Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Influencia Del Tipo De Fibra De Refuerzo Y Del Material Formador De Película En Pinturas De Terminación Aplicadas Sobre Fondos Anticorrosivos Basados En Zinc Metálico

Andrea M. Pereyra[1], Paula Alfieri[2], Carlos A. Giudice[3]

Abstract

The zinc-based coatings have better efficiency against metal corrosion in relation to other coatings types. However, these need in some cases a top coat either to confer the system a good finish or to give adequate protection against the aggressive action of the environment; in other cases, the top coat is also applied to confer to the film an increased surface hardness (transport industry, agricultural machinery, etc.).

In this study, three systems with regard to film-forming material were selected; in all cases, the same tripigmented zinc-based metallic laminar epoxy-polyamide primer was used. For the finishing layer a pure acrylic resin, a vinyl and an alkyd resins were selected as binders; various fibrous reinforcement were used in the formulation of finishing coatings with hybrid structures to confer high stress and modulus of elasticity to the film (graphite, silicon nitride, glass or quartz).

The results indicated that the hybrid structures with semiconductor fibers in their composition showed high dissolution of metallic zinc since those fibers would act as cathodes in galvanic cell; besides, in the case of susceptible binder to basic hydrolysis by the action of hydroxyl ions formed on semiconductor fiber, they had a degradation of their structure and the consequent loss of film properties.

Resumen

Las pinturas basadas en zinc metálico presentan una mayor eficiencia contra la corrosión en relación a otros recubrimientos. Sin embargo, estas necesitan generalmente una pintura de terminación ya sea para conferirle al sistema un mejor acabado o bien para otorgarle una protección adecuada contra la acción del medio; en otros casos, la pintura de terminación

[1] Doctora en Ingeniería, Ingeniera Química - Universidad Tecnológica Nacional/Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CONICET)
[2] Ingeniería Química - Universidad Tecnológica Nacional
[3] Doctor en Ingeniería, Ingeniero Químico - Universidad Tecnológica Nacional/Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CONICET)

también se aplica para conferirle dureza superficial (industria del transporte, maquinarias agrícolas, etc.). En este trabajo se seleccionaron tres sistemas en lo referente al ligante; en todos los casos se empleó el mismo "primer" epoxi-poliamídico basado en zinc laminar mientras que para la capa de terminación se seleccionaron como ligantes una resina acrílica pura, una vinílica y una alquídica. En la formulación de estas pinturas, se emplearon fibras para conferirle elevada resistencia a la rotura y alto módulo de elasticidad a la película (grafito, nitruro de silício, vidrio o cuarzo). Los resultados indican que en las estructuras híbridas con fibras semiconductoras se observó una elevada disolución del zinc ya que las citadas fibras actuarían como cátodos de la celda galvánica; también se constató que en el caso del ligante susceptible a la hidrólisis básica se produjo su degradación y la pérdida de propiedades de la película.

Palabras clave: zinc laminar, epoxi-poliamida, vinílica, acrílica pura, alquídica, fibras de refuerzo, corrosión, degradación

Introducción

Establecida la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión, la tecnología de las pinturas anticorrosivas se orienta en el sentido de formular productos destinados ya sea a controlar el desarrollo de las reacciones electródicas o bien aislar la superficie metálica mediante la aplicación de películas de muy baja permeabilidad y elevada adhesión.

Las pinturas ricas en zinc y en aquellas modificadas con extendedores y/o pigmentos inhibidores de la corrosión metálica presentan una mayor eficiencia en relación a otros tipos de recubrimientos (1-5). Considerando el concepto de ánodo de sacrificio (protección catódica), se han formulado pinturas que consisten en dispersiones de polvo de zinc de elevada pureza en vehículos orgánicos e inorgánicos; en estos materiales, cuando se encuentran aplicados en forma de película, existe un íntimo contacto de las partículas entre sí y con la base o sustrato metálico que se desea proteger (6-11).

La película de las pinturas formuladas con zinc metálico necesita generalmente una capa de terminación para controlar la reacción del zinc metálico con el agua, vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono, etc. del medio ambiente; en muchos casos también se la emplea para conferirle al sistema un mejor acabado. Además, estas son frecuentemente utilizadas para recuperar el aspecto estético de superficies pintadas originalmente con pinturas de diferente naturaleza química que aún no presentan un estado de corrosión, pero que fueron afectadas fundamentalmente por la exposición a la radiación ultravioleta.

En los últimos años la pintura de terminación también se la aplica para lograr tanto una mayor resistencia a la rotura como un más elevado módulo de elasticidad pero fundamentalmente para controlar la propagación de las grietas del "primer" formadas por la contracción volumétrica emergente del proceso de degradación. En el caso de la industria del transporte terrestre, maquinarias agrícolas, aeronaves, etc., la formulación de las pinturas de terminación para alcanzar los citados objetivos se realiza con estructuras híbridas; para ello se emplean diversos materiales fibrosos de refuerzo, algunos semiconductores y otros de naturaleza aislante.

El objetivo del trabajo fue estudiar la influencia del contenido y de la naturaleza de la fibra de refuerzo como así también del tipo de material formador de película en pinturas de terminación aplicadas sobre un fondo anticorrosivo epoxi-poliamida tripigmentado basado en zinc laminar.

Formulación y manufactura de las pinturas

Imprimación. Las propiedades físicomecánicas de la película y la capacidad protectora de las pinturas basadas en zinc metálico dependen de la forma de la partícula del mismo y de la concentración del pigmento en volumen (PVC). El valor de la PVC crítica (CPVC) está fuertemente influido por la habilidad del ligante para humectar las partículas del pigmento.

