

# UNIVERSITAT JAUME I

Departamento de Tecnología y Departamento de Ciencias Experimentales

---



## FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE IMPRIMACIONES EPOXIS ANTICORROSIVAS, CURABLES A TEMPERATURA AMBIENTE

Memoria de Tesis Doctoral presentada por:

**M<sup>a</sup> Teresa Rodríguez Blasco**

Para optar al grado de DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS, en el programa de doctorado de "Química, Física y Ciencias Aplicadas", por la Universitat Jaume I.

Castellón, Octubre de 2004

*A mi marido Luis,  
a mi familia  
y a mis amigos.*

"Si las conquistas útiles a la humanidad impresionan vuestro corazón, si estáis emocionados ante los efectos sorprendentes de la telegrafía eléctrica, del daguerrotipo, de la anestesia y de tantos otros descubrimientos admirables; si estáis celosos de la parte que vuestro país puede reivindicar en el agotamiento de las maravillas, interesaos, os lo encarezco, por estas moradas sagradas que se conocen con el expresivo nombre de laboratorios. Pedid que los multipliquen y los adornen. Son los templos del futuro, de la riqueza y del bienestar. Allí será donde la humanidad se engrandezca, se fortifique y se convierta en mejor. Allí aprenderá a leer en las obras de la naturaleza, obras de progreso y de armonía universal; mientras que las obras de la humanidad son, muy a menudo, las de la barbarie, del fanatismo y de la destrucción..."

*Louis Pasteur*

## **AGRADECIMIENTOS**

Han pasado ya cuatro años desde que comencé esta investigación, y un poco más desde que empecé a trabajar en la Universitat Jaume I. No ha sido un camino fácil, como todas las cosas que valen la pena ha requerido su esfuerzo y su tiempo; mucho para algunos que lo han vivido desde fuera y el necesario para quien lo vive desde dentro. Y, por fin, hemos llegado a la meta, y lo hemos conseguido entre todos, tanto los que han participado de manera directa en esta tesis como los que lo han hecho indirectamente. Jefes, compañeros, amigos y familiares que a lo largo de estos años han estado conmigo y se han alegrado con los progresos de la investigación, preocupado por los problemas, que han sabido motivarme en las horas bajas y distraerme cuando ha hecho falta. A los que han estado ahí cuando los he necesitado, a los que han sabido ver esos días de agobio, a los que han notado mi preocupación, a los que han sabido valorar el esfuerzo y la dedicación, y también, por qué no, a los que no lo han visto aunque han estado cerca, a todos vosotros van dedicadas estas líneas.

A Eva, sin cuya ayuda esta investigación se hubiese dilatado en el tiempo, que siempre ha estado conmigo cuando la he necesitado, que ha sabido entenderme y apoyarme, y encontrar datos y gráficas perdidos, a veces, en las entrañas del ordenador o en esas libretas cuyas hojas hemos mirado tantas veces.

A Julio y a Juan, que confiaron en mí y han dirigido esta tesis, por haberme introducido en el campo de la investigación, por sus ideas y sus consejos. A Rosa, por haber aceptado ser mi tutora en el Dpto. de Ciencias Experimentales.

A la empresa Naber Pinturas y Barnices, S.L., principal suministradora de las materias primas, gracias a cuya colaboración comenzó el proyecto que ha sido el punto de partida de esta Tesis.

A Joseja que ha sabido encontrar tiempo en su apretada agenda para resolver mis dudas y facilitarme la investigación y a Paco, del Politécnico, por su ayuda con el SEM.

A los compañeros y amigos del área, especialmente a Kudama, a Quique y a Chema, que me enseñaron el funcionamiento de los equipos de laboratorio, que han pasado por el despacho a echarme una mano, que han resuelto mis dudas y me ayudaron en los inicios de esta investigación. A Nuria, a Silvia y a Luís, compañeros de trabajo, amigos del tren y también del autobús, que han vivido casi el día a día de esta tesis y lo han soportado. A Sara, por esos ratos de almuerzo en la "cantina", intentado siempre que estuvieran libres del humo del tabaco.

A todos los becarios que han pasado por aquí, en especial a José Luis, que me ayudó cuando entré con el Zview y el Origin, un programa que he sabido valorar con el paso de los años, a David que todavía se acuerda de nosotras y a Noelia y sus galletas, que siempre tiene un detalle cada vez que nos visita. A Santi, a Luis y a Mohammad, mis vecinos de despacho, que rompen la monotonía del pasillo con su música y, a veces, con "sus humos".

A las amigas del "colegio", en especial a Gladys, que no va a poder estar en la lectura de esta Tesis y a quien debo agradecer el estar aquí. Sin ella nunca me habría planteado hacer el doctorado. A Lorena y a María, por su apoyo a través del mail durante estos años.

A Laura y a Rafa, amigos del tren, por haberme aguantado durante tanto tiempo en esas horas de "cercanías".

A mi familia que no ve el momento en que acabe de escribir y por último a Luis, que se ha llevado la peor parte de este trabajo sin tener él la culpa, que ha soportado más que nadie, mis cambios de humor, mis enfados, mis días de tirar la toalla, mi desesperación..., pero también mis progresos, mis alegrías. Que ha sabido estar conmigo, comprenderme, apoyarme. Que se ha ocupado de todo mientras yo pasaba horas, días y fines de semana delante del ordenador. Y que seguro que desea más que nadie que lea esta tesis y que podamos volver a la normalidad, disfrutar del tiempo libre y planificar algún viaje... aunque quizá con el niño tengamos que dejarlo para más adelante.

A todos vosotros, gracias.

## RESUMEN

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral es el estudio y desarrollo de un procedimiento de formulación de imprimaciones epoxis en base disolvente, curables a temperatura ambiente y con elevada capacidad protectora frente a la corrosión de aceros al carbono.

El procedimiento de formulación desarrollado se basa, principalmente, en la utilización de técnicas electroquímicas, mecánicas y calorimétricas que permitan seleccionar de forma progresiva los componentes más adecuados, así como sus proporciones óptimas según el fin perseguido.

El estudio se inició con la selección de la matriz orgánica, a continuación se determinó el pigmento y la cantidad de plastificante, para finalmente definir las proporciones de endurecedor y catalizador. Todas estas etapas han sido contrastadas por distintas técnicas, obteniéndose resultados concordantes y acordes con el objetivo propuesto.

Una nueva técnica electroquímica, AC/DC/AC, ha sido desarrollada en la presente tesis con resultados coherentes con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y los ensayos tradicionales, pero con la enorme ventaja de su corta duración (menos de 24 horas).

Finalmente, todo el trabajo realizado ha permitido formular una imprimación que posee como características más relevantes su curado a temperatura ambiente, una elevada resistencia a corrosión y unos costes moderados, y está basada fundamentalmente en:

- Diglicil éter de bisfenol A (DGEBA).
- Endurecedor tipo poliamina alifática.
- Catalizador tipo amino fenol.
- Pigmentación anticorrosiva no tóxica.
- Butil-bencil ftalato como plastificante.
- Disolventes: metoxipropanol y metiletilcetona.

**Agradecimientos**

**Resumen**

**Índice**

**1. INTRODUCCIÓN**

1.1.	El proceso de corrosión en los metales	3
1.2.	Principios básicos de los procesos corrosivos	7
1.3.	Los recubrimientos orgánicos	8
1.4.	Las pinturas como recubrimientos protectores anticorrosivos	9
1.5.	Componentes de las pinturas	10
	1.5.1. <i>Ligantes</i>	12
	1.5.2. <i>Disolventes</i>	18
	1.5.3. <i>Pigmentos</i>	19
	1.5.4. <i>Aditivos</i>	24
1.6.	Tipos de pinturas	26
1.7.	Diseño del sistema de recubrimiento	35
1.8.	Métodos de aplicación	36
1.9.	Tipos de secado	38
1.10.	Concentración de pigmento en volumen (CPV)	39
1.11.	Espesor del sistema de recubrimiento	41
1.12.	Comportamiento físico	41
1.13.	Fabricación de pinturas	48
1.14.	Preparación de las superficies metálicas	50
1.15.	Deterioro de los sistemas de recubrimientos	53
1.16.	Bibliografía	55

**2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

2.1.	Justificación de la investigación	59
2.2.	Objetivos	60
2.3.	Plan de trabajo	62
	2.3.1. <i>Selección de la matriz orgánica</i>	62
	2.3.2. <i>Selección de la pigmentación anticorrosiva</i>	64
	2.3.3. <i>Selección de la cantidad de plastificante</i>	66

2.3.4. Estudio de la variación de la proporción de endurecedor y de catalizador	66
2.4. Bibliografía	72
<b>3. MATERIALES</b>	
3.1. Matriz orgánica (resina, endurecedor y catalizador)	75
3.2. Pigmentación anticorrosiva	76
3.3. Plastificante	78
3.4. Disolventes	79
3.5. Sustrato metálico	79
3.6. Preparación de las formulaciones	79
3.7. Bibliografía	81
<b>4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	
4.1. Introducción	85
4.2. Análisis Térmico – Calorimetría Diferencial de Barrido	85
4.3. Análisis Dinámico-Mecánico	88
4.4. Análisis mecánico (Máquina Universal de Ensayos)	98
4.5. Ensayos electroquímicos	107
4.5.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	107
4.5.2. Ensayos acelerados AC-DC-AC	117
4.6. Análisis termogravimétrico	122
4.7. Cámara de Niebla Salina	123
4.8. Durezas Shore	125
4.9. Caída de dardo	126
4.10. Péndulo Persoz	127
4.11. Microscopía electrónica de barrido	128
4.12. FTIR	129
4.13. Bibliografía	131
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1. Selección de la matriz orgánica	137
5.1.1. Cálculo de las cantidades estequiométrica	138
5.1.2. Selección del tipo de endurecedor y de catalizador	141



5.2.	Selección del parámetro $\Lambda = \text{CPV}/\text{CCPV}$	156
5.2.1.	<i>Propiedades termogravimétricas</i>	159
5.2.2.	<i>Propiedades calorimétricas</i>	161
5.2.3.	<i>Propiedades dinámico-mecánicas</i>	163
5.2.4.	<i>Propiedades mecánicas</i>	166
5.2.5.	<i>Durezas Persoz</i>	168
5.2.6.	<i>Comportamiento electroquímico</i>	169
5.2.7.	<i>Ensayos acelerados tradicionales</i>	180
5.2.8.	<i>Valoración económica</i>	181
5.3.	Selección de la cantidad de plastificante	183
5.3.1.	<i>Propiedades calorimétricas</i>	184
5.3.2.	<i>Propiedades dinámico-mecánicas</i>	185
5.3.3.	<i>Propiedades mecánicas</i>	188
5.3.4.	<i>Comportamiento electroquímico</i>	192
5.3.5.	<i>Ensayos acelerados tradicionales</i>	203
5.4.	Estudio de la variación de la proporción de endurecedor	204
5.4.1.	<i>Propiedades calorimétricas</i>	206
5.4.2.	<i>Propiedades dinámico-mecánicas</i>	208
5.4.3.	<i>Propiedades mecánicas</i>	210
5.4.4.	<i>Comportamiento electroquímico</i>	214
5.4.5.	<i>Ensayos acelerados tradicionales</i>	229
5.4.6.	<i>Espectro de infrarrojos</i>	231
5.5.	Estudio de la variación de la proporción de catalizador	233
5.5.1.	<i>Propiedades calorimétricas</i>	233
5.5.2.	<i>Propiedades mecánicas</i>	235
5.5.3.	<i>Comportamiento electroquímico</i>	236
5.6.	Formulación propuesta	241
5.7.	Bibliografía	242
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	247
6.1.	Conclusiones	247
6.2.	Desarrollos futuros	248

<b>Anexo I.</b>	<b>Índice de Figuras y Tablas.</b>	251
-----------------	------------------------------------	-----

## 1. INTRODUCCIÓN

---



### 1.1. El proceso de corrosión en los metales

La corrosión en los metales puede definirse como una tendencia espontánea y natural a recuperar el estado oxidado en que se encuentran en la naturaleza, con desprendimiento de energía [1]. Entendemos, por tanto, que se trata de la reacción de un metal o aleación con el medio, provocando el deterioro de sus propiedades. A causa de este fenómeno, los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado de origen, transformando sus átomos metálicos en iones y cediendo sus electrones a un no metal (oxígeno, azufre...) [2].

