ampollamiento 1.400 horas oxidación=7			
VINILICO	80-110		1.000 horas. Aparición de diminutos puntos de herrumbre, a modo de exudaciones, en toda la superficie de ensayo.					
POLIURETANO	120-150							
EPOXI/ /POLIURETANO	100-150							
RICO EN ZINC (PRZ)	70-100		corrosión del zinc. No llegan a aparecer puntos de herrumbre.					
PRZ/ /CLOROCAUCHO	100-120							
PRZ/ /VINILICO	110-140							

Tabla 31. Ensayo de niebla salina. Tiempo de ensayo (horas) para alcanzar el grado 8 de oxidación en la escala ASTM D-610. Efecto del grado de eliminación de herrumbre.

SISTEMA DE PINTURA	ESPESOR TOTAL, (µm)	GRADO DE PREPARACION SUPERFICIAL				
		ASA 1	BSA 1	BSA 2 1/2	BSA 2	BSt 2
GRASO/ ALCIDICO (1)	90	1000	100	1000	500	2000
	110	2500	1800	1800	1400	2000
	180	1800	800	1800	1500	1000
GRASO/ ALCIDICO (2)	250	3400	2500	2500	2500	1800
	70	3200	3000	1000	1000	25
	110	800	1400	1100	1900	1000
ALCIDICO	150	1100	-----	-----	3400	3400
	80	1800	-----	500	500	800
	120	-----	-----	-----	500	-----
CLOROCAUCHO	160	2100	1400	2500	1500	2500
	60	25	600	500	500	500
	90	2100	1000	-----	-----	500
VINILICO	120	2100	2500	-----	2100	1000
	50	2400	2100	2100	2100	2100
	90	2400	1200	1200	1200	>1400
POLIURETANO	150	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400
	90	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400
	110	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400
EPOXI/ POLIURETANO	90	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400
	130	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400
	180	>1400	>1400	>1400	>1400	>1400
RICO EN CINC (PRZ)	70	Corrosión del zinc. No llegan a aparecer				
	100	productos de corrosión del hierro.				
PRZ/ /CLOROCAUCHO	90	>1200	>1200	>1200	>1200	>1200
	140	>1200	>1200	>1200	>1200	>1200
PRZ/ /VINILICO	90	>1200	>1200	>1200	>1200	>1200
	180	>1200	>1200	>1200	>1200	>1200

4.5. Ensayo electroquímico. (Espectroscopia de impedancia electroquímica)

Resultaba de interés conocer también las posibilidades que podía ofrecer esta técnica experimental de vanguardia en los estudios de corrosión, la espectroscopia de impedancia electroquímica, como ensayo de laboratorio capaz de suministrar información sobre las propiedades protectivas de los sistemas de pintura en exposición atmosférica.

En el trabajo de licenciatura que el doctorando realizó con este objetivo, se pusieron de manifiesto algunas de las ventajas y limitaciones de esta técnica (49). En cuanto a estas últimas se puso de manifiesto la ausencia de respuesta electroquímica frente a determinados fallos de película (determinados tipos de ampollamiento, corrosión subyacente que no llega a perforar el recubrimiento, etc.). Investigaciones posteriores (56) han venido a confirmar estas primeras observaciones.

Sin embargo, entre las ventajas podemos citar:

- a) la posibilidad de suministrar información cuantitativa acerca del valor protector del recubrimiento de pintura,
- b) la sensibilidad en cuanto a la existencia de actividad en la intercara acero/pintura, y
- c) la posibilidad de utilizarla como técnica experimental de seguimiento (e incluso predicción) de comportamientos.

Y precisamente para constatar este último punto no podíamos desaprovechar la oportunidad que nos ofrecía esta Memoria.

De este modo, algunos sistemas de pintura que habían estado expuestos durante cuatro años en la atmósfera de Madrid, fueron retirados de la estación de ensayo durante unos pocos días y analizados electroquímicamente en el laboratorio mediante espectroscopia de impedancia.

La metodología empleada para la realización de este ensayo ya fue descrita en el Apartado 3.4.2.3. En las Figs. 37-41

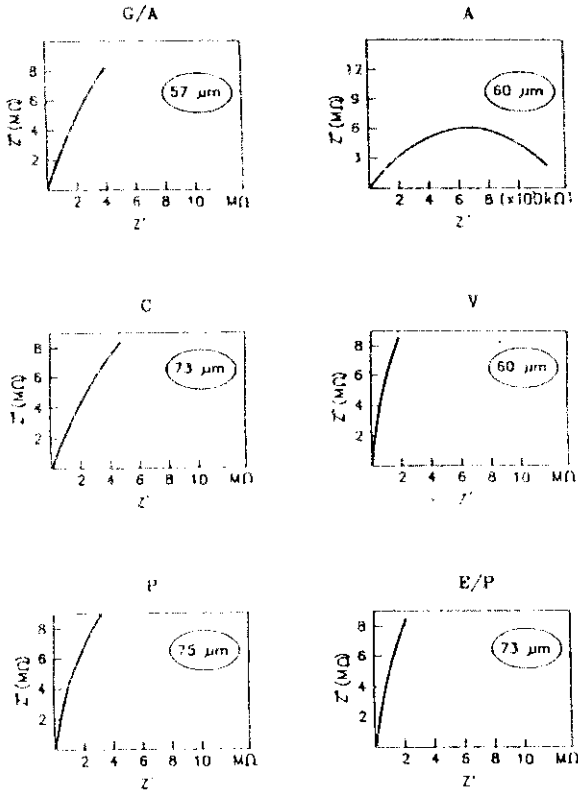


Fig. 37. Diagrama de impedancia de los diferentes sistemas de pintura (no envejecidos), aplicados sobre acero preparado al grado ASA 3, en contacto con agua destilada (49), al cabo de una hora de ensayo. En cada gráfica se refleja el espesor del sistema.

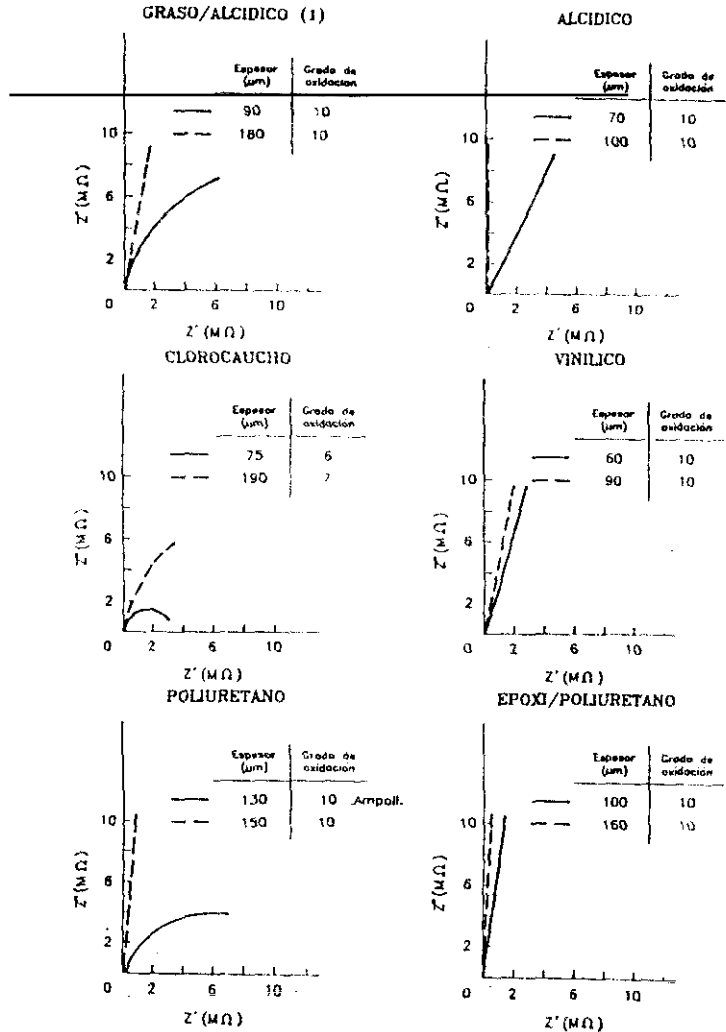


Fig. 38. Sistemas de pintura aplicados sobre acero preparado al grado ASA 3 y contaminado con NaCl (500 mg/m^2). Los sistemas fueron envejecidos durante cuatro años en la atmósfera de Madrid. Diagramas de impedancia después de una hora de contacto con agua destilada. En cada gráfico se expone además del espesor del sistema, el grado de oxidación que éste presentaba como consecuencia del envejecimiento atmosférico.

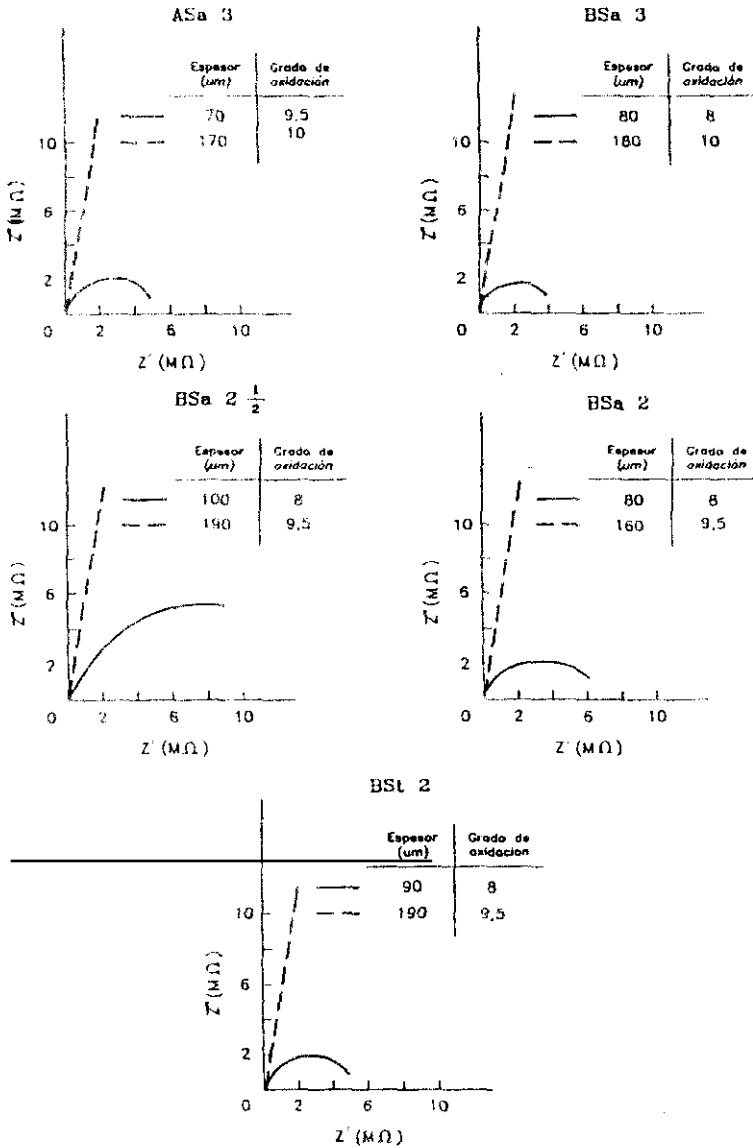


Fig. 39. Sistema Graso/Alcídico (1) aplicado sobre diferentes estados de la superficies de acero y envejecido durante 4 años en la atmósfera de Madrid.

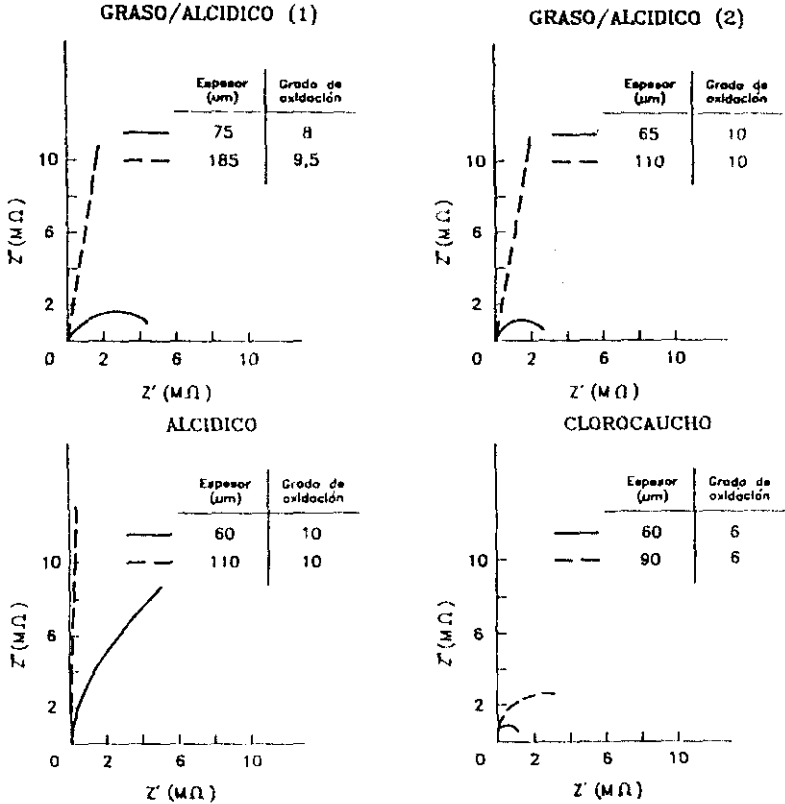
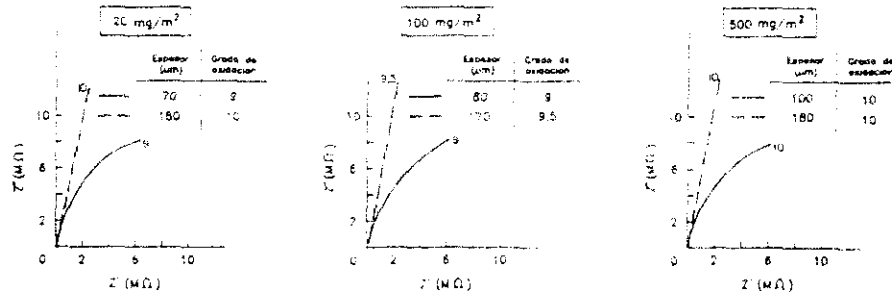


Fig. 40. Sistema de pintura aplicado sobre acero preparado al grado BSt 2. Los sistemas fueron envejecidos durante cuatro años en la atmósfera de Madrid. Diagrama de impedancia despues de una hora de contacto con agua destilada. En cada gráfica se expone además del espesor del sistema, el grado de oxidación que este presentaba como consecuencia del envejecimiento atmosférico.

CONTAMINACION EN INTERCARA NaCl



CONTAMINACION EN INTERCARA FeSO₄

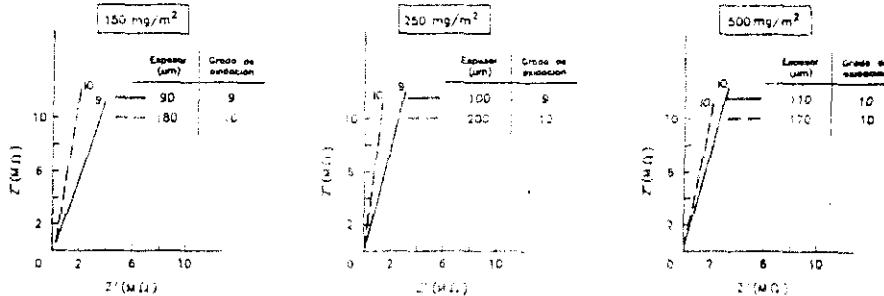


Fig. 41. Sistema graso/alcídico (1) aplicado sobre un acero preparado al grado ASA 3 y contaminado con NaCl y FeSO₄. Las probetas fueron envejecidas durante cuatro años en la atmósfera de Madrid. Diagrama de impedancia después de una hora de contacto con agua destilada. En cada gráfica se expone además del espesor del sistema, el grado de oxidación que este presentaba como consecuencia del envejecimiento atmosférico.

se expone una síntesis de los resultados obtenidos y dejamos para la discusión de resultados un análisis a fondo de los mismos.

5. DICUSION

5.1. La degradación del sistema acero/recubrimiento de pintura como consecuencia de la acción atmosférica

Los recubrimientos orgánicos aplicados a los materiales de construcción cumplen una doble función: la función protectora y la función decorativa.

La exposición atmosférica puede conducir a la pérdida de ambas funciones. Así, con el paso del tiempo, los recubrimientos orgánicos van perdiendo el brillo y coloración iniciales, se ampolan, dejan de proteger el acero base apareciendo en la superficie de la pintura puntos de herrumbre, se agrietan, se deslaminan del soporte de acero, etc.

Es bien conocido el hecho de la degradación que sufren todos los materiales como consecuencia de la acción atmosférica. Entre los factores principales de la atmósfera responsables del envejecimiento de los materiales destacan el oxígeno, la humedad, la contaminación y muy particularmente la radiación global solar. Todos estos factores quedan englobados en lo que se denomina "macroclima" de una región determinada.

Schmid (5) diferencia este macroclima del "microclima" específico que rodea un objeto determinado expuesto a la atmósfera. Este microclima queda definido, además, por otra serie de parámetros: el tiempo de humectación de la superficie de este determinado material (o porcentaje del tiempo en que la superficie permanece húmeda), la temperatura que alcanza ese objeto determinado, la concentración de los diversos contaminantes atmosféricos alrededor del objeto, etc. Tanto el macroclima como el microclima juegan un papel decisivo en la durabilidad de los materiales expuestos a la acción atmosférica.

En el envejecimiento atmosférico de los recubrimientos orgánicos ocupa un lugar destacado la radiación global solar, entendida ésta como la fracción de radiación que alcanza la superficie del globo. De acuerdo con Kämpf (57), la radiación global la componen estos diferentes tipos de radiación:

<u>Radiación</u>	<u>Intervalo de longitud de onda</u>	<u>Porcentaje de la radiación global</u>
Ultravioleta	285 - 400 nm	60 %
Luz visible	400 - 780 nm	50 %
Infrarrojo	780 -1400 nm	44 %

Es opinión unánime que la radiación ultravioleta, por su alta energía, es la principal responsable del deterioro que sufren los recubrimientos orgánicos expuestos a la atmósfera. En cambio, la energía fotónica en las otras dos radiaciones es demasiado baja para la destrucción de las moléculas del polímero.

Cada polímero presenta un intervalo de longitudes de onda en los que es máxima la degradación. La Tabla 5 presentaba esta información para algunos de ellos. Como puede observarse las longitudes de onda mas cortas son las de mayor efecto destructor; es obvio, conforme menor es la longitud de onda, mayor es su contenido energético.

Pues bien, hecho este inciso acerca de la radiación global del sol, y considerando los restantes factores atmosféricos que definían el macroclima y el microclima de un punto determinado del globo, en la degradación del sistema que nos ocupa -acero/recubrimiento de pintura- como consecuencia de la acción atmosférica, se pueden considerar distintos tipos de efectos promovidos por el medio atmosférico.

De acuerdo con Schmid (5), la pérdida del poder protector como consecuencia de la exposición atmosférica puede obedecer, esencialmente, a dos mecanismos distintos y que ya en la Fig. 5 se representaron esquemáticamente:

- a) efectos directos del medio atmosférico: reducción de brillo, pérdida de color, enyesado, erosión (pérdida de espesor), fragilidad, etc. No ha sido el estudio de estos efectos objetivo de esta investigación, y
- b) efectos indirectos del medio atmosférico. Queremos significar principalmente en este apartado a la pérdida de adherencia del recubrimiento orgánico al sustrato. Es un proceso que tiene lugar en la intercara metal/recubrimiento orgánico y que puede

obedecer a distintas causas: ampollamientos diversos, formación de productos de corrosión del metal base, etc. En el estudio de algunos de estos efectos ha residido el objetivo primordial de esta investigación.

A continuación pasamos a discutir, uno por uno, los distintos efectos observados en esta investigación, analizando los resultados experimentales obtenidos.

5.1.1. Efectos directos del medio atmosférico

5.1.1.1. En el recubrimiento de pintura

Los recubrimientos de pintura empleados en esta investigación son recubrimientos que se vienen usando en la práctica desde hace muchos años y en lo que se refiere a sus cualidades decorativas están muy estudiados y convenientemente formulados para tal fin. No es pues de extrañar que propiedades tales como retención de color y brillo, resistencia a la erosión y enyesado, etc., se hayan mantenido en general en los recubrimientos ensayados en un nivel aceptable durante los ocho años que ha durado la exposición atmosférica.

Sobre este particular únicamente se ha presentado un fallo y este ha sido el enyesado del sistema vinílico y que la Fig. 42 expone en sus diferentes estadios.

El enyesado de los recubrimientos orgánicos expuestos a la atmósfera depende de tres factores principales del medio atmosférico: la radiación ultravioleta, el oxígeno y la humedad. En recubrimientos de pintura en los que la humedad y el oxígeno han permeado a su través, la radiación ultravioleta causa la degradación de la macromolécula del polímero (5). Debido a esta degradación superficial de la macromolécula en compuestos parcialmente hidrosolubles y/o volátiles, el vehículo (aglutinante) de la pintura tiende a desaparecer, permaneciendo en la superficie del recubrimiento los pigmentos más estables, pero de una forma pulverulenta y de escasa consistencia, de modo que son fácilmente desprendibles. El término acuñado como

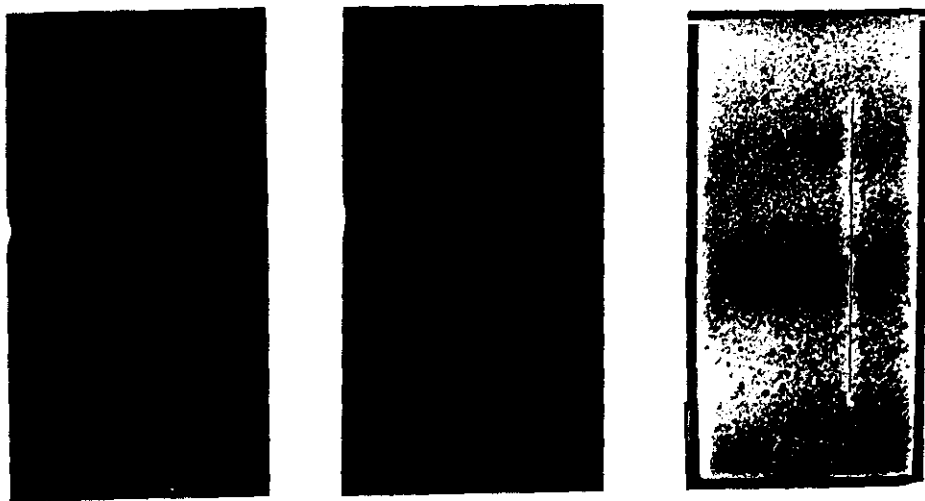


Fig. 42. Enyesado (Chalking) del sistema vinílico. La capa grisácea de acabado tiende a desaparecer observándose la capa intermedia de color violáceo.

enyesado (chalking) o tizado, como a veces también se le denomina, se debe a que si deslizamos con una cierta presión el dedo sobre la superficie de la pintura, el dedo nos queda manchado de blanco.

El fenómeno de enyesado únicamente ha tenido un alcance importante, como ya se ha dicho, en el sistema vinílico y concretamente en la película de acabado del esquema. El fenómeno se ha presentado en todas las atmósferas donde se llevó a cabo el estudio y resultó ser independiente del estado de la superficie de acero.

Otro efecto encontrado en esta investigación y que tiene que ver con la acción directa de la atmósfera en el recubrimiento de pintura ha sido el ataque y desgaste del recubrimiento rico en cinc (PRZ). Si tenemos en cuenta la composición de este recubrimiento- 80-90 % en peso de cinc en película seca- no nos tiene que extrañar ese ataque y desgaste; prácticamente es como si se tratase de un recubrimiento de cinc obtenido por otro medio de depósito (58).

Hay que destacar, no obstante, el ataque excesivo que ha tenido el recubrimiento PRZ en la estación de ensayos de Huelva. La alta acidez que presenta la atmósfera de la estación de Huelva, debido a la cercanía de fábricas de ácidos sulfúrico y fosfórico, ocasiona un ataque excesivo del cinc en el recubrimiento PRZ. El recubrimiento PRZ de 65 μm de espesor desaparece totalmente al cabo de tan solo 4 años de exposición (Fig. 43). Obsérvese el aspecto que este mismo recubrimiento presentaba al cabo de 7 años de exposición a una atmósfera de alta corrosividad como la de Vigo (Fig. 44). El cinc protege todavía al sustrato de acero y no hay presencia de herrumbre en el acero desnudo de la incisión.

5.1.1.2. En discontinuidades del recubrimiento de pintura (zona de incisión)

Otros hechos observados en esta investigación, y que podemos clasificar dentro de este apartado de efectos directos



Fig. 43. Ataque del recubrimiento rico en cinc (PRZ). Aspecto que mostraba después de ocho años en la estación de ensayos de Huelva. El recubrimiento ha desaparecido totalmente.

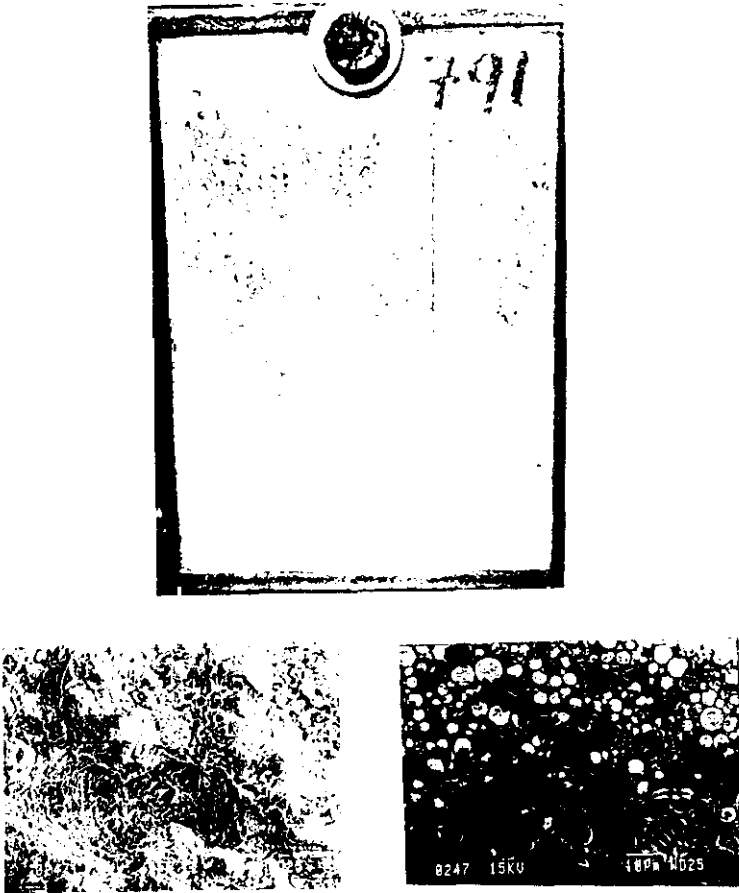


Fig. 44. Ataque del recubrimiento rico en cinc (PRZ).

Arriba: Aspecto que mostraba después de 7 años en la estación de ensayos de Vigo. El recubrimiento se encuentra totalmente revestido de productos blancos debidos a la corrosión del cinc.

Abajo: Micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido. Idquierda: superficie del recubrimiento. Derecha: corte transversal en el que puede observarse el gran ataque de las partículas de cinc.

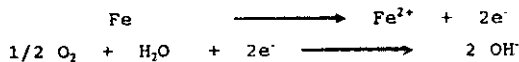
del medio atmosférico en la degradación del sistema acero/pintura, han tenido que ver con la deslaminación de los recubrimientos de pintura en la zona de incisión que exhibían las probetas de ensayo (Fig. 44).

El ataque del acero base en la incisión y zonas adyacentes tiende a socavar y desprender el recubrimiento de pintura en la vecindad de la zona desnuda (Fig. 45). La deslaminación del recubrimiento es tanto mas acusada cuanto mas corrosiva sea la atmósfera donde esté expuesto. La Tabla 33 viene a confirmar este hecho, que se verifica independientemente del tipo de recubrimiento orgánico ensayado. El fenómeno ha sido ampliamente estudiado por muchos investigadores aunque todavía no está suficientemente explicado en todos sus detalles, y encuadrado en un proceso mas general de deterioro denominado "deslaminación catódica" (59-61).

Aunque este tipo de deterioro volveremos a tratarlo en otros apartados, merece la pena comentar aquí algunos aspectos de este fenómeno a la vista de los resultados expuestos en las Tablas 33 y 34.

a) La deslaminación no es solo función de la agresividad ambiental, sino que también está muy influenciada por el tipo de recubrimiento de que se trate. Así, p. ej., mientras el sistema graso/alcídico en la atmósfera de mayor agresividad muestra una deslaminación de 5 mm., la deslaminación del sistema epoxi/poliuretano en esa misma atmósfera alcanza los 80 mm. (Tabla 33).

Inicialmente (Fig. 46 a), la zona de acero desnudo en la incisión es sede de las reacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión



Sin embargo, una vez formados los primeros núcleos de herrumbre y establecidos los gradientes de concentración de

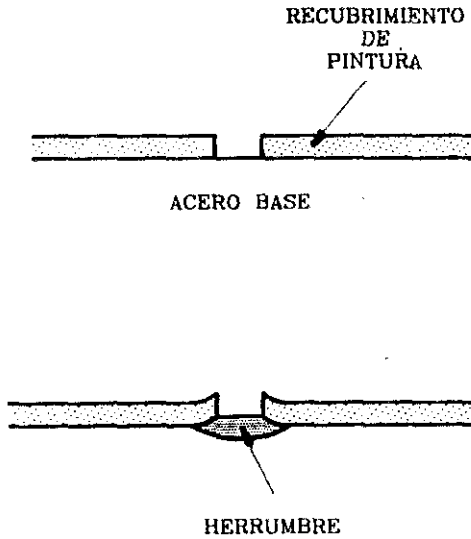


Fig. 45. Representación esquemática de un corte transversal practicado al recubrimiento de pintura en la zona de incisión. La formación de herrumbre en la incisión y zonas adyacentes tiende a socavar (desprender) el recubrimiento de pintura.

Tabla 33. Deslaminación (en mm) del recubrimiento de pintura en función del grado de corrosividad ambiental.
 Sistemas de pintura aplicados a su mas bajo espesor sobre acero preparado al grado ASA 3.

SISTEMA DE PINTURA	CORROSIVIDAD ATMOSFERICA			
	MEDIA- BAJA (Madrid)	MEDIA- ALTA (S. Adrian)	ALTA (Vigo)	MUY ALTA (Huelva)
Graso/Alcídico(1)	0	1	1	5
Alcídico	0,5	1,5	2	10
Clorocaucho	1	2	15	20
Vinílico	1	2	0,5	10
Poliuretano	0,5	2	>10	15
Epoxi/ Poliuretano	0,5	3	15	80
Rico en Zinc (PRZ)	0	0	0	Ataque total del recubrimiento
PRZ/Clorocaucho	1	1,5	0,5	5
PRZ/Vinílico	0,5	0	0	5

Tabla 14. Deslaminación (en mm) del recubrimiento de pintura en función del grado de corrosividad ambiental, y espesor total del sistema de pintura. Sistemas de pintura aplicados sobre acero preparado al grado ASa 3.