Los "primers" formulados con partículas esféricas de zinc presentan particularidades con respecto a aquellos formulados con zinc laminar. Una característica distintiva en lo referente a la película seca es que entre dos partículas esféricas adyacentes se observa que la corriente eléctrica solo se transfiere tangencialmente y por lo tanto el contacto está limitado (bajo contenido de zinc efectivo). El zinc laminar permite formular imprimaciones con menor PVC que el zinc esférico ya que los valores de la CPVC son inferiores debido a una menor capacidad de empaquetamiento.

En las películas que poseen zinc laminar como único pigmento, este exhibe una elevada relación área superficial/peso lo cual genera un mayor contacto eléctrico; en consecuencia, se comporta como un ánodo demasiado activo para alcanzar una protección prolongada y promueve además los fenómenos osmóticos (ampollamiento, pérdida de adhesión, etc.), por lo que resulta necesaria una modificación en la composición del pigmento con extendedores y/o pigmentos inhibidores.

Debido a lo anteriormente mencionado, los "primers" basados en zinc laminar se modifican con diferentes extendedores; para cada valor de PVC considerado, el nivel puede variar desde 20 hasta 60% en volumen sobre el total de pigmento. Asimismo, pueden incluir modificaciones con diferentes pigmentos inhibidores de la corrosión metálica con niveles porcentuales que varían desde el 5 al 15% en volumen sobre el pigmento total. Se han obtenido formulaciones de elevada eficiencia reduciendo el nivel porcentual de zinc en la película seca hasta el 22-24% en volumen e incluyendo diferentes relaciones extendedor/pigmento inhibidor.

En el presente trabajo, los siguientes componentes fueron seleccionados:

- Pigmentación. Zinc laminar (diámetro 50/50, 10,5 µm; pureza del 99,5% en peso) como pigmento inhibidor de la corrosión metálica, silicato de calcio (diámetro 50/50, 12,1 µm) como extendedor o espaciador de las partículas de zinc metálico y wolframato de estroncio (diámetro 50/50, 3,0 µm) como pigmento inhibidor complementario.

La relación 65/25/10 en volumen zinc laminar/extendedor/inhibidor complementario fue seleccionada con el fin de obtener una imprimación que mantenga la excelente capacidad anticorrosiva que presenta el zinc laminar y que esté exento de la manifiesta tendencia a la formación de ampollas que exhibe dicho pigmento cuando se lo emplea solo.

- Material formador de película. Se empleó una base epoxídica con un peso por epóxido (WPE, weight per epoxide) de 450 y un endurecedor poliamídico con un valor amina de 210-220. La mezcla solvente estuvo conformada por 42,7% de xileno, 14,6% de butanol y 42,7% de un hidrocarburo oxigenado (relación peso en peso).

- Agente reológico. Se escogió una arcilla modificada con aminas en forma de gel, la cual se incorporó al sistema luego de finalizada la dispersión de los pigmentos (1,0% en peso sobre la pintura).

- Concentración de pigmento en volumen (PVC). Se seleccionó un valor de la PVC de 40% para la citada formulación tripigmentada, ya que la capacidad protectora resulta satisfactoria en un amplio rango de la PVC; la CPVC estimada en el ensayo de corrosión en cámara de niebla salina y de los resultados de permeabilidad sobre películas libres de 75/80 µm de espesor empleando el método de Gardner (12) osciló entre 44 y 46%.

- Preparación de la imprimación. El vehículo se incorporó en un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total; una primera etapa, el pigmento extendedor y el inhibidor de la corrosión fueron dispersados durante 24 horas. El control reológico permitió corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión. Previo a la aplicación de la imprimación y con el fin de evitar la reacción del zinc metálico con cualquier vestigio de humedad de alguno de los componentes, en un equipo de agitación de alta velocidad de agitación se dispersó el zinc metálico durante 180 segundos a 1400 rpm.

Pintura de terminación. Los sistemas de pinturas pueden clasificarse en homogéneos o heterogéneos. En el primer caso el material formador de película es el mismo para todas las pinturas; sin embargo, frecuentemente se especifican las distintas capas con ligantes diferentes para optimizar la eficiencia del sistema. La última capa del sistema de pinturas está conformada por la pintura de terminación que generalmente se aplica sobre el “primer” o bien sobre la pintura intermedia.

En la zona atmosférica, la película debe presentar adecuada resistencia mecánica, química y fundamentalmente a la fracción UV de la luz solar. Se pueden diseñar con materiales formadores de película de diferente naturaleza química y con pigmentos absorbedores de UV. Habitualmente se formulan con valores de PVC reducidos (aproximadamente 18-20%).

En el presente trabajo, los siguientes componentes fueron seleccionados:

- Pigmentación. Se empleó dióxido de titanio variedad rutilo como pigmento opaco, con tratamiento superficial R1 (contenido de TiO_2, igual o superior a 97%; sin materiales solubles en agua y con un nivel de componentes volátiles igual o inferior a 0,5%), debido fundamentalmente a su buen rendimiento óptico-económico, buena blancura y escasa toxicidad.

Los extendedores empleados fueron talco ($2MgO.4SiO_2.Mg(HO)_2$, barita ($BaSO_4$) y mica ($K_2O.2Al_2O_3.2H_2O$), en relación en peso 2,5/2,5/1,0. Finalmente la relación pigmento opaco/extendedores fue 15/85 en peso.