A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca, la corrosión metálica progresa a velocidades imperceptibles, de modo que a efectos prácticos puede ser ignorada; en cambio, adquiere especial importancia sobre superficies humedecidas [3]. Hablamos, entonces, de corrosión electroquímica, que es debida a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en las regiones anódicas, no afectando por igual a toda la superficie [4].

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios. Por la morfología del ataque: ataque uniforme, localizado, intergranular... Por el medio atacante: corrosión por ácido, por sales fundidas, atmosférica, corrosión de estructuras enterradas... Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan el deterioro del metal: corrosión bajo tensión, fatiga con corrosión, corrosión por cavitación... Por los mecanismos de reacción. Respecto a éstos interesa referirse a dos mecanismos fundamentalmente distintos, tanto en cuanto al modo de actuar como en las condiciones experimentales en que se desarrollan [4]:

- a. Oxidación directa
- b. Corrosión electroquímica

En la *oxidación directa*, los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva, afectando el proceso a toda la superficie metálica y de manera similar. El término oxidación debe tomarse en el sentido más amplio de

pérdida de electrones, de modo que abarca no sólo la reacción metal-oxígeno, sino cualquier combinación del metal con paso a iones cargados positivamente. Este mecanismo tiene una enorme repercusión práctica en las aplicaciones de los metales a altas temperaturas, cuando no existe la posibilidad de que se forme una capa acuosa o película de humedad sobre la superficie metálica. Esta corrosión seca es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes.

La *corrosión electroquímica* se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en las regiones anódicas, no afectando por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas no hay ataque. Se produce cuando los metales se hallan en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos.

Globalmente, la corrosión electroquímica participa en mucha mayor escala en el fallo de los metales que la oxidación directa, lo cual no quiere decir que en ciertas ocasiones no sea ésta precisamente el factor primario y verdadero responsable del deterioro metálico.

Conviene destacar una diferencia notable entre ambos mecanismos, basada en el grado de impedimento que los productos de corrosión ofrecen al progreso del ataque. Las características peculiares de la oxidación directa hacen que los productos sólidos del ataque se originen en íntimo contacto con la superficie metálica, de modo que si éstos no son volátiles o solubles en una posible capa líquida, edifican una barrera entre el metal y el medio atacante. Por el contrario, tratándose de la corrosión electroquímica es mucho más difícil que los productos de corrosión ejerzan una acción protectora realmente eficaz, ya que, aun cuando se forme algún compuesto insoluble en el electrolito, la precipitación ocurre a cierta distancia de la superficie metálica y el recubrimiento suele ser discontinuo y poco adherente. La adición de ciertos elementos como el cromo y el níquel (dando lugar a aleaciones férreas tipo acero inoxidable), facilitan, no obstante, la formación de las citadas capas protectoras en metales férreos.

En la corrosión electroquímica (también llamada acuosa o húmeda), los electrones viajan por el metal desde regiones anódicas a las catódicas (Fig. 1.1), completándose el circuito eléctrico a través del electrolito (solución de conductividad iónica), mientras que en la oxidación directa la capa de óxido sobre el metal puede actuar como conductor de electrones y de iones (Fig. 1.2).

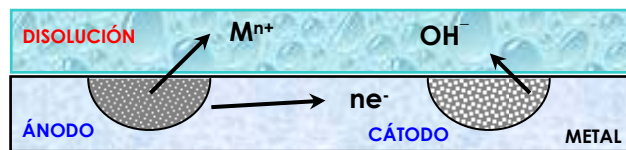


Figura 1.1. Corrosión electroquímica.



Figura 1.2. Oxidación directa.

La alteración de los materiales metálicos por corrosión supone importantes pérdidas económicas que se pueden dividir en directas e indirectas [5]. Se entiende por pérdidas directas los costos de reponer estructuras y maquinaria corroídas en las que se incluye la mano de obra necesaria; las pérdidas indirectas derivan de las anteriores y comprenden las interrupciones en la producción como consecuencia de las averías producidas, las pérdidas de producto por roturas, pérdidas de rendimiento, sobredimensionado de equipos... Un estudio realizado por el Battelle Memorial Institute para el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de los EEUU en 1976 y actualizado en 1995, estimaba los costes anuales de corrosión metálica en cerca de un 4% del producto interior bruto (PIB), lo que representaba, para EEUU, unas pérdidas de 350 mil millones de dólares, además, según este estudio, el 40% de estos costes podrían ser evitados con el uso de tecnologías existentes y buenas prácticas [6]. Los problemas derivados de la corrosión están presentes en todos los

sectores a nivel industrial, destacando en campos como el transporte y la construcción dado que el progresivo deterioro de la calidad del medio ambiente asociado al continuo avance a nivel tecnológico, ha agravado este fenómeno [2].

Las técnicas de protección metálica han alcanzado un notable desarrollo en los últimos tiempos, de modo que hoy en día se dispone de una amplia gama de recubrimientos protectores [3].

Los recubrimientos protectores pueden ser metálicos o no metálicos. En el primer grupo se trata de proteger un metal con una capa de otro metal lo más compacta y adherente posible, así cabe destacar la técnica de galvanización o procedimiento de obtención de recubrimientos de zinc bien a través de inmersión (al ser el zinc un reductor más fuerte que el hierro, ante una superficie de acero, sería el zinc el metal que se oxidaría, preservando al sustrato del ataque corrosivo), la obtención de recubrimientos por electrodeposición o bien la proyección térmica de metales y cerámicas.

Dentro del grupo de los recubrimientos no metálicos se puede hablar de orgánicos e inorgánicos [5]. Éstos últimos comprenden los esmaltes vítreos, revestimientos de vidrio y esmaltes de porcelana, el cemento Pórtland, utilizado fundamentalmente para proteger las tuberías de hierro colado o de acero para conducción de agua y los recubrimientos protectores obtenidos por transformación química, formados in situ por reacción con la superficie metálica ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PO}_4\text{H}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...)

No obstante, los recubrimientos orgánicos y en particular la aplicación de pinturas constituyen el método más ampliamente utilizado en la protección contra la corrosión metálica. Puede decirse que aproximadamente el 90% de las superficies metálicas están protegidas con recubrimientos orgánicos [3]. La gran variedad de pinturas con diferentes características y resistencias, modos de aplicación, costes relativamente bajos (a la larga) y posibilidad de combinación con recubrimientos metálicos (metalizados, galvanizados...) son, entre otras, las principales ventajas que inducen al empleo de este tipo de protección [7].

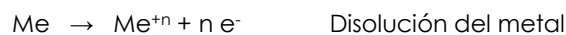
No existe una aplicación "ideal" de un determinado tipo de recubrimiento que evite definitivamente el problema de la corrosión, pero si hay una amplia gama de posibilidades para cada una de las situaciones que pueden plantearse, que si bien no impiden el proceso en sí, son capaces de retardar su aparición. En muchos casos, la protección mediante sistemas combinados de distintos recubrimientos (por ejemplo sistemas duplex galvanizado más imprimación orgánica anticorrosiva) constituye la mejor alternativa.

## 1.2. Principios básicos de los procesos corrosivos

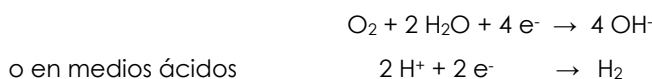
La unión eléctrica de dos metales distintos, sumergidos en la misma solución, genera una corriente eléctrica cuya energía proviene de cambios químicos. El paso de la electricidad a través del líquido es posible a causa del movimiento de aniones y cationes hacia el ánodo y cátodo, respectivamente. El metal anódico es corroído en un proceso en que los átomos metálicos se disuelven como iones positivos al ceder electrones a otros átomos o iones. En cambio, el metal catódico, que recibe los electrones liberados en el ánodo, permanece relativamente inmune [4].

Cuando existen zonas de actividad diversa en la superficie de un mismo metal, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión que se forman. Sobre ellas se localiza, por lo tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo. De este modo suceden:

*Reacción anódica (oxidación):*

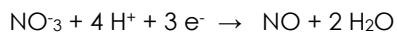
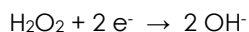
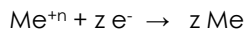


*Reacción catódica (reducción):*





Otros procesos de reducción, serían, por ejemplo:



y en general,



En medios prácticamente neutros el papel de la reacción de producción de hidrógeno es insignificante, siendo en cambio fundamental para el funcionamiento de las pilas de corrosión la reacción de reducción de  $\text{O}_2$ , de modo que si falta también este elemento en el medio, lo normal es que no haya corrosión.

Las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente y otras lo hagan catódicamente. El conocimiento del potencial de electrodo es el de mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Su medida permite determinar el grado de polarización del electrodo e incluso estimar la velocidad de corrosión metálica.

### 1.3. Los recubrimientos orgánicos

Uno de los métodos más ampliamente utilizados para retrasar los procesos de corrosión en los metales, como ya se ha citado anteriormente, lo constituyen los recubrimientos orgánicos. Excepto en los casos en los que ejercen una función puramente decorativa, un recubrimiento puede constituir una barrera aislante entre el sustrato y el medio que lo rodea, retardando el deterioro ocasionado por la atmósfera.

Dentro de los recubrimientos orgánicos nos centraremos, en particular, en las pinturas. Una pintura, según la Norma UNE-EN 971-1, es un producto pigmentado, en forma líquida, pasta o polvo, que al ser aplicado sobre un sustrato forma una

película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas.

La calidad final de un recubrimiento de pintura y su eficacia dependerán, principalmente, de una adecuada selección de sus componentes y/o diseño del sistema de protección (formulación), del método empleado para su curado y de su aplicación sobre el sustrato, sin olvidar la preparación superficial de éste [8].

#### **1.4. Las pinturas como recubrimientos protectores anticorrosivos**

Las pinturas ejercen diferentes tipos de protección sobre los sustratos metálicos en los que se aplican.