SISTEMA DE PINTURA	CORROSIVIDAD ATMOSFERICA							
	MEDIA- BAJA		MEDIA- ALTA		ALTA		MUY ALTA	
	BAJO ESPESOR	ALTO ESPESOR	BAJO ESPESOR	ALTO ESPESOR	BAJO ESPESOR	ALTO ESPESOR	BAJO ESPESOR	ALTO ESPESOR
Graso/Alcídico(1)	0	1	1	1	1,5	1	5	3
Alcídico	0,5	1	1,5	2	2	0,5	10	10
Clorocaucho	1	1	2	2	10	5	20	10
Vinílico	1	0	2	1,5	0,5	0,5	10	10
Poliuretano	0,5	0,5	2	2	20	10	15	>20
Epoxi/ Poliuretano	0,5	0	3	3	40	40	80	80
Rico en Zinc (PRZ)	0	0	0	0	0	0	10	10
PRZ/Clorocaucho	1	0,5	1,5	1	0,5	0,5	5	4
PRZ/Vinílico	0,5	3	0	0	0	0	5	5

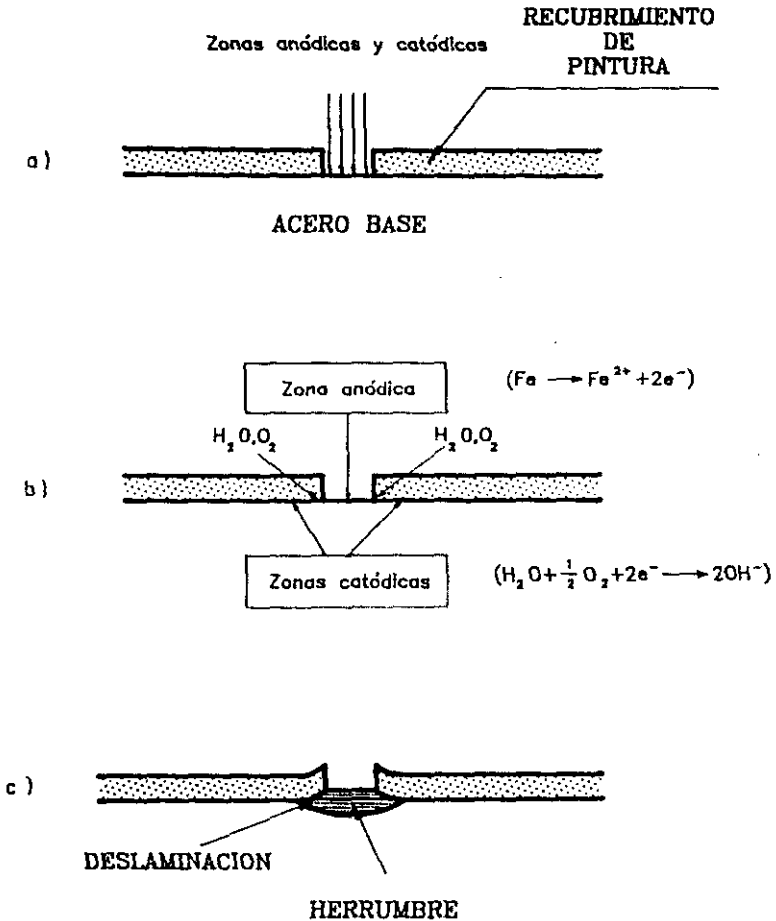


Fig. 46. Distintas fases en la evolución del fenómeno de deslaminación catódica en la zona de incisión para un recubrimiento aislante.

oxígeno y electrólito, las zonas de reacción se van separando, desplazándose las zonas catódicas hacia la periferia del núcleo de herrumbre (Fig. 46 b). Parece bien asentado que al menos el oxígeno necesario para la reacción catódica llega a la superficie metálica a través del recubrimiento (59), de ahí el papel fundamental que en el fenómeno de la deslaminación tiene la naturaleza del recubrimiento, permitiendo, en mayor o menor grado, la llegada de los reaccionantes O_2 y H_2O a la superficie metálica.

Los iones oxidrilo liberados en la reacción catódica causan la saponificación del vehículo de la pintura y la deslaminación, o pérdida total de la adherencia del recubrimiento al sustrato (Fig. 46 c).

b) El alcance de la deslaminación no parece depender fuertemente del espesor del recubrimiento de pintura, al menos en el intervalo de espesores considerado

La Tabla 34 recoge los datos de deslaminación encontrados para todos los sistemas de pintura ensayados en función del espesor total del recubrimiento.

Si bien, como ha sido apuntado en el apartado anterior, la llegada de oxígeno y agua al frente de deslaminación, de acuerdo con otras investigaciones (59), tiene que realizarse al menos en parte a través del recubrimiento de pintura, podría pensarse que el espesor del sistema jugase un papel importante en el fenómeno de deslaminación, al depender de aquel la permeabilidad del recubrimiento a las diferentes especies agresivas del medio.

Sin embargo, de los resultados obtenidos al cabo de ocho años de exposición y que la Tabla 34 expone, no se desprende un efecto decisivo del espesor. Quizás el intervalo de espesores considerado en cada sistema no haya sido lo suficientemente amplio como para tener permeabilidades muy distintas al vapor de agua y oxígeno. Datos de Hulden (62) y Funke (63) encontrados en la bibliografía para otros sistemas, y que las Figs. 47 y 48 exponen la fuerte dependencia de la

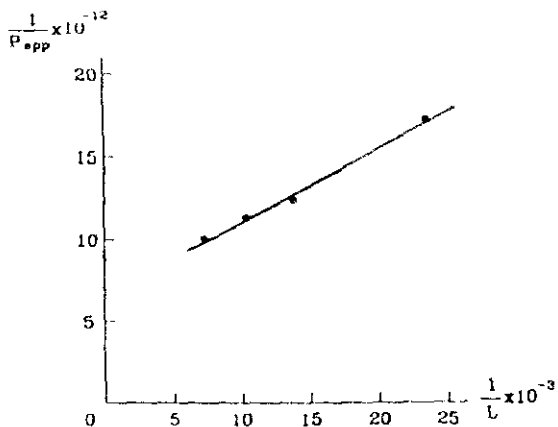


Fig. 47. Dependencia del coeficiente de permeabilidad aparente al vapor de agua (P_{app} , en $\text{Kg.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) con el espesor de película (L en m) para un recubrimiento acrílico. Información obtenida en la bibliografía (62).

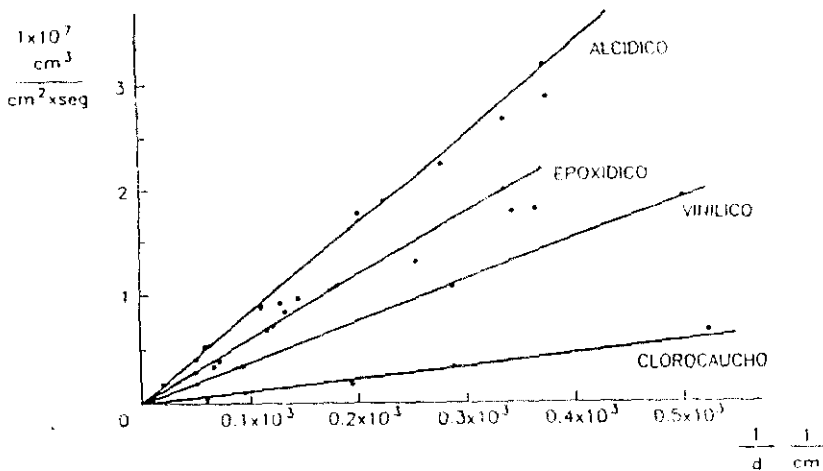


Fig. 48. Dependencia de la velocidad de permeación de oxígeno con el espesor de película (d) a 20°C y 0% de H.R. ($P_{O_2} = 150 \text{ mm Hg}$). Información obtenida en la bibliografía (63).

permeabilidad a estos agentes con el espesor del recubrimiento. O bien, quizás, el tiempo de ensayo transcurrido no ha sido lo suficientemente amplio para observar diferencias notables entre los diferentes espesores de película considerados.

c) La ausencia de deslaminación en el recubrimiento rico en cinc (PRZ). Además, el acero base en la incisión no presenta herrumbre (Fig. 49). Esto es debido a que el recubrimiento rico en cinc protege catódicamente a la zona de acero desnudo. La Fig. 50 expone esquemáticamente este fenómeno, opuesto al descrito en el apartado anterior. En este caso, el acero desnudo es el que actúa de cátodo, en tanto que el recubrimiento actúa anódicamente (58).

El beneficio que en cuanto a paliar el fenómeno de la deslaminación presenta la existencia de una imprimación rica en cinc queda patente al evaluar la deslaminación que exhiben los recubrimientos mixtos PRZ/Clorocaucho y PRZ/vinílico. Los recubrimientos Clorocaucho y Vinílico que podían llegar a presentar deslaminaciones importantes (20 y 10 mm) al ser aplicados sobre acero, aplicados sobre una imprimación PRZ presentan deslaminaciones muy inferiores (5 mm) (Tablas 33 y 34).

La Fig. 51 intenta dar respuesta a este fenómeno. La corrosión del recubrimiento de cinc en el frente de incisión, actuando anódicamente, y protegiendo por tanto catódicamente a la zona desnuda de acero, es en este caso la responsable del despredimiento del recubrimiento de acabado. Despredimiento o deslaminación, por otro lado, mínimo en la mayoría de las atmósferas (0-1,5 mm) y que únicamente en las atmósferas de alta agresividad para el cinc, como la de Huelva, puede alcanzar una cierta entidad.

En este apartado de efectos directos del medio atmosférico en el sistema acero/recubrimiento de pintura, se ha pasado revista a distintos hechos observados experimentalmente. Uno de ellos, extremadamente interesante, ha sido el de la deslaminación del recubrimiento orgánico como consecuencia de discontinuidades de éste (incisión).

Al no haber sido el objetivo de esta investigación el

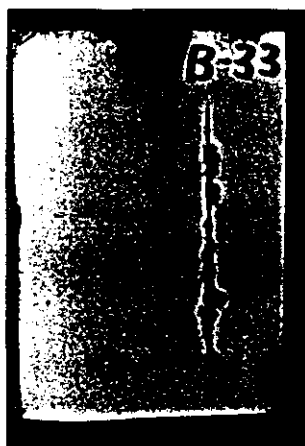
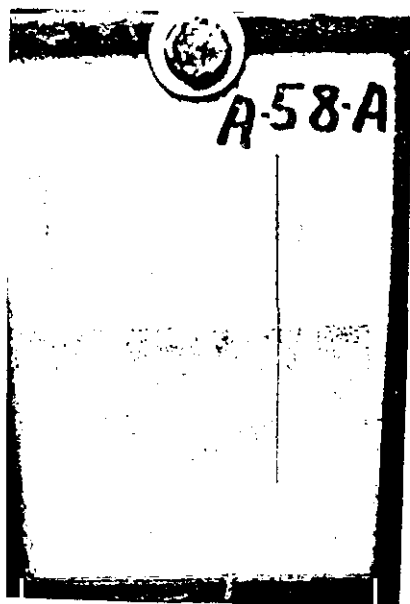


Fig. 49. Aspecto que mostraban dos tipos de recubrimiento en la atmósfera de Vigo.

- a) Recubrimiento PRZ. Obsérvese la ausencia de herrumbre en la incisión. Siete años de exposición.
- b) Recubrimiento graso/alcídico (2). Obsérvese la abundante formación de herrumbre en la incisión. Cuatro años de exposición.

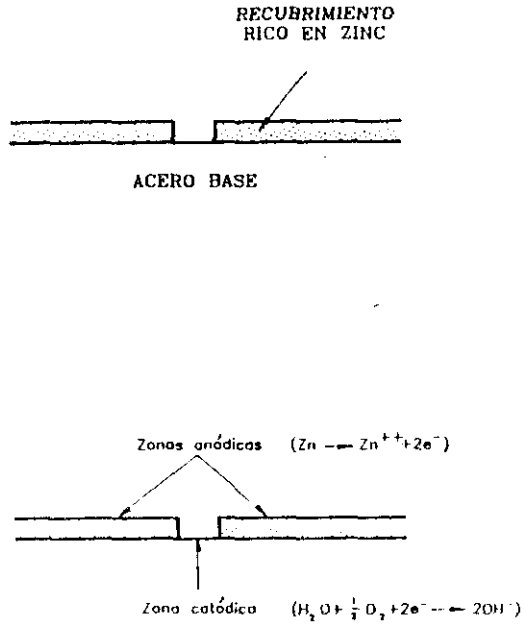


Fig. 50. Localización de las zonas anódicas y catódicas en la incisión practicada a una pintura rica en cinc aplicada sobre acero.

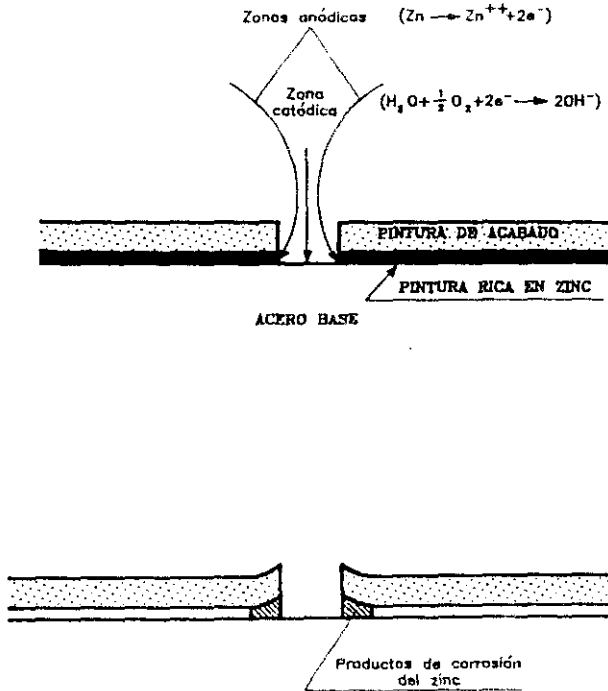


Fig. 51. Distintas fases en la evolución del fenómeno de deslaminación en la zona de incisión para un sistema mixto PRZ/recubrimiento aislante.

estudio de estos efectos directos del medio atmosférico, sino más bien los efectos indirectos, que comentaremos en el siguiente apartado, las interpretaciones que hemos venido dando hasta ahora no pretenden ser más que una primera aproximación al tema.

5.1.2. Efectos indirectos del medio atmosférico

Vamos a considerar en este apartado aquellos tipos de daños, también debidos a la acción del medio atmosférico, que tienen lugar en la intercara acero/pintura, como es la corrosión del acero debajo del recubrimiento de pintura, y que con el tiempo da lugar a la aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura, y formación de ampollas en el recubrimiento de pintura, etc.

Y en estos efectos vamos a considerar dos situaciones muy frecuentes en la práctica. Nos estamos refiriendo a la presencia de herrumbre y contaminantes salinos en la intercara acero/pintura, que ya comentamos en la Introducción de esta Memoria. La existencia de ambos, como después veremos, puede promover la corrosión del acero debajo del recubrimiento, que con el tiempo conduce a un deterioro anticipado del sistema de pintura.

En cuanto a la originalidad de esta investigación cabe decir que en la bibliografía se encuentran diferentes investigaciones (55, 64-66) que han tratado este tema, si bien con un enfoque notablemente distinto. Todas ellas han presentado, a nuestro entender, un mismo defecto y este ha sido el no deslindar del efecto promovido por la herrumbre propiamente dicha, el importante efecto derivado de la existencia de contaminantes salinos entre los productos de corrosión. En esas investigaciones la oxidación de las chapas de acero, anterior a la aplicación del recubrimiento de pintura, se llevó a cabo en atmósferas contaminadas (industriales y/o marinas) y no se tuvo en cuenta la segura presencia de contaminantes salinos entre la herrumbre.

En nuestra investigación, en cambio, se intenta

estudiar ambos factores, herrumbre y contaminantes salinos, pero separándolos convenientemente. Para estudiar el efecto de la presencia de herrumbre, ésta no estaba contaminada; la preoxidación del acero se llevó a cabo en una atmósfera prácticamente pura (Tabla 35) exenta de contaminación atmosférica. Para estudiar el efecto de la presencia de contaminantes salinos en la intercara acero/pintura, concretamente NaCl y FeSO₄, estos fueron depositados sobre acero completamente limpio (ausencia de herrumbre).

Analizaremos por separado cada uno de estos efectos.

5.1.2.1. Efecto de la presencia de herrumbre en la intercara acero/pintura

Como fue comentado en el apartado técnica experimental, se han considerado 5 grados distintos de limpieza. De mayor a menor limpieza estos grados quedan ordenados del siguiente modo: ASa 3 (testigo), BSA 3, BSA 2 ¹/₂, BSA 2 y BST 2. Los cuatro primeros obtenidos por granallado centrífugo y el último producido por cepillado con cepillo de alambres. El primer grado se ha introducido a modo de testigo, y fue obtenido por granallado a partir de chapa de acero con calamina intacta (no preoxidada). Los restantes grados se obtuvieron a partir de chapas de acero preoxidadas al grado B. En la Fig. 7 se muestran fotografías en color de los distintos grados de preparación de superficie.

5.1.2.1.1. Estudios de campo

Los tipos de deterioro habidos en los diferentes sistemas de pintura fueron: oxidación del acero base, deslaminación del recubrimiento de pintura en la zona de incisión y ampollamientos del recubrimiento.

Tabla 35. Algunas características de la atmósfera correspondiente a la estación de ensayos de El Pardo, donde se llevó a cabo la preoxidación de las chapas de acero empleadas en esta investigación y cuantificación de los cloruros y sulfatos presentes entre la herrumbre residual existente en el estado de superficie BST 2.

Atmosfera de El Pardo

Contenido en SO₂: 0,6 mg SO₂/cm³.día (1987- 1988).

Contenido en cloruros: despreciable (1987- 1988).

Herrumbre perteneciente a probetas preoxidadas en El Pardo y preparadas al grado BST 2.

Contenido en sulfatos solubles: 150 mg SO₄²⁻/m².

Contenido en cloruros solubles: 41 mg Cl⁻/m².

5.1.2.1.1.1. Grado de oxidación de la superficie pintada

La Tabla 36 presenta los valores medios de los resultados obtenidos en las diez estaciones de exposición atmosférica, en cuanto al grado de oxidación exhibido por el esquema de pintura al finalizar el período de exposición correspondiente a cada estación.

Puede observarse que la mayoría de los esquemas presentan grados de oxidación próximos a 10. Recuerdese que de acuerdo con el criterio de evaluación seguido (ASTM D-610), el grado "10" significa perfecto estado y el grado "0" superficie totalmente oxidada.

Sin embargo, algunos esquemas de pintura presentan cifras inferiores a 10. Estos fueron:

- a) los sistemas graso/alcídico, especialmente cuando son aplicados a un menor espesor (E1). El deterioro es independiente del grado de preparación de superficie.
- b) la pintura rica en cinc. El deterioro resultó ser independiente del grado de preparación de superficie y espesor del recubrimiento
- c) el sistema de clorocaucho frente a los dos grados de menor limpieza (BSa 2 y BSt 2). El comportamiento es peor conforme menor es el espesor del recubrimiento
- d) los sistemas vinílico y epoxi/poliuretano al grado de menor limpieza (BSt 2). El deterioro únicamente se dió a los menores espesores del recubrimiento.

Salvo en tres de los esquemas de pintura ensayados -clorocaucho, vinílico y epoxi/poliuretano- en los restantes sistemas no se observa influencia alguna del grado de limpieza de la superficie herrumbrosa de acero. Este hecho lo ponen de manifiesto los valores medios de las diez estaciones de ensayo en la Tabla 36 y las gráficas para distintos esquemas (Fig. 52).

Retrocediendo a los casos a) - d) en que apuntábamos se observaban deficientes comportamientos en algunos de los esquemas, estos hechos merecen algún comentario.

Tabla 36. Grado de oxidación al finalizar el ensayo para los distintos tipos de pintura, espesores y grados de preparación de superficie. Valores medios de los resultados obtenidos en las 10 estaciones de exposición atmosférica donde se llevó a cabo el estudio. Los datos de la columna BSa 2 1/2 son valores medios de los resultados obtenidos en las cuatro estaciones representativas de los distintos grados de corrosividad atmosférica.

SISTEMA DE PINTURA		PREPARACION DE SUPERFICIE				
		ASa 1	BSa1	BSa 2 1/2	BSa 2	BSt 2
Graso/ Alcídico(1)	E1	7,0	8,1	8,8	8,6	8,4
	E2	8,2	8,6	9,3	9,0	8,9
	E3	9,0	9,1	9,3	9,2	9,0
	E4	9,3	9,3	9,5	9,3	8,9
Graso/ Alcídico(2)	E1	7,9	8,1	9,5	9,0	8,0
	E2	8,9	8,5	9,5	9,2	9,4
	E3	9,5	9,2	9,5	9,5	9,0
Alcídico	E4	9,6	9,5	9,5	9,6	9,5
	E1	9,6	9,6	10,0	9,3	9,1
	E2	9,5	9,6	9,6	9,4	9,8
	E3	9,6	9,7	10,0	9,5	9,6
Clorocaucho	E4	9,7	9,6	9,8	9,7	9,7
	E1	9,1	9,2	9,5	8,4	1,5
	E2	9,6	9,4	9,8	8,3	3,3
Vinílica	E3	9,7	9,6	9,8	9,6	5,4
	E1	9,4	9,6	10,0	9,5	8,9
	E2	9,6	9,5	10,0	9,6	8,7
	E3	9,6	9,4	10,0	9,5	9,5
Poliuretano	E4	9,9	9,5	10,0	9,6	9,1
	E1	9,8	9,8	10,0	9,8	9,8
	E2	9,8	9,8	10,0	9,8	9,8
	E3	9,9	9,9	10,0	9,9	9,8
Epoxi/ /Poliuretano	E4	9,9	9,9	10,0	9,8	9,9
	E1	9,5	9,8	9,8	9,7	8,8
	E2	9,8	9,8	10,0	9,7	8,9
	E3	9,9	9,8	10,0	9,8	9,8
Pintura rica en zinc (PRZ)	E4	9,9	9,9	10,0	9,9	9,9
	E1	8,6	8,6	7,0	8,4	8,6
	E2	8,8	8,8	7,5	8,8	8,7
PRZ/Clorocaucho	E3	9,1	9,3	9,8	9,5	8,9
	E2	9,5	9,5	10,0	9,5	9,5
	E3	9,7	9,8	10,0	9,8	9,6
	E4	9,8	9,8	10,0	9,8	9,7
PRZ/Vinílica	E1	9,8	9,8	10,0	9,8	9,8
	E2	9,8	9,8	10,0	9,8	9,7
	E3	9,8	9,6	10,0	9,8	9,6
	E4	9,6	9,8	10,0	9,8	9,7

E1 a E4: espesores correspondientes a cada esquema de pintura (ver Tabla 18).

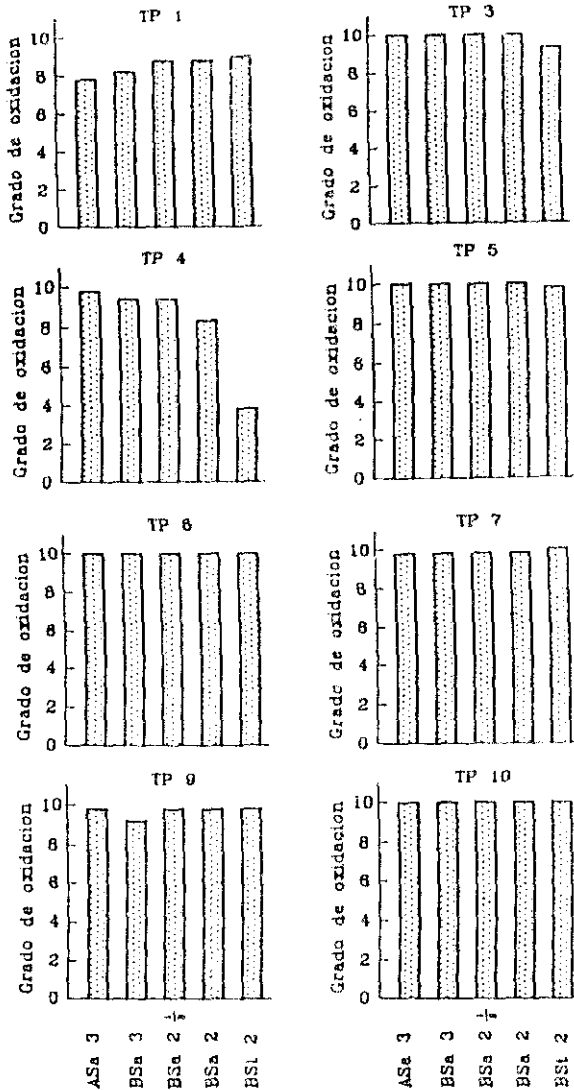


Fig. 52. Grado de oxidación al finalizar el ensayo para los distintos tipos de pintura (aplicados al mas bajo espesor) y preparaciones de superficie. Valores medios de los resultados obtenidos en las cuatro estaciones principales de exposición atmosférica (El Pardo, Madrid, S. Adrián y Huelva).

En los dos primeros casos (a) y b)] el deterioro del recubrimiento se presenta con independencia del grado de preparación de superficie. En el caso a), sistema graso/alcídico(1), de la Fig. 53 se deduce fácilmente que este sistema a bajos espesores no tiene la suficiente capacidad anticorrosiva como para resistir una exposición atmosférica de tan larga duración (8 años), sin que el recubrimiento empiece a mostrar signos de deterioro. La permeabilidad de este tipo de recubrimientos al agua, oxígeno y otras especies agresivas del medio es notoriamente inferior al resto de los recubrimientos aislantes ensayados (24). El deterioro anticipado del sistema se da en todas las atmósferas ensayadas, siendo mayor conforme mayor es la corrosividad atmosférica (Figs. 53 y 54). Los resultados coinciden con los encontrados por Keane y col. en un estudio realizado hace tiempo (24, 25, 55).

En cuanto al recubrimiento rico en cinc [apartado b)] ocurre algo similar al caso anteriormente descrito, si bien con alguna matización. Este recubrimiento como ya se ha dicho alguna vez, por su especial formulación (alto contenido en cinc metálico) reacciona con el medio atmosférico, de un modo similar a los recubrimientos de cinc. Hay una formación de productos de corrosión del cinc en la superficie de la pintura, pudiéndose llegar, si la atmósfera es muy agresiva para este metal, a un total consumo del recubrimiento. Esto pasa en la estación de ensayos de Huelva, donde se registran oxidaciones intensas del sustrato de acero (grado de oxidación "1" en la escala ASTM D-610). Los bajos valores del grado de oxidación registrados en esta estación de ensayos han influido en los datos medios presentados en la Tabla 36, algo inferiores al resto de los sistemas de pintura. La Fig. 55 nos clarifica el comportamiento de este sistema. El recubrimiento PR2 después de 8 años presenta todavía un comportamiento excelente en las atmósferas de Madrid (urbana), Vigo (marina) y se muestra sensible a las atmósferas industriales de S. Adrián y Huelva.

Con relación a los sistemas clorocaucho, vinílico y epoxi/poliuretano [apartados c) y d)], en ellos si que se observa

VIGO

SAN ADRIAN

EL PARDO

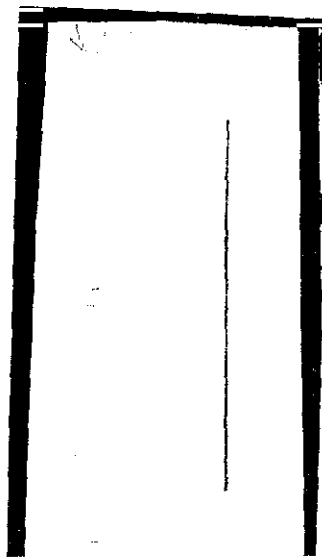
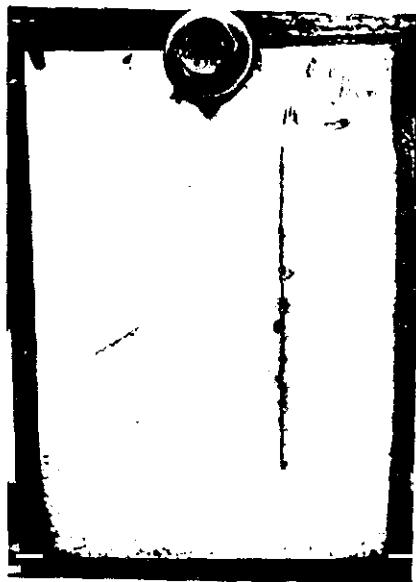
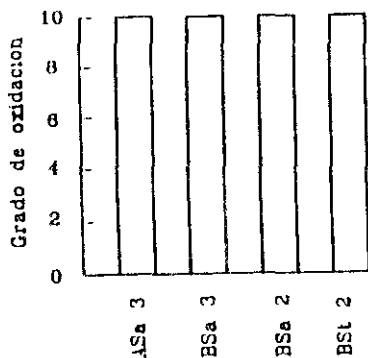
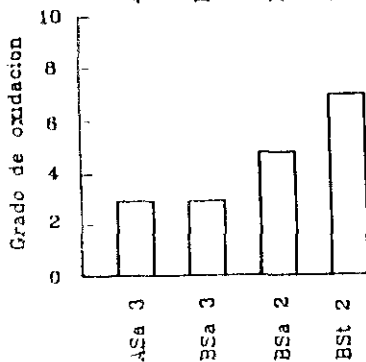


Fig. 53. Sistema graso/alcídico (1) aplicado a un bajo espesor de película (60 μ m). El deterioro del sistema aumenta con la corrosividad de la atmósfera en que se expuso.

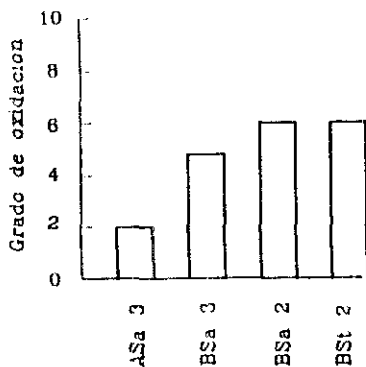
AGRESIVIDAD
ATMOSFERICA
(ISO/DP 9223)



MEDIA-BAJA
(MADRID)



MEDIA-ALTA
(S. ADRIAN)



ALTA
(VIGO)

Fig. 54. Comportamiento del recubrimiento graso/alcídico (1), espesor 60-70 μm , frente a diversos grados de preparación de superficie en exposiciones atmosféricas de diferente corrosividad.