- Material formador de película. En el presente trabajo se emplearon las siguientes materiales formadores de película:

Una *resina acrílica pura* (terpolímero de metacrilato de metilo, acrilato de butilo normal y ácido metacrílico), en forma de partículas esféricas de diámetro D 50/50 185 µm, con una temperatura de transición vítrea Tg de 50ºC determinada en DSC 20ºC/min, peso molecular medio 60.000 e índice de acidez de 14 mg KHO/g. Dado su elevada Tg, la resina fue plastificada con parafina clorada 54% en relación 6/1 en peso para otorgarle a la película un adecuado balance de sus propiedades mecánicas. Para la elaboración del vehículo se empleó una mezcla de Solvesso 150/acetato de etil glicol, en relación en peso 3,5/1,0.

Una *resina vinílica* basada en un copolímero parcialmente hidrolizado de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, en relación 87/13% peso en peso, fue seleccionada para esta experiencia; esta presenta un aspecto de polvo fino blanco-amarillento, peso molecular medio 45.000 e índice de acidez de 0,1 mg KHO/g. La resina fue plastificada con parafina clorada 54% en relación 5/1 en peso. Una mezcla de acetato de cellosolve/metil isobutil cetona/tolueno en relación 4/1/1 peso en peso fue seleccionada.

Una *resina alquídica mediana en aceite de tipo secante* (45% peso en peso), en solución al 50% peso en peso en aguarrás, viscosidad Gardner a 25°C Z-Z2, color Gardner 5 (ASTM 1544) e índice de acidez de 14 KHO/g. Como agentes secantes se emplearon 0,40% de zirconio, 0,04% de cobalto y 0,10% de calcio, en todos los casos expresados sobre no volátiles de la resina. Para prevenir la formación de capa superficial, se adicionó 0,3% de metiletilcetoxima peso en peso sobre el total de la formulación. También se incorporó durante la preparación de la pintura una baja cantidad de una mezcla de tolueno y un éter glicólico para mejorar la estabilidad de las pinturas.

- Material fibroso de refuerzo. En la actualidad, en muchos materiales se emplean fibras de refuerzo para mejorar las propiedades fisicomecánicas de los mismos (13-19).

Un material compuesto ("composite" o FRP, fiber-reinforced polymer) se lo formula y elabora con el fin de obtener una combinación única de propiedades; la incorporación de fibras de refuerzo a una pintura conforma una estructura híbrida. Se define como fibra a cualquier material que tiene una relación mínima de largo/promedio de la dimensión transversal de 10/1; además la dimensión transversal no debe superar los 250 µm.

En la formulación de las pinturas de terminación con estructuras híbridas, se emplearon los siguientes materiales fibrosos de refuerzo: grafito, nitruro de silicio, vidrio y cuarzo. Los niveles seleccionados para la experiencia fueron 0,0; 1,0 y 2,0% en peso sobre sólidos de la pintura.

El grafito es una forma alotrópica del carbón (hexagonalmente cristalizado), presenta color negro con brillo metálico y es no magnético; tiene una densidad a 25°C de 2,267 $g.cm^{-3}$. Se emplea usualmente en pinturas como pigmento para otorgar propiedades conductoras a la película.

El grafito está conformado por escamas o láminas cristalinas adheridas entre sí, las que se exfolian fácilmente. Los electrones que se encuentran entre capa y capa son los que conducen la electricidad; estos son los que le confieren el citado brillo (la luz se refleja sobre la nube electrónica). En la dirección perpendicular a las capas presenta una conductividad eléctrica baja y que aumenta con la temperatura, comportándose como un semiconductor; por otro

lado, a lo largo de las capas la conductividad es mayor y se acrecienta también con la temperatura, comportándose como un conductor semimetálico.

En este trabajo se empleó grafito en forma de fibra con valores promedio de 1020 μm y 82 μm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

El nitruro de silicio (Si_3N_4) se presenta en tres estructuras cristalográficas diferentes (α, β y γ). Industrialmente se lo obtiene por reacción directa entre el silicio y el nitrógeno a temperaturas entre 1300 y 1400ºC.

El nitruro de silicio es un material frecuentemente empleado en la manufactura de cerámicas estructurales con elevadas solicitudes de tensión mecánica y resistencia al desgaste; presenta un módulo de elasticidad moderadamente elevado y una resistencia a la fractura excepcionalmente alta, lo cual lo hace atractivo para su empleo en forma de fibra como material de refuerzo para películas de pintura. Se comporta como un semiconductor y tiene una densidad a 25°C de 3,443 $g.cm^{-3}$.

Para la experiencia se ha seleccionado la forma hexagonal fase β en forma de fibra, con valores promedio respectivamente de 1205 μm y 102 μm para el largo y la dimensión transversal.

El vidrio es un material duro, transparente y amorfo; se obtiene por fusión a aproximadamente 1.500°C a partir de la sílice (SiO_2), el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y la piedra caliza ($CaCO_3$). Las propiedades más relevantes que presenta el vidrio son el satisfactorio comportamiento frente al ataque por agentes químicos, la alta resistencia eléctrica y el elevado módulo de elasticidad en relación a un material formador de película adecuadamente plastificado. Es un material no conductor de la electricidad; tiene una densidad a 25°C de 2,491 $g.cm^{-3}$.

En el presente trabajo se emplearon fibras de vidrio con valores promedio de 955 μm y 86 μm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

El cuarzo es una sílice cristalina (romboédrica) por lo que no es susceptible de exfoliación; químicamente es dióxido de silicio (SiO_2). Se presenta usualmente incoloro (estado puro), pero puede adoptar numerosas tonalidades si lleva impurezas; su dureza es tal que puede rayar los aceros comunes. Se emplea en pinturas con frecuencia como extendedor luego de ser molido y clasificado por tamaño (diámetro medio entre 1,5 y 9,0 μm). Es un material aislante desde el punto de vista eléctrico; su densidad a 25°C es 2,650 $g.cm^{-3}$.