1. *Efecto barrera*. La capa de pintura posee un carácter aislante, impidiendo la entrada del oxígeno, agua e iones a la superficie del metal, resultando eficaz debido a su impermeabilidad frente a estos agentes corrosivos, dado que inhibe la reacción catódica del proceso corrosivo. La experimentación científica del fenómeno ha demostrado que debido a la elevada permeabilidad al oxígeno y al agua de la mayoría de los recubrimientos de pintura, la protección anticorrosiva mediante este mecanismo está seriamente limitada [7].

La transmisión de estos agentes químicos ocurre no solamente a través de microporos, poros u otros defectos de las capas de pintura, sino también a través de la capa de pintura. En sistemas altamente pigmentados la transmisión ocurre a través de los intersticios que existen entre las partículas de pigmento. En recubrimientos con baja concentración de pigmentación la transmisión se verifica a nivel molecular con la ayuda de grupos polares hidratables presentes en la superficie de la pintura, propensos, como se sabe, al enlace con moléculas de agua. Una vez la molécula de agua se ha fijado a la superficie de la pintura, la presión osmótica y los movimientos y vibraciones inducidos térmicamente en las moléculas de la película, hacen que aquella pueda alcanzar la superficie del metal.

De este modo y aunque con la aplicación de un recubrimiento de pintura se intenta aislar la superficie metálica del medio corrosivo, pocas veces se consigue plenamente. Todas las películas orgánicas son permeables, en cierto grado, al oxígeno y al agua, elementos fundamentales para el progreso de la corrosión metálica. Sin embargo, una correcta selección del vehículo y de los pigmentos de la pintura, junto con la determinación del adecuado espesor del recubrimiento mediante capas sucesivas, puede dar lugar a bajas velocidades de transmisión.

2. *Inhibidor*. Este mecanismo de protección anticorrosiva lo presentan aquellas pinturas que en su formulación contienen pigmentos, por lo general, de naturaleza inorgánica, que actúan de algún modo impidiendo o retardando la reacción de corrosión. Su modo de actuación puede ser directo o indirecto. La acción directa corresponde a los inhibidores llamados solubles, que promueven el mantenimiento de una película superficial protectora de óxido sobre el metal. La acción indirecta la efectúan los inhibidores llamados básicos, que forman compuestos insolubles al reaccionar con productos o subproductos del vehículo. En definitiva, mediante cualquiera de estas acciones lo que se consigue es polarizar los ánodos y/o cátodos de las pilas de corrosión que se forman, una vez el electrolito ha difundido a través del recubrimiento, reduciéndose por tanto la intensidad del proceso corrosivo [7]. En ambos casos, la formación de una película pasivante dificulta el contacto metal-atmósfera [9].

### 1.5. Componentes de las pinturas

Los principales componentes de las pinturas son: el *vehículo*, formado por el ligante y los disolventes, los *pigmentos* y los *aditivos* (Tabla I.I). Los ligantes son los componentes que al secarse polimerizan o reaccionan formando una capa sólida; los disolventes o diluyentes permiten la aplicación del recubrimiento al reducir su viscosidad; los pigmentos confieren color y opacidad, así como una mejora de su resistencia mecánica y los aditivos sirven para mejorar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos [9].

Tabla I.I. Composición básica de las pinturas.

<b>COMPONENTES FUNDAMENTALES DE LAS PINTURAS</b>		
<b>VEHÍCULO</b>	Conjunto de todos los componentes de la fase líquida de un recubrimiento.	<b>LIGANTES</b> Parte no volátil del vehículo que forma la película.
		<b>DISOLVENTES</b> Líquidos simples o mezclas de líquidos, volátiles en las condiciones de secado especificadas y capaces de disolver completamente al ligante.
<b>PIGMENTOS</b>		Sustancias, generalmente en forma de finas partículas, prácticamente insoluble en el vehículo, utilizada por sus propiedades ópticas, protectoras o decorativas.
<b>ADITIVOS</b>		Sustancias añadidas en pequeñas cantidades a un recubrimiento para mejorar o modificar una o más propiedades. Sin éstos las pinturas no resultarían funcionales.

Una pintura sin pigmento, sólo con vehículo, recibe el nombre de barniz, laca o esmalte [7]. Su acción protectora contra la corrosión se limita al efecto barrera. Los barnices no tienen carácter inhibitor. Se trata de recubrimientos que al ser aplicados sobre un sustrato, forman una película sólida, transparente, con propiedades protectoras, decorativas u otras propiedades técnicas específicas (Norma UNE-EN 971-1). La norma, además, añade que se conoce como barniz al material de recubrimiento transparente que se seca, exclusivamente, por oxidación. Las lacas son compuestos líquidos que pueden o no estar coloreados y se caracterizan por formar una película sólida a través del mecanismo de evaporación del disolvente, siendo su secado mucho más rápido que el de los barnices. Normalmente están compuestas por materiales termoplásticos que se ablandan con calor siendo su secado de tipo físico y no químico; sólo se eliminan los disolventes en que están disueltas las resinas ya que son solubles en diferentes

tipos de disolventes. Finalmente, los esmaltes son capaces de formar películas excepcionalmente lisas en tiempos de curado notablemente inferiores a las pinturas ordinarias, constituyendo películas más duras, aptas para una fase posterior de pulido y lustrado.

La cantidad de cada componente varía con el tipo de pintura, color y grado de brillo, pero su participación siempre responde a una composición centesimal aproximada [8] (Tabla I.II).

**Tabla I.II.** Tipos de recubrimiento según su composición.

	PINTURA		LACA O ESMALTE	BARNIZ
	Mate	Brillante		
<b>Ligantes</b>	15-20%	35-45%	40%	>50%
<b>Disolventes</b>	50-60%	20%	30%	30-45%
<b>Pigmentos</b>	15-20%	25-35%	30%	--
<b>Aditivos</b>	1-5%	1-5%	--	5%

### 1.5.1. Ligantes

Son los componentes básicos que forman o ligan la película, manteniendo juntas las partículas y uniéndolas al sustrato. Constituyen la parte fundamental de un recubrimiento, su función principal es dar cohesión y continuidad al film. Las propiedades del recubrimiento dependerán directamente de éstos.

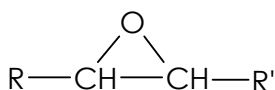
Generalmente, son de naturaleza orgánica. Entre las diferentes materias primas que pueden utilizarse como ligantes, podemos destacar los productos modificados a base de aceite de linaza y otros aceites secantes, las resinas poliméricas e incluso algunas sustancias inorgánicas como los silicatos.

Los tipos de ligantes a utilizar en la formulación de una pintura, se determinan en función de las propiedades físicas y químicas que requiera el recubrimiento. Las resinas poliméricas más comúnmente utilizadas son alquídicas, acrílicas (base disolvente o base agua), epoxis, poliuretanos, poliésteres, vinílicas y nitrocelulósicas [8].

Podemos clasificarlos atendiendo a diversos criterios, uno de los más extendidos los divide en dos categorías según su sistema de curado sea por reacción o por evaporación del disolvente: termoestables y termoplásticas [10]. El primer grupo incluye aceites, oleoresinosas, ligantes alquídicos (alcídicos), aminas, epoxis, fenólicas, poliuretanos y siliconas, por ejemplo. En el segundo encontraríamos, entre otras, clorocauchos, acrílicas y vinílicas.

Destacaremos entre todos estos posibles ligantes, las resinas epoxis, dado que van a constituir una parte fundamental dentro de esta investigación.

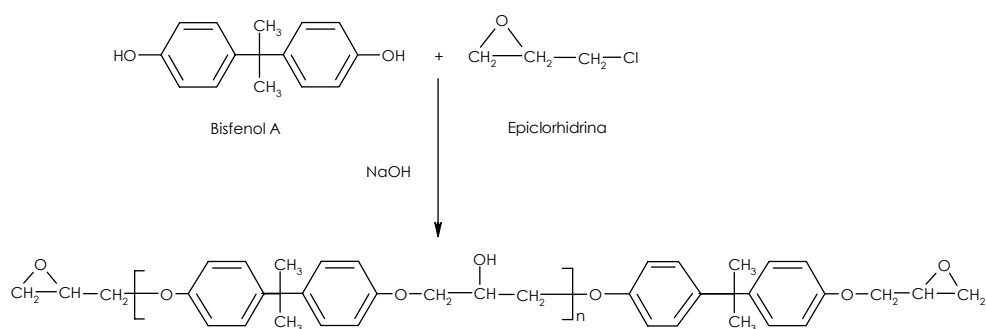
Las resinas epoxis [11-15] son compuestos que contienen uno o más anillos oxirano en el que un átomo de oxígeno se encuentra unido a dos átomos de carbono adyacentes (Fig. 1.3). La naturaleza tensionada de este anillo le confiere su alta reactividad (tanto química como bioquímica) siendo fácilmente atacado por la mayoría de las sustancias nucleófilas, para dar compuestos de adición.



**Figura 1.3.** Grupo oxirano.

Comercialmente, son sin duda los éteres los más importantes, ya que el 95% de las resinas utilizadas son diglicil-éteres obtenidos por reacción de la Epiclorhidrina con el Bisfenol A (2-2 bis (p-hidroxifenil) propano) con formación de una molécula de diglicil éter de Bisfenol A (DGEBA) [13], cuya obtención puede verse en la Figura 1.4. La razón del uso de estas materias primas es, por una parte, la alta reactividad de la epiclorhidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora

de hidrógenos activos, así como su fácil obtención. El Bisfenol A es comparativamente barato al serlo los productos de partida para su síntesis: acetona y fenol.



**Figura 1.4.** Obtención de una molécula de DGEBA.

siendo  $n$  el grado de polimerización que depende de la proporción de los reaccionantes y que hará variar consecuentemente el peso molecular de las resinas. Por lo general, las resinas comerciales son mezclas de diferentes pesos, de manera que se conoce el peso molecular promedio pero no la distribución de los oligómeros en la muestra. Las resinas epoxi líquidas tienen valores de  $n$  entre 0 y 1, mientras que para valores de  $n$  iguales o superiores a 2 son sólidas [16]. Las propiedades generales de las resinas epoxi, clasificadas según la longitud de su cadena, se muestran en la Tabla I.III.

**Tabla I.III.** Propiedades de las resinas epoxi.

Longitud de la cadena (n)	Peso molecular (aprox.)	Punto de fusión (°C)	Centros reactivos	Posibles aplicaciones
0-1	400	Líquidas	Oxirano	Curado en frío por aminas para recubrimientos
2	1000	70	Oxirano	Ésteres epoxídicos
4	2000	100	Oxirano-Hidroxilo	
8	3500	130	Hidroxilo	Secado por temperatura con resinas amínicas o fenólicas
12	6000	150	Hidroxilo	

La mayoría de las formulaciones epoxídicas están basadas en el DGEBA, cuya síntesis fue patentada por Pierre Castan en los años 30 [15].