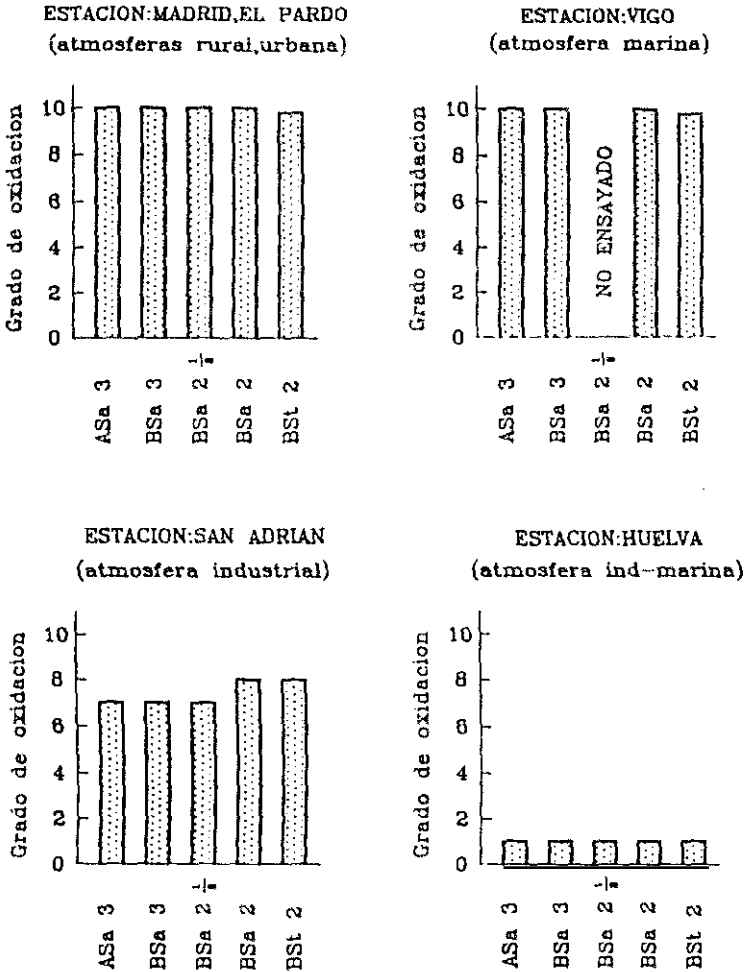


Fig. 55. Comportamiento del recubrimiento rico en cinc (PRZ) (espesor: 50 μm) frente a diversos grados de preparación de superficie en las diversas condiciones de exposición atmosférica. Resultados después de ocho años de exposición.

una influencia del grado de limpieza del acero herrumbrado anterior a la aplicación del recubrimiento orgánico. Los tres sistemas presentan un comportamiento deficiente en todas las atmósferas ensayadas cuando se aplican sobre acero preparado al grado BSt 2, que como se recordará es el que presenta un mayor contenido en herrumbre residual, siendo mayor el deterioro conforme menor sea el espesor aplicado de recubrimiento. De los tres sistemas, el de tipo clorocaucho es el que se muestra mas crítico frente a la existencia de herrumbre, (Figs. 56-59). El deterioro es muy acusado, revelándose, también, cuando la preparación de superficie es del grado BSA 2, que tiene un contenido en herrumbre residual muy inferior al grado BSt 2. El deterioro no tiene lugar, en cambio, al menos aparentemente, cuando al recubrimiento se aplica sobre acero limpio (ASA 3, BSA 3) o con un pequeño contenido en herrumbre residual (BSa 2 1/2). El fenómeno no deja de ser extraño y atractivo desde el punto de vista científico. A él le dedicaremos una mayor atención mas adelante.

5.1.2.1.1.2. Deslaminación del recubrimiento de pintura en la zona de incisión

La Tabla 37 presenta los valores medios de los resultados obtenidos en las diez estaciones de exposición atmosférica en cuanto al grado de deslaminación exhibido por el esquema de pintura al finalizar el período de exposición correspondiente a cada estación.

En la tabla no aparece el grado BSA 2 1/2 pues ese grado de preparación únicamente fue considerado en cuatro estaciones de ensayo. Tampoco aparecen los datos correspondientes al sistema graso/alcídico(2), ya que este sistema sufrió un proceso de deslaminación entre la capa de imprimación y la de acabado que impidió evaluar la deslaminación del sistema completo de pintura en la zona de incisión (Fig. 60).

En todos los casos la deslaminación tiende a ser independiente del espesor de película del recubrimiento y

altamente dependiente del tipo de recubrimiento (Fig. 61) y grado de corrosividad ambiental (Fig. 62), como ya fue expuesto en el apartado 5.1.1.2.

No se observa, en líneas generales, un gran efecto del grado de limpieza de la superficie herrumbrosa en la deslaminación del sistema de pintura en la zona de incisión. Analizando los datos expuestos en la Tabla 37 únicamente los sistemas clorocaucho y vinílico muestran mayores deslaminaciones en las dos preparaciones de superficie que dejan un mayor contenido en herrumbre residual (BSa 2 y BSt 2). Por otro lado, el esquema poliuretano y, sobre todo, el epoxi/poliuretano exhiben una tendencia opuesta; la deslaminación tiende a ser mayor a las mejores limpiezas (ASa 3 y BSa 3).

No resulta fácil explicar estos comportamientos tan opuestos en aquellos 4 sistemas. El que los sistemas clorocaucho y vinílico se deslaminen más conforme peor es la preparación de superficie era de esperar. Es más, eso se esperaba ocurriera en todos los esquemas, al ser previsible que la adherencia del recubrimiento al acero base fuera menor conforme mayor fuera el contenido en herrumbre residual en la intercara acero/pintura. Pero para el hecho de que los sistemas poliuretano y epoxi/poliuretano y, en particular, este último, se deslaminen más conforme mayor es la limpieza, no se ha encontrado una respuesta satisfactoria. Un mayor perfil de rugosidad del acero, consecuencia del sobrechorreado a que fueron sometidas las chapas preparadas a los grados Sa 3, para así garantizar la ausencia de herrumbre en la intercara, unido a la falta de humectabilidad que presentan esos tipos de vehículo ha podido quizás generar la presencia de vacíos o bolsas de aire en la intercara que hayan debilitado la unión adhesiva del sistema. Las medidas de rugosidad realizadas (Fig. 63) confirman una ligera mayor rugosidad conforme mejor es el grado de limpieza del acero. Sin embargo, es dudoso que estas pequeñas variaciones de rugosidad puedan haber promovido aquellas grandes diferencias de comportamiento. Las medidas de rugosidad se realizaron con la ayuda del rugosímetro Mitutoyo SurfTest 401. En la Tabla 38 se

ASa 3

BSa 3



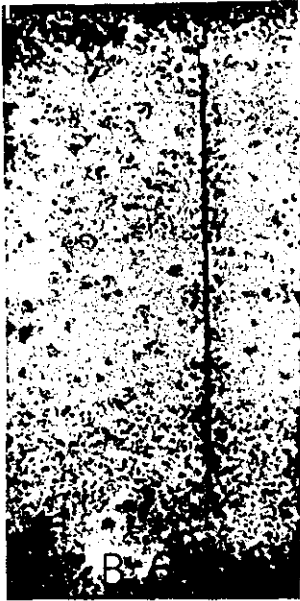
BSa 2

BSa 2

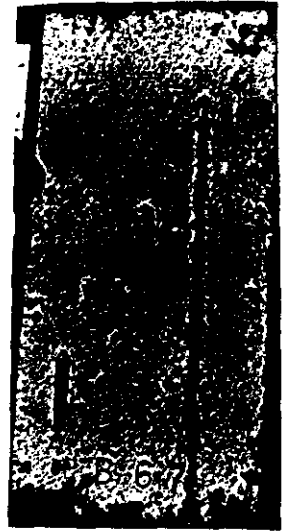


Fig. 56. Sistema de clorocaucho. Influencia del grado de preparación de superficie. Espesor del sistema: $65 \mu\text{m}$. Después de cuatro años de exposición en la atmósfera de Sestao.

MADRID



SAN ADRIAN



HUELVA



VIGO



Fig. 57. Sistema de Clorocaucho (65 μm de espesor) aplicado sobre acero preparado al grado BST 2. Aspecto que presentaba el esquema al final de la exposición en distintas atmósferas.

18m

24m

36m

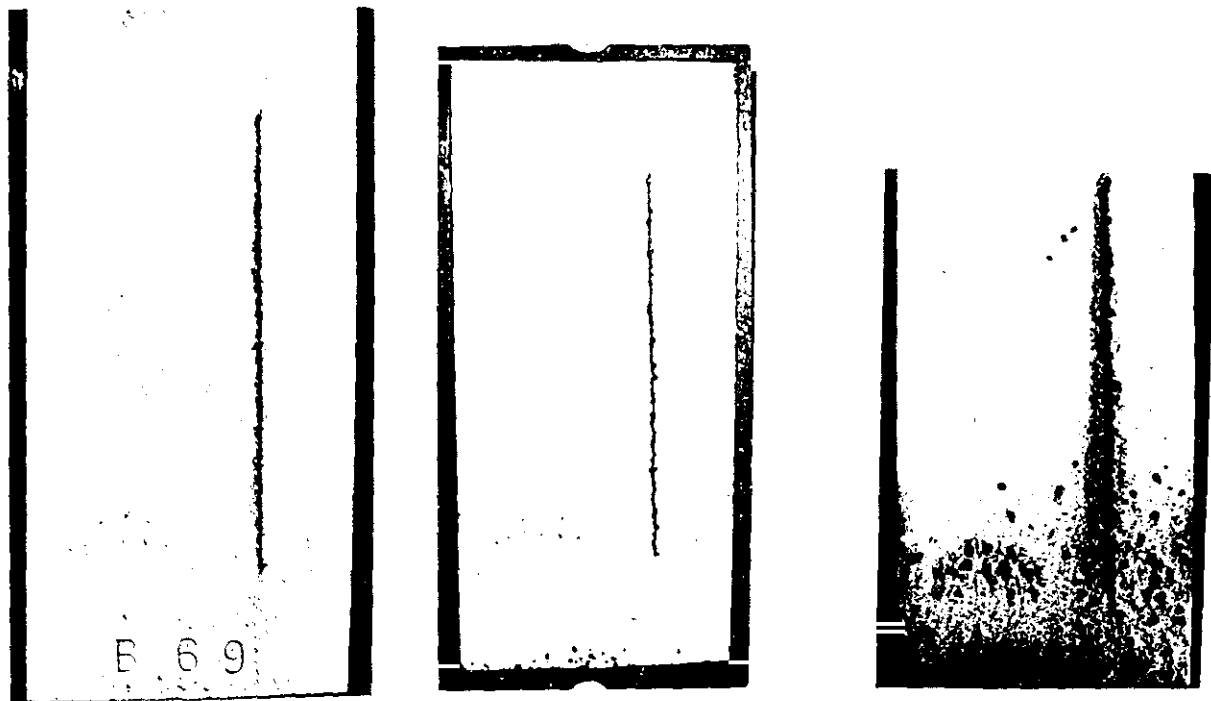


Fig. 58. Sistema de Clorocaucho ($65 \mu\text{m}$ de espesor) aplicado sobre acero preparado al grado BSt 2. Atmósfera de Sestas. Evolución del deterioro con el tiempo.

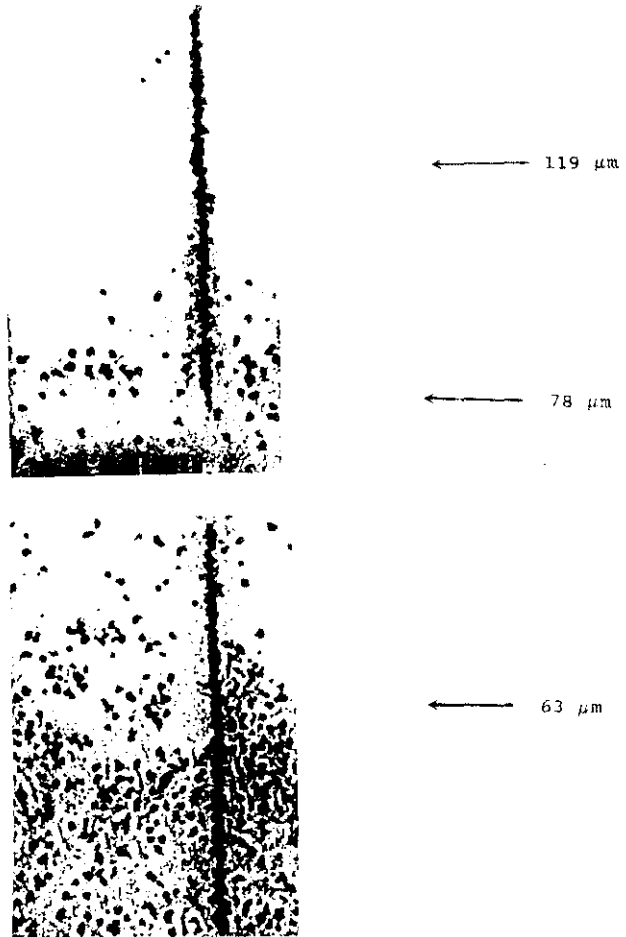
Espesor

Fig. 59. Sistema de Clorocaucho aplicado sobre acero preparado al grado BST 2. Aspecto después de cuatro años de exposición en la atmósfera de Sestao. Efecto del espesor del recubrimiento.

Tabla 17. Grado de deslaminación al finalizar el ensayo para los distintos tipos de pintura, espesores y preparaciones de superficie. Valores medios de los resultados obtenidos en las diez estaciones de exposición atmosférica donde se llevó a cabo el estudio.

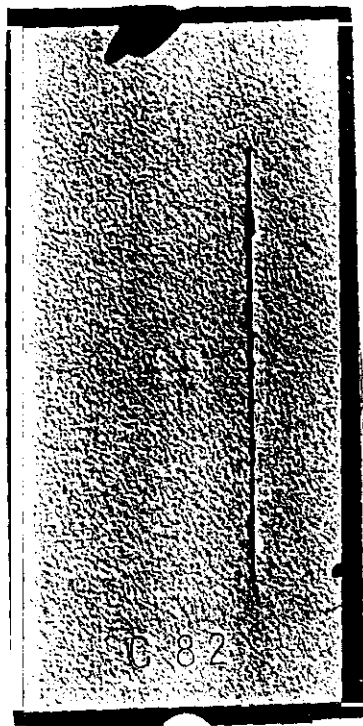
SISTEMA DE PINTURA		PREPARACION DE SUPERFICIE			
		ASa 3	BSa3	BSa 2	BSt 2
Graso/ Alcídico(1)	E1	1,3	1,3	1,3	1,7
	E2	1,3	1,3	1,4	2,7
	E3	1,1	1,3	1,3	1,6
	E4	1,0	1,4	1,4	1,6
Graso/ Alcídico(2)	E1	---	---	---	---
	E2	---	---	---	---
	E3	---	---	---	---
	E4	---	---	---	---
Alcídico	E1	2,4	1,9	2,3	2,5
	E2	2,1	2,1	2,6	3,4
	E3	2,2	1,8	2,3	2,9
	E4	2,1	2,1	1,9	2,5
Clorocaucho	E1	4,9	2,4	3,4	>4,1
	E2	2,4	2,1	3,3	>6,9
	E3	2,4	2,2	3,5	>6,3
Vinílica	E1	2,2	1,4	2,2	>4,6
	E2	2,3	1,6	2,6	>6,1
	E3	1,9	2,2	3,5	3,6
	E4	1,9	2,3	3,4	>3,5
Poliuretano	E1	>5,7	>6,4	>4,1	>4,1
	E2	>4,2	>4,9	>4,2	4,5
	E3	>4,8	>5,3	>5,3	4,8
	E4	>4,7	>6,1	>6,1	4,5
Epoxi/ Poliuretano	E1	14,4	7,4	4,6	5,7
	E2	14,8	10,4	6,1	6,2
	E3	14,5	10,3	5,0	4,8
	E4	12,6	12,3	3,7	5,6
Pintura rica en zinc (PRZ)	E1	1,0	1,0	1,0	1,0
	E2	1,0	1,0	1,0	1,0
PRZ/Clorocaucho	E1	1,4	1,7	1,5	1,5
	E2	1,6	1,6	1,3	1,4
	E3	1,3	1,3	1,2	1,7
	E4	1,2	1,3	1,2	1,2
PRZ/Vinílica	E1	1,0	0,8	1,1	1,4
	E2	1,0	0,7	0,8	1,1
	E3	1,1	1,1	0,7	1,2
	E4	1,4	1,4	0,6	0,9

E1 a E4: espesores correspondientes a cada esquema de pintura (ver Tabla 18).



Fig. 60. Deslaminación entre capas del sistema graso/alcídico (2). La falta de adherencia entre la capa de imprimación y la de acabado, hace que ésta tienda a deslaminarse y desprenderse de la superficie imprimada. La falta de adherencia queda patente en la fotografía inferior al realizar el típico ensayo de adherencia.

PRZ/ Vinílica



Poliuretano



Epoxi/ Poliuretano



Fig. 51. Diferente deslaminación en función del tipo de recubrimiento de pintura.

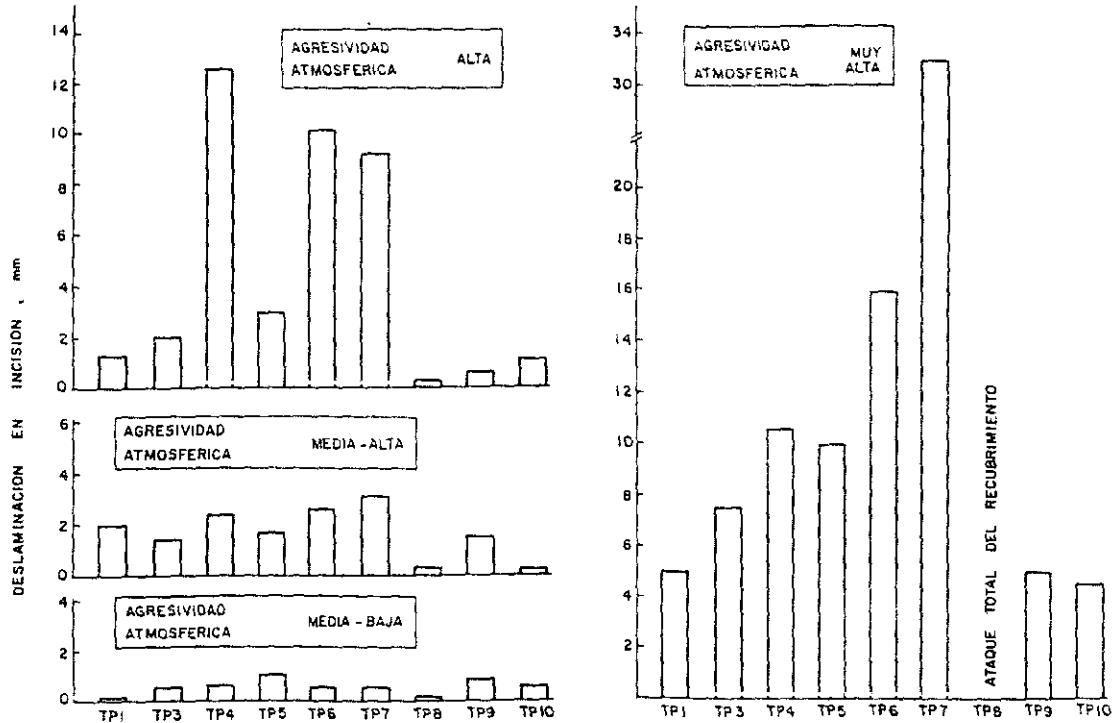


Fig. 62. Grado de deslaminación al final del ensayo para los diferentes sistemas de pintura en función del grado de agresividad atmosférica.

RANGE 100µm
 λc 0.8mm
 x5

Ra 11.1µm
 Rz (DIN) 52µm
 Rmax(DIN) 67µm
 Rq 15.0µm
 Rt 88µm
 Rp 28µm

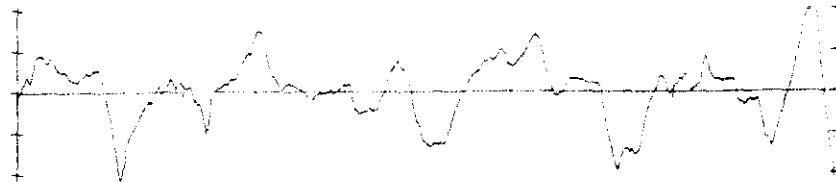
ASa 3

FILTERED

λc = 0.8mm

x500

x50



RANGE 100µm
 λc 0.8mm
 x5

Ra 11.0µm
 Rz (DIN) 48µm
 Rmax(DIN) 68µm
 Rq 13.5µm
 Rt 60µm
 Rp 26µm

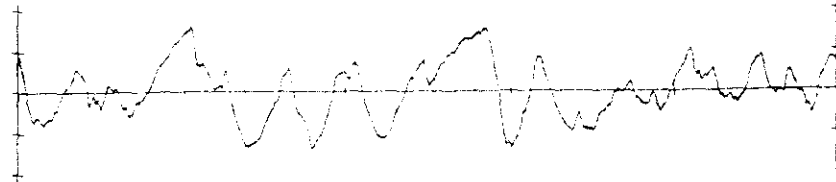
BSa 21/2

FILTERED

λc = 0.8mm

x500

x50



RANGE 100µm
 λc 0.8mm
 x5

Ra 9.5µm
 Rz (DIN) 40µm
 Rmax(DIN) 51µm
 Rq 12.0µm
 Rt 54µm
 Rp 19µm

BSa 2

FILTERED

λc = 0.8mm

x500

x50

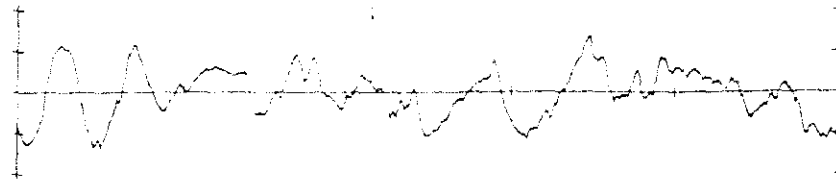


Fig. 63. Medidas de rugosidad para los diferentes grados de granallado empleados en la investigación.

Tabla 38. Definición de los parámetros que se pueden determinar con el rugosímetro Mitutoyo "Surftest 401".

R_a es la media aritmética de las desviaciones del perfil de rugosidad de la línea media.

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |f(x)| dx$$

R_q es el parámetro rms correspondiente a R_a (media al cuadrado)

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} f(x)^2 dx}$$

R_z es las crestas a las distancias de las depresiones de cinco trayectos de medición distintos.

$$R_z (\text{DIN}) = \frac{Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5}{5}$$

Z_i = Diferencia de altura entre cresta máxima - depresión de un trayecto de medición separado.

R_{max} es la profundidad de rugosidad máxima de todo el trayecto de medición. $R_{\text{max}} (\text{DIN}) = Z_{\text{max}}$.

R_t es la diferencia máxima de altura entre cresta y depresión del trayecto total de medición.

R_p es la altura media del perfil sobre la línea media de todo el trayecto de medición.

$$R_p (R \text{ mode}) = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5}{5}$$

P_i es la altura máxima del perfil sobre la línea media de un trayecto de medición separado.

definen los parámetros registrados con este equipo y que hace referencia la Fig. 63.

De la observación de la Tabla 39, que expone los valores medios del grado de deslaminación obtenido únicamente en cuatro estaciones de ensayo, se deduce que el grado BSA 2 ¹/₂ presenta un comportamiento intermedio entre los grados BSA 3 y BSA 2. Este grado se puede considerar como una situación de compromiso. En él los sistemas clorocaucho y vinílico no presentan el deterioro que presentaban a los grados BSA 2 y BST 2 y los sistemas poliuretano y epoxi/poliuretano tampoco exhiben los fallos que presentaban a los grados SA 3. Es como si con este grado de limpieza no se llegara a producir un "sobrechorroado" en el acero base que nos acentuara el perfil de rugosidad, pero por otro lado, quedase eliminada prácticamente toda la herrumbre existente en la superficie oxidada de acero.

Conviene, también, en este apartado resaltar la insignificante deslaminación encontrada en los sistemas en los que ha intervenido como imprimación la pintura rica en cinc (PRZ), hecho ya puesto de manifiesto en el apartado 5.1.1.2.

5.1.2.1.1.3. Ampollamiento del recubrimiento de pintura

Nos vamos a referir en este apartado al ampollamiento del recubrimiento en zonas alejadas de la incisión (Fig. 64 a) para así deslindar el efecto que en este tipo de deterioro tiene la intercara acero/pintura del correspondiente efecto debido a la incisión; es frecuente, también, la aparición de este tipo de deterioro en las vecindades de zonas desnudas, como consecuencia del fenómeno de deslaminación catódica (59,61) ya referido anteriormente (Fig. 64 b).

Las ampollas contenían herrumbre en su interior y su aparición no fue regular en todas las atmósferas ensayadas. En particular, las atmósferas en que este deterioro ha sido observado con mayor frecuencia han sido las de Vigo, y El Pardo. Quizás la aparición de este fenómeno guarde relación con mayores tiempos de humectación de las superficies pintadas, ya que la

Tabla 39. Grado de deslaminación al finalizar el ensayo para los distintos tipos de pintura, espesores y preparaciones de superficie. Valores medios de los resultados obtenidos en las cuatro estaciones principales de exposición atmosférica donde se llevó a cabo el estudio.

SISTEMA DE PINTURA	PREPARACION DE SUPERFICIE					
		ASA 1	BSa1	BSa 21/2	BSa 2	BS2 2
Graso/ /Alcídico(1)	E1	1,6	1,9	2,0	1,9	2,1
	E2	1,5	2,0	2,0	1,9	2,5
	E3	1,6	1,9	1,8	1,9	2,1
	E4	1,4	1,9	1,8	1,9	2,1
Graso/ /Alcídico(2)	E1	---	---	---	---	---
	E2	---	---	---	---	---
	E3	---	---	---	---	---
	E4	---	---	---	---	---
Alcídico	E1	3,0	1,9	2,5	2,6	2,4
	E2	2,3	2,8	2,5	2,5	4,5
	E3	2,8	2,5	2,6	2,8	3,0
	E4	2,9	2,5	2,4	2,8	3,0
Clorocaucho	E1	5,8	2,6	3,3	2,9	2,5
	E2	2,6	2,0	3,4	8,8	>6,3
	E3	2,6	2,1	3,4	3,4	>14,3
Vinílica	E1	3,3	1,6	1,9	2,8	5,5
	E2	3,1	2,0	1,9	2,8	5,1
	E3	2,8	3,1	3,0	3,3	3,5
	E4	2,9	3,3	3,0	3,3	3,5
Poliuretano	E1	4,4	>5,9	>5,9	4,6	4,4
	E2	4,4	5,6	5,8	4,4	4,4
	E3	5,8	5,8	5,6	5,6	4,4
	E4	5,6	5,6	5,6	5,6	4,4
Epoxi/ /Poliuretano	E1	20,9	4,9	5,6	6,5	4,1
	E2	20,9	11,1	4,4	4,4	4,1
	E3	20,9	6,5	4,5	4,0	5,0
	E4	20,9	12,8	5,8	4,3	6,1
Pintura rica en zinc (PRZ)	E1	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	E2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
PRZ/Clorocaucho	E1	2,1	2,0	2,0	1,9	1,9
	E2	2,3	2,0	2,0	1,9	1,9
	E3	1,6	1,6	2,3	2,6	1,6
	E4	1,6	1,9	2,0	1,6	1,6
PRZ/Vinílica	E1	1,6	1,3	1,8	1,3	1,0
	E2	1,6	1,0	1,0	2,0	1,5
	E3	1,5	1,8	1,5	0,8	1,3
	E4	2,0	1,0	1,5	0,8	1,3

E1 a E4: espesores corresponsdientes a cada esquema de pintura (ver Tabla 18).

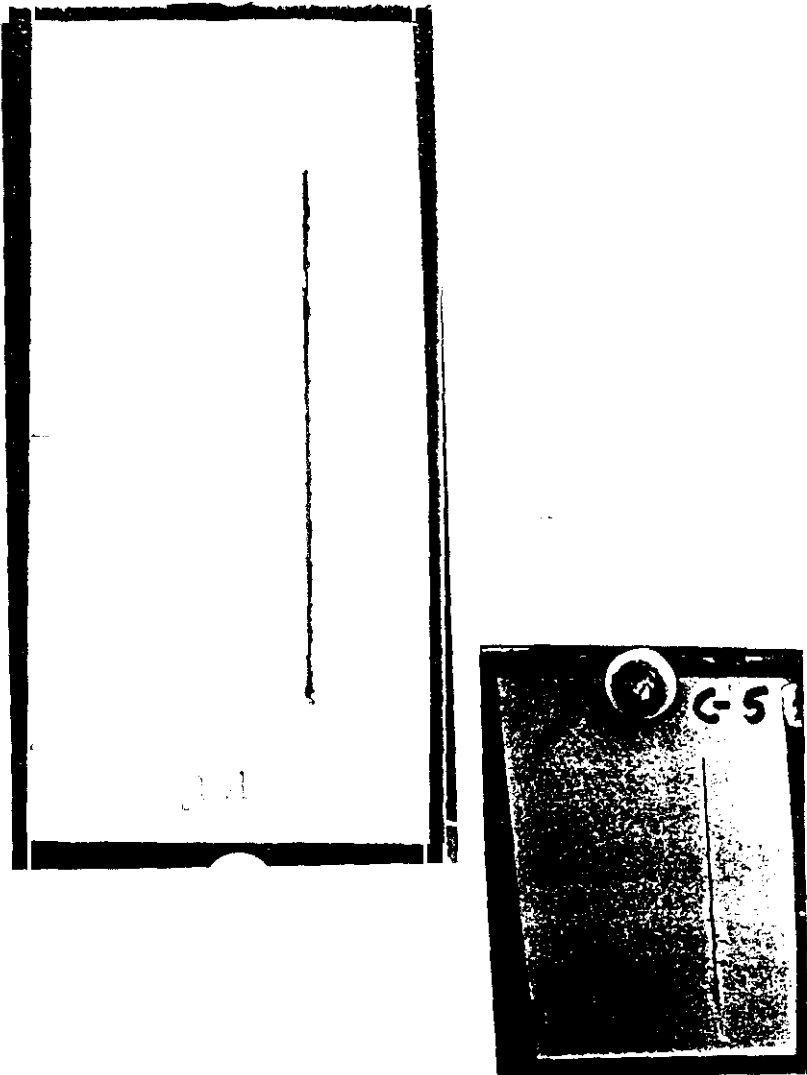


Fig. 64. Ampollamiento del recubrimiento de pintura.
Arriba (a): Ampollamiento del recubrimiento en zonas dejadas de la incisión.
Abajo (b): Ampollamiento del recubrimiento motivado por la incisión (deslaminación catódica).

aparición de este tipo de deterioro es típica en condiciones de inmersión en aguas, condensación de humedad, etc. Tanto la estación de ensayo de Vigo, situada en la cubierta de una balsa fondeada en el mar, como la estación de ensayo de El Pardo, situada en las orillas de un pantano, han podido favorecer frecuentes condensaciones de humedad (altos tiempos de humectación) de la superficie de la pintura.

En la Tabla 40 se señalan las condiciones en las que apareció este tipo de deterioro y su valoración de acuerdo con la norma ASTM D-714. De esta tabla se desprende que los sistemas clorocaucho y vintlico presentan ampollamientos en muchos de los estados de superficie considerados; el ampollamiento es mas voluminoso conforme menor es el espesor del recubrimiento (Fig. 65) y peor es la preparación de superficie (Fig. 66). En la Fig. 67 se presenta una evolución con el tiempo en este tipo de deterioro.

Los restantes sistemas, exceptuando aquellos que llevan una imprimación rica en cinc, únicamente presentan este tipo de deterioro frente a la condición superficial BSt 2. Análogamente al caso del clorocaucho, el ampollamiento del sistema es menor conforme mayor es el espesor del recubrimiento.

Todo hace indicar que el fenómeno de ampollamiento es un proceso que se inicia en la intercara acero/pintura y acelerado principalmente por la presencia de herrumbre. La entrada de agua y oxígeno a través del recubrimiento acelera el proceso de corrosión del acero debajo del recubrimiento. La formación de mas herrumbre tiende a ampollar las películas de pintura y a deslaminarlas del soporte de acero. La iniciación del proceso de corrosión se ve facilitada por la existencia de herrumbre en la intercara, de ahí que se presente, principalmente, en la superficie de acero con mayor contenido en herrumbre residual. Por otro lado, al ser un proceso dependiente de la llegada de agua y oxígeno a la intercara, el espesor del recubrimiento desempeña un papel importante en el fenómeno.