En esta experiencia se empleó cuarzo en forma de fibra con valores promedio de 1118 μm y 95 μm para el largo y la dimensión transversal, respectivamente.

- Agente reológico. Se empleó aceite de “castor oil” en forma de gel al 15% en peso, el cual fue incorporado luego de finalizada la dispersión de los pigmentos en un nivel sobre la formulación en peso del 2% con el fin de obtener productos tipo alto espesor.

- Concentración de pigmento en volumen (PVC). Se seleccionó un valor de la PVC de 20% para todas las pinturas de terminación. Este reducido valor asegura la presencia de resina

suficiente como para obtener una superficie brillante no interrumpida por exceso de partículas de pigmento, excepto por la eventual presencia de algunas las fibras de refuerzo.

- Preparación. El vehículo se incorporó en un molino de bolas de 1,0 litro de capacidad total; una primera etapa, el pigmento opaco y los extendedores fueron dispersados durante 24 horas. Finalmente, en una dispersora de alta velocidad de corte se incorporó la fibra de refuerzo correspondiente a cada formulación; microscópicamente se observó la adecuada humectación de las fibras, aspecto esencial para que estas puedan absorber los esfuerzos a través de la interfase conformada por la propia fibra y el material formador de película. El control reológico permitió corroborar la eficiencia y la estabilidad de la dispersión. El contenido de sólidos se ajustó al 38% en volumen en todos los casos.

El diseño factorial implementado en la experiencia incluyó 3 ligantes para la pintura de terminación (resina acrílica pura, L1; resina vinílica, L2 y resina alquídica, L3) x 4 tipos de fibra de refuerzo (grafito, F1; nitruro de silicio, F2; vidrio, F3 y cuarzo, F4) x 3 niveles de las fibras de refuerzo peso en peso en la película seca (0,0%, N0; 1,0%, N1 y 2,0%, N2), es decir que en total se formularon 36 pinturas de terminación, las que fueron preparadas por duplicado y aplicadas en cada caso sobre una única imprimación epoxi-poliamida tripigmentada basada en zinc laminar/extendedor/pigmento inhibidor complementario.

Ensayos de laboratorio

- Propiedades fisicomecánicas de la película libre de las pinturas de terminación

Las pinturas diseñadas y elaboradas en escala de laboratorio fueron aplicadas con un extendedor de luz regulable sobre una base de vidrio al cual se le aplicó previamente una capa de alcohol polivinílico para facilitar su despegue luego de completada la formación de la película. Esta alcanzó en todos los casos valores de 80±5 µm de espesor; el correspondiente para cada película se determinó con precisión sobre una chapa de acero y patrones de referencia mediante un equipo electromagnético.

Se prepararon las probetas de tamaño adecuado y se evaluaron tanto la resistencia a la tracción como el módulo de elasticidad, empleando para ello un Instron Testing Machine con una carga de 1 kg y una velocidad de 2 cm. min^{-1}.

- Resistencia alcalina de las pinturas de terminación

Estos productos también fueron aplicados con un extendedor de luz regulable sobre una base de vidrio previamente granallada para conferirle rugosidad (Rm, 28 µm) y facilitar la adhesión de las películas en estudio.

El espesor alcanzó también valores de 80±5 µm, el cual fue determinado con un dispositivo que consta de una cuchilla que involucra el corte hasta el sustrato generando una discontinuidad en V con un ángulo de inclinación de 45º; luego, se cuantificó microscópicamente la distancia en un plano paralelo al sustrato sobre una cara inclinada de la película cortada (la lectura en el dispositivo corrige esa distancia).

En este ensayo los paneles fueron parcialmente sumergidos en una solución de hidróxido de sodio al 5% peso en peso, a 25°C, durante 24 horas; la inmersión parcial permitió realizar la comparación directa de los efectos de la solución sobre las películas en estudio.

Luego de la remoción los paneles fueron lavados con agua destilada, expuestos en ambiente de laboratorio durante 24 horas para permitir su secado y finalmente examinados por IR. Para este último ensayo se empleó un espectrómetro Perkin Elmer (modelo Spectrun One), aplicando el método ATR (Resonancia Terminal Atenuada) y utilizando ventana de selenuro de zinc y diamante con un solo rebote.

- Envejecimiento en cámara de niebla salina (Norma ASTM B 117)

Primeramente se realizó la correspondiente preparación de los paneles. Los sustratos metálicos de 80x160x2 mm (chapas de acero SAE 1010) seleccionados presentaron inicialmente un grado inicial A; estos fueron previamente desengrasados con solvente en fase vapor y posteriormente granallados al grado Sa 2 ½ (SIS Specification 05 59 00/67, 35 μm de rugosidad máxima Rm).

Todos los paneles fueron protegidos inicialmente con las imprimaciones tripigmentadas. La aplicación fue realizada con pincel (solo una capa); luego del secado de las películas, el espesor de los bordes fue reforzado aplicando por inmersión un sellador basado en derivados de acrílico estirenado.

Los paneles fueron preparados por duplicado y almacenados en laboratorio durante tres días a 25±2ºC antes de iniciar la aplicación de las pinturas de terminación; esto se realizó para permitir solo el secado pero no el curado completo de la película epoxi-poliamida con el fin de alcanzar una adecuada adhesión entre capas.

Las pinturas de terminación también fueron aplicadas con pincel, en tres capas, con 24 horas de intervalo entre ellas; la tensión superficial de esta pintura para la primera capa fue ajustada convenientemente antes de la aplicación (38/40 dina.cm^{-1}) con el fin de evitar el fenómeno de “bubling” (eliminación de aire y humedad en forma de vapor desde el interior de las películas altamente porosas).