Las resinas epoxis necesitan reaccionar con otras moléculas capaces de producir una estructura entrecruzada responsable de las propiedades finales [14]. Su ordenación química ha de ser transformada en una red tridimensional, constituida por enlaces covalentes en todas direcciones. Puesto que las resinas base son lineales, es preciso, normalmente en el momento de la aplicación, añadir un agente de entrecruzamiento o agente de curado adecuado que transforme el polímero lineal soluble en un polímero entrecruzado insoluble e infusible. Estos productos llamados endurecedores, agentes de entrecruzamiento o de curado, son moléculas polifuncionales, monómeros que reaccionan con los anillos epoxídicos. Este proceso se conoce con el nombre de curado, entrecruzamiento, endurecimiento o reticulación de la resina. Con frecuencia se utilizan aminas, poliácidos y polialcoholes, si bien las aminas y sus derivados son los más interesantes desde el punto de vista práctico cuando el curado se realiza a temperatura ambiente. Las propiedades finales del sistema vendrán dadas tanto por el tipo de resina epoxis y de agente de curado elegidos, como por la temperatura, programa de curado, grado de conversión alcanzado y entrecruzamiento producido.

El mecanismo de curado implica la interacción del anillo oxirano, fundamentalmente con hidrógenos activos, dando como resultado la apertura del ciclo y produciendo la reacción de polimerización. El mecanismo de esta reacción es de tipo iónico.

La fase de curado es sin duda el punto más crítico de la tecnología de utilización de las resinas epoxis. Todas las reacciones con los grupos epoxis son exotérmicas, siendo la temperatura un factor decisivo en la velocidad, que aumenta al hacerlo la temperatura, de ahí que sea necesario su control para evitar la degradación del material [13].

Hay agentes de curado que actúan a temperatura ambiente aunque algunos de forma tan lenta que un entrecruzamiento efectivo podría requerir mucho



tiempo. Por este motivo, algunas formulaciones necesitan de la adición de catalizadores que aceleren la reacción de curado.

Una vez efectuada la mezcla de los componentes, existe un periodo de tiempo en el cual la resina es manejable (pot-life). En la práctica, el tiempo de vida útil de mezcla o pot-life, puede variar en un amplio intervalo, lo cual es muy útil por la posibilidad que presenta de elegir la formulación más idónea en cada caso.

Los endurecedores pueden clasificarse en dos grandes grupos: catalíticos y polifuncionales. Los catalíticos actúan como iniciadores de una homopolimerización de las resina, mientras que los polifuncionales, en cantidades estequiométricas, actúan como reactivos o comonómeros dando lugar al entrecruzamiento de las moléculas de resina.

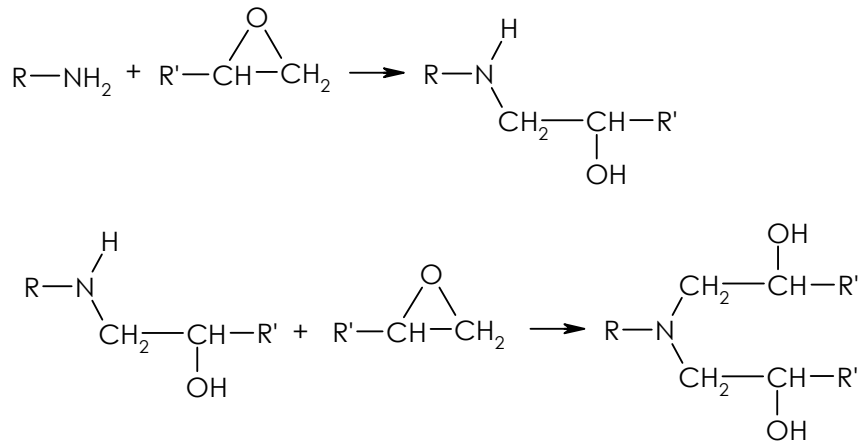
Los agentes polifuncionales son de estructura química diversa, caracterizándose por la presencia de hidrógenos activos. Los de más amplia utilización incluyen aminas alifáticas primarias y secundarias, poliaminas primarias y secundarias, ácidos polibásicos y anhídridos.

Pueden clasificarse también en función de su temperatura de trabajo: agentes de curado en frío, que actúan a temperatura ambiente incluso en atmósferas húmedas y agentes de curado en caliente cuyo entrecruzamiento se produce al elevar la temperatura entorno a los 120°C.

### **Curado de resinas epoxis con aminas**

Uno de los endurecedores más ampliamente utilizados en la formulación con resinas epoxis, es el grupo de las aminas, debido a las altas propiedades mecánicas que consiguen así como a la posibilidad de efectuar la reacción de curado a bajas temperaturas, especialmente si el endurecedor es de tipo alifático.

La reacción de curado entre una resina epoxi y una amina se puede esquematizar de la siguiente manera:



**Figura 1.5.** Reacción epoxi/amina.

La reacción de ambos monómeros provoca la formación de una red tridimensional en la que las unidades de repetición son las aminas terciarias, que constituye la "espinas dorsal" de la macromolécula [11-12, 14-15]. Estas aminas terciarias están directamente relacionadas con el grado de entrecruzamiento.

Durante la reacción de reticulación de un sistema epoxi-amina los hidrógenos activos procedentes del compuesto nitrogenado reaccionan con el grupo epoxi provocando su apertura.

Las ventajas que presentan las resinas epoxis son:

- Excelente adherencia a una amplia variedad de sustratos. Por su estructura química rica en grupos polares hidroxilos y éteres, las resinas epoxis son buenos adhesivos sin necesidad de tiempos de exposición largos ni de grandes presiones.
- Baja contracción durante el proceso de curado, ya que habitualmente el proceso no implica la separación de productos secundarios volátiles.

- Altas propiedades mecánicas, superiores a las de cualquier otro recubrimiento. Su bajo índice de contracción disminuye la posibilidad de tensiones.
- Elevado poder como aislante eléctrico.
- Gran resistencia química, que vendrá influenciada por el agente de curado.
- Gran versatilidad: siendo los plásticos termoestables más versátiles, ya que pueden alterar sus propiedades sin más que variar cualquiera de los modificadores y/o los agentes de curado.
- Cabe destacar además su baja viscosidad, elevada dureza y buena resistencia a la humedad y a la fatiga.

Todas estas características han supuesto que las resinas epoxis posean múltiples aplicaciones:

- Adhesivos de gran resistencia
- Aditivos en el fraguado del cemento
- Recubrimientos
- Laminados
- Pavimentos
- Moldes
- Sellados

### **1.5.2. Disolventes**

Constituyen la fracción volátil del recubrimiento y son, por lo general, sustancias orgánicas o agua. Proporcionan fluidez a la resina, disminuyendo su viscosidad y facilitando su aplicación. Se mezclan con los pigmentos y demás partículas, formando una dispersión o una suspensión coloidal, capaz de penetrar en los poros o irregularidades del sustrato, caso de que existan. Se evaporan durante el proceso

de secado sin afectar a las propiedades del recubrimiento y no forman parte de la película seca.

Se utilizan una amplia gama de disolventes [8] tales como hidrocarburos alifáticos (white spirit), hidrocarburos aromáticos (xileno, tolueno), cetonas [metil-etil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK), ciclohexanona], alcoholes (metanol, isopropanol, isobutanol, butanol), ésteres (acetato de etilo, de isobutilo, de butilo, metoxipropilo) y éteres glicólicos (metoxipropanol, butilglicol, butildiglicol).

En las formulaciones de pinturas se suelen efectuar combinaciones de varios disolventes. Los más utilizados son el tolueno, xileno, metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK), acetato de butilo...

El grado de humedad del ambiente afecta de manera significativa al proceso de evaporación del disolvente durante el secado [17]. La temperatura tiene una importancia relativa en la evaporación, ya que con la utilización de disolventes altamente volátiles, se han conseguido aplicar con éxito algunas pinturas vinílicas por debajo de los 0°C.

En una pintura, los disolventes que se encuentran próximos a la superficie, pueden evaporarse más fácilmente, de ahí la dificultad de evaporación cuando se trabaja con espesores elevados. En estos casos, se debe tener en cuenta que el aumento de viscosidad dificultará el paso del disolvente más cercano al sustrato.

De manera teórica, y sin tener en cuenta otros condicionantes, se puede decir que el tiempo de evaporación del disolvente aumenta proporcionalmente al cuadrado del espesor de la película de pintura aplicada.

### **1.5.3. Pigmentos**

Son sustancias sólidas e insolubles de materiales orgánicos o inorgánicos, dispersas en la resina para proporcionar color, brillo y opacidad al recubrimiento.

Mejoran también su resistencia mecánica y química. El tipo de pigmento determina el color y su estabilidad, mientras que la cantidad de pigmento determina el brillo y la opacidad del recubrimiento.

Los principales pigmentos empleados se pueden clasificar según su finalidad o función en el recubrimiento, como se observa en la Tabla I.IV [17]. Destacan entre otros:

*Inertes o de refuerzo (cargas).* Son sustancias sólidas inorgánicas que ejercen un papel de relleno, dificultando el paso de los reactivos químicos a través de la capa de pintura y pudiendo llegar a influir en sus propiedades mecánicas. Poseen un débil poder colorante y cubriente y se incorporan al vehículo por razones técnicas o de costo, ya que son productos, por lo general, económicos si los comparamos con otro tipo de pigmentos. La mayoría son blancos o casi blancos en seco, aunque se vuelven transparentes al humectarlos, y los hay de variada absorción de aceite, tamaño de partícula y configuración geométrica. Las cargas económicas, como el carbonato de calcio de partícula gruesa se usan para rellenar volumen en los recubrimientos y tienen un impacto casi nulo en el comportamiento.

*De color.* La finalidad de los pigmentos coloreados no es otra que la de dar color y opacidad a las capas de pintura. Generalmente son de origen mineral y tienen como principal misión cubrir el soporte con el aspecto deseado, y en ocasiones, reforzar la acción del ligante. El poder cubriente y colorante de una pintura se mide por la cantidad en peso que es preciso emplear por unidad de volumen de pintura para obtener una película patrón. El número de colores base está limitado por los pigmentos simples.

*Ignífugos.* Los pigmentos ignífugos consumen el oxígeno del ambiente y, por lo tanto, disminuyen la facilidad de combustión por motivar ausencia de comburente.

*Dispersantes.* Actúan facilitando la dispersión de los componentes de la pintura.

Tabla I.IV. Algunos de los principales pigmentos.

<b>INERTES O DE REFUERZO</b>	Talco - $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ Dióxido de Titanio - $\text{TiO}_2$ Sulfato de Calcio - $\text{CaSO}_4$ Sulfato de Bario - $\text{BaSO}_4$
<b>DE COLOR</b>	Cromato de Plomo (amarillo de Cr) - $\text{PbCrO}_4$ Cromato de Zinc (amarillo) - $\text{ZnCrO}_4$ Óxido de Cromo (esmeralda) - $\text{CrO}_2$ Óxido de Hierro (rojo) - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Silicatos de Aluminio y Sodio (azul) - $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ Azul de Prusia - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
<b>IGNÍFUGOS</b>	Óxido Antimonioso - $\text{Sb}_2\text{O}_3$
<b>DISPERSANTES</b>	Negro de Carbón - C Negros de Humo
<b>ANTICORROSIVOS O INHIBIDORES</b>	Minio de Plomo - $\text{Pb}_3\text{O}_4$ Cromato de Zinc - $\text{ZnCrO}_4$ Cromato de Estroncio - $\text{SrCrO}_4$ Tetraoxocromato de Zinc - $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ Fosfato de Cromo - $\text{CrPO}_4$ Fosfato de Zinc - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

*Anticorrosivos.* [1] Se utilizan para aumentar la resistencia a la corrosión de las pinturas. Los pigmentos anticorrosivos (Tabla I.V) pueden actuar por efecto barrera, dificultando el camino del agua, el oxígeno y los contaminantes a través de la película, siendo químicamente inertes o mediante interacción química orientada a detener el avance de las reacciones de corrosión.