Tabla 40. Ampollamientos del recubrimiento de pintura. Las cruces señalan únicamente las condiciones en las que tuvo lugar tal tipo de deterioro.

SISTEMA DE PINTURA	GRADO DE PREPARACION DE SUPERFICIE				
	ASa3	BSa3	BSa 2 1/2	BSa 2	BSt2
GRASO/ /ALCIDICO (1)					X
GRASO/ /ALCIDICO (2)					X
ALCIDICO					X
CLOROCAUCHO	X	X	X	X	X
VINILICO		X		X	X
POLIURETANO					X
EPOXI/ /POLIURETANO					X
Rico en zinc (PRZ)					
PRZ/ /CLOROCAUCHO					
PRZ/ /VINILICO					

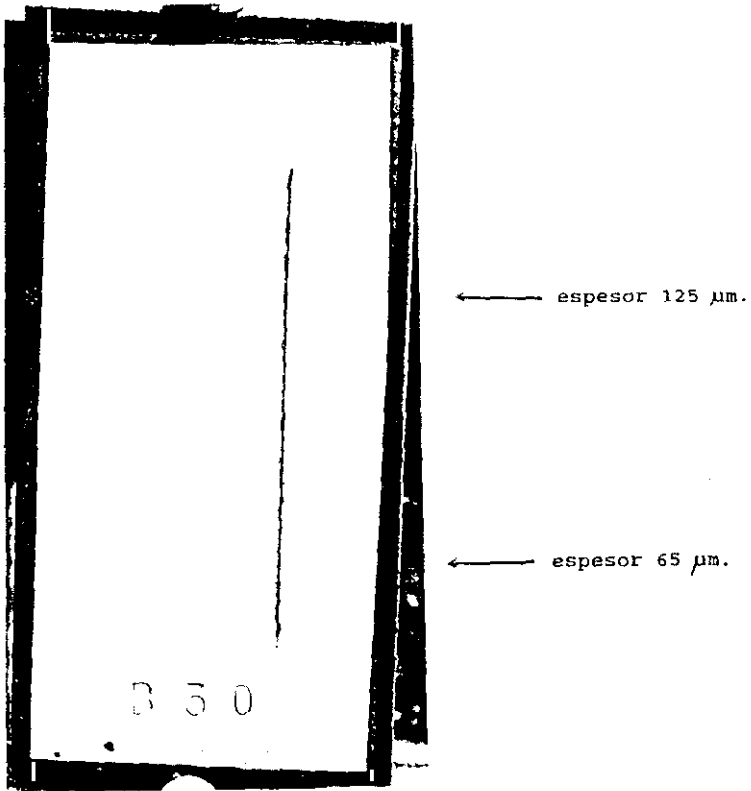
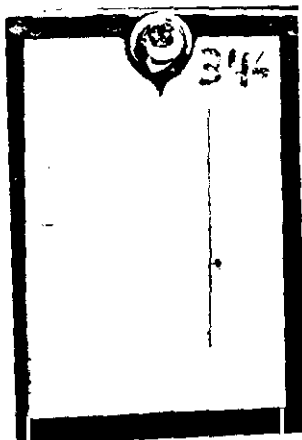


Fig. 65. Influencia del espesor en el ampollamiento del sistema G/A(1) aplicado sobre acero preparado al grado BST 2. El ampollamiento es menor conforme mayor es el espesor del recubrimiento.

ASa 3



BSa 3



BSa 2

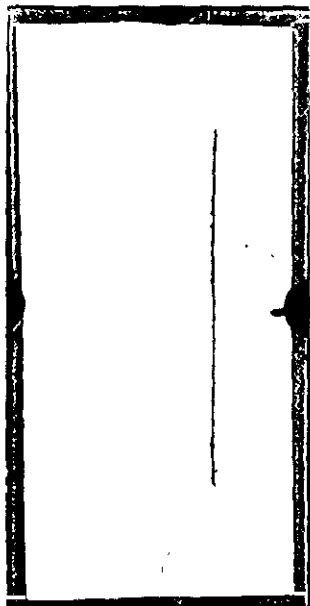


BSt 2



Fig. 66. Influencia de la preparación de superficie en el ampollamiento del sistema Clorocaucho. El ampollamiento es mas voluminoso conforme disminuye el grado de limpieza del acero herrumbrado.

18m



38m



48m

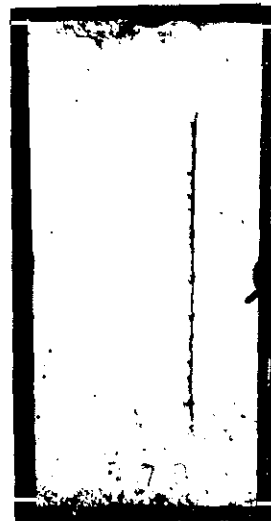


Fig. 67. Evolución con el tiempo del ampollamiento del sistema Clorocaucho aplicado sobre acero preparado al grado BSt 2. Atmósfera: industrial.

Resumiendo, en cuanto al efecto de la presencia de herrumbre pura (no contaminada) en la intercara acero/pintura, los estudios de campo nos han conducido a las siguientes observaciones de caracter general. Los sistemas de pintura estudiados presentan tres tipos de comportamiento en cuanto este efecto:

- a) aquellos que parecen tolerar la presencia de herrumbre en la intercara (sistema PRZ, PRZ/Clorocaucho y PRZ/Vinílico). No se observa en estos sistemas ningún efecto del grado de preparación de superficie en los cinco niveles considerados. Sin embargo, es conocido que para que las pinturas ricas en cinc puedan desarrollar adecuadamente su mecanismo de protección catódica, necesitan de una intercara limpia que les permita a las partículas de cinc establecer contacto eléctrico con la superficie de acero (58). La presencia de herrumbre en la intercara podría dificultar este contacto. La observación microscópica de un corte transversal de una probeta preparada al grado BSt 2 (Fig. 9), que como se recordará era de las ensayadas la que poseía una mayor concentración superficial de herrumbre, nos revela que la superficie de acero presenta numerosas zonas limpias donde la pintura rica en cinc ha podido establecer contacto eléctrico, asegurándose así el mecanismo de protección catódica,
- b) sistemas que toleran la presencia de herrumbre a bajas concentraciones superficiales (grados BSA 3, BSA 2^{1/2} y BSA 2) pero que fallan cuando la presencia de herrumbre en la intercara es abundante (grado BSt 2). En este grupo cabe clasificar a los sistemas graso/alcídico, alcídico, poliuretano y epoxi/poliuretano. La presencia de herrumbre facilita el proceso de corrosión en la intercara que conduce al ampollamiento del recubrimiento de pintura. El espesor del recubrimiento juega un papel importante en el desarrollo del proceso de corrosión, y
- c) sistemas que se muestran mas sensibles en cuanto a la

presencia de herrumbre en la intercara. Se trata del sistema clorocaucho y con menor intensidad el sistema vinílico. Estos sistemas no solamente no toleran la presencia de concentraciones apreciables de herrumbre en la intercara (grado BSA 2 y BST 2), sino que incluso parece como si presentasen síntomas de rechazo en su aplicación sobre superficies de acero. Los recubrimientos presentan ampollamientos y mayores deslaminaciones en la zona de incisión y las ampollas de herrumbre llegan a perforarse permitiendo la salida de la herrumbre al exterior de la ampolla (altos grados de oxidación de la superficie pintada). Se observa toda una graduación de deterioros en función de la humedad ambiental de la exposición atmosférica, grado de preparación de la superficie de acero y espesor aplicado del sistema de pintura.

5.1.2.1.2. Estudios de laboratorio

Acabábamos el apartado anterior describiendo dos hechos importantes observados en los ensayos de campo: i) el deterioro anticipado de los esquemas de pintura por la presencia de herrumbre en la intercara y ii) la sensibilidad especial de algunos sistemas, particularmente el sistema clorocaucho, por la presencia de herrumbre e incluso por su aplicación sobre sustratos de acero. Para comprender mejor estos hechos se llevaron a cabo estos estudios de laboratorio.

5.1.2.1.2.1. Cuantificación de la corrosión del sustrato de acero debajo del recubrimiento de pintura

Probetas de acero laminado en frío, previamente pesadas, fueron expuestas a ciclos de humectación (mediante pulverizaciones de agua destilada) y secado, edificándose una capa de herrumbre de aproximadamente 1 gr/cm^2 . Después, fueron cepilladas ligeramente para eliminar la herrumbre no firmemente adherida. Posteriormente, fueron recubiertas con un barniz, del

tipo alcídico/melamina, con un espesor de película seca de 30 μm . Después de un cierto tiempo de curado del recubrimiento las probetas pintadas fueron expuestas durante 500 horas a una cámara de condensación de humedad. Simultáneamente fueron expuestas probetas pintadas de acero limpio como control (67).

Una vez retiradas las probetas de la cámara se eliminó el recubrimiento mediante inmersión en cloruro de metileno. Posteriormente se eliminó la herrumbre formada sobre la superficie del acero mediante inmersión en un baño de ácido clorhídrico inhibido y se volvieron a pesar. La diferencia de pesos nos informa de la corrosión experimentada por el acero debajo del recubrimiento de barniz.

La Fig. 68 presenta la corrosión del acero debajo del recubrimiento en las dos situaciones ensayadas. Un hecho importante salta a la vista. La no despreciable corrosión que experimentaron las probetas herrumbradas, en contraste con la ausencia de corrosión (al menos no detectable con la técnica gravimétrica empleada) de las probetas de acero limpio, hecho este último puesto ya de manifiesto por Morcillo y col. en un trabajo anterior (68, 69).

En ese trabajo (69) se concluía que para que pudiera verificarse el proceso de corrosión en la intercara era necesario que existiera cierta conducción iónica en la fase acuosa que debe llegar a formarse en la región interfacial, lo que no era posible en ausencia de contaminación salina. En el caso de que en la intercara exista herrumbre, aun sin estar contaminada como ocurre en este caso, la propia herrumbre podría actuar como electrolito, lo que explicaría la corrosión del acero detectada gravimétricamente.

Es bien conocido que la corrosión del acero herrumbrado (expuesto a la humedad) suele estar acompañada por una reducción simultánea del óxido férrico a óxido ferroso (70,71).

En la corrosión del acero herrumbrado pueden participar dos reacciones catódicas (72). La reacción de reducción de la herrumbre.

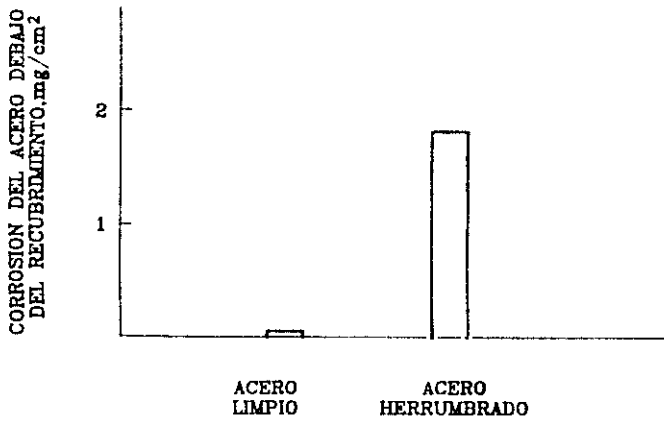
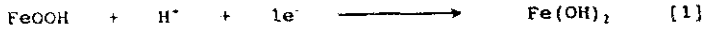
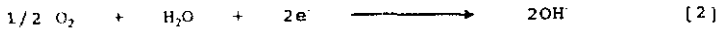


Fig. 68. La presencia de herrumbre en la intercara acero/pintura aumenta la corrosión del acero debajo del recubrimiento.



y la reacción de reducción del oxígeno disuelto en el agua



De estas dos reacciones predomina, a menudo, la primera (71, 72). Simultáneamente se verifica la reacción anódica



en la base de los poros de la herrumbre sobre el acero.

Pues bien, debajo de un recubrimiento de pintura, cuando se aplica éste sobre acero herrumbrado, cabe pensar en la posibilidad de que primeramente y con relativa rapidez pueda verificarse un proceso de corrosión en el que la reacción catódica [1] la suministre la propia herrumbre existente en la intercara.

Con el tiempo, y una vez que el oxígeno haya penetrado hasta la intercara acero/pintura, aumentarán las posibilidades de que simultáneamente puedan verificarse las dos reacciones catódicas apuntadas ([1] y [2]).

5.1.2.1.2.2. Comportamiento singular del sistema clorocaucho

El comportamiento ofrecido por este sistema cabe calificarlo de singular. Tratándose de un recubrimiento de gran resistencia química, con bajas permeabilidades al agua y al oxígeno, no era previsible que a los pocos meses de su exposición a la atmósfera empezase a mostrar deterioros importantes cuando era aplicado sobre acero herrumbrado (BSt 2). No fue un caso aislado, el mal comportamiento se dió en las diez atmósferas estudiadas y de una forma escalonada en el tiempo apareció

primeramente en los esquemas de menor espesor y posteriormente en los de espesor más elevado. Un comportamiento similar cabe deducirse de las fotografías mostradas en la literatura técnica editada por una de las firmas que comercializan este tipo de resinas (73).

El deterioro era muy llamativo. Después de una rápida formación de ampollas en la superficie de la pintura se producía su eclosión, saliendo al exterior la herrumbre acumulada en su interior. Esa gran formación de productos de corrosión, muy superior a la exhibida por otros sistemas, tampoco podía justificarse como debida únicamente a la herrumbre existente en la intercara sobre la que se aplicó el sistema de pintura.

Además, aunque con mucha menor virulencia, el ampollamiento pudo también detectarse en algunas atmósferas en las restantes condiciones de superficie con nula (ASA 3, BSA 3) o insignificante (BSA 2 ¹/₂, BSA 2) presencia de herrumbre en la intercara.

Un comportamiento similar, aunque menos llamativo también sucedió con el sistema vinílico.

El fenómeno resultaba muy atrayente desde el punto de vista científico, por lo que se decidió retirar de la estación de ensayos de Madrid una de las probetas que presentaba aquel deterioro y estudiarla en el laboratorio.

Existen en el mercado distintas resinas de caucho clorado (73,74). Todas ellas son producidas por cloración del caucho natural, después de la disolución de éste en tetracloruro de carbono. En la Fig. 69 se exponen las reacciones de cloración de la cadena poliisoprénica (75). Se produce una adición de cloro en los dobles enlaces de la molécula de poliisopreno, así como substitución de hidrógeno por cloro. En la Fig. 70 se exponen las representaciones estructurales del caucho clorado, confirmadas por espectrografía infrarroja.

Con un contenido medio de cloro del 67%, la resina de clorocaucho es una mezcla de compuestos poliméricos triclorados y tetraclorados. El proceso de obtención debe controlarse minuciosamente eliminándose cualquier traza existente de cloro y

ácido clorhídrico.

Los enlaces C-Cl de la resina son muy estables frente a los productos químicos, pero pueden ser separados con relativa facilidad por aportación directa de energía en forma de calor o radiación. En efecto, las resinas de caucho clorado tienen una tendencia a descomponerse con desprendimiento de ácido clorhídrico (no de cloro), siendo esta descomposición autocatalítica (74, 75). Este fenómeno se presenta también en las resinas de cloruro de vinilo (pinturas vinílicas) y en las parafinas cloradas, que se añaden como plastificantes a aquellas resinas.

Esta descomposición del caucho clorado en cloruro de hidrógeno es acelerada por la radiación ultravioleta o por calor y todavía de un modo más acusado por la presencia de agua. Asimismo, el proceso es catalizado, sobre todo, en presencia de metales, tales como el hierro, estaño, cinc o aluminio (74-76).

Por ello, se añaden estabilizadores (carbonatos de sodio y plomo, óxido de cinc, etc) que reaccionan con el ácido clorhídrico neutralizando el efecto nocivo de este compuesto.

Que el fenómeno se diera con dos sistemas de pintura que tienen de común la presencia en su formulación de componentes orgánicos clorados -caucho clorado y cloruro de vinilo- nos hizo pensar en una formación de iones cloruro por degradación de los enlaces covalentes C-Cl del polímero.

Para confirmar este punto se realizó un estudio en diferentes zonas (Fig. 71) de la probeta retirada de la estación de Madrid mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para ello se empleó un espectrómetro XPS Leibold LMS10 equipado con fuente de excitación de magnesio ($h\nu = 1253,6$ eV) y analizador de energías hemisférico. Los espectros fueron obtenidos e interpretados por el Dr. Fierro del Instituto de Catálisis del CSIC.

Los espectros fotoelectrónicos obtenidos para el Cl 2p se muestran en la Fig. 72.

Productos de corrosión del acero debajo del recubrimiento. (zona 1 de la Fig. 71)

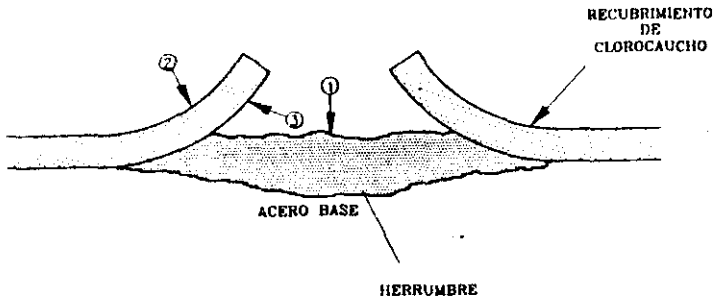


Fig. 71. Representación esquemática de una zona dañada en el sistema de clorocaucho aplicado sobre acero herrumbroso. Las flechas señalan las zonas donde se llevaron a cabo los estudios por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

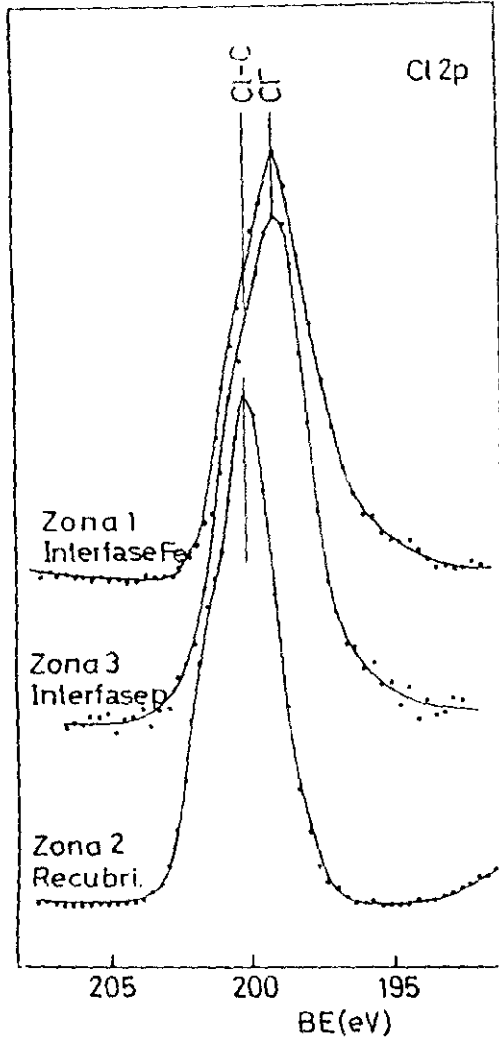


Fig. 72. Espectros XPS del Cl 2p para las tres zonas de la Fig. 71.

Se registraron los niveles C 1s, O 1s, Fe 2p, Cl 2p y Si 2p. Para todos ellos se midieron las energías de ligadura correspondientes, tomando como patrón de medida el C 1s al que se le asignó el valor de 284,6 eV. Estas energías de ligadura se recopilan en la Tabla 41, donde se exponen dos medidas realizadas con cuatro semanas de diferencia. Puede observarse la gran concordancia entre ambas medidas.

La energía de enlace del Fe 2p es típica de especies Fe^{3+} y la del Cl 2p se ajusta con la que cabrá esperar del ion Cl^- . También se observa una pequeña cola en el lado de mas elevada energía de ligadura del pico principal de cloro que podría ser responsable de otra especie de cloro con enlace covalente C-Cl, perteneciente, posiblemente, a diminutos fragmentos del recubrimiento. En cualquier caso, la contribución de esta especie al espectro general de Cl^- es mínima (menor del 10%). Dentro de esta misma línea de análisis cualitativo, el O 1s corresponde a especies hidratadas (OH^-) y el Si 2p a algún compuesto de silicio muy diferente de los materiales inorgánicos usuales, como SiO_2 o silicatos, muy posiblemente siliconas del tipo Si-O-R.

A juzgar por las relaciones atómicas superficiales, la concentración de oxígeno es unas seis veces superior a la del silicio y solo el doble de la del cloruro. Sobre la base de estos datos cuantitativos se podría pensar que el compuesto de Fe mas sencillo podría ser $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, sin embargo otras formulaciones del tipo $Fe(OH)Cl_2$ y $Fe(OH)_2Cl$ con mayor o menor grado de hidratación pero siempre con el hierro en estado de oxidación Fe^{3+} , podrían ajustarse perfectamente a los datos derivados de los espectros fotoelectrónicos.

Recubrimiento de pintura. Superficie expuesta a la atmósfera (Zona 2 en Fig. 71)

Todo el cloro que presenta el espectro es cloro orgánico, correspondiente a enlaces covalentes C-Cl.

Las energías de ligadura C-Cl se corresponden bastante bien con las correspondientes al caucho clorado, cloruro de vinilo, etc.

Tabla 41. Energías de ligadura (eV) y relaciones atómicas superficiales obtenidas a partir del espectro XPS obtenido en la zona 1 de la Fig. 72.

Medida	O 1s	Cl 2p _{1/2}	Si 2p	Fe 2p _{1/2}	Cl/Fe	O/Fe	Si/Fe
1	531,2	198,7	101,4	710,1	3,16	6,70	1,08
2	531,3	198,8	101,4	710,1	3,29	6,28	1,03

Medidas realizadas con un mes de diferencia.

Se detecta de nuevo Si 2p, posiblemente debido a siliconas asociadas a la formulación de la pintura.

No se detecta ion cloruro.

Recubrimiento de pintura. Superficie en contacto con la herrumbre (zona 3 en Fig. 72)

El espectro es muy similar al obtenido en la zona 1 indicándonos una abundante presencia de ion cloruro.

Así pues, todo parece indicar que en la intercara acero/pintura se produce en el recubrimiento de pintura una transformación química de los enlaces covalentes C-Cl en ion cloruro. Los resultados de estos estudios parecen pues confirmar la degradación de la resina de clorocaucho en la intercara acero/recubrimiento, liberándose ácido clorhídrico que acelera notablemente el ataque del acero base. La existencia de herrumbre parece catalizar este proceso que de otro modo también se verifica, pero a menor velocidad.

5.1.2.2. Efecto de la presencia de contaminantes salinos en la intercara acero/pintura

Como se recordará, para estudiar este efecto, sobre probetas de acero limpio (granalladas al grado ASa 3) fueron depositadas cantidades variables de NaCl y FeSO₄ (ver Tabla 11). Posteriormente fueron aplicados los diferentes sistemas de pintura. El estudio se llevó a cabo en las atmósferas de El Pardo, Madrid, San Adrián y Huelva, representativas de los diferentes grados de corrosividad atmosférica.

5.1.2.2.1. Estudios de campo

5.1.2.2.1.1. Ampollamiento del recubrimiento de pintura

En las Tablas 23-26 se expusieron los datos obtenidos en las cuatro atmósferas donde se llevó a cabo el estudio de este efecto. Estas tablas reflejan únicamente los grados de

ampollamiento y oxidación que presentaban los diferentes sistemas de pintura después de 4 y 8 años de exposición en la atmósfera.

El deterioro del recubrimiento de pintura se manifiesta primeramente por la aparición de un fino ampollamiento (8-9 MD-D de la norma ASTM D-714) en toda la superficie del recubrimiento (Fig. 35). En algunos sistemas, caso de los recubrimientos alcídicos y de epoxi/poliuretano, el deterioro se inicia en los primeros seis meses de exposición a la atmósfera. En otros sistemas el deterioro tarda algún tiempo en aparecer (1- 2 años) (77-78). El tipo de atmósfera y el espesor del recubrimiento juegan, también, un papel importante en este período de incubación necesario para que el fenómeno se manifieste a la vista. A los 3-4 años de exposición atmosférica el deterioro se manifiesta en todas las atmósferas (Fig. 73) y en la práctica totalidad de los sistemas de pintura (Fig. 74) y espesores ensayados. Una excepción a este comportamiento se encuentra en los sistemas que llevan incorporada una imprimación rica en cinc. Esta tolerancia de las pinturas ricas en cinc con relación a la contaminación salina en la intercara acero/pintura ya fue apuntada por Evans (79, 80) hace bastantes años.

Con el tiempo de exposición y dependiendo de las características del sistema de pintura, el ampollamiento llega a estabilizarse o progresar muy lentamente, caso de los sistemas poliuretano y epoxi/poliuretano, o bien las ampollas aumentan de tamaño e incluso llegan a romperse permitiendo la salida al exterior de los productos de corrosión acumulados en su interior (Fig. 36). Los sistemas de clorocaucho y vinílicos muestran claramente este efecto.

Que el deterioro es debido a la existencia de contaminación salina en la intercara no ofrece dudas. Probetas testigo preparadas al mismo grado ASA 3 pero sin contaminación salina interfacial se mostraban en perfecto estado después de ocho años de exposición.

Otro punto importante lo constituía el nivel de contaminación salina necesario para que el fenómeno tuviera lugar. De la Tabla 42 se deduce que el fenómeno se da a la mayor

Atmósfera rural



Atmósfera urbana

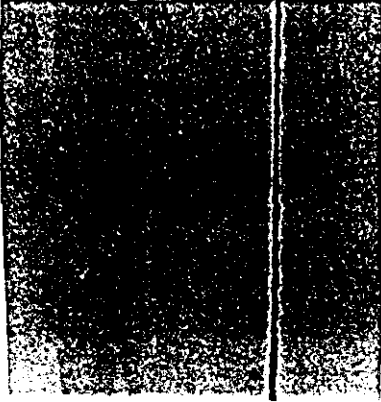


Atmósfera industrial
severa



Fig. 73. El fenómeno de ampollamiento inducido por contaminación salina en la intercara es independiente de la atmósfera donde se expone el sistema. Contaminación salina: 500 mg NaCl/m^2 . Esquema de Epoxi/poliuretano.

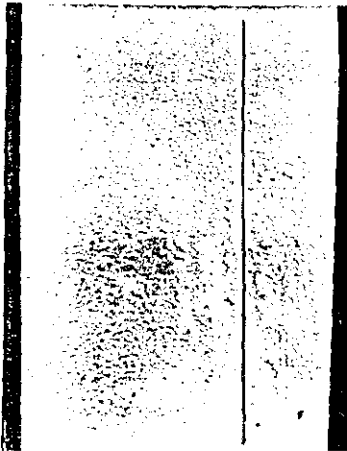
Sistema: alcídico



Sistema: clorocaucho



Sistema: poliuretano



Sistema: epoxi/poliuretano

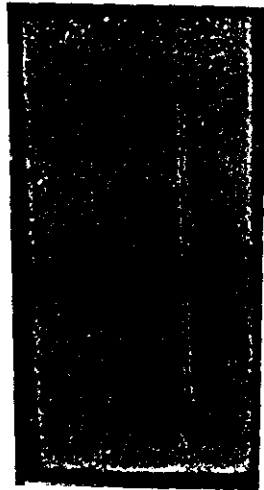


Fig. 74. El fenómeno de ampollamiento inducido por contaminación salina en la intercara ocurre en todos los sistemas de pintura ensayados, exceptuando aquellos con imprimación rica en cinc.

FeSO₄, 125 mg/m²



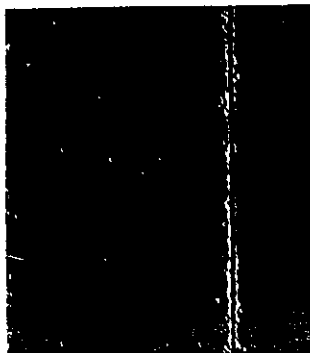
FeSO₄, 250 mg/m²



FeSO₄, 500 mg/m²



NaCl, 20 mg/m²



NaCl, 100 mg/m²



NaCl, 500 mg/m²



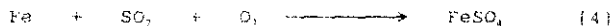
Fig. 75. Aspecto que mostraba el sistema Poliuretano al cabo de ocho años en la estación de Madrid. Contaminación en intercasa por NaCl y FeSO₄ a diferentes niveles. Únicamente el nivel 500 mg NaCl/m² promueve un amollamiento importante del recubrimiento de pintura.

de las concentraciones de NaCl ensayadas, 500 mg/m² (Fig. 75) y solo de forma esporádica en algún sistema (clorocaucho y epoxi/poliuretano) a menores concentraciones superficiales de ese contaminante.

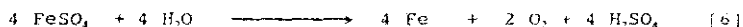
El fenómeno de deterioro de los recubrimientos de pintura por la existencia de contaminantes salinos en la intercara acero/pintura no es nuevo (81-82), pero se echaban en falta estudios sistemáticos y minuciosos para abordarlo con profundidad.

Fue Mayne (13) el primer investigador que atribuyó este peculiar deterioro del recubrimiento de pintura a la existencia de sulfato ferroso entre la herrumbre formada sobre el acero en atmósferas contaminadas con dióxido de azufre.

En la corrosión atmosférica del acero en presencia de SO₂ es de suponer que, después de la primera etapa de adsorción de SO₂ sobre la herrumbre (FeO·OH), ocurre la formación de sulfato ferroso por la acción directa del SO₂ y aire sobre el hierro.



Posteriormente se forma más herrumbre a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico (83, 84), que reacciona con el hierro para dar más sulfato ferroso



De acuerdo con las reacciones [5] y [6], hay un proceso cíclico de formación continua de herrumbre con tal de que se asegure la llegada de oxígeno y humedad a la superficie de acero. En la Fig. 76 se muestra el proceso cíclico de formación de herrumbre causado por el sulfato ferroso.

Este fenómeno no es exclusivo del sulfato ferroso.

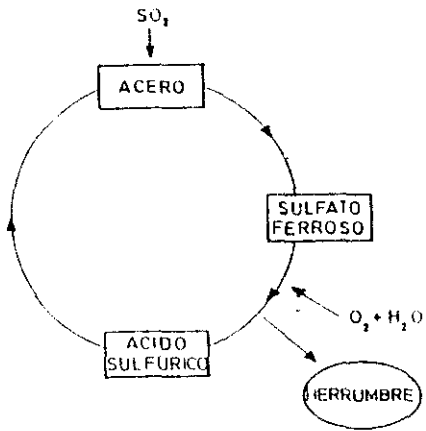


Fig. 76. Proceso cíclico de corrosión del acero en atmósferas contaminadas con SO_2 .

Procesos similares causados por los iones cloruro, sulfuro, etc. se describen en la literatura (19, 20).

Observando la Tabla 42 resulta extraño que el fenómeno no se diera con el contaminante FeSO_4 , precisamente el más mencionado en la literatura. Todo hacía pensar que la concentración de FeSO_4 depositada en la intercara (150- 500 mg/m^2) había resultado insignificante para provocar el fenómeno. Para comprobarlo, se prepararon nuevas probetas con sistemas parecidos de pintura, pero esta vez con concentraciones superficiales de FeSO_4 de 500, 1000 y 2500 mg/m^2 (25).