Finalmente, los paneles permanecieron en ambiente de laboratorio durante diez días a 25±2ºC para cumplimentar el secado de todas las capas y el curado de la imprimación.

El espesor de cada capa del sistema protector en todos los paneles se evaluó empleando el citado método destructivo (corte en forma de X hasta el sustrato generando una discontinuidad en V con un ángulo de inclinación de 45º). Se determinó que el espesor de la película seca de la imprimación estuvo comprendida entre 75 y 80 µm mientras que la total correspondiente a la pintura de terminación osciló entre 350 y 400 µm.

El tiempo de envejecimiento acelerado se prolongó durante 300 horas; posteriormente se realizó una observación visual en la zona del corte y finalmente una determinación por IR empleando el espectrómetro Perkin Elmer y el método arriba mencionados.

Resultados y discusión

- Propiedades fisicomecánicas de la película libre de las pinturas de terminación

Los resultados del ensayo se incluyen la Tabla I. Se observa en general que todas las fibras incrementaron tanto la resistencia a la tracción a la rotura como el módulo de elasticidad (mayor rigidez, es decir menos flexibilidad porcentual en la zona elástica). Este comportamiento podría atribuirse a que la matriz polimérica aísla las fibras entre sí como lo hace con los pigmentos durante la dispersión y a su vez le transfiere los esfuerzos de tracción a que eventualmente puede estar sometida la película en servicio por falta de estabilidad dimensional del sustrato; igualmente estaría en condiciones de evitar o controlar la propagación de fisuras producidas en la película del "primer" por contracción durante el envejecimiento.

Se concluye que con el fin de que las fibras de refuerzo sean las responsables de absorber los esfuerzos de tracción, la matriz debe poseer menor módulo de elasticidad, es decir más flexibilidad que las propias fibras.

Por otro lado se observa que en las películas libres de las tres pinturas de terminación modificadas con cuarzo, en los dos niveles considerados, se produjo un mayor incremento relativo tanto de la resistencia a la tracción como en el módulo de elasticidad en relación al nitruro de silicio y al grafito, en ese orden.

Por otro lado, con la restante fibra de refuerzo estudiada (vidrio), se determinó una menor eficiencia para los tres materiales poliméricos, probablemente porque el tratamiento superficial de las fibras no permitió en todos los casos una adecuada transferencia de los esfuerzos de tracción desde la matriz polimérica hacia las fibras debido a una pobre humectación de las mismas durante la dispersión; se concluye que las tensiones superficiales de los vehículos y la de la fibra de vidrio serían marcadamente diferentes.

En lo referente a los materiales formadores de película, la resina alquídica, la acrílica pura y finalmente la vinílica, en ese orden, fueron las que presentaron los cambios más significativos en las propiedades fisicomecánicas estudiadas; ello se fundamentaría en las ya citadas diferentes capacidades de humectación de las fibras.

- Resistencia alcalina de las pinturas de terminación

Sobre las películas de las pinturas de terminación aplicadas directamente sobre vidrio granallado se observó por espectroscopía infrarroja, como era de esperar, una satisfactoria resistencia al hidróxido de sodio en solución al 5% de los productos basados tanto en la resina acrílica pura como en la vinílica. La observación visual de los paneles permitió corroborar las conclusiones alcanzadas al analizar los citados espectros.

La Figura 1 permite observar a título de ejemplo los espectros de una pintura de terminación basada en la resina acrílica pura empleada en la experiencia, reforzada con nitruro de silicio al 2%. En la citada figura no se observan diferencias en los los picos característicos en el panel original (parte inferior) y en el sumergido en el medio alcalino (parte superior).

El espectrograma muestra las características de la citada resina: las bandas de 600-800 cm^{-1} corresponden a la vibración C-C, de 1000-1200 cm^{-1} privativas de la vibración del enlace C-O, la zona de 1720-1740 cm^{-1} propia del enlace C=O del carboxilo y la comprendida en 2700-2900 cm^{-1} específica del enlace C-H.

En lo referente a aquellas pinturas formuladas con la resina alquídica se determinó una marcada modificación estructural debido a la hidrólisis alcalina del poliéster modificado, lo que explica el cambio de las propiedades físicomecánicas de la misma visualmente observada (pérdida de adhesión, ampollamiento, etc.).

La Figura 2 muestra el espectro IR de una pintura de terminación basada en la resina alquídica empleada en la experiencia, reforzada en este caso también con nitruro de silicio al 2%. En el panel original se observan las bandas características de la resina; en cambio, en el sumergido en la solución alcalina se pueden apreciar cambios significativos en las bandas de 1640-1650 cm^{-1} característica de la vibración del enlace C=O del éster, de 1000-1200 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-O-C del éster, de 3000-3600 cm^{-1} propio de la vibración de O-H y de 2800-2900 cm^{-1} privativa de la vibración del C-H adyacente al éster.

- Envejecimiento en cámara de niebla salina (Norma ASTM B 117)

La evaluación de la capacidad anticorrosiva del sistema primer anticorrosivo/pintura de terminación, luego del envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina, permitió establecer significativas diferencias de comportamiento entre los sistemas con las capas híbridas basadas en fibras de naturaleza semiconductora y con aquellas formuladas con los materiales de refuerzo con propiedades aislantes.