Tabla I.V. Clasificación de los pigmentos anticorrosivos.

Pigmentos anticorrosivos	Mecanismo de actuación
	EFFECTO BARRERA
	Aluminio en láminas Óxido de hierro micáceo
a base de...	QUÍMICO
<b>PLOMO</b>	Minio de Plomo - $Pb_3O_4$ Sílico-Cromato básico de Plomo ( $3PbO.PbSiO_3 + PbO.PbCrO_4 + SiO_2$ ) Silicato básico de Plomo - $3PbO. 2SiO_2.H_2O$ Cianamida de Plomo - $Pb(CN)_2$ Sulfato básico de Plomo - $Pb(SO)_4$ Plumbato de Calcio - $Ca_2PbO_4 + 2CaO.PbO_2$
<b>CROMATOS</b>	Cromato de Zinc - $ZnCrO_4$ Cromato de Estroncio- $SrCrO_4$ Tetraoxicromato de zinc - $ZnCrO_4.4Zn(OH)_2$ Cromato de Bario - $BaCrO_4$
<b>MOLIBDATOS</b>	Molibdato básico de zinc - $xZnO.ZnMoO_4$ Molibdato básico de zinc y calcio
<b>BORATOS</b>	Metaborato de Bario - $BaB_2O_4.H_2O$ Borato de zinc - $ZnB_2O_4$
<b>FOSFATOS</b>	Fosfato de cromo - $CrPO_4$ Fosfato de zinc - $Zn_3(PO_4)_2$ Fosfato de zinc y aluminio $xZn_3(PO_4)_2.yAlPO_4.zH_2O$ Trifosfato de aluminio - $AlH_2P_3O_{10}.2H_2O$ Fosfato de hierro y de zinc $Zn_3(PO_4)_2 + Fe_3(PO_4)_4$
<b>Ferritas</b>	
<b>Pigmentos de Intercambio iónico</b>	
<b>Tannatos</b>	
<b>Polvo de zinc</b>	

Los más utilizados son:

### **Minio de Plomo**

Su fórmula es  $Pb_3O_4$  ( $2PbO.PbO_2$ ), pero siempre contiene alguna cantidad de  $PbO$  libre. Su efecto protector se debe a una disminución de la permeabilidad del recubrimiento y a la pasivación del sustrato metálico. Se debe tener en cuenta que el  $PbO$  es algo soluble en agua, por su carácter básico da un pH elevado, y forma jabones con los ácidos grasos que son generados por hidrólisis. Estos jabones actúan por un lado taponando e hidrofobando las vías de penetración del agua en la película y por otro, como agentes pasivantes por oxidación de iones ferrosos a iones férricos, seguida de precipitación de sales mixtas férricas y de plomo. La

principal aplicación del minio de plomo está en imprimaciones a base de aceites secantes para ser aplicadas a temperatura ambiente sobre acero en condiciones de preparación de superficies poco satisfactorias.

### **Cromato de zinc**

Por su carácter oxidante, los cromatos actúan por pasivación del ánodo. El cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente y la capa firmemente adherente que se deposita sobre el ánodo consiste en óxidos mixtos férricos y crómicos. Pero además resulta que, al mismo tiempo, iones tetravalentes formados en la reducción del pigmento por el mismo ligante precipitan con los iones  $\text{OH}^-$  formando en el cátodo una película insoluble de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , por lo que también se consideran inhibidores catódicos.

Los cromatos de zinc (y potasio)  $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K} \cdot 2\text{CrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  han dejado de utilizarse debido a la toxicidad de los compuestos solubles de cromo hexavalente. Su ventaja principal responde a la eficacia en un amplio abanico de concentraciones y ligantes, que se ha visto alterada por su carácter tóxico.

### **Fosfato de zinc**

El fosfato de zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) constituyen el grupo de pigmentos anticorrosivos en más creciente uso. Su efecto protector se debe a la formación de fosfatos complejos de zinc y de hierro en el ánodo y a la precipitación de hidróxido de zinc o incluso  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$  sobre el cátodo.

### **Pigmentos de intercambio iónico**

Este tipo de pigmentos anticorrosivos posee una acción protectora basada en un mecanismo de intercambio de los cationes agresivos ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) por cationes inofensivos del pigmento como puede ser el  $\text{Ca}^{2+}$ . Este sistema presenta la ventaja de que la acción protectora se efectúa solamente a medida que es requerida, a diferencia de los pigmentos más o menos solubles en los que la solubilización va progresando independientemente del grado de ataque.



### **Polvo de zinc**

Si bien la protección por sacrificio es la que se da de manera efectiva en los primeros tiempos de servicio del recubrimiento, con el tiempo los huecos entre partículas de zinc metálico se van llenando con los productos de oxidación del mismo zinc (óxidos e hidróxidos), formándose una barrera que impide el paso del agua y del oxígeno.

### **Aluminio en láminas**

Mejora la impermeabilidad de la película, así como también protege de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja. El aluminio tipo "non-leafing" no presenta tratamiento superficial y sus láminas se incorporan normalmente en el seno de la película, formando una barrera que impide el paso de los iones. El aluminio tipo "leafing" presenta un tratamiento superficial con ácido esteárico que impide que las láminas se mojen con los ligantes de las pinturas y en consecuencia tienden a flotar formando una capa de aluminio en el exterior del recubrimiento.

### **Óxido de hierro micáceo**

Destacar que este tipo de pigmento no contiene mica; su nombre se debe a la forma de sus partículas laminares. Proporciona un excelente grado de impermeabilización y protección frente a la radiación ultravioleta. No presenta una actividad anticorrosiva activa, pudiendo ser utilizado tanto en unión con pigmentos anticorrosivos activos, como en capas intermedias donde actuará como refuerzo mecánico y promotor de la adherencia.

#### **1.5.4. Aditivos**

Son sustancias que se añaden a la pintura en pequeñas cantidades no excediendo normalmente del 5 % respecto al total de la pintura, con el fin de conseguir determinadas propiedades físicas y químicas del recubrimiento tales como secado, brillo, estabilización... Dentro de este grupo (Tabla I.VI) se incluyen tensoactivos surfactantes, espesantes, biocidas y fungicidas, estabilizadores,

antiespumantes, catalizadores, antifloculantes, antisedimentantes, secantes, antipiel... [18]

**Tabla I.VI.** Tipos de aditivos.

	<b>Propiedades</b>	<b>Tipos</b>
<b>Secantes</b>	Aumentan la velocidad de secado en pinturas alquídicas y oleorresinosas.	Octatos metálicos
<b>Antipiel</b>	Evitan la formación de piel en el envase durante el almacenamiento.	Compuestos quinónicos, metil-etil-cetóxima
<b>Humectantes-emulsionantes</b>	En pinturas al agua mejoran la estabilidad en el envase.	
<b>Dispersantes</b>	Mejoran la dispersión del pigmento.	Poliacrilato de sodio, hexametáfosfato de sodio
<b>Nivelantes</b>	Evitan la "cáscara de naranja", el flotado de pigmentos (formación de celdillas de Benard) o el efecto de estriado al pintar por inmersión.	Acrilatos, siliconas modificadas, polímeros fluorados
<b>Espesantes asociativos</b>	Reaccionan con grupos funcionales de las pinturas, pudiendo formar puentes de hidrógeno en pinturas al agua.	Tipo acrílico o uretánicos
<b>Espesantes para sistemas al solvente</b>	Mejoran las propiedades reológicas y evitan el chorreo en capas gruesas.	Aceites de ricino hidrogenados
<b>Antisedimentantes</b>	Evitan la sedimentación o decantación especialmente de pigmentos de alto peso específico.	Bentonas, lecitina de soja
<b>Antiespumantes</b>	Evitan el exceso de aire en las pinturas durante el proceso de elaboración y la formación de burbujas en su aplicación.	Aceites minerales emulsionados, alcoholes, aditivos de silicona
<b>Retardadores de fuego</b>	Evitan la rápida propagación en el caso de incendios.	Anhídrido tetracloroftálico, compuestos halogenados, óxido de antimonio (III)
<b>Biocidas (conservadores), bactericidas, funguicidas</b>	Evitan el deterioro por descomposición, especialmente de pinturas al agua, durante el almacenamiento y/o el deterioro del film sobre las superficies.	Tetracloroisofalónitrilo
<b>Buffers</b>	Ajustan el pH para mejorar la estabilidad.	Metaborato de bario
<b>Coalescentes</b>	Permiten buena formación de film en pinturas de látex a bajas temperaturas.	Texanol, glicoles
<b>Anticongelantes</b>	Evitan que las pinturas se congelen a bajas temperaturas.	Etilenglicol, propilenglicol

## 1.6. Tipos de pinturas

Las pinturas se clasifican según su composición, método de secado, según la aplicación a que van destinadas, la finalidad de la capa de pintura, el procedimiento empleado de aplicación...

Trataremos en este punto tan sólo de su clasificación en función de la composición, que puede hacerse según el ligante, el disolvente o el pigmento [8-9].

### a. Según el ligante

#### **Al aceite**

Las pinturas de aceite son dispersiones de pigmentos en aceite secante (aceite de linaza crudo o tratado térmicamente), diluidas con disolventes alifáticos hasta conseguir una fluidez que permita su aplicación sobre superficies. El aceite seca lentamente por oxipolimerización, formando una película blanda y elástica. Para acelerar el secado se adicionan pequeñas cantidades de sales metálicas, que actúan de catalizadores: naffanatos u octoatos de plomo, cobalto y manganeso.

Las pinturas de aceite de linaza u otro tipo de aceite adecuado, presentan buena adherencia y excelente humectabilidad respecto a diferentes superficies metálicas a proteger. No obstante ofrecen sólo aceptable resistencia al paso del oxígeno, del agua y de los iones. Estas pinturas, una vez aplicadas, son fácilmente atacadas por los álcalis, que se forman como subproductos de la corrosión, convirtiéndolas en jabones débiles y blandos; reacciones de saponificación. Son de poco uso en la actualidad.

#### **Óleo-resinosas**

Las pinturas óleo-resinosas son barnices pigmentados que contienen una combinación de aceites y resinas cocidos conjuntamente y diluidos con disolventes volátiles. Para acelerar el secado se añaden secantes en pequeña proporción. Las resinas proporcionan adherencia, brillo, tenacidad y resistencia a la corrosión y a la abrasión. Los aceites contribuyen a la flexibilidad y resistencia a la intemperie. Estas

pinturas suelen presentar singular resistencia a la intemperie, pero baja resistencia a los álcalis y el agua.