Después de dos años de exposición en una atmósfera marina, tres de los cuatro sistemas de pintura (Tabla 43) mostraban el ampollamiento típico inducido por la presencia de FeSO_4 cuando este contaminante se había depositado en la intercara con una concentración de 2500 mg/m^2 . De nuevo aquí, el sistema clorocaucho se mostró más sensible a la contaminación salina que los restantes sistemas, puesto que la concentración de 1000 mg/m^2 resultó suficiente para promover ampollamientos en el recubrimiento. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Mayne (18). Mayne establecía un nivel crítico de FeSO_4 en la herrumbre de 0,6 mg/sq.in. (937,5 mg/m^2).

En el desarrollo de este fenómeno de ampollamiento inducido por la presencia de contaminantes salinos en la intercara acero/pintura y en el nivel crítico de contaminación salina que es necesario alcanzar para que se lleve a cabo, deben jugar un papel importante las características del sistema de pintura: tipo de recubrimiento, espesor aplicado, etc.

Al comentar el proceso cíclico de formación de herrumbre en presencia de contaminantes salinos hidrosolubles decíamos que la repetida formación de herrumbre dependía exclusivamente del acceso del oxígeno y humedad a la superficie del acero. La mayor o menor llegada de estos elementos a la intercara acero/pintura, atravesando el recubrimiento de pintura, dependerá de las permeabilidades al agua y el oxígeno de los diferentes recubrimientos y, por tanto, del espesor de película de pintura aplicada (Fig. 77). Asimismo, para el primero de

	Contaminantes	Niveles de contaminación	SISTEMA DE PINTURA										
			Graso/Acídico(1)	Graso/Acídico(2)	Acídico	Clorocaucho	Vinílico	Poliuretano	Epoxi/Poliuretano	Rico en cinc(PRZ)	PRZ/Clorocaucho	PRZ/Vinílico	
EL PARDO	NaCl	1 2 3	X	X	X	X	X	X	X	X			
	FeSO ₄	1 2 3											
MADRID	NaCl	1 2 3	X		X	X	X	X	X	X			
	FeSO ₄	1 2 3				X X X							
S. ADRIAN	NaCl	1 2 3	X	X	X	X X	X	X	X	X			
	FeSO ₄	1 2 3					X						
HUELVA	NaCl	1 2 3			X	X	X	X	X	X			
	FeSO ₄	1 2 3											

Tabla 42. Niveles de contaminación salina en la intercara acero/pintura. Las cruces señalan las condiciones que condujeron a deterioros de los sistemas de pintura.

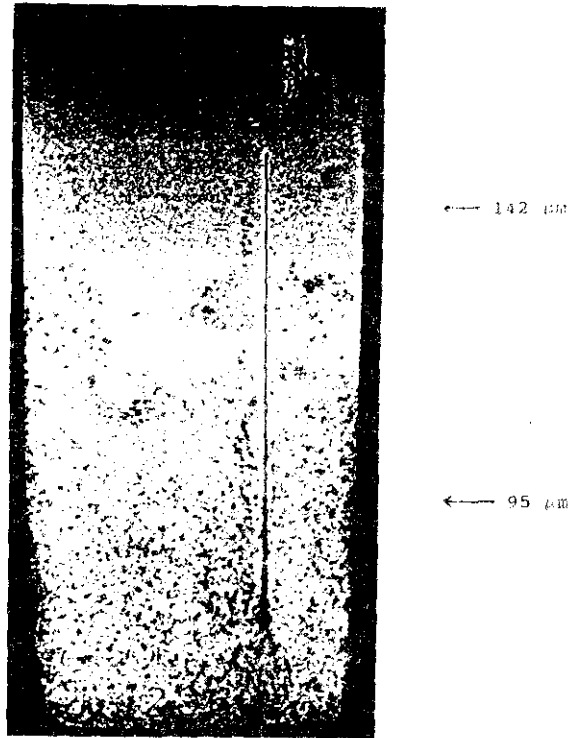


Fig. 77. En el desarrollo del fenómeno de ampollamiento inducido por contaminación salina en la intercara un mayor espesor del recubrimiento retrasa la aparición del fenómeno. El deterioro es menos acusado conforme mayor es el espesor aplicado.

aquellos dos elementos, su transferencia al metal base dependerá del tiempo de humectación de la superficie de la pintura. Así pues, todos estos factores: exposición atmosférica, tipo de recubrimiento y espesor tienen forzosamente un efecto en el progreso del fenómeno de ampollamiento. Al comentar los resultados ya decíamos que el fenómeno primeramente se presentaba en algunas atmósferas, en determinados sistemas y por lo general a los mas bajos espesores de película. Con ser significativas aquellas variables, no es menos cierto que su influencia a efectos prácticos es poco acusada y al progresar el tiempo de exposición los sistemas de pintura presentan el fenómeno de ampollamiento independientemente de su espesor y atmósfera donde estuvieran expuestas.

Propiedades físicas del recubrimiento como elasticidad, flexibilidad, etc, también son importantes en el avance del fenómeno. Así las películas flexibles permiten la acumulación de productos de corrosión en el interior de la ampolla sin llegar a romperse. Los recubrimientos frágiles, como los de tipo clorocaucho (86), rápidamente se fracturan permitiendo un contacto directo del medio atmosférico con el acero base, acelerándose, por tanto, el proceso de corrosión metálica.

Al hablar de niveles críticos de contaminación salina, estos están muy estrechamente vinculados con el espesor que presente el recubrimiento de pintura.

En otras investigaciones realizadas por Morcillo y col. (69), con delgados espesores de película, *contaminaciones de NaCl* y *FeSO₄*, del orden de 5 y 50 mg/m² respectivamente, eran ya suficientes para promover un importante ampollamiento osmótico y corrosión del acero base debajo del recubrimiento de pintura (Tabla 44). Asimismo, según Sonntag (87), concentraciones tan bajas como 10 mg/m² de NaCl son capaces de provocar deterioros en películas de imprimación de 25-35 µm de espesor.

Las permeabilidades al vapor de agua y al oxígeno de la película de barniz aplicada en aquel estudio (68, 69) eran bastante altas, $1,2 \times 10^{-3}$ y $0,85 \times 10^{-3}$ g.cm².d⁻¹ respectivamente.

Tabla 43. Ampollamiento de sistemas de pintura promovido por la existencia de FeSO_4 en la intercara acero/pintura. Resultados después de dos años de exposición en una atmósfera marina (85).

Sistema de pintura	Espesor total (μm)	Niveles de concentración superficial de FeSO_4 que promueven ampollamiento
Alcídico	180	No se observa efecto
Clorocaucho	170	1000 y 2500 mg/m^2
Clorocaucho/ /Acrílico	150	2500 mg/m^2
Vinil/ /Alcídico	180	2500 mg/m^2

Tabla 44. Datos de corrosión del acero, contaminado y sin contaminar, debajo de un recubrimiento de barniz después de 485 horas de exposición en cámara de condensación de humedad.

		<u>Corrosión del acero</u> (mg/dm^2)
<u>Acero limpio</u>		no detectable
<u>Acero contaminado con NaCl</u>		
5	mg Cl^-	80
10	"	91
20	"	137
50	"	208
100	"	291
500	"	366
<u>Acero contaminado con FeSO_4</u>		
50	$\text{mg SO}_4^{2-}/\text{m}^2$	147
100	"	228
250	"	323
500	"	405
1000	"	545

Hay pues que considerar que con relativa rapidez en la intercara se estableció una capa acuosa, condición previa para el desarrollo de cualquier proceso corrosivo que allí pueda tener lugar.

El hecho de que la corrosión del acero no se verificase en ausencia de contaminante y que, sin embargo, el proceso de corrosión se llevase a cabo con rapidez cuando exista contaminación salina interfacial sugería que la conducción iónica resultante del depósito salino en la intercara era, al menos inicialmente, el factor controlante del proceso de corrosión del acero debajo del recubrimiento de pintura (69).

La acumulación de agua en la intercara acero/barniz como resultado del proceso osmótico debido a la existencia en la intercara de un contaminante hidrosoluble, y la formación de productos de corrosión del hierro, como consecuencia del proceso cíclico de corrosión, conducen al ampollamiento del recubrimiento de pintura, una vez que la presión ejercida por la acumulación de ambos productos en la intercara acero/barniz excede las fuerzas de adherencia que mantienen unido el recubrimiento al soporte de acero.

5.1.2.2.1.2. Deslaminación del recubrimiento de pintura en la zona de incisión

En la Tabla 45 se presentan los resultados obtenidos para los diferentes esquemas de pintura después de ocho años de exposición en las diferentes atmósferas. Los resultados corresponden al mas bajo de los espesores de película considerados en el estudio.

No se observa un efecto importante de la contaminación salina en la intercara acero/pintura en el grado de deslaminación exhibido por los recubrimientos. Esporádicamente se aprecian ligeros aumentos de la deslaminación a la mayor de las concentraciones de NaCl ensayadas: sistemas alcídico y vinílico en San Adrián y sistema poliuretano en Huelva.

5.1.2.2.2. Estudios de laboratorio

5.1.2.2.2.1. Acción conjunta de la herrumbre y los contaminantes salinos

Hasta ahora se ha hablado del efecto que por separado presenta la herrumbre y los contaminantes salinos en la intercara acero/pintura. Sin embargo, en la práctica los contaminantes salinos se encuentran entre la herrumbre, por lo que ambos pueden actuar conjuntamente. Aun rebasando los límites que en un principio nos habíamos planteado en esta investigación, se realizaron algunos ensayos de laboratorio para conocer el efecto de la acción conjunta de la herrumbre y los contaminantes salinos.

Los estudios de laboratorio (68) se realizaron utilizando como recubrimiento una delgada película de barniz y siguiendo la metodología experimental detallada en el apartado 5.1.2.1.2.1. La Fig. 78 expone los resultados obtenidos.

Del análisis de los datos expuestos en la Fig. 78 no se desprende que la presencia de herrumbre, junto al contaminante salino aplicado a la menor concentración, promueva una mayor corrosión del sustrato de acero. Tampoco se deduce una influencia importante del tipo de contaminante salino depositado en la intercara. Sí, en cambio, se observa un efecto importante en el contenido salino a las mayores concentraciones depositadas. No obstante, estos resultados cabe considerarlos como un primer avance y en modo alguno definitivos sobre el efecto conjunto que la herrumbre y contaminación salina ejercen en el deterioro del recubrimiento de pintura y corrosión del acero subyacente al recubrimiento. Para llegar a conclusiones más definitivas haría falta emprender una investigación más amplia considerando las diferentes variables involucradas en el proceso.

		SISTEMA DE PINTURA								
		Graso/ Alcídico (?)	Alcídico	Epoxyresano	Vinílico	Poliuretano	Epoxi/ Poliuretano	Rico en zinc/PRI	PRI/ Clorocaucho	PRI/ Vinílico
EL PIRRO	Sin contaminación	0,5	0	0	0	Ampoll. EM	Ampoll. SF	-	0,5	1
	NaCl, 20 mg/m ²	0,5	1	0	0	" EM	" BMD	1	2	1
	100 "	0,5	1	0	0	" EM	" BMD	1	2	1
	500 "	0,5	1	0	0	" 2MD	" BMD	1	1	1
	FeSO ₄ , 125 mg/m ²	0,5	1	0	0	" SF	" BMD	1	1	1
	250 "	0,5	1	0,5	0	" BMD	" BMD	1	1	1
500 "	0,5	1	0	0	" BMD	" BMD	1	1	1	
MADRID	Sin contaminación	0,5	0,5	1	1	0,5 Ampoll. BMD	Ampoll. EM	0	1	0,5
	NaCl, 20 mg/m ²	0,5	1	1	1	0,5 " BMD	" EM	0	1	0,5
	100 "	0,5	1	1	1	" " BMD	" EM	0	1	0,5
	500 "	0,5	1	1	1	" " BMD	" EM	0	1	0,5
	FeSO ₄ , 125 mg/m ²	0,5	0,5	0,5	1	" " BMD	" EM	0	1	0,5
	250 "	0,5	1	1	1	" " BMD	" EM	0	1	0,5
500 "	0,5	0,5	1	1	" " BMD	" ED	0	1	0,5	
S. ADRIAN	Sin contaminación	1	1,5	2	1	3	2	0	2	0
	NaCl, 20 mg/m ²	2	1,5	3	1	3	3	0	1	0
	100 "	2	2	2	1	2	3	0	2	0
	500 "	2	2	2	1	2	3	0	2	0
	FeSO ₄ , 125 mg/m ²	1	1	2	1	3	3	0	1	0
	250 "	1	2	3	1	3	3	0	2	0
500 "	1	1	2	1	3	Pérdida	0	1	0	
BUEVA	Sin contaminación	5	5-10	10-10	10	15-20	20	ATAQUE TOTAL DEL RECRUBRIMIENTO	5	5
	NaCl, 20 mg/m ²	5-6	6-7	10-10	8	15-20	20		5	5
	100 "	1-4	8	13	4	15-20	20		5	4
	500 "	4-5	10	10	10	100	20		5	5
	FeSO ₄ , 125 mg/m ²	3-4	3-5	8	8	15-20	30-40		3	4
	250 "	5	7	10	8	15-20	15-15		4	5
500 "	5	10	8	10	20	10		4	8	

Tabla 45. Deslaminación en la zona de incisión de los recubrimientos de pintura aplicados sobre acero contaminado. Resultados de los esquemas aplicados a bajo espesor después de ocho años de exposición atmosférica.

- No se puede evaluar debido al deterioro generalizado que presentaba la probeta.

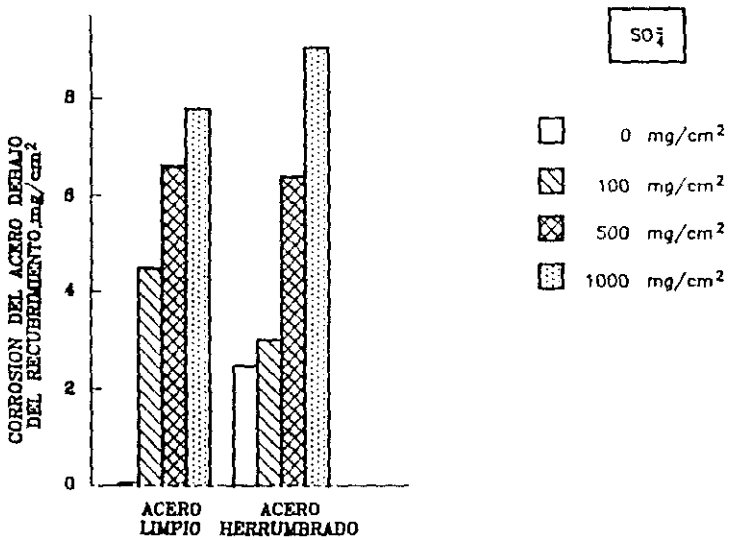
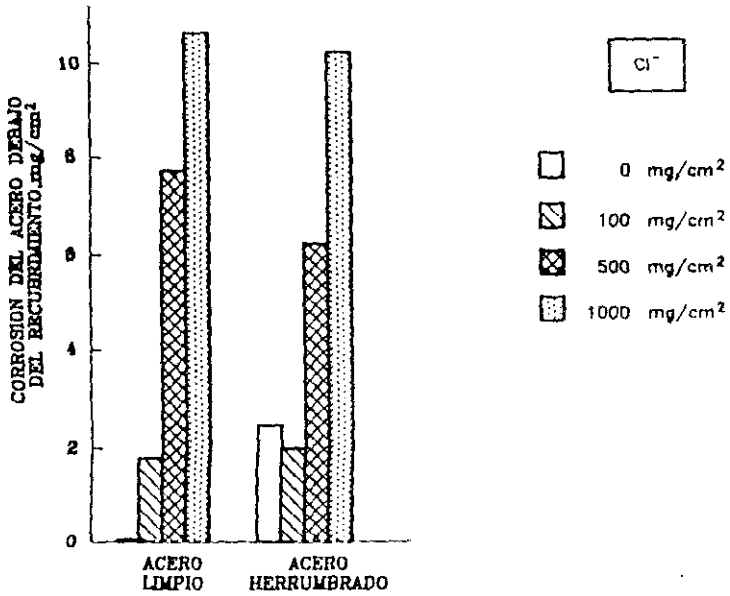


Fig. 78. Corrosión del acero debajo de un recubrimiento de barniz. Efecto de la presencia en la intercara de herrumbre y contaminantes salinos.

5.1.3. Síntesis de los resultados obtenidos en los ensayos de exposición atmosférica. Efectos de las distintas variables involucradas en el comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos de pintura

Los sistemas de pintura aplicados sobre acero y expuestos a la atmósfera experimentan distintos tipos de deterioro: i) degradación de determinadas propiedades físicas y químicas del recubrimiento por la acción directa del medio atmosférico (cambios de color, pérdida de brillo, enyesamiento, cuarteamiento, etc.), y ii) corrosión del acero base en la intercara acero/recubrimiento, manifestándose en forma de ampollamientos del recubrimiento orgánico, aparición de productos de corrosión del acero base en la superficie de la pintura, por rotura de las ampollas debido a la acumulación de productos de corrosión en su interior, y deslaminación del recubrimiento en discontinuidades (incisiones) de la película de pintura.

Pasemos revista a los efectos encontrados para las distintas variables estudiadas.

Efecto de la preparación de la superficie de acero

Grado de eliminación de la herrumbre

No se observan, en general, grandes diferencias entre los estados de superficies ASA 3, BSA 3, BSA 2 ¹/₂ y BSA 2. En cambio, cuando la preparación de superficie corresponde al grado BSt 2, los sistemas de pintura presentan un deterioro anticipado, en forma de ampollas, con productos de corrosión en su interior debido a la actividad electroquímica de la herrumbre en la intercara acero/pintura.

Presencia de contaminantes salinos hidrosolubles

En general, los sistemas de pintura se deterioran prematuramente cuando la intercara acero/pintura presenta

concentraciones superficiales de NaCl y FeSO₄, de 500 y 2500 mg/m² respectivamente. El deterioro se manifiesta, también en este caso en forma de ampollas, con productos de corrosión en su interior, esta vez debidos a la actividad electroquímica de la intercara por la existencia de una solución salina.

Efectos del recubrimiento de pintura

Naturaleza (tipo) del recubrimiento

Los sistemas estudiados pueden agruparse en dos niveles de comportamiento (durabilidad):

- * Moderada durabilidad. Son los sistemas tipificados como de baja resistencia química: graso/alcídico y alcídico. Dejan de proteger adecuadamente en relativamente cortos espacios de tiempo (< 5 años), dependiendo de la agresividad atmosférica del lugar y del espesor de recubrimiento aplicado.
- * Alta durabilidad: Son aquellos sistemas tipificados como de alta resistencia química: poliuretánicos, epoxi/poliuretánicos, etc. Después de ocho años de exposición en las diversas atmósferas mantienen un comportamiento excelente, incluso al menor de los espesores considerados.

Merecen un comentario aparte dos sistemas de pintura:

- El sistema de clorocaucho, y en menor medida el sistema vinílico, presentan una degradación polimérica importante por transformación química de los enlaces covalentes C-Cl con formación de ion cloruro. La herrumbre parece catalizar esta transformación.
- Los sistemas que llevan incorporada una imprimación de pintura rica en cinc presentan un comportamiento excelente aun frente a los estados más críticos de la superficie de acero [acero herrumbrado (grado BSt 2) y acero contaminado con residuos salinos] y en presencia de discontinuidades de película (incisiones). Por el contrario, la imprimación rica en cinc presenta como limitación el importante ataque que experimentan sus partículas de cinc en las atmósferas industriales.

Espesor del recubrimiento

Como se comentó en la Introducción de esta Memoria, son muchos los autores que atribuyen al espesor del recubrimiento la mayor importancia en aras de la durabilidad del recubrimiento. No faltan las gráficas obtenidas a partir de tratamientos estadísticos de resultados experimentales en los que se observa una dependencia directa entre vida del recubrimiento y espesor aplicado (23, 24). Keane llega a decir en uno de sus trabajos (24) que por cada 25 μm de espesor del recubrimiento la vida media de la pintura se alarga unos 20 meses.

Esto mismo se deduce al considerar las diferentes normas o códigos de buena práctica que sobre el tema se han editado (88-91). Todas ellas atribuyen al espesor del sistema de pintura un efecto decisivo en la durabilidad del recubrimiento. En la Tabla 46 se resumen las recomendaciones que las citadas normas establecen para los diferentes sistemas de pintura en cuanto a espesor del recubrimiento, función a su vez de la durabilidad deseada y agresividad atmosférica del lugar de exposición.

¿Qué conclusiones podemos alcanzar en cuanto al efecto del espesor a partir de los resultados obtenidos en esta investigación?. Para contestar a esta pregunta debemos hacer algunas matizaciones.

Frente a un buen estado de la superficie, es decir, superficie de acero perfectamente limpia (grado ASA 3) o a lo mas ligeramente herrumbrada (grados BSA 2 $1/2$ y BSA 2), y en ausencia de aquellos niveles críticos de contaminantes salinos, no se observa, por ahora, en la mayoría de los sistemas un efecto del espesor, al menos en el intervalo de espesores considerados en el estudio. Los recubrimientos, aun aplicados al mas bajo de los espesores, permanecen en perfecto estado después de ocho años de exposición en las diferentes atmósferas. Únicamente se apartan de este comportamiento los sistemas graso/alcídico que en las atmósferas más agresivas presentan menores durabilidades y la ya referida limitación de la pintura rica en cinc en las atmósferas

industriales.

Si definimos como durabilidad el tiempo que un recubrimiento de pintura tarda en alcanzar el grado 3 de oxidación en la escala ASTM D-610, el sistema graso/alcídico presentaría las siguientes durabilidades:

<u>Espesor</u>	<u>Durabilidad</u>
60-70 μm	2-4 años
160-180 μm	7-8 años

datos de los que se desprende un claro efecto del espesor del recubrimiento en la durabilidad del sistema.

Con todo ello, los requerimientos en cuanto a espesor de los diferentes recubrimientos de pintura, incluso en el sistema graso/alcídico, son inferiores a los expuestos en la Tabla 46.

Frente a estados de superficie más nocivos, es decir, presencia de herrumbre abundante (grado BST 2) o contaminación salina a niveles críticos, con excepción de los recubrimientos PRZ, los sistemas de pintura han mostrado fallos prematuros (cortas durabilidades). En este caso sí se observaba una influencia del espesor, pero poco importante a efectos prácticos, pues los aumentos de espesor considerados (factor de multiplicación 1,5-3,0 según la Tabla 14) tan solo conseguían retrasar en 1-2 años el deterioro prematuro del sistema de pintura. En estas condiciones, para impedir o retrasar de un modo importante el deterioro del recubrimiento habría quizás que haber aplicado espesores muy superiores, superiores incluso a los reseñados en la Tabla 46.

Así pues, de nuestra investigación, al menos en este periodo de observación de ocho años, no se desprende un efecto decisivo del espesor y las durabilidades obtenidas no coinciden, en líneas generales, con las descritas en la bibliografía.

Que el deterioro del recubrimiento de pintura como consecuencia de su exposición a la atmósfera sea función de la llegada de agua y oxígeno a la intercara acero/recubrimiento

Durabilidad: < 5 años

Sistema de pintura	Corrosividad: Media, Baja				Corrosividad: Alta			
	B.S. (91)	DIN (89)	A.S.(88)	N.S.(90)	B.S.(91)	DIN (89)	A.S.(88)	N.S.(90)
Graso	85-105	120-160	35-150		130-150	200		
Alcídico	85-105	120-160		120-160	130-150	200-260	140-200	
Clorocaucho, Vinílico		140-160				240	115-150	
Poliuretano, Epoxidico		200				240		
Rico en cinc (PRZ)		80				80	65-75	
PRZ/Clorocaucho, o Vinílico							205-250	225

Durabilidad: 5- 10 años

Graso	165-190	200	100-150		190-230	>200		
Alcídico	165-190	200-260			190-230	>260	140-200	
Clorocaucho, Vinílico	150-190	240	115-150		200	>240	115-150	
Poliuretano, Epoxidico	240	240	115-150		240	>240		
Rico en cinc (PRZ)	100				100			
PRZ/Clorocaucho o Vinílico				195			205-250	275

Tabla 46. Recomendaciones en cuanto a espesor de película seca para diferentes sistemas de pintura en función de la durabilidad deseada y grado de corrosividad de la exposición atmosférica. Tabla confeccionada a partir de los datos en refs. 88- 91.

(función a su vez del espesor de éste) no ofrece dudas y en eso hay un acuerdo unánime entre todos los investigadores que han tratado el tema. Pero como vimos en el apartado 3.3.3., los intervalos de espesor que se consideran en la práctica y que coinciden en líneas generales con los aplicados en esta investigación que fueron expuestos en la Tabla 14, no consiguen cambiar de un modo importante la llegada de aquellos elementos del medio atmosférico a la intercara. Por lo tanto, desde este punto de vista parece justificado que no se haya observado un efecto decisivo de esta variable.

Pueden, sin embargo, en la práctica, darse situaciones intermedias entre los dos casos extremos considerados en esta investigación. Herrumbre mas o menos abundante, junto con concentraciones variables en contaminación salina, donde quizás sea una salvaguardia el empleo de espesores más altos de recubrimiento, tales como los expuestos en Tabla 46. Pero, de la exhaustiva recopilación bibliográfica realizada se desconoce la existencia de investigaciones rigurosas realizadas en ese sentido que avalen los resultados expuestos en la Tabla 46.

Efecto de la corrosividad atmosférica

La mayor o menor corrosividad de la atmósfera donde se expusieron los sistemas de pintura ha influido notoriamente en el grado de deslaminación exhibido por el recubrimiento en la zona de incisión.

Por otro lado, las condiciones atmosféricas de frecuente humedad, caso de las atmósferas correspondientes a las estaciones de El Pardo y Vigo, han podido también acelerar el deterioro de los recubrimientos frente a condiciones críticas del estado de la superficie de acero (presencia de herrumbre y contaminación salina).

Pero los recubrimientos en sí no han presentado un comportamiento diferencial en las diferentes atmósferas consideradas. No es de extrañar este hecho. El que la atmósfera presente, por ej., un cierto nivel de cloruros procedente del

mar, habida cuenta de las lentas transferencias de este ion a la intercara acero/pintura, no tiene porqué influir decisivamente en el comportamiento de los sistemas de pintura al menos en estos primeros años de exposición atmosférica.

En esta consideración hay que exceptuar de nuevo a los sistemas PRZ. La constitución de este tipo de recubrimiento, más parecidos a un recubrimiento de cinc que a un recubrimiento convencional de pintura, los hace en cuanto a su durabilidad muy dependientes del grado de corrosividad atmosférica.

5.2. Alternativas a la exposición atmosférica

Sería muy importante poder predecir con cierta garantía y seguridad el comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos de pintura a partir de ensayos de laboratorio relativamente rápidos y no tener que esperar el largo tiempo que necesitan los ensayos naturales de exposición atmosférica. Hemos visto en nuestra investigación como después de ocho años de exposición atmosférica, todavía hay muchos sistemas de pintura que permanecen en perfecto estado.

La necesidad de desarrollar ensayos rápidos y fiables es apremiante para la industria dedicada a la investigación y desarrollo de nuevos productos, que obviamente no puede descansar únicamente en las pruebas de exposición atmosférica. Los rápidos avances que se han producido en esta industria en continuo desarrollo han sido posibles gracias a la utilización de otras técnicas aceleradas de laboratorio de evaluación de comportamientos. Para tal fin se han venido desarrollando numerosos aparatos.

La duda que primeramente se nos plantea con el empleo de estas técnicas aceleradas de laboratorio, es la fiabilidad de las predicciones que con ellas se realizan y el grado de correlación de sus resultados con los obtenidos empleando las técnicas de envejecimiento natural. ¿Existe alguna correspondencia entre los resultados obtenidos en aparatos de diferentes tipo?. ¿Existe alguna correspondencia entre los

resultados alcanzados en un determinado aparato y los que puedan obtenerse en una cierta estación experimental de envejecimiento natural?.

Es conocido que en la variedad existente de equipos de envejecimiento acelerado, algunos pueden acelerar un cambio en una determinada característica (p. ej., color) de un cierto tipo de pintura y, sin embargo, ser mas lentos que otros para alterar otras propiedades.

Para ver las posibilidades que en cuanto a predicción del comportamiento anticorrosivo en la atmósfera de los recubrimientos de pintura tienen distintos ensayos acelerados de laboratorio se realizó un estudio con cuatro de ellos, dos de envejecimiento acelerado (tipos arco de carbón y ultravioleta-condensación), uno de corrosión acelerada (niebla salina) y uno electroquímico (espectroscopia de impedancia).

Series de probetas de ensayo, que contemplaban las diferentes variables del estudio (preparación de superficie, contaminación salina, tipo y espesor de los diferentes esquemas de pintura) fueron sometidas a estos ensayos. A continuación realizamos un análisis de los resultados obtenidos.

5.2.1. Ensayo de envejecimiento acelerado

5.2.1.1. Tipo arco de carbón

Este tipo de envejecimiento promueve una pérdida gradual del brillo en los diferentes sistemas de pintura. En lo que se refiere a la pérdida de las propiedades anticorrosivas de los diferentes esquemas de pintura en las Tablas 27 y 28 se exposieron los resultados obtenidos.

Efecto del grado de preparación superficial (Tabla 27)

De los resultados obtenidos se desprende que únicamente dos sistemas, el graso/alcídico(1) y el alcídico, presentan un fino ampollamiento generalizado y puntos de herrumbre en la superficie del recubrimiento. El deterioro se inicia a las 1.900

horas de ensayo, para, posteriormente, estabilizarse o progresar muy lentamente, de tal modo que al final del ensayo (3.500 horas) las probetas mantienen un grado de oxidación muy bajo (>8 en la escala ASTM D-610).

Algo similar le ocurre al sistema vinílico. A las 160 horas de ensayo se produce el inicio de un fino ampollamiento, que posteriormente se estabiliza o progresa muy lentamente hasta finalizar el ensayo. No aparecen en este sistema puntos de herrumbre.

En todos estos sistemas el deterioro del recubrimiento es independiente del grado de preparación de superficie, lo que nos indica que el deterioro es debido al recubrimiento en sí y no a la condición de la intercara acero/pintura.

En cuanto a la degradación del recubrimiento por la existencia de abundante herrumbre en la intercara acero/pintura, grado BSt 2, se observa, también, un fino ampollamiento en los sistemas graso/alcídico(2), clorocaucho, PRZ/clorocaucho y PRZ/vinílico. Este deterioro no se apreció, sin embargo, en los sistemas poliuretánicos.

Efecto de la contaminación salina (Tabla 28)

Únicamente se apreció un cierto efecto (en forma de fino ampollamiento a las 1.900 horas) en los sistemas graso/alcídico y epoxi/poliuretano, cuando la contaminación es por NaCl y a la mayor de las concentraciones (500 mg/m²).

5.2.1.2. Tipo ultravioleta-condensación

Este tipo de envejecimiento promueve una pérdida gradual del color, especialmente en las pinturas de color blanco en las que se observa un amarilleamiento con el tiempo de ensayo. Estos cambios se producen a las pocas horas (100-200) de inicio del ensayo. En lo que se refiere a la pérdida de las propiedades anticorrosivas de los diferentes esquemas de pintura, en las Tablas 29 y 30 se expusieron los resultados obtenidos.