En los primeros se observó visualmente (particularmente en el corte en forma de X realizado para determinar el espesor de la película seca) una excesiva actividad galvánica (elevada cantidad de sales solubles de zinc), hecho que conduciría a una menor vida útil del sistema protector. Paralelamente se determinó una degradación significativa en las películas de pintura basada en la resina alquídica como ligante; los correspondientes espectros IR presentaron cambios muy similares a los obtenidos en los ensayos de resistencia alcalina por inmersión en hidróxido de sodio al 5%. Cabe mencionar que este hecho no se detectó en el primer (epoxi-poliamida) ni en las películas de terminación resistente a los álcalis.

Estos resultados infieren que las estructuras híbridas semiconductoras provocaron la disolución del zinc metálico (ánodo), actuando las fibras como cátodos de la celda galvánica; al ser la resina susceptible a una hidrólisis básica (Figura 2) la acción de los iones hidroxilo formados sobre las fibras semiconductoras produjo una degradación de su estructura y la consecuente pérdida de sus propiedades físicomecánicas.

Resulta oportuno mencionar que en aquellos sistemas en los que en la capa de terminación se utilizaron fibras de refuerzo con características aislantes no se detectó ningún cambio en las propiedades físicomecánicas de la película en ninguno de los sistemas considerados, incluso cuando se empleó la resina alquídica como ligante en la pintura de terminación. El espectro IR en este último caso se correlacionó perfectamente con el obtenido a partir del panel original (no sumergido en medio alcalino).

Conclusiones

Las fibras de refuerzo son de gran utilidad en pinturas para mejorar las propiedades fisicomecánicas de la película, tales como la resistencia a la rotura, la flexibilidad y por ende el módulo de elasticidad.

Sin embargo, se debe considerar que la naturaleza química de dichas fibras puede modificar además la conductividad eléctrica del filme. En el caso de los sistemas protectores conformados por pinturas anticorrosivas basadas en zinc metálico, tanto la naturaleza de la fibra de refuerzo como la del material formador de película seleccionado para las pinturas de terminación influyen significativamente sobre la eficiencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

Referencias bibliográficas

1. Weldon, D.; Carl, B. Determination of metallic zinc content of inorganic and organic zinc-rich primers by differential scanning calorimetry. Journal of Coatings Technology, 69, p. 45, 1997.

2. Pereyra, A.; Giudice, C. Shaped for performance: the combination of lamellar zinc and mica improves the efficiency of zinc-rich primers. European Coatings Journal, 9, p. 40, 2007.

3. Vilche, J.; Bucharsky, E.; Giudice, C. Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel. Corrosion Science, 44, p.1287, 2002.

4. Bastos, A.; Zheludkevich, M.; Ferreira, M. A SVET investigation on the modification of zinc dust reactivity. Progress in Organic Coat., 63, p. 282, 2008.

5. Muller, B.; Langenbucher, J. Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media. Corr. Sci., 45, p.395, 2003.

6. Bastos, A.C.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. A SVET investigation in the modification of zinc dust reactivity. Progress in Organic Coatings, 63, p. 282, 2008.

7. Muller, B.; Langenbucher, J. Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media, Corrosion Science 45, p. 395, 2003.

8. Giudice, C.A.; Benítez, J.C. Optimising the corrosion protective abilities of micaceous iron oxide containing primers. Anticorrosion Methods and Materials, Inglaterra, 47 (4), p. 226, 2000.

9. Marchebois, H. et all. Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments. Progress in Organic Coatings, 45, p. 415, 2002.

10. Bastos, A.C.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. A SVET investigation in the modification of zinc dust reactivity. Progress in Organic Coatings, 63, p. 282, 2008.

11. Muller, B.; Langenbucher, J. Complete corrosion inhibition of lamellar zinc pigment in aqueous alkaline media. Corrosion Science, 45, p. 395, 2003.

12. Gardner, H.; Sward, G. Paint Testing Manual, ASTM STP 500, Chapter 6.1, 1972.

13. Jiménez, J.M.; Calabrés, R.; Guzmán, S.; Mota, J.M. Infiltración de materiales de refuerzo en el comportamiento frente a la oxidación y propiedades mecánicas en materiales compuestos de carbono reforzados con fibra de carbono. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 46 (4), p. 205, 2007.

14. Segurado, J.; Llorca, J. A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 50, p. 2107, 2002.

15. Totry, E.; C. González, C.; Llorca, J. Prediction of the failure locus of C/PEEK composites under transverse compression and longitudinal shear through computation micromechanics. Composites Science and Technology, 68, p. 3128, 2008.

16. Ghavami, K.; Rodrigues, C.S. Composites with bamboo and vegetable fibres: a contribution to a sustainable development. In: Proc. of Int. Conf. on Non-Conventional Materials and Technologies (NOCMAT/3), Hanoi, Vietnam, p. 54, 2002.

17. Ramakrishna, G., Sundararajan, T. Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study, Cement and concrete composites, 27, p. 547, 2005.

18. Kunal Das; Dipa Ray; Chitrita Banerjee; Bandyopadhyay; Saswata Sahoo; Amar K. Mohanty; Manjusri Misra. Physicomechanical and Thermal Properties of Jute-Nanofiber-Reinforced Biocopolyester Composites. Ind. Eng. Chem. Res., 49 (6), p. 2775, 2010.

19. González-Chi, P.I.; Ramos-Torres, W. Preparation and characterization of thermoplastic composite materials reinforced with engineering fibers. Rev. Mexicana de Ing. Química, 6 (1), p. 51, 2007.

20. Cordero Bravo, A.D.; Fernández, H.R.; Reinosa Espinosa, T.O. Obtención y caracterización del componente fundamental de un medio de protección temporal contra la corrosión. Revista CENIC Ciencias Químicas, 36, p. 5, 2005.

21. Alemam, C. et. al, Polímeros conductores: Influencia sobre las propiedades anticorrosivas en pinturas marinas, Ciencias Marinas, 32 (02B), p. 361, 2006.