Son aconsejables para el pintado de materiales o estructuras expuestas a medios muy agresivos.

### **Alquídicas**

Son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y de ácidos policarboxílicos, combinados con los ácidos de los diversos aceites secantes, semisecantes y no secantes en diferentes proporciones.

La glicerina es el alcohol utilizado corrientemente para fabricar resinas alquídicas, le siguen la pentaeritrina, que tiene cuatro grupos hidroxílicos.

El anhídrido ftálico es el principal ácido policarboxílico empleado en la fabricación de resinas alquídicas, seguido del ácido maléico y de los ácidos succínico, adípico, azelaico, isoftálico, tereftálico.

Los aceites de linaza, soja, ricino, coco... se emplean para producir resinas alquídicas. Las pinturas alquídicas han desplazado a las pinturas al aceite en el mantenimiento en diferentes ambientes. Presentan un secado más rápido, mayor dureza, mejor retención del brillo y mayor resistencia al agua.

### **Amínicas**

Las resinas amínicas más empleadas en la fabricación de pinturas son las melaminas y las urea-formaldehído butiladas, obtenidas por reacción de la urea y el formaldehído para formar la dimetilurea, la cual, a su vez, reacciona con butanol para dar, finalmente, urea-formaldehído butilada. El butanol proporciona a las resinas su solubilidad en disolventes orgánicos, baja viscosidad en disolución y disminución de la velocidad de secado.

### **Fenólicas**

Se fabrican a partir del fenol y de fenoles para-sustituídos, que reaccionan con el formaldehído para formar grupos metilol en los anillos de fenol. Genera polímeros por reacción de estos grupos de metilol formando puentes de metileno y agua.

### **Bituminosas**

Son formuladas con betunes asfálticos y alquitrán de hulla. Son sólidas a temperatura ambiente y funden al calentarse. Los betunes son productos naturales derivados del petróleo y ricos en hidrocarburos alifáticos, de cadena abierta como los alcanos, alquenos y alquinos, mientras que los alquitranes contienen hidrocarburos aromáticos, benceno y derivados. Se aplican para pintar los bajos de los coches y para cubrir la zona del casco de los buques en la línea de flotación. Son de color negro, poco resistentes a la acción de la intemperie pero muy resistentes al agua y reactivos químicos.

### **Vinílicas**

Utilizan resinas formadas a partir de monómeros que contienen dobles enlaces que reticulan en moléculas de largas cadenas. Entre éstas están las resinas derivadas de los monómeros cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno y sus derivados, butadieno, acrilonitrilo y ésteres acrílicos y metacrílicos.

Los monómeros de vinilo generalmente son gases o líquidos volátiles, de baja viscosidad a temperatura ambiente. Al polimerizar se convierten en sólidos casi incoloros.

Durante el secado de estas pinturas no se necesita el oxígeno. Se forman películas tenaces y homogéneas por sinterización. Tienen buena flexibilidad y resistencia a la abrasión. Tienen excelente resistencia química a los ácidos, a los álcalis y al alcohol. Se disuelven en acetona y en fenoles.

### **Epoxis**

Los ligantes se obtienen a partir del bisfenol A y de la epiclorhidrina en distintas proporciones, según las propiedades esperadas del producto acabado. No reticulan por sí solas, sino que necesitan endurecedores, tales como aminas, poliamidas, ácido grasos o resinas fenólicas. El peso molecular más elevado está unido generalmente con una mayor tenacidad y resistencia a la abrasión, humedad y ataque químico, pero con poder de disolución más bajo y menos contenido de sólidos a la viscosidad de aplicación.

### **Brea-epoxi**

Están constituidas por una mezcla de resinas epoxídicas y de asfalto o brea de hulla, capaz de curar dando una textura altamente reticulada.

Tienen buena resistencia al agua, incluso a temperaturas elevadas, buena adherencia y buena resistencia química a los ácidos, álcalis y sales. Además se suelen conseguir elevados espesores con pocas capas de pintura. El principal inconveniente es que sólo se fabrican en colores oscuros.

### **Poliuretanos**

Emplean algunos de los productos químicos que se utilizan en la fabricación de plásticos, fibras sintéticas y espumas. Los dos componentes principales, que suelen ser isocianatos, principalmente disocianato de tolueno, poseen, en su molécula, puntos reactivos y, una vez mezclados, empiezan a reaccionar entre sí formando una masa tenaz de material plástico.

Los dos componentes principales deben mezclarse inmediatamente antes de su aplicación. La principal propiedad de estas pinturas es su resistencia química a los ácidos, álcalis y a los hidrocarburos alifáticos.

### **Clorocaucho**

El clorocaucho es una resina sintética quebradiza, que se fabrica mediante el tratamiento del caucho en disolución con cloro, hasta que el caucho haya

incorporado a su estructura un 67% de cloro. Esta alteración de su composición química disminuye drásticamente la elasticidad típica del caucho. El caucho clorado se debe modificar con plastificantes para poderse utilizar en la fabricación de las pinturas.

Si la modificación se realiza con aceites secantes y resinas alquídicas, se obtiene una mayor facilidad de aplicación y un mejor acabado, a expensas de disminuir la resistencia química. Estas pinturas tienen gran resistencia a los ácidos (sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico...) y a los álcalis. Pero si se calientan a temperaturas de 60-70 °C se inicia un paulatino proceso de desintegración con desprendimiento de ácido clorhídrico.

### **Zinc-silicatos**

Los silicatos se fabrican a partir de la arena, mediante tratamiento con sosa cáustica a elevada temperatura y a elevada presión, en autoclave. El silicato sódico así obtenido se hace reaccionar para fabricar el silicato de etilo, sólo soluble en disolventes orgánicos.

El pigmento de estas pinturas es el zinc, el cual proporciona protección catódica al sistema aplicado.

Estas pinturas son duras y, por lo tanto, extremadamente resistentes a la abrasión. La capa de pintura aumenta la dureza, la tenacidad y la adherencia a medida que envejece y está expuesta a la intemperie. Su principal inconveniente es que no resisten condiciones de pH inferiores a 6 ni superiores a 8, por eso se utilizan como imprimación.

### **Siliconas**

De la policondensación de los silanoles se obtienen siliconas que protegen las superficies metálicas contra la corrosión. Para su fabricación se parte de tetracloruro de silicio, que se transforma en alquil o arilhaluros de silicio, en los que es posible sustituir el cloro por grupos  $\text{OH}^-$ . Los silanoles policondensan y dan lugar a las siliconas, solubles en disolventes orgánicos. Las principales características de las

películas de siliconas son la elevada resistencia térmica (hasta los 600°C), la eficaz resistencia al envejecimiento y la resistencia química frente al agua, a los agente orgánicos y a otros reactivos.

#### **b. Según el disolvente**

Desde un punto de vista medioambiental, debido a la diferente naturaleza de los impactos ambientales asociados a su utilización, la clasificación más habitual de las pinturas se realiza atendiendo a los disolventes que contienen [8]. Así se habla de:

##### **Pinturas en base disolvente**

Se clasifican a su vez en convencionales y con alto contenido en sólidos en función de la proporción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) que contienen.

Debido a sus propiedades de facilidad de aplicación, versatilidad para cambios de color... han dado lugar a que este tipo de pinturas sea el más ampliamente utilizado dentro de la industria.

Las pinturas en base disolvente convencionales contienen en su composición una concentración variable de disolventes que puede oscilar entre el 40-60% en peso. Existen una gran variedad de disolventes que se suelen emplear en la formulación de este tipo de pinturas, pero los más utilizados son el tolueno, xileno, nafta aromática, MEK, MIBK y acetato de butilo.

Desde una perspectiva medioambiental, uno de los aspectos más relevantes en la aplicación de pinturas es la emisión de compuesto orgánicos volátiles que se produce debido al contenido de disolventes que se emplean en su formulación y que puede suponer un riesgo para la salud de los trabajadores. Los VOC experimentan reacciones químicas en la atmósfera que originan diversos efectos indirectos, entre ellos la formación de oxidantes fotoquímicos y su principal componente, el ozono.



### **Pinturas en base agua**

Se trata de recubrimientos que utilizan agua como disolvente para dispersar la resina. Por lo general, contienen hasta un 5 % de disolventes, como éteres glicólicos, y el contenido en sólidos es similar al de las pinturas convencionales.

Su aplicación puede ser difícil a bajas temperaturas y alta humedad relativa, ya que la viscosidad de la pintura aumenta a medida que desciende la temperatura. Este tipo de pinturas tiene un tiempo de secado mayor que las de base disolvente, lo que puede disminuir la productividad o requerir una inversión en un horno de secado.

Además de reducir las emisiones de VOCs durante la aplicación, reducen el riesgo de incendio, son más sencillas de limpiar, generan menos residuos... en contraposición a estas ventajas está la necesidad de adquirir equipos especiales para su aplicación dado que se requieren materiales resistentes a la corrosión.

Se pueden distinguir:

*Hidrosolubles.* Son pinturas cuyas moléculas de resinas se dispersan completamente en agua una vez neutralizadas con aminas. Contienen un co-disolvente de tipo alcohólico, éteres de glicol u otros disolventes oxigenados que sean miscibles con el agua.

*Emulsionables.* Se trata de resinas insolubles en agua que se quedan suspendidas en ésta, formando una emulsión por modificación de la resina o por la adición de agentes emulsificantes. Se utilizan cantidades pequeñas de co-disolvente orgánico (inferiores al 5% en peso) que se evaporará durante el secado.

### **Pinturas en polvo**

Los recubrimientos en polvo consisten en un material finamente pulverizado de resina mezclada con pigmentos. Estos recubrimientos se aplican en seco con equipos de pulverización electrostáticos o en lecho fluidizado. La parte recubierta se cura fundiendo y posteriormente reticulando la resina.

Hay dos clases fundamentales de resinas de recubrimientos en polvo: termoestables y termoplásticas. Las termoestables están basadas en sistemas que cuando se calientan se fusionan en una película continua y luego reaccionan químicamente para formar un polímero de gran peso molecular. Se forma así una película permanente que soporta el calor y no puede volver a fundirse. Las resinas termoplásticas son polímeros de mayor peso molecular (poliamida, PVC, fluoropolímeros y poliolefinas), se utilizan en aplicaciones de películas más gruesas, no sufren cambios en su estructura molecular, por lo que pueden refundirse una vez aplicadas.

### **Pinturas de curado por radiación**

El curado por radiación utiliza la radiación ultravioleta o la radiación electromagnética por haz de electrones para polimerizar recubrimientos especialmente formulados sobre un sustrato. Estos recubrimientos, mezclados con una pequeña cantidad de materiales denominados fotoiniciadores se exponen a una fuente de luz UV, iniciando la reticulación. La velocidad de polimerización depende de la intensidad de la radiación utilizada y su longitud de onda, tipo de fotoiniciador y permeabilidad de la pintura a la radiación.

El curado con haz de electrones (EB) reticula el recubrimiento exponiéndolo a electrones de baja energía; sin embargo, debido al alto coste asociado de los generadores de haz de electrones, este método de curado representa sólo entre un 10-15% del mercado total de curado por radiación.