Efecto del grado de preparación superficial (Tabla 29)

Después de 2.300 horas de ensayo se observan los siguientes deterioros. En el sistema vinílico a las 1.000 horas de ensayo se inicia la aparición de diminutos puntos de herrumbre en toda la superficie de la probeta, pero este deterioro es independiente del grado de preparación de superficie. El ataque del recubrimiento rico en cinc, como en el ensayo anterior, tampoco es muy importante, y sucede en toda la gama de condiciones de superficie ensayadas. Hay fallos esporádicos en algún recubrimiento, caso del sistema graso/alcídico aplicado sobre acero BSA 3.

Así pues no se observa un efecto en esta variable. Incluso en la condición superficial más crítica, grado BST 2, los sistemas, en general, se presentan en buen estado. Únicamente los sistemas PRZ/pintura de terminación muestran zonas de ampollamiento.

Efecto de la contaminación salina (Tabla 30)

Únicamente dos sistemas se muestran sensibles a la presencia de contaminación salina en la intercara acero/pintura. El sistema graso/alcídico(2), que aplicado al mayor nivel de NaCl muestra a partir de las 1.200 horas de ensayo un fino ampollamiento del recubrimiento, y el sistema clorocaucho que se muestra sensible a los tres niveles de contaminación por cloruro sódico, aunque de un modo más acusado a la más alta de las concentraciones.

De los resultados obtenidos en los ensayos de envejecimiento acelerado se infiere que estas técnicas instrumentales suministran una información relativamente rápida de determinadas propiedades físicas de los recubrimientos de pintura, tales como retención del color, pérdida del brillo, enyesamiento, etc. pero, en cambio, no ofrecen una indicación precisa acerca de sus propiedades anticorrosivas. Todo hace indicar que estas técnicas de envejecimiento promueven una degradación superficial del recubrimiento, que afecta, sobre todo, a las propiedades ópticas, transformaciones de la

superficie de la película por la radiación ultravioleta (enyesamiento), etc., pero adolece de falta de penetración en el seno del recubrimiento, de tal modo que las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de pintura, al depender estrechamente del estado de la intercara metal/pintura, no son exploradas en toda su extensión (38, 92, 93). Avala esta afirmación el hecho que en tan solo un pequeño porcentaje de las probetas ensayadas llegó a apreciarse la formación de óxido sobre la superficie metálica.

Así, los fenómenos de deterioro promovidos por la condición de la intercara acero/pintura, que se ponían claramente de manifiesto con todos los sistemas y en las condiciones mas variadas de exposición atmosférica, han pasado en muchos casos totalmente desapercibidas utilizando estas técnicas de laboratorio de envejecimiento acelerado.

Se podría concluir, por tanto, que estas técnicas constituyen una herramienta muy útil para los fabricantes de pintura a la hora de establecer nuevas formulaciones, sobre todo cuando se trata de determinar las mejoras que pueden introducir en una formulación el empleo de determinadas materias primas, o incluso pequeñas variaciones en las proporciones cuantitativas de una fórmula de la que ya se tiene experiencia previa en cuanto a su comportamiento en la atmósfera. Sin embargo, estas técnicas de envejecimiento acelerado, por sí mismas, ofrecen, en general, poca utilidad para predecir con garantías la protección anticorrosiva que en la atmósfera exhiben los recubrimientos de pintura.

5.2.2. Ensayos de corrosión acelerada (niebla salina)

En este tipo de ensayos, como su propio nombre indica, se acelera extraordinariamente el proceso de corrosión metálica. Con esta aceleración del proceso de corrosión se consiguen datos de comportamiento con relativa rapidez, pero, a su vez, se corre el riesgo de que los datos presenten una falta de fiabilidad al haber sido obtenidos en unas condiciones experimentales muy

diferentes de las condiciones reales de servicio.

No hay ningún ensayo de corrosión tan popular y a la vez que haya suscitado tantas polémicas como el ensayo de niebla salina (94). A su vez, es el ensayo de corrosión más implantado a nivel industrial para el control de calidad de los distintos productos y acabados de superficie. Es muy frecuente a la hora de seleccionar un material que va a operar en una atmósfera, p. ej. contaminada con gases procedentes de operaciones industriales, someterlo a determinadas horas de ensayo en una cámara en la que necesito se encuentre un aerosol de cloruro sódico, tan distinto a aquel que va a tener que hacer frente durante su vida en servicio.

Pero, no anticipemos ahora conclusiones, dejemos a un lado esta cierta crítica y pasemos a comentar los resultados que se obtuvieron aplicando esta técnica y que ya fueron expuestos en las Tablas 31 y 32.

En el ensayo de niebla salina los deterioros observados en los diferentes sistemas de pintura fueron la formación de ampollas en el recubrimiento de pintura y corrosión del sustrato de acero que se manifestaba externamente mediante la aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura. Los datos que presentan las Tablas 31 y 32 se refieren exclusivamente a este último tipo de deterioro.

De una primera observación de las Tablas 31 y 32 se constata el siguiente hecho. Los sistemas poliuretano, epoxi/poliuretano, PRZ/clorocaucho y PRZ/vinílico se mantienen en perfecto estado después de 3.200-3.400 horas de ensayo, independientemente del estado de la superficie sobre la que fueron aplicados y del espesor del recubrimiento de pintura. El sistema PRZ presenta obviamente corrosión de las partículas de cinc, pero en ningún caso se aprecia la aparición de manchas de herrumbre en la superficie de la pintura. No fue, por tanto, posible en estos sistemas de pintura llegar a verificar alguno de los efectos promovidos por aquellas variables, de los que si dieron cuenta los ensayos naturales. Y eso que el ensayo se prolongó durante un tiempo suficientemente largo.

Los restantes sistemas de pintura sí presentan, en cambio, comportamientos diferenciales frente a las diversas condiciones ensayadas, mostrando, en general, menores durabilidades que los anteriores.

De un análisis detenido de los resultados mostrados en las Tablas 31 y 32 se infiere un claro efecto del espesor del recubrimiento. Conforme mayor es el espesor del sistema, mayor es el tiempo que tiene que transcurrir para que la superficie del recubrimiento exhiba un determinado grado de oxidación.

En cambio, no se observan efectos significativos ni en el grado de preparación de la superficie de acero, ni en el nivel de contaminación salina. El efecto nocivo resultante de la aplicación sobre acero herrumbrado (grado BSt 2) o sobre intercarras contaminadas con el mayor nivel de cloruro sódico, hechos que fueron sistemáticamente observados en los ensayos de exposición atmosférica, pasan en este ensayo completamente desapercibidos.

A fuerza de ser sinceros tenemos que manifestar que estos hechos fueron sorprendentes e inesperados. ¡El agresivo ensayo de niebla salina ni siquiera a tiempos prolongados de exposición había sido capaz de provocar la formación de herrumbre en algunos sistemas de pintura, y cuando lo hacía se había mostrado insensible a estados de superficie tan dispares como los ensayados!

¿Qué explicación pueden tener estos hechos?. Apuntemos una posibilidad, quizás equivocada, pero la única que se nos ocurre a falta de más datos que se derivarían de una investigación específicamente dirigida hacia ese objetivo.

El hecho de que el espesor se haya revelado como la variable más significativa nos induce a pensar que el deterioro de los recubrimientos inducidos por la formación de herrumbre en la intercara acero/pintura ha tenido que depender estrechamente de un proceso difusorio de alguna de las especies químicas presentes en el aerosol de cloruro sódico: agua, oxígeno, ion Cl^- o ion Na^+ .

Ya hemos dicho en alguna parte de esta Memoria, que

todas ellas difunden a través del recubrimiento, pero unas lo hacen con mayor dificultad que otras. La difusión iónica está mas limitada que la difusión del agua o del oxígeno, y en este orden (2). También se ha comentado que la permeación iónica es función de la estructura molecular tridimensional del polímero y es conocido que los polímeros de tipo vinílico, poliuretánico, epoxídico, presentan una estructura cerrada y compacta difícilmente penetrable por los iones (33, 36).

Se podría pensar, por tanto, que en el ensayo de niebla salina, los iones Cl^- , Na^+ , etc. han tenido tiempo en determinados sistemas para penetrar a través del recubrimiento y llegar a ponerse en contacto con el acero subyacente. Naturalmente, aun en esos sistemas, la dificultad de los iones en alcanzar la superficie metálica ha estado unida al espesor del recubrimiento de pintura.

Una vez alcanzada la intercara por los iones, se dan las condiciones precisas para que pueda verificarse el proceso de corrosión del acero base: abundancia de agua y oxígeno (se recordará que sus permeabilidades eran bastante inferiores a la permeabilidad iónica) y posibilidades de conducción iónica, al estar allí, también, presentes los iones Cl^- y Na^+ .

¿Y qué podemos decir acerca de las posibilidades de este ensayo como técnica de predicción del comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos de pintura?. Naturalmente, la impresión no puede ser mas pesimista. Para aquellos sistemas de pintura de menor resistencia química el ensayo resulta ser extraordinariamente agresivo, muy superior a la agresividad que por lo general presentan las atmósferas naturales. Por otro lado, el ensayo de niebla salina no permite poner de manifiesto ciertos efectos importantes que se dan en la práctica en el comportamiento en la atmósfera de los sistemas de pintura. En el mejor de los casos, los resultados obtenidos con este ensayo podrían ser aplicables a atmósferas marinas muy severas, como las que se encuentran a pocos metros de la línea de costa con gran cantidad de aerosol marino, zonas sometidas a salpicaduras de agua de mar, etc., o bien como medio de comparación relativa entre varios recubrimientos.

5.2.3. Ensayos electroquímicos (espectroscopia de impedancia electroquímica)

Este ensayo únicamente se realizó con algunas probetas que habían estado expuestas cuatro años en la estación de ensayos de Madrid. Los esquemas de pintura que fueron sometidos a este ensayo se muestran en la Tabla 47.

En otros estudios realizados en la U.E.I. de Corrosión y Protección del CENIM (56, 95), dirigidos fundamentalmente al conocimiento de la información suministrada por esta técnica en el estudio del sistema metal/pintura, se ha creado una doctrina que vamos a tratar de sintetizar en algunos de sus rasgos:

- * la presencia de un arco capacitivo que discurre prácticamente paralelo al eje imaginario indica un recubrimiento de pintura en buen estado,
- * el semicírculo obtenido a altas frecuencias suele relacionarse con la contribución al diagrama de las propiedades intrínsecas de la película de pintura (resistencia iónica y capacidad de la película de pintura),
- * la reducción del diámetro de este semicírculo sugiere una pérdida en la función protectora del recubrimiento y posiblemente un incremento en la velocidad de corrosión del sustrato metálico,
- * la ausencia, por lo general, del arco relativo a la reacción de transferencia de carga,
- * la falta de reproductibilidad de los diagramas de impedancia en áreas distintas de una misma superficie, aparentemente análogas a escala macroscópica (95),
- * la falta de sensibilidad de los diagramas con relación a ciertos fallos del recubrimiento. Puede darse el caso de la existencia de un importante proceso de corrosión en la *intercara* (96), o de *formación de ampollas* en el recubrimiento (49). pero sin éste llegar a perforarse, y el diagrama de impedancia mostrar un comportamiento prácticamente capacitivo, indicándonos un recubrimiento de pintura en buen estado.

De la observación de las Figs.37-41 expuestas en el

Tabla 47. Las cruces señalan los esquemas en los que se llevaron a cabo las medidas de impedancia.

Condición Superficie	ASa 3						BSa 1	BSa 2 1/2	BSa 2	BSa 2	
	Sin cont.	NaCl, mg/m ²			FeSO ₄ , mg/m ²						
		20	100	500	125	250					500
Sistema Pintura											
Graso/Alcídico(1)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Graso/Alcídico(2)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Alcídico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Clorocaucho			X								
Vinilo			X								
Toluoleno			X								
Epoxi/Poliuretano			X								
Rica en zinc (PRZ)			X								
PRZ/Clorocaucho			X								
PRZ/Vinilo			X								

apartado de Resultados Experimentales se deduce que después de cuatro años de exposición en la atmósfera de Madrid una gran parte de los esquemas de pintura sigue mostrando un comportamiento prácticamente capacitivo; el diagrama de impedancia en el intervalo de frecuencias analizado adquiere la forma de una línea recta próxima al eje imaginario.

Pero veamos los resultados obtenidos con esta técnica considerando los distintos factores y variables cuyo estudio ha sido el objetivo primordial de esta investigación.

Grado de preparación de la superficie de acero

En la Fig. 39 se expusieron los diagramas de impedancia obtenidos para el sistema graso/alcídico (1) a dos espesores de película.

No se observan diferencias notables entre los distintos grados de preparación de superficie; los diagramas de impedancia obtenidos son muy parecidos, como también lo eran los resultados obtenidos en la exposición natural.

Sí se observan diferencias en la forma del diagrama en función del espesor del sistema. Mientras el sistema aplicado a un espesor de $170\ \mu\text{m}$ muestra un comportamiento prácticamente capacitivo, a espesores mas bajos ($70\ \mu\text{m}$) el diagrama tiende a definir un semicírculo de 4-6 M Ω de diámetro.

De acuerdo con aquellos estudios (56,95), los diagramas obtenidos nos informan de las características del recubrimiento de pintura. En la Tabla 48 se exponen los valores de resistencia iónica y capacidad de los recubrimientos, datos obtenidos a partir de ellos. Se deducen a partir de estos datos unas mejores propiedades protectivas del recubrimiento (menores valores de la resistencia iónica y mayores capacidades de película) conforme mayor es su espesor, así como la independencia de aquellas con el estado de la superficie de acero.

Los ensayos de exposición natural mostraron, en general, un deterioro anticipado del recubrimiento cuando se aplicaba sobre acero herrumbrado (grado BST 2). La Fig. 40 nos muestra los resultados obtenidos aplicando la técnica

electroquímica. De nuevo el espesor del sistema condiciona los resultados obtenidos, exceptuando el sistema de clorocaucho, que como en los ensayos de exposición natural muestra deficientes propiedades anticorrosivas incluso con el menor espesor de película.

Todos los esquemas se muestran sensibles a su aplicación sobre acero herrumbrado, en particular a bajos espesores de recubrimiento. En la Tabla 49 puede observarse el decaimiento de las propiedades anticorrosivas de los esquemas aplicados en esas condiciones.

Pero no debemos dejar pasar un hecho importante que se deduce de los diagramas de impedancia correspondientes a los sistemas graso/alcídico(2) y alcídico de la Fig. 40. El decaimiento de las propiedades anticorrosivas de los esquemas se desprende del análisis de un diagrama de impedancia obtenido con un sistema de pintura que mostraba una apariencia perfecta. El ensayo electroquímico nos está informando de una mayor actividad electroquímica (corrosión) en la intercara acero/pintura que, sin embargo, todavía no se ha traducido en un deterioro visible del recubrimiento. La técnica electroquímica en estos casos nos permitiría, por tanto, realizar predicciones del comportamiento futuro del recubrimiento de pintura.

Contaminación salina de la intercara acero/pintura

En la Fig. 41 se exponen los diagramas de impedancia para diferentes sistemas de pintura aplicados sobre acero contaminado al mayor nivel de cloruros (500 mg NaCl/m²).

Como se recordará (ver Tabla 24), muchos de estos sistemas mostraban finos ampollamientos de película. Sin embargo, de la observación de los diagramas de impedancia no se infiere un efecto importante de esta variable. Estamos aquí ante una situación opuesta a la del apartado anterior; el diagrama de impedancia no revela, en este caso, los deterioros que a simple vista se observan en el recubrimiento.

¿Qué podemos pues decir acerca de la aplicabilidad de

Tabla 48. Valores de resistencia iónica (R_i) y capacidad del recubrimiento de pintura Graso/alcídico(1), en función del espesor del sistema y condición de superficie sobre la que fue aplicado. Los recubrimientos habían estado expuestos cuatro años en la atmósfera de Madrid.

Grado de preparación de superficie	Espesor de película seca	R_i (Ω, cm^2)	C_p (F/cm^2)
ASa 3	70 μm	$15 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{10}$
	170 μm	---	$3,5 \cdot 10^{12}$
BSa 3	80 μm	$13 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^{10}$
	180 μm	---	$4,1 \cdot 10^{12}$
BSa 2 1/2	100 μm	$50 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{10}$
	190 μm	---	$1,1 \cdot 10^{12}$
BSa 2	80 μm	$22 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{10}$
	160 μm	---	$2,4 \cdot 10^{12}$
BST 2	90 μm	$13915 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{10}$
	190 μm	---	$3,5 \cdot 10^{12}$

Tabla 49. Evolución de R_i y C_p con el tiempo de exposición para diferentes sistemas de pintura aplicados sobre herrumbre (grado BST 2).

Sistema de Pintura	Espesor de película seca	Antes de la exposición atmosférica (10 días contacto $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$)		Después de cuatro años de exposición atmosférica	
		R_i (Ω, cm^2)	C_p (F/cm^2)	R_i (Ω, cm^2)	C_p (F/cm^2)
Graso Alcídico(1)	75 μm	$3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$15 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^{12}$
Alcídico	60 μm	$1,5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{10}$	---	$6,4 \cdot 10^{10}$
Clorocaucho	60 μm	$5 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^{11}$

este ensayo electroquímico en el estudio del comportamiento de los recubrimientos de pintura en la atmósfera?. La técnica presenta, como todas, sus ventajas y sus limitaciones. En cuanto a sus posibilidades como técnica de seguimiento y predicción de comportamientos, que es la posibilidad explorada en esta investigación, los resultados obtenidos no nos permiten emitir una clara opinión. Como hemos visto, hay situaciones donde tanto los diagramas obtenidos, como los parámetros (R_p y C_p) deducidos a partir de ellos, parecen reflejar de un modo consistente el estado del recubrimiento, anticipándose incluso al deterioro visible del recubrimiento orgánico. Por el contrario, también hemos podido comprobar como en determinadas situaciones la técnica no ha podido reflejar ni siquiera deterioros visibles en el recubrimiento de pintura.

Como técnica electroquímica que es, la espectroscopía de impedancia nos informa de la respuesta electroquímica de un material metálico (en nuestro caso acero recubierto con una película de pintura) a una señal eléctrica aplicada. Pero el sistema es complejo y la respuesta dependerá, entre otros, tanto de la resistencia que presente a aquella señal el proceso corrosivo en la intercara (resistencia de transferencia de carga), como de la correspondiente al recubrimiento aislante que recubre el metal (resistencia iónica).

En función de la magnitud de ambas resistencias, lo mismo el proceso de corrosión pasa desapercibido en la respuesta del sistema que es determinante.

Por otros estudios (97-100) se ha podido comprobar que la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica nos puede suministrar una interesante información mecanística del proceso de corrosión en la intercara acero/recubrimiento de pintura, información que se nos escapa en los ensayos de exposición natural o ensayos acelerados. En honor a la verdad, también debemos decir que no es fácil obtener esta información mecanística; la interpretación de las medidas de impedancia no suele ser tarea fácil, requiere un gran adiestramiento y, particularmente, un gran conocimiento de la electroquímica del

sistema en estudio.

Esta es una visión optimista acerca de la técnica. Pero expongamos también el lado negativo. La realización de las medidas electroquímicas necesitan de un electrolito para poder llevarlas a cabo. Para ello el investigador acude a soluciones salinas diversas, p. ej., cloruro sódico a una determinada concentración, estando el sistema en permanente contacto con él. Fijémosnos lo diferente que es esta situación de la realidad. En la exposición atmosférica el recubrimiento de pintura no está en permanente contacto con un electrólito (humedad condensada, lluvia, etc.) y el electrólito puede diferir enormemente del utilizado en las medidas electroquímicas.

Por tanto, tenemos que considerar que la información que suministra la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es una información importante, pero parcial acerca del comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos de pintura. Específicamente la técnica nos permite disponer de información cuantitativa general acerca de la capacidad protectora de un determinado recubrimiento, lo cual ya constituye un dato importante, también nos puede informar acerca de las posibilidades generales de corrosión del metal debajo del recubrimiento orgánico, pero poco o nada nos indica acerca del comportamiento específico de ese sistema de pintura en una atmósfera determinada.

5.2.4. Síntesis de los resultados obtenidos con técnicas experimentales alternativas a la exposición atmosférica

Se han considerado en esta investigación distintas alternativas a los ensayos naturales de exposición atmosférica: dos ensayos de envejecimiento acelerado (tipo arco de carbón y ultravioleta-condensación), un ensayo de corrosión acelerado (niebla salina) y un ensayo electroquímico (espectroscopía de impedancia electroquímica).

En los ~~ensayos de envejecimiento acelerado~~ se intensifica el efecto de la radiación solar en la degradación en

la atmósfera de los recubrimientos de pintura. Por ello, estos ensayos suministran una información rápida acerca de cambios en las propiedades intrínsecas al recubrimiento de pintura por la acción atmosférica, en particular, de aquellas relativas a la superficie del recubrimiento: color, brillo, degradaciones superficiales del polímero (enyesado, erosión, etc.), etc., y que tienen que ver más con las características "decorativas" del revestimiento de pintura que con sus propiedades "protectivas".

El ensayo de envejecimiento acelerado suele utilizar agua destilada como medio agresivo. La baja agresividad del medio utilizado y las condiciones peculiares del ensayo hacen que estas técnicas ofrezcan escasa información de la intercara metal/pintura. Así, factores que podrían haber influido en el alcance del proceso de corrosión del metal debajo del recubrimiento (presencia de herrumbre, contaminantes salinos, etc.) han pasado en este ensayo prácticamente desapercibidos.

En los ensayos de corrosión acelerada se intensifica, en cambio, el medio agresivo en contacto con el recubrimiento de pintura. En el ensayo de niebla salina se utiliza una solución salina de cloruro sódico al 3,5 %. No se tiene en cuenta en este ensayo el efecto de la radiación solar, y sí la resistencia que ofrece el recubrimiento al desarrollo de procesos de corrosión en la intercara acero/pintura, intentando acelerar este tipo de deterioro. Por ello, los ensayos de corrosión acelerada no suministran información alguna sobre cambios en las propiedades decorativas del recubrimiento y si, en cambio, de sus propiedades protectivas.

En cuanto a la información suministrada sobre las propiedades anticorrosivas del recubrimiento, la alta concentración del agresivo utilizado puede llegar a cambiar totalmente la cinética del proceso de corrosión que el metal recubierto presente en una exposición atmosférica natural. Así, hemos podido ver como efectos puestos de manifiesto en los ensayos naturales de exposición atmosférica (presencia de herrumbre o contaminantes salinos en la intercara), han pasado en el ensayo de niebla salina totalmente ensombrecidos por un

proceso de mayor alcance desde el punto de vista de la corrosión del metal, cual es el fuerte ataque del acero por la llegada masiva de iones Cl^- , Na^+ , etc a la intercara atravesando el recubrimiento orgánico.

En cuanto a la técnica espectroscópica de impedancia electroquímica, nos informa de la respuesta electroquímica del metal protegido con un revestimiento orgánico y en contacto con una solución salina (electrólito) determinada, ofreciéndonos la posibilidad de conocer los mecanismos de corrosión metálica debajo del recubrimiento de pintura en un medio específico. En particular, la técnica nos permite disponer de información cuantitativa general acerca de la capacidad protectora de un determinado recubrimiento de pintura, también nos informa acerca de las posibilidades generales de corrosión del metal debajo del recubrimiento orgánico, pero poco nos indica acerca del comportamiento específico de ese sistema de pintura en una atmósfera determinada y, por supuesto, nada tampoco acerca de sus propiedades decorativas.

6. CONCLUSIONES

Efecto de la presencia de herrumbre en la intercara acero/pintura

1. No se observan, en general, grandes diferencias entre los estados de superficie ASa 3, BSa 3, BSa 1/2 y BSa 2. El grado BSa 2 1/2 es un estado de compromiso, aconsejable alcanzar, ya que en él se conjugan dos situaciones de interés: práctica ausencia de herrumbre y rugosidad no excesiva del acero base por la operación de granallado.
2. El estado de superficie BST 2 motiva un deterioro anticipado de los esquemas de pintura por la actividad electroquímica de la herrumbre en la intercara.

Efecto de la presencia de contaminantes salinos hidrosolubles en la intercara acero/pintura

3. Los sistemas de pintura se deterioran prematuramente cuando la intercara presenta concentraciones superficiales de NaCl y FeSO₄ de 500 y 2500 mg/m² respectivamente. El ampollamiento osmótico y la corrosión acelerada del acero debajo del recubrimiento de pintura son debidos a la existencia de una solución salina en la intercara.

Naturaleza del sistema de pintura

4. Los sistemas estudiados pueden agruparse en dos niveles de durabilidad:
 - a) moderada durabilidad. Son los sistemas tipificados como de baja resistencia química: graso/alcídico y alcídico. Dejan de proteger adecuadamente en relativamente cortos espacios de tiempo (< 5 años), dependiendo de la agresividad atmosférica del lugar y del espesor del recubrimiento aplicado. Presentan, en general, buena humectación de las superficies de acero y bajas deslaminaciones en la zona de incisión,
 - b) alta durabilidad. Son aquellos sistemas tipificados como de alta resistencia química: poliuretánicos, epoxídicos,

etc. Después de ocho años de exposición en las diversas atmósferas mantienen un comportamiento excelente, incluso al menor de los espesores aplicados. Presentan, en cambio, una deficiente humectabilidad de las superficies de acero y mayores deslaminaciones en la zona de incisión.

5. El sistema clorocaucho y, en menor medida, el sistema vinílico, presentan en la intercara acero/recubrimiento una degradación polimérica importante por transformación química de los enlaces covalentes C-Cl y formación de ion cloruro. La herrumbre parece catalizar esta transformación.
6. Los sistemas que llevan incorporados una imprimación de pintura rica en cinc presentan un comportamiento excelente, aun frente a los estados mas críticos de la superficie de acero (acero herrumbrado y acero contaminado con residuos salinos) y en presencia de discontinuidades de película (incisiones), debido al mecanismo de protección catódica que opera en este tipo de recubrimiento. Por el contrario, la imprimación rica en cinc presenta como limitación el importante ataque que experimentan sus partículas de cinc en las atmósferas industriales.

Espesor del sistema de pintura

7. Frente a un buen estado de la superficie de acero, el tiempo de experimentación para la mayoría de los esquemas ha resultado corto para el estudio de esta variable. Únicamente en los sistemas de menor durabilidad sí se ha observado un efecto importante del espesor, retrasando notablemente el deterioro normal del sistema.
8. Frente a los estados mas imperfectos de la superficie, también se ha observado una influencia del espesor, pero poco importante a efectos prácticos. Los aumentos de espesor considerados tan solo conseguían retrasar en 1-2 años el deterioro prematuro del sistema.

Corrosividad de la atmósfera

9. La corrosividad de la atmósfera ha influido notablemente en el grado de deslaminación exhibido por el recubrimiento en la zona de incisión.
10. También se ha puesto de manifiesto la importancia del tiempo de humectación de la superficie pintada, en particular, frente a las condiciones más críticas del estado de la superficie de acero.
11. Los recubrimientos en sí no han presentado un comportamiento diferencial en función de la agresividad atmosférica. En esta consideración hay que exceptuar, de nuevo, a los recubrimientos ricos en cinc. La constitución de este tipo de recubrimientos, mas parecidos a un recubrimiento de cinc que a un recubrimiento convencional de pintura, los hace en cuanto a su durabilidad muy dependientes del grado de corrosividad atmosférica.

Alternativas a la exposición atmosférica

12. Los ensayos de envejecimiento acelerado intensifican el efecto de la radiación solar pero apenas aportan información sobre el estado de la intercara acero/pintura. En consecuencia, nos informan más de las características decorativas del recubrimiento de pintura que de sus propiedades protectivas.
13. El ensayo de corrosión acelerada (niebla salina) intensifica, en cambio, la acción del medio agresivo en contacto con el recubrimiento, pero no considera el efecto de la radiación solar. La aceleración del ataque del metal, alterando la cinética normal del proceso corrosivo, impide poner de manifiesto algunos de los efectos encontrados en la exposición atmosférica. En consecuencia, este ensayo no aporta información alguna sobre las propiedades decorativas del recubrimiento y, en cuanto a las propiedades protectivas, la información suministrada es solo parcial, pudiendo ser muy distinta de la obtenida en condiciones reales.

14. La espectroscopia de impedancia electroquímica nos suministra una información cuantitativa acerca de las propiedades protectivas que, en general, presenta el recubrimiento. Asimismo, nos ofrece información sobre el mecanismo de corrosión debajo del recubrimiento en un medio electrolítico determinado. Sin embargo, poco nos indica acerca del comportamiento específico de un sistema de pintura en una atmósfera determinada.
15. A pesar de los inconvenientes que presentan los ensayos naturales de exposición atmosférica todo hace indicar que será tarea extremadamente difícil encontrar alternativas que los sustituyan adecuadamente.

7. PROBLEMATICA PENDIENTE

Con esta investigación, iniciada hace años, se intentaba progresar en el conocimiento de la protección anticorrosiva de los recubrimientos de pintura. Estimamos que algunas de las interrogantes que nos planteábamos en el inicio han sido esclarecidas a lo largo de este estudio, pero como toda profundización en un tema, a la vez que se esclarecen algunas cuestiones, se dejan inevitablemente otras sin contestar y aparecen nuevas interrogantes que ni siquiera nos habíamos planteado al principio.

La investigación se ha llevado a cabo con sistemas reales de pintura y en condiciones reales de exposición. Creemos haber obtenido un buen conocimiento de los factores más influyentes en el comportamiento en la atmósfera de los recubrimientos de pintura. Pero, también hemos podido darnos cuenta de la complejidad de su estudio y de las grandes dificultades para su experimentación en laboratorio.

En cuanto a la complejidad del recubrimiento, piénsese en la cantidad de variables que intervienen: composición química, estructura, características físicas del revestimiento, características de la intercara sustrato metálico/recubrimiento de pintura, etc. En lo referente a las técnicas experimentales en laboratorio, recuerdese que ninguna de ellas podría sustituir con total garantía al paso del tiempo en la exposición atmosférica.

De la inmensa problemática pendiente (2), nos vamos a fijar, a modo de ejemplo, en un hecho puesto de manifiesto en esta investigación y que pensamos requerirá de nuestra parte un notable esfuerzo investigador en los próximos años. Nos referimos al fenómeno de deslaminación del recubrimiento orgánico en discontinuidades (incisión) de la película de pintura.

En la deslaminación de los recubrimientos de pintura quedan, todavía, muchas cuestiones por aclarar, a pesar del enorme esfuerzo investigador dedicado al tema en los últimos años. La influencia del medio en contacto con el recubrimiento, los

mecanismos de penetración del oxígeno, agua e iones para llegar al frente de deslaminación, el movimiento de las especies iónicas resultantes de los procesos de corrosión en la intercara, el papel que desempeñan en todos estos fenómenos los diferentes componentes del recubrimiento orgánico (polímero, pigmentos, aditivos, etc.), estructura del sistema de pintura, etc., etc., son todas ellas cuestiones por clarificar.

En los futuros estudios, en lugar de partir de los complejos recubrimientos comerciales, de difícil control en cuanto a sus componentes, pensamos sería conveniente partir de recubrimientos más sencillos (polímeros puros) e ir acercándonos a la realidad incorporando en sucesivas etapas los restantes componentes (pigmentos, aditivos, distintas cargas, etc.) que constituyen las pinturas anticorrosivas de uso común.