22. Iribarren, J.I. et.al, Corrosion protection carbon steel with thermoplastic coating and alkyd resin containing polianiline as conductive polymer, Prog. Org. Coat., 52, p. 151, 2005.

Tabla I. Propiedades mecánicas de las películas libres de las pinturas de terminación

Muestra	Ligante	Tipo de fibra	Nivel de fibra, %	Rotura, $kg.mm^2$	Elasticidad, $kg.mm^2$
L1F1N0	Acrílica pura	Grafito	0,0	0,59	0,46
L1F1N1		Grafito	1,0	0,74	0,60
L1F1N2		Grafito	2,0	0,79	0,65
L1F2N0		Nitruro de silicio	0,0	0,59	0,46
L1F2N1		Nitruro de silicio	1,0	0,78	0,65
L1F2N2		Nitruro de silicio	2,0	0,87	0,79
L1F3N0		Vidrio	0,0	0,59	0,46
L1F3N1		Vidrio	1,0	0,62	0,49
L1F3N2		Vidrio	2,0	0,67	0,54
L1F4N0		Cuarzo	0,0	0,59	0,46
L1F4N1		Cuarzo	1,0	0,80	0,68
L1F4N2		Cuarzo	2,0	0,89	0,85
L2F1N0	Vinílica	Grafito	0,0	0,46	0,36
L2F1N1		Grafito	1,0	0,58	0,47
L2F1N2		Grafito	2,0	0,62	0,52
L2F2N0		Nitruro de silicio	0,0	0,46	0,36
L2F2N1		Nitruro de silicio	1,0	0,61	0,51
L2F2N2		Nitruro de silicio	2,0	0,68	0,63
L2F3N0		Vidrio	0,0	0,46	0,36
L2F3N1		Vidrio	1,0	0,48	0,39
L2F3N2		Vidrio	2,0	0,52	0,43
L2F4N0		Cuarzo	0,0	0,46	0,36
L2F4N1		Cuarzo	1,0	0,63	0,54
L2F4N2		Cuarzo	2,0	0,69	0,69
L3F1N0	Alquídica	Grafito	0,0	0,71	0,56
L3F1N1		Grafito	1,0	0,89	0,71
L3F1N2		Grafito	2,0	0,96	0,79
L3F2N0		Nitruro de silicio	0,0	0,71	0,56
L3F2N1		Nitruro de silicio	1,0	0,96	0,80
L3F2N2		Nitruro de silicio	2,0	1,05	0,99
L3F3N0		Vidrio	0,0	0,71	0,56
L3F3N1		Vidrio	1,0	0,75	0,60
L3F3N2		Vidrio	2,0	0,81	0,65
L3F4N0		Cuarzo	0,0	0,71	0,56
L3F4N1		Cuarzo	1,0	0,95	0,83
L3F4N2		Cuarzo	2,0	1,07	1,07

* Cámara de niebla salina (ASTM B 117, 300 h)