Los recubrimientos suelen ser 100% líquidos reactivos, eliminando por completo el uso de disolventes. Sin embargo, alguna de las resinas de estos recubrimientos contiene monómeros que se pueden volatilizar, resultando emisiones de VOCs bajas que dependerán de la formulación.

Las inversiones para sistemas de curado UV son, por lo general, más altas que las inversiones para los hornos convencionales y ocupan menos espacio. Sin embargo, los generadores de haz de electrones son caros, complejos y grandes. Además, el oxígeno tiene un efecto inhibitor sobre el entrecruzamiento iniciado por

el haz de electrones, por lo tanto, será necesaria una atmósfera inerte de nitrógeno con concentraciones de oxígeno de menos de 100 ppm para efectuar un curado adecuado.

Una formulación para un recubrimiento de curado por radiación consiste en una mezcla de oligómeros (polímeros de bajo peso molecular), monómero, aditivos, pigmentos y fotoiniciadores. El oligómero utilizado en la formulación será fundamental en la determinación de las propiedades finales del acabado. Las resinas utilizadas en las pinturas convencionales pueden ser modificadas químicamente para su utilización en sistemas de curado por radiación introduciendo el grupo acrilato y/o vinilo. Las características físicas y químicas de las resinas se mantienen después de la modificación. Los oligómeros más comúnmente empleados son uretanos, epoxis, poliésteres y siliconas acriladas.

Estos recubrimientos curan rápidamente, no requieren altas temperaturas para su polimerización y, por lo tanto, son especialmente útiles en materiales sensibles al calor como papel, madera y plástico.

### **c. Según el pigmento**

Cabría destacar en este apartado tantos recubrimientos como tipos de pigmentos pero tan sólo nombraremos algunos de las más importantes.

#### **Antiincrustantes**

Algunos aditivos mezclados con las pinturas actúan de eficaces remedios para evitar la incrustación de seres marinos en el casco de los barcos. Se comportan a modo de sustancias tóxicas para los microorganismos marinos que tienen tendencia a fijarse en las superficies metálicas de los buques. Entre ellos destacan: óxido cuproso, óxido de mercurio, pesticidas y herbicidas tipo DDT, organometálicos que contienen plomo y estaño...

**Anticorrosivas**

Inhiben el proceso de corrosión por formación de películas protectoras o actuando como ánodos frente al sustrato metálico (metales de sacrificio).

**Ignífugas**

Consumen el oxígeno del ambiente retardando el proceso de combustión.

**Tabla I.VII.** Clasificación de pinturas en función de su composición.

<b>LIGANTE</b>	
Al aceite	Epoxídicas
Oleo-resinosas	Brea-epoxi
Alquídicas	Poliuretanos
Amínicas	Clorocaucho
Fenólicas	Zinc-silicatos
Bituminosas	Siliconas
Vinílicas	
<b>DISOLVENTE</b>	
Base disolvente Base agua En polvo De curado por radiación	
<b>PIGMENTO</b>	
Antiincrustantes Anticorrosivas Ignífugas...	

**1.7. Diseño del sistema de recubrimiento**

Por lo general en la protección por recubrimientos orgánicos no se emplea una única capa de pintura sino un conjunto de ellas con una función específica, constituyendo lo que se denomina *sistema de recubrimiento* [3, 7]. Podemos encontrarnos con imprimaciones, capas de fondo o intermedias y acabados.

**Imprimación.** Es la primera capa de pintura en contacto directo con el sustrato metálico. Constituye la base del sistema de pintura y actúa en ocasiones sellando la superficie. Su función es servir de anclaje para las siguientes capas y evitar la oxidación en sustratos metálicos. Posee bajo espesor y debe ser capaz de asegurar una buena adherencia y de proteger y retardar el proceso de corrosión. En la formulación de una pintura de imprimación entra en juego, por lo tanto, el componente de inhibición de la corrosión que poseerán determinados pigmentos adicionados a la resina, y la existencia de grupos polares en el vehículo que garanticen un equilibrio entre las propiedades de adherencia y permeabilidad del polímero. No es requisito indispensable el que posean una especial resistencia al ambiente donde va a quedar expuesto el sistema anticorrosivo.

**Capa de fondo.** Se aplica sobre la imprimación (aunque no siempre es necesario) con objeto de aumentar el espesor del sistema de pintura y conferir uniformidad al sustrato. Su composición, por lo general, no difiere de ésta, aunque es habitual que los pigmentos utilizados sean inertes. Es necesaria una elevada compatibilidad con las capas de imprimación y de acabado. Al igual que en el caso anterior, no es necesario que sean particularmente resistentes al medio en que va a estar el sistema.

**Acabado.** Se aplica como última capa del sistema, bien sobre la imprimación o sobre la capa intermedia. Al estar en contacto directo con el medio ambiente, es responsable de la resistencia a los agentes atmosféricos. También deberá cumplir exigencias estéticas tales como buena retención de color y brillo.

### 1.8. Métodos de aplicación

A la hora de aplicar un recubrimiento se deberán tener en cuenta, entre otros factores, las condiciones meteorológicas ambientales, composición de la mezcla, tiempos de secado y curado, espesor óptimo por capa, intervalos de aplicación entre capas...

Un factor de máxima importancia en cuanto a la capacidad protectora del sistema es la "continuidad" del recubrimiento, dado que en la práctica es casi imposible obtener películas libres de microporos que podrían actuar como zonas anódicas con relación al resto de superficie pintada que actuaría como cátodo.

La aplicación de pinturas a las superficies de acero se lleva a cabo, normalmente mediante brocha o pistola. En algunos casos, también se usa el rodillo. En circunstancias especiales será necesario recurrir a los procedimientos de inmersión o aplicación a espátula y a la pulverización hidráulica.

### **A brocha**

El mejor procedimiento consiste en cargar abundantemente la brocha y extender la pintura sobre la superficie de manera uniforme. La pintura moja adecuadamente el sustrato y penetra más profundamente en la superficie preparada. Las pinturas constituidas por resinas sintéticas y plásticas secan rápidamente y se vuelven pegajosas en un corto espacio de tiempo. Por lo tanto, una vez aplicadas, estas pinturas no deben repintarse excesivamente. Los mejores resultados se obtienen extendiendo la pintura desde el sustrato todavía sin pintar hacia las zonas previamente pintadas.

### **A pistola**

La mayor parte de los recubrimientos para mantenimiento se aplican a pistola. Este método, además de ser más rápido que los otros (excepto la inmersión), proporciona una película de espesor más uniforme. Teniendo en cuenta que la presión de aire es la fuerza motriz en la aplicación a pistola, es fundamental disponer de un compresor que proporcione un caudal adecuado de aire a 7 Kg/cm<sup>2</sup> de presión. La mayoría de los equipos de aplicación a pistola necesitan un caudal de aire de aproximadamente 30 litros/min.

### **Pulverización hidráulica**

Actualmente está teniendo gran aceptación un nuevo tipo de equipos de pulverización hidráulicos, llamados también "sin aire" o "airless". Se suelen considerar

como una variante de la aplicación a pistola. En estos equipos no se emplea el aire para la atomización del fluido. La pulverización se obtiene simplemente forzando el paso de la pintura, sometida a alta presión, a través de un orificio extremadamente pequeño. Cuando el material atraviesa el orificio, se expansiona y es proyectado sobre la superficie que hay que pintar en forma de gotas muy pequeñas.

La principal ventaja de este equipo radica en la eliminación de la sobre-pulverización. Por lo tanto, se pueden llevar a cabo aplicaciones de acabado más liso, especialmente sobre esquinas y aristas, y las pérdidas de material en el aire son mínimas. Las ventajas económicas de trabajar con equipos de pistola sin aire radican en una mayor velocidad de aplicación, un mayor poder de cubrición por litro y una reducción del consumo de aire comprendida entre el 30 y el 70%, según el producto que se aplique y otros factores.

### **1.9. Tipos de secado**

Podemos hablar de dos tipos de secado: físico y químico. El secado físico tiene lugar bien por calor (sinterización) bien por evaporación de disolventes, mientras que el químico puede ser oxidativo o a través de reacciones químicas.

#### **Secado por acción de la temperatura**

La polimerización del ligante se realiza por el calor externo aportado en hornos de convección, infrarrojos... Las temperaturas oscilan entre 100 y 200°C y tiempos entre 5 y 30 minutos, por lo general. Destacan las pinturas formuladas con resinas alcídicas o poliéster combinadas con amínicas, resinas acrílicas termoestables, resinas epoxídicas combinadas con fenólicas o amínicas...

#### **Secado por evaporación de disolventes**

El ligante no sufre ninguna variación durante el proceso de secado. Son resinas duras, disueltas en disolventes y que después de la evaporación vuelven a su estado original. Destacan las resinas nitrocelulósicas, vinílicas, acrílicas termoplásticas...

**Secado oxidativo**

Los ligantes se caracterizan por poseer ácidos grasos en su estructura. El secado se realiza por absorción del oxígeno del aire después de la evaporación del disolvente. A este grupo pertenecen las pinturas a base de aceites vegetales, resinas alquídicas modificadas con aceites secantes...

**Secado por reacción química**

En ellas debe producirse la reacción con un segundo componente o endurecedor, añadido previamente a su aplicación. Las más conocidas son las resinas epoxis con endurecedores de tipo amidas o aminas, resinas de poliéster o hidroxiacrílicas endurecidas con isocianatos, resinas de poliéster catalizadas con peróxidos, resinas de silicato, resinas alquídicas catalizadas por ácidos...

**1.10. Concentración de pigmento en volumen (CPV)**

Existe una gran cantidad de variables relacionadas con la pigmentación que van a influir en las propiedades físico-químicas y anticorrosivas de una pintura, dado que éstas no dependen tan sólo de la matriz orgánica seleccionada como ligante en una determinada formulación.

Una de estas variables es la concentración de pigmento en volumen (CPV), definida según la Norma UNE-EN 971-1 como la relación, en porcentaje, del volumen total de pigmentos y/o cargas y/u otras partículas sólidas no formadoras de película, contenidas en un producto, respecto al volumen total de materias no volátiles.

La existencia de pigmentos en el recubrimiento orgánico tiene una considerable influencia sobre sus propiedades protectoras. La adición de pigmentos a la resina que forma la película sólida, además de poder tener efectos inhibidores o de protección catódica frente a la corrosión del soporte metálico, alarga enormemente el camino a recorrer por un medio agresivo cualquiera para alcanzar la superficie del metal, afectando por tanto a la permeabilidad [7].



Asbeck y Van Loo [19] han observado la existencia de una concentración de pigmento en volumen crítica CCPV que modifica considerablemente muchas de las propiedades de las pinturas. Se trata de un valor particular de CPV en el que el ligante llena, exactamente, el volumen disponible entre las partículas sólidas que se suponen en contacto. Cuando se alcanza dicho valor, la cantidad de resina en el recubrimiento es suficiente para cubrir toda la pigmentación. Este valor puede ser calculado a través de la expresión desarrollada por Bierwagen [20]:

$$CCPV = \left[ \phi / \left( \sum_{i=1}^P X_i (1 + U^a_i) \right) \right] \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde  $\phi$  es el factor de empaquetamiento para la pintura seca;  $i$  es un subíndice referido a distintos tamaños de partícula 1, 2...m;  $P$  es el número de pigmentos en la pintura;  $X_i$  la fracción en volumen de pigmento conteniendo partículas de tamaño  $i$  y  $U^a_i$  el volumen de aceite absorbido por una partícula de pigmento de tamaño  $i$ .