Obviamente, si queremos progresar en el estudio a un ritmo adecuado no podemos confiar únicamente en los ensayos naturales. Un gran porcentaje de la investigación deberíamos realizarla, también, en el laboratorio. Y en este sentido, los últimos avances en cámaras climáticas cíclicas con simulación de períodos de exposición a nieblas salinas de baja concentración del agresivo y períodos de secado, que presentan mejores correlaciones con los ensayos naturales puede constituir una alternativa interesante.

El conocimiento de los mecanismos de progreso del frente de deslaminación y su cuantificación hace necesaria una observación minuciosa de la intercara metal/recubrimiento. Para ello será imprescindible acudir a la observación microscópica (SEM/EDS) de secciones transversales de la zona de estudio a distintos tiempos de exposición.

Y, por último, en el conocimiento de los mecanismos de corrosión que se verifican en la intercara metal/pintura, el papel que en él desempeñan las distintas especies del medio y la naturaleza de los productos de corrosión formados sobre el metal, qué duda cabe, será también una información de gran interés. Las distintas técnicas electroquímicas, de c.c. y c.a., las medidas de permeabilidad de películas aisladas de pintura a las distintas

especies químicas del medio y las técnicas de análisis de superficies (XPS, Auger, SIMS, FTIR, etc.), son todas ellas técnicas experimentales que pueden hacer una gran labor de soporte en la investigación.

8. BIBLIOGRAFIA

1. M. Brachet y J. Beddeleen: "Le minium et la corrosion". Centre d'Information du Plomb. Paris.
2. M. Morcillo: Cap. 16 "Hacia un mejor conocimiento del sistema metal-pintura. Problemática y tendencias", de la Serie "Nuevas Tendencias": "Corrosión y protección metálica" Coordinadores: S.Feliu y M.C.Andrade. CSIC, 1991.
3. L. Izu:(Nº. Extr.) Corrosión y Protección. Proc. 1º Congreso Nacional de Corrosión y Protección. (1973), 41.
4. M. Morcillo: Química e Industria, 27, (5), 1981, 379 y 27 (6), 1981, 453.
5. E. V. Schmid: "Exterior durability of organic coatings". F.M.J. International Publications Ltd. Surrey (1988).
6. C.H. Harre: "Anti-corrosive barrier and inhibitive primers". Federation Series on Coatings Technology (Unit 27). Federation of Societies for Coatings Technology. Philadelphia (1979).
7. S. Feliu y M. Morcillo: "Corrosión y protección de los metales en la atmósfera". Ed. Bellaterra. Barcelona(1982).
8. M. Morcillo y S. Feliu: Pinturas y Acabados, 28 (82), 1976, 21.
9. J.R. Rischbietch y K. R. Bussell, JOCCA, 44(6), 1961, 351.
10. I.D. Singh y otros: Labdev J. Sci. Tech., 10-A(2), 1972, 94.
11. I.D. Singh y otros: Labdev J. Sci. Tech., 12-A(4), 1974, 12.
12. V. Kucera: Ambio, 5(5-6), 1976, 243.
13. I. Michelson y B. Tourin: "Report on study of vality of extension of economic effects of air pollution damage from Upper Ohio river valley to Washington, D.C. area. Contract PH-27-68-22. New Rochelle, N.Y., Environmental Health and Safety Research Association. (1967).
14. J.D. Keane: "Protective Coating for Highway Structural Steel", NCHRP Report Nº 74. Steel Structures Painting Council, Pittsburgh (1969).
15. J.D. Keane: AISC Engineering Journal, Enero, 1971, 6.

16. J.D. Keane, J.A. Bruno y R.E.F. Weaver: "Surface profile for anti-corrosion paints". Steel Structures Painting Council. Pittsburgh, 1976.
17. C.H. Hare: "Corrosion and the preparation of metallic surfaces for painting" Federation Series on Coatings Technology (Unit 26). Federation of Societies for Coating Technology. Philadelphia (1979).
18. J.E.O. Mayne: J. Appl. Chem. 9 (Diciembre), 1959, 673.
19. A. Bresle: Metal Finishing, Agosto, 1976, 23.
20. C.G. Munger: "Sulphides: their effect on coating and substrates" en Corrosion/77. NACE. Houston (1977).
21. J.B. Harrison y T.C.K. Tickle: JOCCA, 45(8), 1962, 571.
22. M. Morcillo, S. Giménez, J.C. Galván y S. Feliu: Pinturas y Acabados, XXX, 1988, 74.
23. J.C. Hudson: "Schweizer Archiv Für Angewandte Wissenschaft und Technik", 24, (2), 1958, 3.
24. J.D. Keane, W. Wettach y W. Bosch: Journal of Paint Technology, 41(533), 1969, 372.
25. M. Morcillo: "Minimum film thickness for protection of hot-rolled steel en "New concepts for coating protection of steel structures". Eds Berger/wint. ASTM STP 841. Philadelphia (1984).
26. J.D. Keane: "Steel Structures Painting Manual, "vols.1 y 2". Steel Structures Painting Council, Pittsburgh. (1966).
27. British Standards Institution. CP2008: "Protective coating of iron and steel structures against corrosion". (1966).
28. M. Svoboda y J. Mleziva: Progress in Organic Coatings, 22, 1944, 109, 251.
29. J.E.O. Mayne y U.R. Evans: J. Soc. Chem. Ind. Rev., 22, 1944, 09.
30. M.P. Mateo: Tesis Doctoral. Universidad de Valencia, (1987).
31. O. Leblanc, X. Llovens y C. Martorell: Expoquímica 81, Barcelona, 1981, 62.
32. J.E.O. Mayne: British Corrosion Journal, 5, 1970, 106.
33. J.E.O. Mayne: Research, 6, (1952), 278.

34. J.E.O. Mayne: Official Digest, 24, 1952, 352, 127.
35. B.W. Cherry y J.E.O. Mayne: Official Digest, 33, 1961, 435.
36. R.E. Touhsaent y H. Leidheiser Jr.: Corrosion (NACE), 28, (12), 1972, 435.
37. G.W. Walter: Corros. Sci., 26, (1) (1986), 27.
38. J.A. Von Fraunhofer y J. Boxall: "Protective Paint Coatings for Metals", Ed. Portcullis, Reino Unido (1976), 7.
39. R.A. Dickie y F.Louis Floyd: Cap.1 "Polymeric materials for corrosion control. An overview on "Polymeric materials for corrosion control". Eds. R.A. Dickie y F.L. Floyd. ACS Symposium Series 322. Washington (1986).
40. M. Morcillo, S. Feliu y J.M. Bastidas: Pinturas y Acabados, XXV, 1983, 87.
41. M. Morcillo, J. Simancas, J.M. Bastidas y S. Feliu: Pinturas y Acabados, XXVII, 1985, 83.
42. W. Funke y H. Haagen: Proc. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry. American Chemical Society. Reunion 173. New Orleans (1977).
43. M. Morcillo y otros: Cap. 8. "Comparison of laboratory tests and outdoor tests of paint coatings for atmospheric exposure" en "Polymeric materials for corrosion control". Ed. R.A. Dickie y F.L. Floyd. ACS Symposium Series 322. Washington (1985).
44. W. Papenroth: Defacet, 6, 1974, 282.
45. W. Funke: JOCCA, 3, 1984, 71.
46. J. Wolstenholme: Corrosion Science, 13, 1973, 521.
47. Colección de normas INTA. Comisión 16: Pinturas, esmaltes y barnices. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas". Madrid.
48. J.D. Scantlebury y W. Ho: JOCCA, 62(1979), 89-92.
49. J. Simancas: "Aplicación de la técnica de impedancia electroquímica al estudio de variables que influyen en el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos de pintura". Tesina para optar al grado de Licenciado en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias. Departamento de Metalurgia. Universidad Complutense de Madrid (1984).

50. G.W. Seagre: Cap. XVIII, "Causes and prevention of paint failure" en "Good Painting Practice". Steel Structures Painting Council. Pittsburgh (1972).
51. M. Morcillo: Cap. XV "Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva" en "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión". Coordinador : J.A. Gonzalez. C.S.I.C. Madrid (1984).
52. "Escala europea de grados de corrosión para pinturas anticorrosivas". Comité Europeo de Asociaciones de Fabricantes de Pinturas y de Tintas de Imprenta. Bruxelles.
53. M Morcillo, J. Simancas, J.M. Bastidas y S. Feliu: Rev. Iber. Corros. y Prot., XV (3), 1984, 37.
54. B. Appleman: Journal of Protective Coatings and Linings, 1, 1984, 20.
55. J.D. Keane: "New trends in the anti-corrosion coating". Steel Structures Painting Council. Pittsburgh (1970).
56. S. Feliu, M. Morcillo y J.C. Galvan: Proc. of Symp. on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings. Eds. D.Scantlebury y M.Kendig. The Electrochem. Soc. Inc. Pennington (1989).
57. G. Kämpf y otros: Farbe und Lack, 1980, 1047.
58. M. Morcillo, R. Barajas, S. Feliu y J.M. Bastidas: Journal of Materials Science, 25, 1990, 2441.
59. H. Leidheiser, Jr.: Cap. 4 "Coatings" en "Corrosion mechanisms". Ed. F. Mansfeld. Chemical Industries. Vol. 28. Marcel Dekker, Inc., New York (1987).
60. H. Leidheiser, Jr. y W. Funke: JOCCA, 5, 1987, 121.
61. H. Leidheiser, Jr.: Corrosion (NACE), 38 (7), 1982, 374.
62. M. Hulden y Ch. H. Hansen: Progress in Organic Coatings, 13, 1985, 171.
63. W. Funke y H. Haagen: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17 (1), 1978, 50.
64. F. Fancutt y otros: "Protección por pinturas de estructuras metálicas" Edit. Blume. Madrid (1971).
65. W. Bosch: Official Digest, 31(412), 1959, 602.
66. G. Ekwall y S. Alfort: "The durability of protective

- painting of structural steel. The influence of surface preparation according SIS 055900". Swedish Corrosion Institute. Stockholm (1977).
67. M. Morcillo, S. Feliu y J. Simancas: Farbe und Lack, 95(105), 1989, 726.
 68. L.S. Hernández. Tesis Doctoral. Universidad Politecnica de Madrid. 1988.
 69. M. Morcillo y otros: JOCCA, 73(1), 1990, 24.
 70. M. Stratmann: Proc. 11th Ind. Corros. Congr. Vol. 2, 1-8. Florence (1990).
 71. M. Wolpers, B. Reynders, M. Volmer y M. Stratmann: Proc. 11th. Int. Corros. Congr. Vol.2. 167-174. Florence(1990).
 72. K. Hoffmann y M. Stratmann: Proc. 11th Int. Corros. Congr. Vol.2. 293-300. Florence (1990).
 73. Alloprene. Literatura técnica. ICI. Mond. Division.
 74. Información suministrada por Bayer.
 75. H.F. Payne: "Organic Coating Technology". Vol.I. John Wiley and Sons, Inc. New York (1954).
 76. Informe interno ICI. MD 14.656/3/B, citado en
 77. M. Morcillo, S. Feliu, J.C. Galván y J.M. Bastidas: JOCCA, 71(1), 1988, 11.
 78. M. Morcillo, S. Feliu, J.C. Galván y J.M. Bastidas: Journal of Protective Coatings and Linings. 4(9), 1987, 38.
 79. V.R. Evans: Nature, 206, 1965, 980.
 80. U.R. Evans y C.A.J. Taylor: Trans. Inst. Met. Finishing, 39, 1962, 188.
 81. A. N. Mc. Kelvie: JOCCA, 60, 1976, 227.
 82. D. Dasgupta y T.K. Ross: Br. Corros. J., 6, 1971, 237.
 83. K. Barton, E. Beranek y G.V. Akimov: Werkstoffe und Korrosion, 24(5), 1973, 372.
 84. E. Beranek y K. Barton: Werkstoffe und Korrosion, 24(5), 1973, 372.
 85. M. Morcillo, J. Simancas, J. Antuñano y A. Monge: Ingeniería Naval, LVII(653), 1989, 488.
 86. N.L. Thomas: JOCCA, 74(3), 1991, 83.
 87. D. Sonntag: citado en 19

88. Australian Standard AS 2312- 1984: "Guide to the protection of iron and steel against exterior atmospheric corrosion".
89. Deutsche Normen Din 55928, Teil 5. Marzo 1980: "Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungen und Überzüge".
90. Norsk Standard NS 5145- 1985: "Anti-corrosive paint systems for steel structures".
91. British Standard BS 5493: 1977: "Code of practice for protective coating of iron and steel structures against corrosion".
92. L. Izu: "Curso sobre control de la corrosión metálica. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos (1979).
93. V.E. Carter: "Corrosion testing for metal finishing". Ed. Butterworths Scientific. London (1982).
94. T. Liu: "Corrosion Control By Organic Coating". Ed. H. Leidheiser, Jr. NACE. HOUSTON (1981), 247.
95. J.C. Galván: Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1987).
96. M. Morcillo, L.S. Hernandez, E. Otero y S. Feliu: JOCCA, 72(10), 1989, 396.
97. S. Feliu, R. Barajas, J.M. Bastidas y M. Morcillo: Journal of Coatings Technology, 61(775), 1989, 63.
98. S. Feliu, R. Barajas, J.M. Bastidas y M. Morcillo: Journal of Coatings Technology, 61(775), 1989, 71.
99. S. Feliu, Jr., M. Morcillo, J.M. Bastidas y S. Feliu: Journal of Coatings Technology, 63(793), 1991, 31.
100. S. Feliu, Jr., J.M. Bastidas, M. Morcillo y S. Feliu: Journal of Coatings Technology, 63(794), 1991, 67.

9. ANEXOS

- ANEXO I. Personas, organismos y empresas que, también, han colaborado en la realización de esta investigación.
- ANEXO II. Calibración de la agresividad de las diferentes atmósferas donde se llevaron a cabo los estudios de campo.
- ANEXO III. Resultados de los ensayos de recepción de las muestras de pintura utilizadas en la investigación.

ANEXO I

Personas, Organismos y empresas que, también, han
colaborado en la realización de esta investigación.

ORGANISMOS y EMPRESAS

A. E. S. A.

A. N. Q. U. E. (Barcelona)

Sección T. Corrosión Protec.

ASEFAPI

BECKER-PINER, S. A.

BUFI y PLANAS, S. A.

CROS Pinturas, S. A.

ERTISA, S. A.

EL PARDO. Patrimonio Nacional

F. E. C. S. A.

F. E. I. Q. U. E.

GEOCISA

PERSONAS

J. Antuñano

J. Rojo

E. Julve

J. J. Fortea

J. M. Faura

M. Roca

M. C. Bufí

E. Sorni

J. Abad

E. Bret

J. Prat

F. Salvi

J. M. López

J. García

J. Moreno

J. Dumois

E. García de la Serna

R. Riverola

E. Miró

J. Capmany

J. M. Quixal

GLASURIT, S.A.	S. Pereira D.Fdez. Morán J.M. Galán L. Jorge A. Losada
I.Q. PROCOLOR, S.A.	E. Comas L. García Samaniego M. Fortuny
Inmapin Priba, S.A.	R. Ibañez
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas".	L. Izu E.J. García J.M. Carreras F. Camón C. Blanco
Pinturas HEMPEL	L. Fernandez N. Hoyrup L. Ginestá A. Bigú
REPSOL-PETROLEO, S.A.	J. García Están F. Pacho D. Martínez M. Martín Espinosa
RESINOR, S.A.	Sr. Domínguez
VALENTINE	I. Guasch L. Serraima J. Forcada L. Basté J. Guiteras

ANEXO II

Calibración de la agresividad de las distintas
atmósferas donde se llevaron a cabo los estudios de
campo.

1. ENTORNO DE LAS DISTINTAS ESTACIONES DE ENSAYO

En orden a una mejor definición de la zona donde está ubicada cada estación experimental de corrosión y, por tanto, mejor interpretación de los resultados en ellas obtenidos, se ofrece, a continuación, información adicional sobre su entorno y sobre fuentes de posible contaminación existentes en las cercanías de cada estación, que pueden influir tanto en la corrosividad atmosférica como en el comportamiento de los sistemas de pintura allí ensayados.

Estación de Cartagena (FIG. I)

Situada en la Factoría de Cartagena de Repsol, en la bahía de Cartagena y ubicada en la terraza del Departamento de Inspección, situada aproximadamente en el centro de la Factoría.

La atmósfera que rodea la estación de ensayo es la propia de una refinería de petróleo: unidades de destilación, unidades de tratamiento, etc. Así, a unos 150-200 m se encuentran las calderas de la Central Térmica nº 1 y a unos 200-250 m la chimenea de la Unidad de destilación de crudo.

Estación de el Pardo (FIG. II)

La estación de ensayos se encuentra en terrenos del Patrimonio Nacional, a unos 12 Km del centro de Madrid. Los alrededores de la estación son campo y monte, y a unos 100 m se encuentra la presa de El Pardo.

Estación de Hospitalet (FIG. III)

Esta estación está situada a 1.700 m del mar. A unos 1000 m existe una fábrica de ácido sulfúrico. También existen cercanas a la estación fábricas de productos químicos, pinturas y detergentes.

Estación de Huelva (FIG. IV)

La estación de ensayos está situada en la azotea del edificio de Control A.S.4. de la Factoría Fosfórico Español, Zona Sulfúrico, a unos 400 m de la ría Odiel.

La capacidad de producción de esta planta se situa en las 4500 toneladas/día.

La factoría se encuentra inmersa en un polígono industrial donde existen industrias muy diversas de abonos, cobre electrolítico, detergentes, ácido fosfórico, refinería de petróleo, plantas de ácido sulfúrico, etc.

Estación de Madrid (FIG. V)

La estación de ensayos se encontrará situada en una de las terrazas de CENIM. Este Centro se encuentra en la Ciudad Universitaria, dentro del área metropolitana de Madrid, próximo a una carretera donde la circulación de vehículos es muy intensa.

Estación de Montcada (FIG. VI)

Se encuentra en la factoría de Valentine, dentro de la población de Montcada, en las proximidades (50-70 m) del río Besós. Es una zona húmeda y de frecuentes nieblas. A unos 500 m se encuentra una fábrica de cemento y a 300 m pasa una carretera. A unos 3 Km existe una fábrica de productos químicos orgánicos.

Estación de Polinya (FIG. VII)

Se encuentra situada en la fábrica de Pinturas Marinas Hempel. Es una zona rural, de alta humedad y nieblas frecuentes. En los alrededores no existen industrias contaminantes; únicamente existe una industria de cerámica a unos 50 m.

Estación de San Adrián (FIG. VIII)

La estación de ensayo se encuentra situada en el recinto de Industrias Químicas Procolor, dentro de un polígono industrial.

Se encuentra a unos 200-300 m del mar y del río Besós.

En los alrededores existen distintas industrias: de insecticidas (que emiten ácidos clorhídrico y nítrico), alquitrán, oxígeno, abonos, borax, colorantes, térmicas, etc.

Estación de Sestao (FIG. IX)

La estación de ensayo se encuentra en la terraza del Laboratorio de la Factoría de Sestao de Astilleros Españoles, S.A. Además del componente industrial de la atmósfera que rodea la estación de ensayo, hay que considerar el componente marino, debido a la cercanía de la ría (50 metros).

Estación de Vigo (FIG. X)

La estación de ensayo se encuentra situada en la cubierta de una balsa de experimentación que la empresa Glasurit, S.A. tiene fondeada en el mar a las proximidades del Centro de Transmisiones de la Armada, Vigo (Pontevedra).

Para un mejor conocimiento de la agresividad de las diferentes atmósferas, algunas de las estaciones de ensayo disponían de sensores de captación de contaminantes atmosféricos y medidores del tiempo de humectación.

En las fotografías de la FIG. XI se observan detalles de los dispositivos de captación empleados para conocer el grado de contaminación por dióxido de azufre y salinidad atmosférica de la atmósfera que rodea la estación de ensayo.

En las fotografías de la FIG. XII se observan el sensor de célula bimetalica y el registrador empleado para la determinación del tiempo de humectación.

2. EVALUACION DE LA CORROSIVIDAD ATMOSFERICA

En la bibliografía abundan los estudios experimentales sobre el comportamiento de recubrimientos protectores en la atmósfera, en los que se clasifica este medio de manera simplista y subjetiva como rural, urbana, industrial o marina, únicamente por la proximidad al mar o a núcleos urbanos e industriales, lo que no ofrece, la mayoría de las veces, una idea, ni siquiera aproximada, acerca de la verdadera corrosividad atmosférica.

Sin duda, el conocimiento de la concentración de los contaminantes (SO_2 , Cl) presentes en el aire permitiría formarse un juicio mucho más preciso acerca del tipo de atmósfera característica de un determinado lugar.

Era pues importante, como etapa previa de la investigación, tener calibradas en cuanto a corrosividad las distintas estaciones de ensayo donde se iba a llevar a cabo el estudio. Para ello se acudió a dos técnicas : a) la exposición de metales desnudos, y b) exposición de muestras "alambre sobre tornillo". En las Tablas I y II se exponen para las distintas estaciones de ensayo, algunos parámetros ambientales y resultados de los estudios de corrosividad atmosférica mediante aquellas dos técnicas.

Varios investigadores (1-3) han utilizado la relación entre corrosión del acero y del cinc para el "calibrado" de las atmósferas. En una representación doble logarítmica los puntos relativos a las estaciones de ambiente industrial y urbano se suelen distribuir sin excesiva dispersión a lo largo de una línea recta. Las atmósferas clasificadas como eminentemente marinas acostumburan a situar sus puntos bastante por encima de aquella línea y las rurales por debajo.

De acuerdo con este criterio las atmósferas quedarían clasificadas del siguiente modo (FIG. XIII):

Rurales:	2
Urbanas:	1, 3, 5, 6, 7 y 8
Industriales:	9 y 10
Marina:	4

Otro método utilizado para la calibración de las atmósferas es el denominado "alambre sobre tornillo" (4-7). La técnica consiste en la exposición a la atmósfera, durante tan solo tres meses, de alambres metálicos arrollados fuertemente en la rosca de tornillos de otro metal. El funcionamiento del par galvánico depende, entre otros factores, de la atmósfera donde se encuentre actuando. De acuerdo con Feliu y Morcillo (8) en una representación de la corrosión del alambre de aluminio en los pares Al-Fe y Al-Cu, los puntos relativos a las atmósferas marinas se sitúan cerca de la recta correspondiente a un ángulo de 45°, en tanto que los puntos relativos a las atmósferas industriales quedan colocados encima de dicha línea, de la que se apartan tanto más cuanto más importante sea el componente industrial de la atmósfera. Los puntos correspondientes a las atmósferas rurales y urbanas se agrupan en la proximidad del origen de coordenadas.

De acuerdo con este criterio las atmósferas se clasificarían del siguiente modo (FIG. XIV):

Rurales:	1, 2, 5
Urbanas:	6, 7 y 8
Marinas (suave):	4 y 9
Marina (severa):	10

Con esta técnica de "alambre sobre tornillo" el componente marino de la atmósfera quedaría reflejado principalmente por el ataque que experimenta el alambre de aluminio enrollado en el tornillo de hierro, según la siguiente clasificación (9):

Indice de corrosividad marino	Clasificación	Estaciones de ensayo
< 2	Despreciable	2, 5, 7, 6, 8, y 4. (en orden decreciente)
2-5	Moderado	9
5, 1-10	Moderadamente severo	-
10, 1-20	Severo	10
> 20	Muy severo	-

El componente industrial de la atmósfera, en cambio, quedaría reflejado principalmente en el ataque que experimenta el alambre de aluminio enrollado en el tornillo de cobre, según la siguiente clasificación (9):

Indice de corrosividad industrial	Clasificación	Estaciones de ensayo
< 1	Despreciable	2, 5, 7, 6 y 8. (en orden creciente)
1, 1- 2	Moderado	-
2, 1- 4	Moderadamente severo	4 y 9 (en orden creciente)
4, 1- 7	Severo	-
> 7	Muy severo	10

A la vista de todas estas consideraciones las estaciones de ensayo donde se pensaba llevar a cabo el estudio quedaran clasificadas del siguiente modo

ID	ESTACION	COMPONENTE INDUSTRIAL	COMPONENTE MARINO	INDICE GENERAL DE CORROSIVIDAD ISO SEGUN (10).
1	Cartagena	-	-	C 4
2	El Pardo	Despreciable	Despreciable	C 2-C 3
3	Hospitalet	-	-	C 3-C 4
4	Huelva	Mod. severo	Moderado	C 5
5	Madrid	Despreciable	Despreciable	C 2
6	Montcada	Despreciable	"	C 3
7	Polinya	Despreciable	"	C 3
8	S.Adrian	Despreciable	"	C 3-C 4
9	Sestao	Mod. severa	Moderado	C-4
10	Vigo	Muy severo	Severo	C 4

Una ordenación de las diferentes estaciones de ensayo en cuanto al tipo de atmósfera que las rodea y corrosividad puede observarse en la Tabla III.

Este estudio previo de calibración de la corrosividad de las atmósfera nos permitió seleccionar las cuatro atmósfera-tipo. Las estaciones de ensayo correspondientes a estas atmósfera-tipo recibirían un mayor número de probetas y en ellas se realizarían tanto el bloque principal de ensayos como el bloque auxiliar correspondiente al estudio del efecto de la contaminación salina en la intercara acero/pintura (ver Diseño Factorial, Tabla 20)

Estas cuatro atmósferas fueron las correspondientes a las estaciones de ensayo El Pardo, Madrid, San Adrián y Huelva.

3. REFERENCIAS

1. S. Feliu y M. Morcillo, 1975: Rev. Metalurgia CENIM, 11, (4), 1975, 159.
2. ASTM CG-1, SC. 14, S 1 "Corrosiveness of various test sites as measured by specimens of steel and zinc".
3. J.B.Mohler: Plating, Enero, 1974, 62.
4. K.G. Compton y otros: Corrosion, 11, 1955, 383t.
5. D.P. Doyle y H.P. Godard: Nature, 200, 1963, 4912.
6. H.P. Godard: Mat. Prot., 2, (6), 1963, 38.
7. D.P. Doyle y H.P. Godard: Proc. 3^a Int. Congr. Met. Corros., Moscú (1969), MIR Publishers, Vol. IV., 429.
8. Feliu y Morcillo: "Corrosión y protección de los metales en la atmósfera". Ed. Bellaterra, Barcelona (1982).
9. U.E. Carter: "Corrosion testing for metal finishing" Ed. Butterworths Scientific. London (1982).
10. ISO/DP 9223 "Corrosion of metals and alloys. Clasification of corrosivity categories of atmospheres", 1.987.

TABLA I. Características medioambientales de las estaciones donde se llevó a cabo el estudio.

ID.	Estación	Características medioambientales				Atmósfera aparente	
		H R media anual	* T media anual	Contaminación sulfurosa <small>(mg SO₂/m³. día)</small>	Contaminación por cloruros <small>(mg Cl₂/m³. día)</small>		Tiempo de humectación (horas/año)
1	Cartagena, Murcia	71 (1982-1990)	17,4	-	-	500	Industrial moderada
2	El Pardo, Madrid	55 (1989-1990)	15,6	0,06 (1987-1988)	Despreciable	----	Rural
3	Hospitalet, Barcelona	73 (1982-1989)	15,4	1,07 1977-1982	Despreciable	---	Urbana moderada
4	Huelva	65 (1985-1990)	18,4	-	-	----	Ind.-Marina severa
5	Madrid	63 (1982-1985)	14,0	0,49 (1987-1988)	Despreciable	750	Urbana suave
6	Montcada, Barcelona	73 (1982-1989)	15,4	0,37 (1982)	Despreciable	----	Urbana suave
7	Polinya, Barcelona	73 (1982-1989)	15,4	Insignificante	Despreciable	1400	Rural
8	S.Adrián del Besós, Barcelona	73 (1982-1989)	15,4	0,49 (1982)	-	500	Industrial suave
9	Sestao, Bilbao	69 (1982-1990)	15,0	1,25 (1974-1977)	1,04 (1974-1977)	1300	Ind.-Marina moderada
10	Vigo, Pontevedra	76 (1982-1990)	14	-	Elevada	---	Ind.-Marina moderada

* Datos correspondientes a la estación mas próxima del I.N.Meteorología.

- No se dispone de información.

TABLA II. Datos de corrosividad de las estaciones de ensayo donde se llevó a cabo el estudio.

ID.	Estación	Corrosión en metales desnudos				Corrosión en probetas "alambre sobre tornillo" para un periodo de exposición de tres meses			
		Fe ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Zn ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Cu ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Al ($\mu\text{m}/\text{año}$)	par Al/Fe (%)	par Al/Cu (%)	Al/PVC (%)	Al(espiral) (%)
1	Cartagena, Murcia	61,5	1,21	1,80	29,5	-	-	-	-
2	El Pardo, Madrid	14,6	1,06	1,11	1,83	0,01	0,03	-	0,11
3	Hospitalet, Barcelona	52,7	2,05	1,67	21,2	-	-	-	-
4	Huelva	191	39,0	13,0	864	1,56	2,05	0,61	1,51
5	Madrid	21,9	0,53	0,43	2,60	0,01	0,08	0,01	0,04
6	Montcada, Barcelona	35,0	1,44	1,04	12,9	0,79	0,65	0,05	0,12
7	Polinya, Barcelona	31,1	0,82	0,59	3,30	0,65	0,50	0,03	0,14
8	San Adrián del Besós Barcelona	47,1	1,59	1,38	25,0	0,62	0,75	0,07	0,32
9	Sestao, Bilbao	59,9	3,64	3,34	50,3	2,83	2,67	0,29	1,31
10	Vigo, Pontevedra	58,2	3,74	2,92	100	23,4	22,5	-	2,29

TABLA III. Clasificación de las diferentes estaciones de ensayo en cuanto al tipo de atmósfera que las rodea y corrosividad.

<u>TIPO DE ATMOSFERA</u>	<u>ESTACION</u>	<u>CORROSIVIDAD</u> *
RURAL	EL PARDO	MEDIA-BAJA
	POLIYA	
URBANA	SUAVE	MEDIA-ALTA
	MODERADA	
INDUSTRIAL	SUAVE	ALTA
	MODERADA	
INDUSTRIAL MARINA	SESTAO	MUY ALTA
	VIGO	
	SEVERA	

* De acuerdo con ISO/ DP 9223.

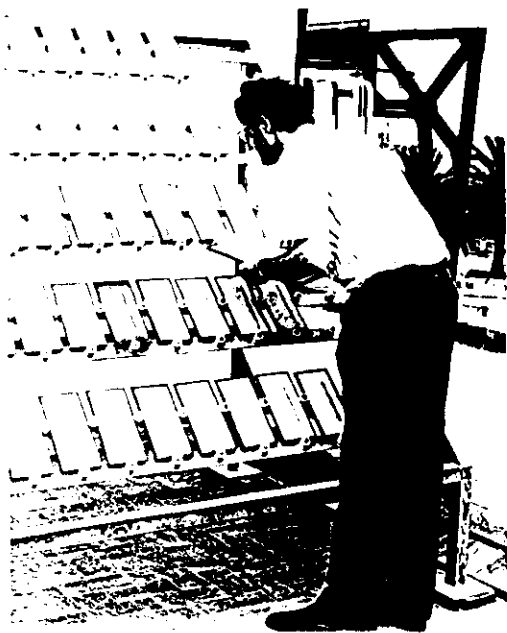


FIG. I. Vista de la estación de ensayos de Cartagena.



FIG. II. Vista de la estación de ensayos de El Pardo.