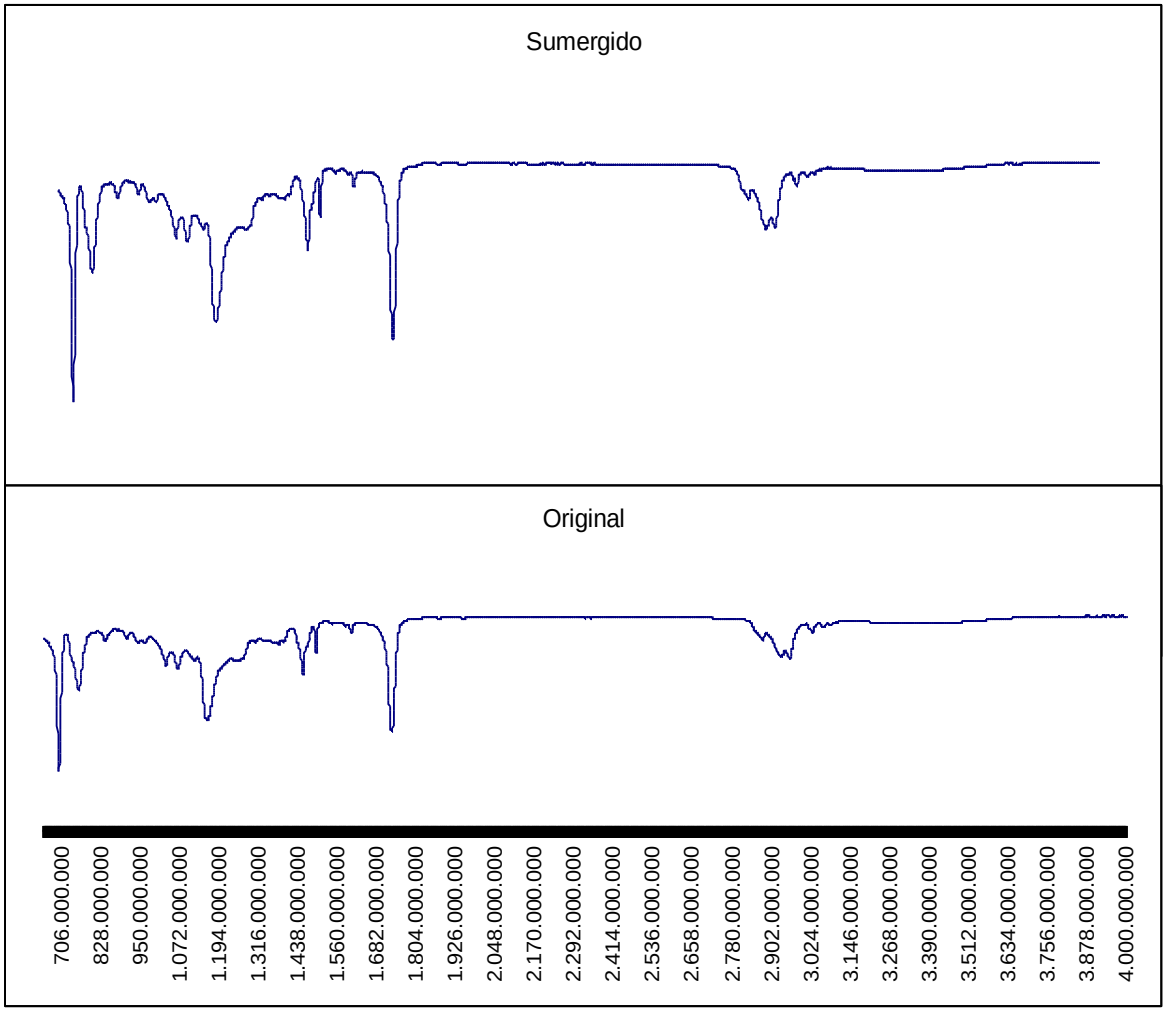

Figura 1. Espectrogramas IR de una pintura de terminación basada en la resina acrílica pura, reforzada con nitruro de silicio al 2%: no se observan diferencias significativas en los picos característicos en el panel original (parte inferior) y en el sumergido en el medio alcalino (parte superior)

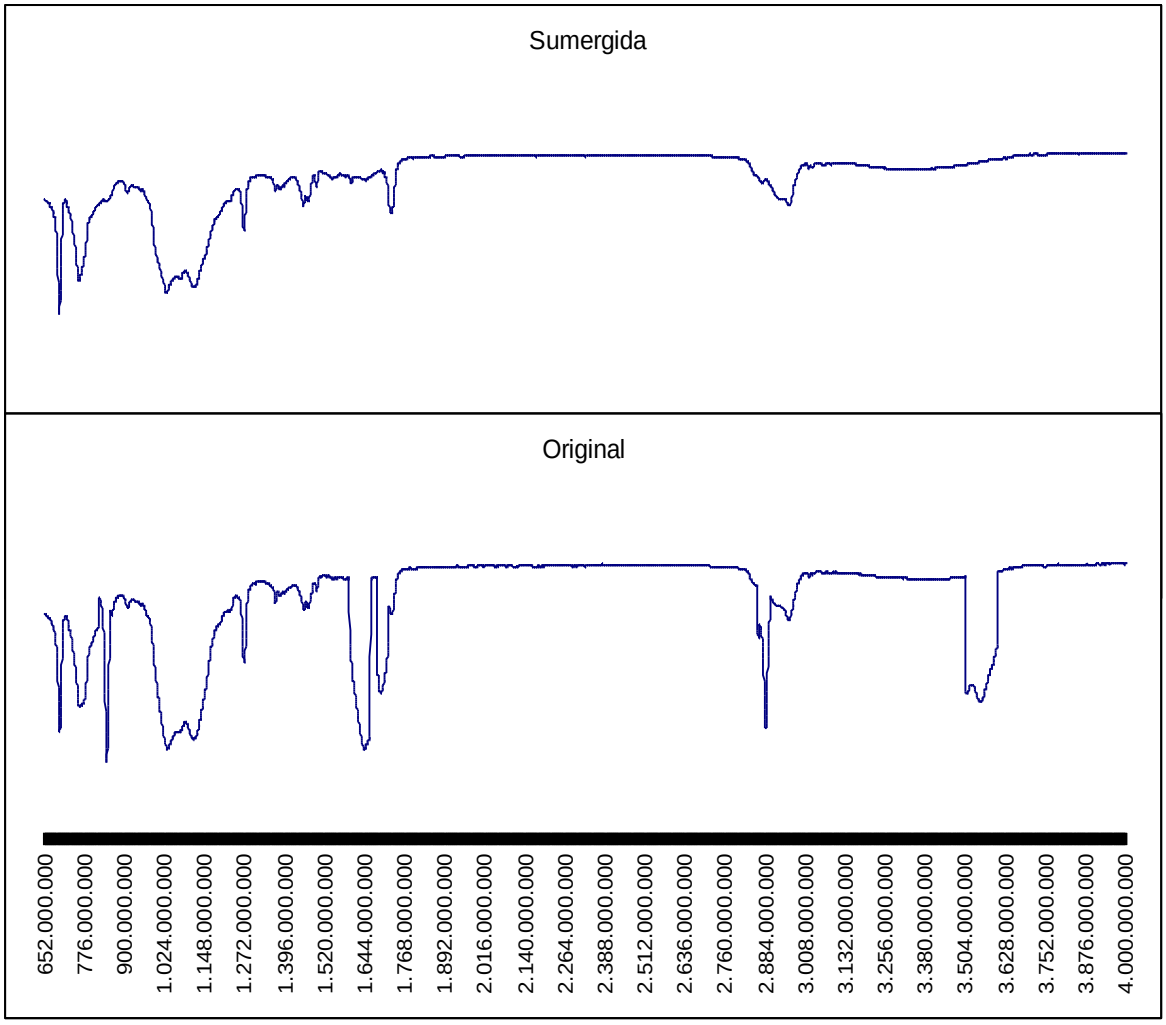

Figura 2. Espectrogramas IR de una pintura de terminación basada en la resina alquídica, reforzada con nitruro de silicio al 2%: se observan diferencias significativas en los picos característicos en el panel original (parte inferior) y en el sumergido en el medio alcalino (parte superior)