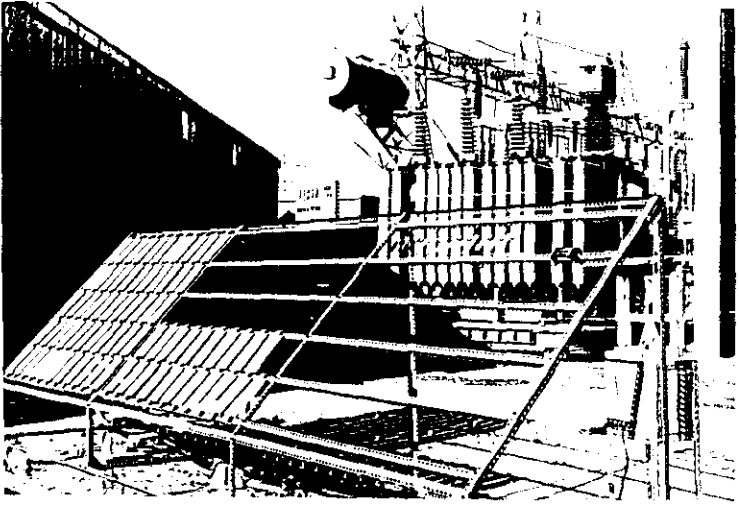


FIG. III. Vista de la estación de ensayos de Hospitalet.

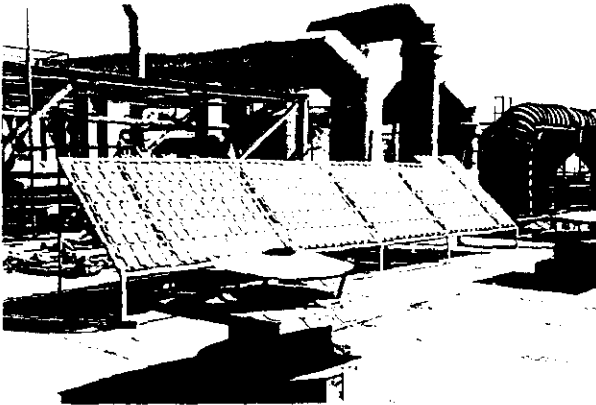


FIG. IV. Vista de la estación de ensayos de Huelva.



FIG. V. Vista de la estación de ensayos de Madrid.

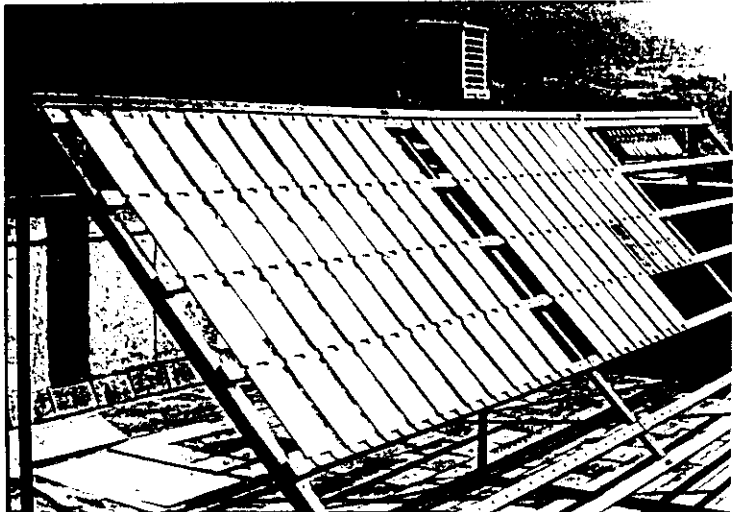


FIG. VI. Vista de la estación de ensayos de Montcada.

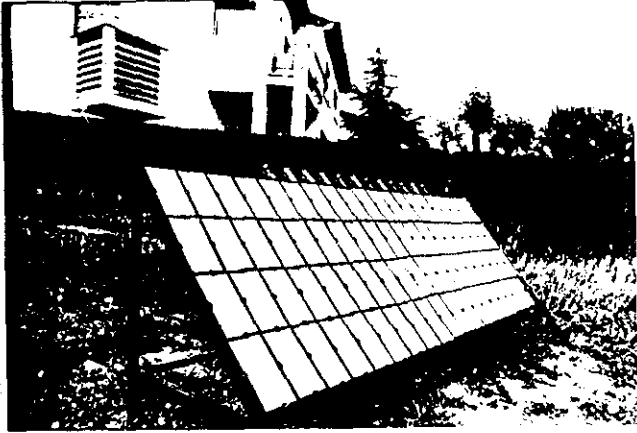


FIG. VII. Vista de la estación de ensayos de Polinya.



FIG. VIII. Vista de la estación de ensayos de San Adrián.

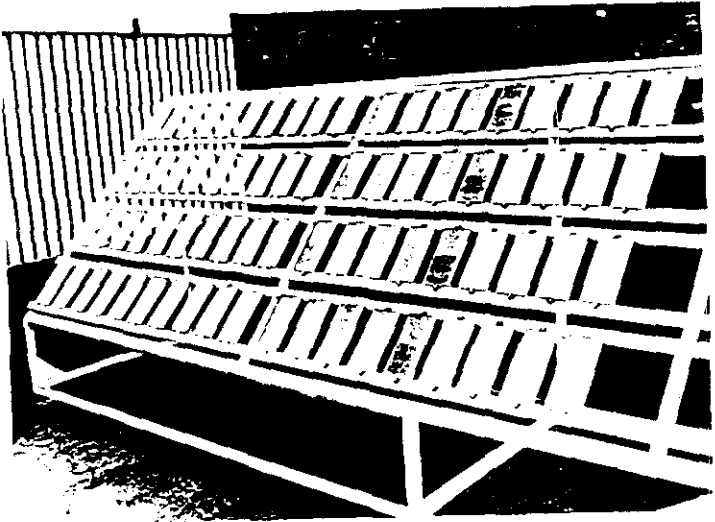


FIG. IX. Vista de la estación de ensayos de Sestao.

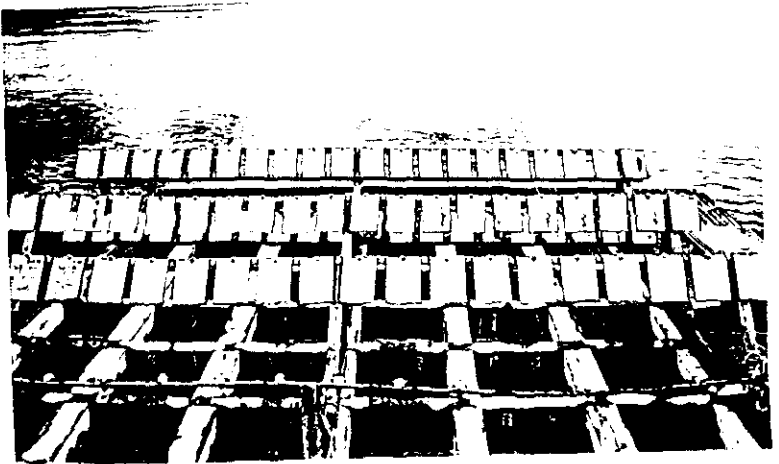


FIG. X. Vista de estación de la ensayos de Vigo.

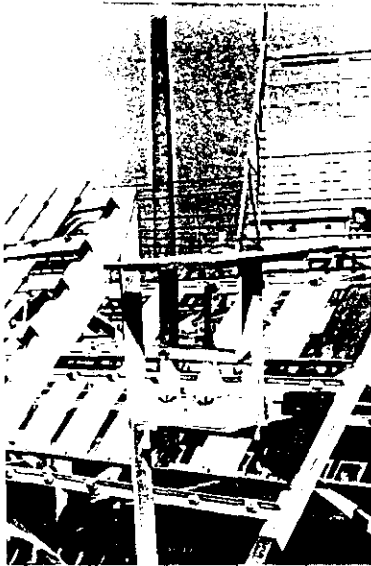
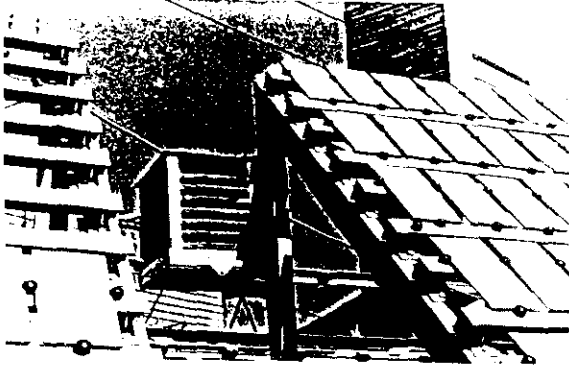


FIG. XI. Arriba: dispositivo de captación de anhídrido sulfuroso.
Abajo: dispositivo de captación de la salinidad atmosférica.

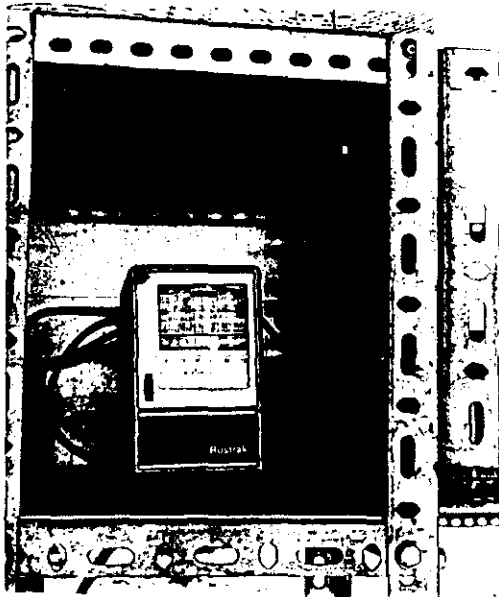
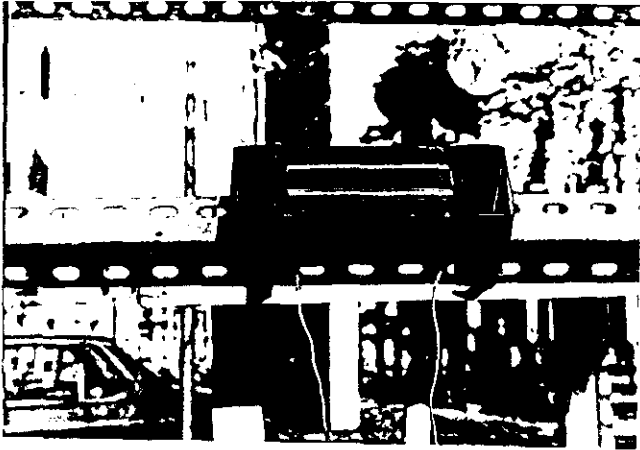


FIG. XII. Arriba: sensor del tipo pila bimetálica (Fe/Cu) para la determinación del tiempo de humectación.
Abajo: Equipo Registrador del tiempo de humectación.

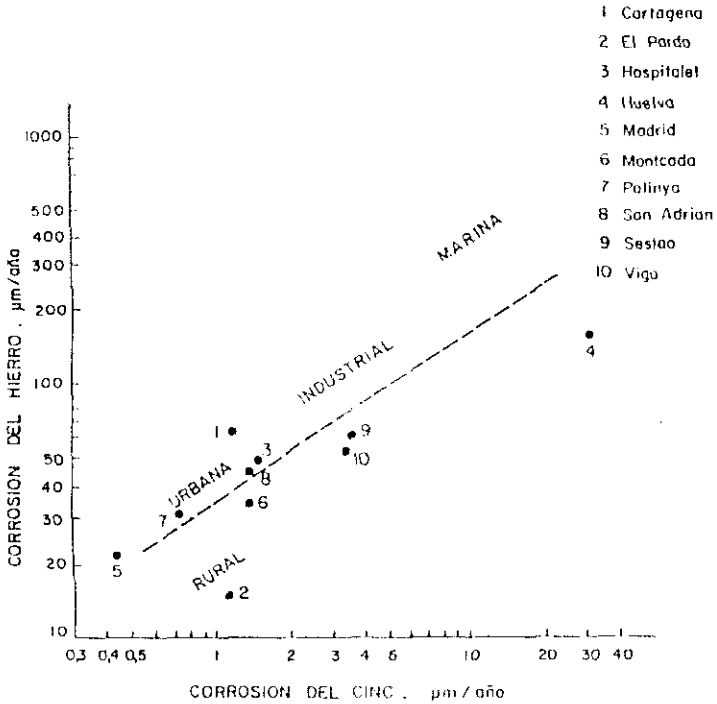


FIG. XIII. Representación doble logarítmica de las corrosiones del hierro y del cinc para las diferentes atmósferas.

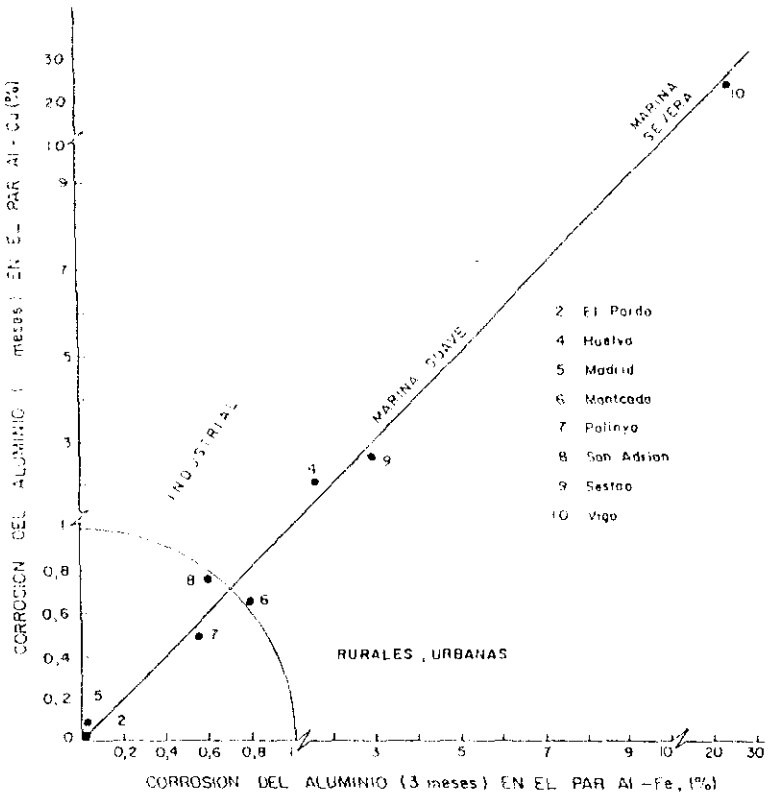


FIG. XIV. Relación de corrosiones del alambre de aluminio en los pares Al-Fe y Al-Cu en las diferentes atmósferas.

ANEXO III

Resultados de los ensayos de recepción de las
muestras de pintura utilizadas en la investigación.

Pintura "Primer 122-E Amarillo".

Especificación aplicada: INTA 16 41 01.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A)	83,354.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple específico.
Estabilidad:	
- En envase parcialmente lleno (INTA 16 02 41)	Cumple específico.
- Al diluir (INTA 16 02 42)	Cumple específico.
Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):	
- A brocha (12,5 m ² /l)	Cumple específico.
- Por pulverización	Cumple específico.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,58 Kg/l.
Viscosidad Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18)	100 K.U.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	25 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	2 horas.
- Seco total	Superior a 6 1/2 h. e inferior a 18 h.

Pintura: "Red Lead 115 E".

Especificación aplicada: INTA 16 41 03.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A).....	92,45%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Excesivo sedimento de difícil incorporación por agitación manual.
Estabilidad:	
- En envase parcialmente lleno (INTA 16 02 41)	Cumple especific.
- Al diluir (INTA 16 02 42)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):	
- A brocha, para 12,5 m ² /l.	Cumple especific.
- Por pulverización	Cumple especific.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	2,82 Kg/l.
Viscosidad, Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18)	86 U.K.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	50 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	3 horas.
- Seco total	Superior a 6 1/2 h. e inferior a 18 h.

-0-0-0-0-0-0-

Pintura: Imprimación sintética anticorrosiva de cromato de cinc-óxido de hierro.

Especificación aplicada: INTA 16 42 01 A.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A).....	65,05%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple especific.
Estabilidad:	
- En envase parcialmente lleno (INTA 16 02 41)	Cumple especific.
- Al diluir (INTA 16 02 42)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación (INTA 16 02 03):	
- A brocha, para 14 m ² /l.	Cumple especific.
- Por pulverización (diluida 5 vol/1 vol. disolv.)	Cumple especific.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,35 Kg/l.
Viscosidad, Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18)	82 U.K.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	30 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	25 min.
- Seco total	Superior a 6 1/2 h. e inferior a 18 h.

-o-o-o-o-o-o-

Pintura: "Esmalte brillante 52 4E".

· Especificación aplicada: INTA 16 42 18. (FaC A).

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A) 63,55%.
 Conservación en el envase (INTA 16 02 26) Bote lleno con piel pegada a la tapa.

Estabilidad:

- En envase parcialmente lleno (INTA 16 02 41) Cumple especific.
- Al diluir (INTA 16 02 42) Cumple especific.

Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):

- A brocha Cumple especific.
- Por pulverización Cumple especific.

Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43) 1,16 Kg/l.

Viscosidad Krebs-Stormer a 20°C (INTA 16 02 18) 90 U.K.

Finura de molienda (INTA 16 02 55) inferior a 10 μ m.

Tiempos de secado (INTA 16 02 29):

- Seco al tacto 1 hora.
- Seco total 4 horas 30 min.
- Bordes húmedos Cumple especific.
- Seco para repintar Cumple especific.

-O-O-O-O-O-O-

Pintura: Pintura sintética brillante para exteriores gris.

Especificación aplicada: INTA 16 42 18. (Fac B).

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A) 61,5%.

Conservación en el envase (INTA 16 02 26) Cumple específico.

Estabilidad:

- En envase parcialmente lleno (INTA 16 02 41) Cumple específico.

- Al diluir (INTA 16 02 42) Cumple específico.

Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):

- A brocha Cumple específico.

- Po pulverización Cumple específico.

Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43) 1,16 Kg/l.

Viscosidad, a 20°C, Krebs-Stormer (INTA 16 02 18) 88 U.K.

Finura de molienda (INTA 16 02 55) 10 μ m.

Tiempos de secado (INTA 16 02 29):

- Seco al tacto 1 hora.

- Seco total 4 horas 45 min.

- Borde húmedo Cumple específico.

-0-0-0-0-0-0-0-

Pintura: "Imprimación minio de plomo cloro-caucho".

Especificación aplicada: INTA 16 47 05.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A) 61,6%.

Materia fija, en volumen (INTA 16 02 87 A) 32,0%.

Conservación en el envase (INTA 16 02 26) Cumple especific.

Estabilidad a la dilución (INTA 16 02 42) Cumple especific.

Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03) Cumple especific. Para 13,6 m²/l.

Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43) 1,59 Kg/l.

Viscosidad absoluta, a 180 s⁻¹ 5 poises.

Finura de molienda (INTA 16 02 55) 45 μ m.

Tiempos de secado (INTA 16 02 29):

- Seco al tacto 5 min.
- Seco total 15 min.

Aspecto de la película seca Cumple especific.

Color: No característico del minio de plomo.

Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 3,5 mm. Cumple especific.

Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A) 6 mm. Cumple especific.

Resistencia a la inmersión en agua destilada (INTA 16 06 01), 48 horas Cumple especific.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

Pintura: "Pintura de clorocaucho, capa gruesa".

Especificación aplicada: 16 47 01 A.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A).....	59,05%.
Materia fija, en volumen (INTA 16 02 87 A)	40,19%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03)	Tendencia a descolgar aplicada con un rendimiento de 4,5 m ² /l.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,31 Kg/l.
Viscosidad absoluta:	
- A 180 s ⁻¹	13,2 poises.
- A 10.000 s ⁻¹	6,2 poises.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	35 μm.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	3 min.
- Seco para repintar	inferior a 24 h.
Aspecto de la película seca	Cumple especific.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 8 mm.	Cumple especific.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A) 6 mm.	Cumple especific.
Resistencia a la inmersión (INTA 16 06 01):	
- En agua destilada (7 días)	Cumple especific.
- En ácido sulfúrico al 10%	Cumple especific.
- En sosa al 10%	Cumple especific.
Resistencia a la humedad en condiciones de condensación (INTA 16 06 05), 3 días	Cumple especific.

Pintura: "Pintura de acabado clorocaucho".

Especificación aplicada: INTA 16 47 04 A.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A)	49,2%.
Materia fija, en volumen (INTA 16 02 87 A)	30,76%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple específico.
Estabilidad a la dilución (2 vol. pint.:1 vol. Toluol)	Cumple específico.
Propiedades de aplicación, a brocha (INTA 16 01 03)	Tendencia a descolgar aplicada con un rendimiento de 12,5 m ² /l.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,20 Kg/l.
Viscosidad absoluta, a 20°C y 180 s ⁻¹	4,1 poises.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	35 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	10 min.
- Seco total	30 min.
Poder cubriente (INTA 16 02 61)	Cumple específico.
Aspecto de la película seca	Cumple específico.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 3,5 mm.	Cumple específico.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A) 6 mm.	Cumple específico.
Resistencia a la inmersión (INTA 16 06 01):	
- En agua destilada (7 días)	Cumple específico.
- En ácido sulfúrico al 10, 20 y 30% (24 h.)	Cumple específico.
- En sosa al 10, 20 y 25% (24 h.)	Cumple específico.

-o-o-o-o-o-o-o-

Pintura: Imprimación vinílica de cromato de cinc.

Especificación aplicada: INTA 16 46 04.

Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A)	29,2%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple específico.
Estabilidad a la dilución (INTA 16 02 42), 1/1 con metil-isobutil-cetona/toluol	Cumple específico.
Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):	
"A brocha", para 13,5 m ² /l.	Cumple específico.
"Por pulverización"	Cumple específico.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,01 Kg/l.
Viscosidad Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18)	79 U.K.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	10 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	3 min.
- Seco total	10 min.
Aspecto de la película seca	Cumple específico.
Color por comparación	Cumple específico.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 3,5 mm.	Cumple específico.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A) (7 mm.)	Cumple específico.
Resistencia a la inmersión en agua destilada (INTA 16 06 01) durante 18 horas	Cumple específico.

-o-o-o-o-o-o-o-o-

Pintura; Pintura vínflica intermedia de capa gruesa.

Especificación aplicada: INTA 16 46 02 A.

Materia fija a 105°C (INTA 16 02 31 A)	48,4%.
Materia fija, en volumen (INTA 16 02 87 A)	29,23%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Algunas pieles en masa.
Estabilidad a la dilución (INTA 16 02 42) 1/1 con metil-isobutil-cetona/toluol	Cumple especific.
Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):	
"A brocha", para 125 μ m. de película seca .	Tendencia a descolgarse.
"Por pulverización"	Cumple especific.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,24 Kg/l.
Viscosidad absoluta, a 10.000 s ⁻¹	5,4 poises.
Fínura de molienda (INTA 16 02 55)	50 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	10 min.
- Seco total	20 min.
- Seco para repíntar (máx. 10 horas)	Cumple especific.
Aspecto de la película seca	Cumple especific.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 3,5 mm.	Cumple especific.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A) (8 mm.)	Cumple especific.
Resistencia a la inmersión en agua destilada, (INTA 16 06 01), 7 días	Cumple especific.

Pintura : Pintura vinílica de acabado capa gruesa.

Especificación aplicada: INTA 16 46 03 A.

Materia fija a 105°C (INTA 16 02 31 A)	38,7%
Materia fija, en volumen (INTA 16 02 87 A)	21,12%.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple especific.
Estabilidad a la dilución (INTA 16 02 42)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación:	
"A brocha", para 70...75 μ m. espesor seco .	Cumple especific.
"Por pulverización	Ligera tendencia a des- colgarse.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,10 Kg/l.
Viscosidad absoluta, a 20°C:	
- A 180 s ⁻¹	4,8 poises.
- A 10.000 s ⁻¹	1,6 poises.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	40 μ m., con partículas gruesas a 80 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto	5 min.
- Seco total	20 min.
- Seco para repintar	Cumple especific.
Aspecto película seca	Se observan partículas gruesas.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 3,5 mm.	Cumple especific.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A) (8 mm.)	Cumple especific.
Resistencia a la inmersión en agua destilada (INTA 16 06 01), 7 días	Cumple especific.

Pintura; "Imprimación de poliuretano al cromato de cinc.

Especificación aplicada: RENFE 03.323.125.

Ensayo cualitativo de cromatos	Positivo.
Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A) del catalizador	81,2%.
Naturaleza del catalizador, por espectroscopía I.R.	Isocianato aromático.
Vida de la mezcla (mín. 5 h.)	Cumple específico.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple específico.
Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03)	Cumple especificación con tendencia al descuelgue a partir de 40 μ m. de espesor de película seca.
Viscosidad, a 20°C, de la pintura mezclada:	
- Krebs-Stormer (INTA 16 02 18)	77 U.K.
- Ford n ^o 4 (INTA 16 02 17 A)	110 segundos.
Tiempo de secado (UIC 842- 24 Artículo 12)	45 min.
Propiedades de repintado con capa de intermedia	Cumple específico.
Aspecto de la película seca	Posible retención de disolvente.
Color: Más claro que el "verde oliva moderado M-632" de UNE 48103.	
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A) mandril de 11 mm.	Cumple específico.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63A).	Aparecen grietas a 2,5 mm de embutición (exigencia 4 mm.).
Ensayo de adherencia (Método corte por enrejado (INTA 16 02 99):	
- Cortes a 1 mm.	Desprendimiento total.
- Cortes a 2 mm.	Desprendimiento en un 85%

Pintura: "Pintura intermedia de poliuretano color pardo claro".

Especificación aplicada: RENFE 03.323.125.

Materia fija, a 105°C (catalizador) (INTA 16 02 31 A)	79,8%.
Naturaleza del catalizador, por espectroscopia I.R.	Isocianato aromático.
Vida de la mezcla	Cumple especific.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03)	Cumple especific.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,54 Kg/l.
Viscosidad Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18)	77 U.K.
Tiempo de secado (UIC-842-2 Artículo 12)	3 horas 30 min.
Aspecto de la película seca	Cumple especific.
Color: Aproximadamente igual al "Pardo claro M-424" de UNE 48103.	
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A) mandril de 11 mm.	Correcto (realizando el ensayo sin imprimación).
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63 A)	Aparecen grietas a 3 mm. de embutición en zonas de sobreespesor.
Adherencia (Método corte por enrejado (INTA 16 12 99) empleando cuchilla para cortes a 1 mm. .	Correcto. 100% adherencia

-o-o-o-o-o-o-

Pintura: "Esmalte de poliuretano de dos componentes no amarilleante".

Especificación aplicada: RENFE 03.323.125.

Materia fija, a 105°C, del catalizador (INTA 16 02 31 A)	71,6%.
Naturaleza del catalizador (por espectroscopía I.R.)	Isocianato alifático.
Vida de la mezcla	Cumple específico.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple específico.
Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03)	Cumple específico.
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,28 Kg/l.
Viscosidad Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18)	65 U.K.
Tiempo de secado (UIC-842-2 Art. 12)	4 horas.
Poder cubriente	Cumple específico.
Aspecto de la película seca	Cumple específico.
Color: Aproximadamente igual al "Gris medio B.110" de UNE 48103.	
Brillo 60°/60° (INTA 16 02 06B)	95%.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A) mandril de 1 mm.	Cumple específico.
Ensayo de embutición Erichsen (INTA 16 02 63A) 1 mm.	Cumple específico.
Resistencia a la abrasión Taber (INTA 16 02 86):	
-Pérdida de peso a los 500 ciclos	19,4 mg.
-Pérdida de peso a los 1000 ciclos	37,4 mg.

-0-0-0-0-0-0-0-

Pintura: "Imprimación epoxidica anticorrosiva para acero".

Especificación aplicada: MIL-C-82407.

Naturaleza del componente base, por espectroscopia I.R.	Epoxidica (bisfenol)
Naturaleza del catalizador, por espectroscopia I.R.	Poliamida.
Facilidad de mezclado (5/1 en peso)	Cumple especific.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03)	Cumple especific.
Peso especifico, a 20°C (INTA 16 02 43)	1,43 Kg/l.
Viscosidad Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 28)	87 U.K.
Finura de molienda (INTA 16 02 55)	50 μ m.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al tacto:	
- A temperatura ambiente	5 min.
- A 5°C	5 min.
- Seco total:	
- A temperatura ambiente	1 hora.
- A 5°C	3 horas.
Propiedades de repintado, con acabado de poliuretano	Cumple especific.
Aspecto de la película seca	Cumple especific.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 6,5 mm.	Cumple especific.
Ensayo de adherencia (corte por enrejado INTA 16 02 99, cortes a 1 mm.)	100% adherencia.
Dureza lápiz (INTA 16 03 02) sobre película aplicada con "Doctor Blade" empleando 150 μ m. de abertura. Secado 7 días aire	HB.
Dureza Persoz (INTA 16 02 25) sobre película aplicada con "Doctor Blade" empleando 150 μ m. de abertura. Secado 7 días aire	185 s.
Ensayo de adherencia (cinta adhesiva) con acabado de poliuretano	Correcto.
Resistencia a la niebla salina (INTA 16 06 04), 500 horas:	
- Sobre dos capas de imprimación.....	Ampollamiento a 10 mm de las incisiones.
- Sobre 1 capa imprimación + 1 capa poliuretano.	Ampollamiento menos en zona incisiones.

Pintura: Esmalte sintético para aviones, gris.

Especificación aplicada: INTA 16 32 06.

- Materia fija, a 105°C (INTA 16 02 31 A) 63,6%.
- Conservación en el envase (INTA 16 02 26) Cumple especific.
- Estabilidad:
- En envase parcialmente lleno (INTA 16 02 41) Cumple especific.
 - Al diluir (INTA 16 02 42) (8:1) Cumple especific.
- Propiedades de aplicación (INTA 16 01 03):
- A brocha, para 12,5 m²/l Cumple especific.
 - Por pulverización Cumple especific.
- Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43) 1,15 Kg/l.
- Viscosidad Krebs-Stormer, a 20°C (INTA 16 02 18) 86 U.K.
- Finura de molienda (INTA 16 02 55) inferior a 10 μ m.
- Tiempos de secado (INTA 16 02 29):
- Seco al tacto 50 min.
 - Seco total 6 horas 30 min.

-o-o-o-o-o-o-

Pintura : "Zincosil" (2 comp.).

Especificación aplicada: 16 44 08.

Contenido en "cinc reductor" del polvo de cinc.	96%.
Materia fija, 105°C (INTA 16 02 31 A) del comp. líquido	34,1%.
Contenido en cinc, sobre el total de sólidos, en peso	86,22%.
Facilidad de mezclado	Cumple especific.
Conservación en el envase (INTA 16 02 26)	Cumple especific.
Vida de la mezcla (mín. 6 h.)	Cumple especific.
Olor	Cumple especific.
Estabilidad a la dilución (INTA 16 02 42)	Cumple especific.
Propiedades de aplicación a brocha (INTA 16 01 03)	Correcto para 80 μ espesor de película
Peso específico, a 20°C (INTA 16 02 43)	2,52 Kg/l.
Tiempos de secado (INTA 16 02 29):	
- Seco al polvo	6 min.
- Seco total	8 min.
Aspecto de la película seca	Cumple especific.
Color, por comparación	Cumple especific.
Ensayo de plegado (INTA 16 02 46 A), mandril de 25 mm.	Pequeñas grietas; película adherida.
Ensayo de adherencia (cinta adhesiva)	Cumple especific.
Resistencia a la niebla salina (INTA 16 06 04), 720 horas	Cumple especific. (1 y 2 puntos de color del acero, respectivamente en dos probetas).