Asbeck y Van Loo introducen la relación  $\Lambda = CPV/CCPV$ . Ambos autores indican que tanto la permeabilidad como la oxidación del sustrato aumentan al sobrepasar este valor y como el brillo y la tendencia al ampollamiento decrecen al aproximarse a él. El clásico diagrama compilado por Van Loo (Fig. 1.6) muestra claramente cómo las propiedades de un recubrimiento se ven afectadas por el factor CPV.

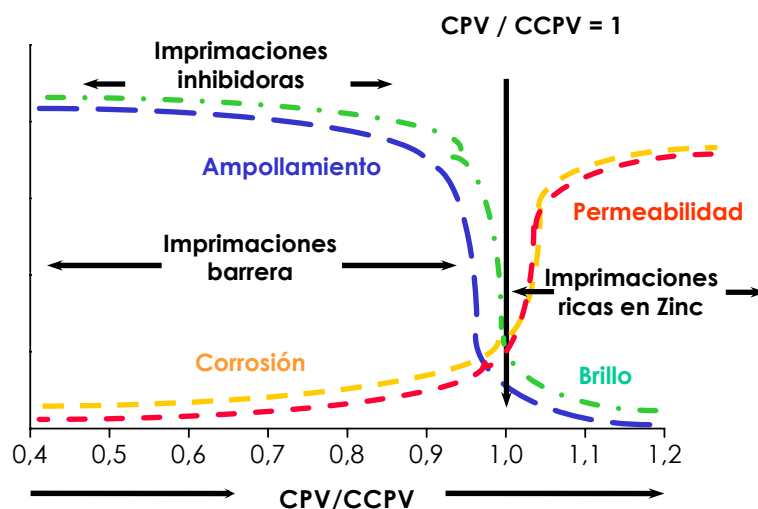


Figura 1.6. Efecto de CPV en las propiedades de distintos tipos de pinturas.

Cuando CPV es menor que CCPV tenemos gran cantidad de resina, las partículas de pigmento están inmersas en una matriz continua de polímero, la pintura posee flexibilidad. Conforme aumenta CPV se crean huecos en la película como consecuencia de una cantidad insuficiente de resina capaz de rellenar los intersticios. La entrada de aire afecta drásticamente a las propiedades de la película, especialmente a la densidad, propiedades mecánicas, térmicas y ópticas [21]. La pintura se vuelve frágil.

Para una determinada formulación, siempre existirá una relación  $\Lambda$  para la cual obtengamos unas propiedades óptimas. De ahí que este cociente sea un valor decisivo a la hora de formular una pintura.

### **1.11. Espesor del sistema de recubrimiento**

El espesor de un recubrimiento orgánico es el parámetro más íntimamente relacionado con el efecto barrera que poseen las pinturas con relación al ambiente en que están expuestas. El grado de permeabilidad puede reducirse notablemente mediante la aplicación de un recubrimiento con suficiente espesor, y mejor aún si éste ha sido obtenido por la aplicación de capas sucesivas de pintura, dado que su conjunto reduce la existencia de microporos (pinholes), poros u otros vacíos que exhiben todos los recubrimientos [7].

Para ejercer con eficacia la acción de barrera física, un recubrimiento no debería tener un espesor por debajo de un determinado límite, variable con el tipo de pintura, estado de la superficie, severidad de las condiciones ambientales, tiempo de exposición previsto... Se puede afirmar que existe un cierto espesor crítico para que la protección sea realmente duradera.

### **1.12. Comportamiento físico**

Las propiedades que pueden asegurar que una pintura mantendrá su capacidad protectora frente a la corrosión son [17]:

### **a. Permeabilidad**

La permeabilidad se puede definir como la velocidad a la que pueden migrar el agua, los líquidos y los gases a través de la película bajo condiciones de temperatura y presión de vapor normales.

Todos los productos que forman las pinturas son permeables, por lo tanto, los gases o vapores pueden difundirse lentamente a través de la película sin disgregarla. Sin embargo, la permeabilidad de diferentes ligantes puede variar o influenciar la formulación de las pinturas.

El mecanismo puede ser de una absorción inicial, seguido por una difusión con acompañamiento de una hinchazón interna, y tal vez una degradación incipiente. La protección que ofrece una película depende en gran parte de su capacidad para impedir el paso de productos corrosivos. Por tanto, será importante determinar esta propiedad y seleccionar el material menos permeable.

Dado que las diferentes pinturas tienen distintos niveles de permeabilidad a vapores y gases específicos, acostumbra a tomarse la permeabilidad al agua como indicación de su rendimiento.

La velocidad del agua al pasar por una película de pintura disminuye, como es lógico pensar, al aumentar el espesor de la película.

Las normas de referencia son la UNE-EN-ISO 2812-1 "Determinación de la resistencia a líquidos", para el caso de disolventes y la UNE-EN-ISO 2812-2 si el ensayo se realiza por inmersión en agua destilada.

### **b. Adherencia**

Una pintura no sólo debe adherirse de forma suficientemente tenaz para resistir los daños físicos y para impedir que la corrosión progrese por debajo del recubrimiento, sino también para que se mantenga unida al sustrato cuando este se encuentre expuesto en un ambiente corrosivo. Por ello es importante, para determinar la adherencia inicial, medirla bajo condiciones corrosivas.

Si se encuentran sustancias extrañas en la superficie de contacto, las fuerzas adhesivas no pueden actuar por causa de la distancia que se establece entre las dos capas. Estos productos pueden ser contaminantes atmosféricos en forma de compuestos solubles en agua depositados sobre la superficie, o pueden provenir de la imprimación y migrar a la superficie. En estas condiciones, la adherencia se reduce a menudo a menos de la mitad del valor que se puede observar sobre las superficies no contaminadas.

Los productos sensibles al agua presentes en la superficie de contacto, constituyen una fuente de fallos cuando el agua penetra a través del recubrimiento. El agua se repartirá a lo largo de toda la superficie a causa de la presencia de estos productos solubles y la penetración se acelerará por ósmosis.

Por otra parte, en el interior del recubrimiento se producen tensiones internas que provocan la continua contracción de éste, debidas a la evaporación de los disolventes y/o al proceso químico de curado. Estas tensiones pueden llegar a romper los enlaces entre capas y disminuir la adherencia, especialmente con pinturas de capa gruesa.

Las tensiones generadas en la pintura debidas a ciclos térmicos pueden también ser suficientemente grandes como para sobrepasar las fuerzas de unión adherentes establecidas, dando como resultado un desconchamiento de la pintura. Si la cohesión es más baja que la adherencia, puede producirse una ruptura o cuarteamiento general.

En todo caso, los fallos de adherencia dependen de la relación entre los esfuerzos internos y las fuerzas de adherencia que se establecen en la superficie de contacto, entre el recubrimiento y el sustrato.

Cabe citar las normas UNE-EN 24624 "Método de tracción", para imprimaciones de tipo 1 y la UNE-EN-ISO 2409 "Ensayo de corte por enrejado" para imprimaciones de tipo 2. Según la Norma UNE 48271 "Imprimación epoxi anticorrosiva, exenta de plomo y cromatos", que define los requisitos que debe reunir una imprimación de

este tipo adecuada para la protección de estructura metálicas, se distinguen dos tipo en función del sustrato a proteger:

- Tipo 1: para superficies de acero al carbono preparadas mediante chorreado abrasivo.
- Tipo 2: para acero galvanizado y aluminio y sus aleaciones, previa adecuada limpieza y/o pretratamiento de las superficies.

### **Teoría de la adherencia** [16]

Como acabamos de ver una de las características fundamentales de los recubrimientos es su adherencia al sustrato. La pérdida de adhesión puede deberse al proceso de envejecimiento que ocurre durante la exposición del sistema, que generará tensiones en la película. El fallo del sistema se iniciará cuando estas tensiones superen las fuerzas de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. La presencia de contaminantes tales como agua, aceites, grasas... y una mala preparación del sustrato metálico, también serán decisivos en la falta de adhesión.

Las fuerzas de adhesión se atribuyen a los componentes poliméricos de la película, cuya naturaleza determina la fuerza de los enlaces. Por lo general, la pigmentación ejerce un efecto mínimo en la adhesión final, aunque esta disminuye más rápidamente en recubrimientos formulados por encima de su valor CCPV que en los formulados por debajo de dicha concentración.

Son cuatro las teorías propuestas sobre la adhesión: teoría mecánica, de adsorción, electrostática y de difusión. Estas teorías no son excluyentes entre sí y probablemente pueden darse varios mecanismos al mismo tiempo.

La teoría mecánica se relaciona con el efecto "hooks and eyes", es decir, con la penetración del material adherente en las irregularidades de la superficie del sustrato. El significado de este mecanismo es que cuando mayor sea el número de irregularidades o porosidad del sustrato, mayor será la adherencia. Sin embargo, hoy en día es sabido que obtener una mejora de la adherencia aumentando los

"defectos" superficiales o la densidad del área de anclaje mediante técnicas de abrasión, por ejemplo, principalmente se debe a dos efectos, la eliminación de contaminantes de baja energía desde el sustrato, que pueden interferir en los enlaces químicos entre el recubrimiento y el sustrato, y el aumento de la superficie del sustrato.

La teoría de la adsorción depende de las fuerzas de la superficie y en particular de las uniones químicas que se establecen. Además de los tres tipos fundamentales de enlaces existentes: iónico, covalente y metálico, hay que distinguir otro tipo de fuerzas de atracción que se ponen de manifiesto entre las moléculas. Son más débiles que los enlaces y se catalogan como fuerzas intermoleculares, son los enlaces por puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals.

En los enlaces iónicos adquieren una configuración electrónica más estable por ganancia o pérdida de electrones, debido a atracciones electrostáticas entre especies con cargas opuestas. Raramente intervienen en la adherencia metal-recubrimiento.

El enlace covalente se establece por compartición de electrones y es típico de los compuestos orgánicos. Cuando tiene lugar entre átomos distintos, uno de los dos presentará una mayor tendencia para atraer el par de electrones de enlace, es decir, existirá una diferencia de electronegatividad. Si esto ocurre, el par de electrones de enlace se encontrará desplazado hacia el elemento más electronegativo, y por lo tanto, se producirá una separación de cargas. Se habla, entonces, del carácter "polar" del enlace. Si la electronegatividad es similar se habla de moléculas "apolares". Este concepto de polaridad puede influir directamente en la adherencia de los recubrimientos siendo superior la de los polímeros polares dada su estructura asimétrica. Sin embargo, si la adherencia se considera sólo teniendo en cuenta la polaridad, sería directamente proporcional a la fuerza cohesiva, un efecto que no se ajusta a lo que ocurre en la práctica.

En los enlaces metálicos, los electrones de los átomos se mueven libremente bajo la influencia de varios núcleos, situándose en una serie de niveles energéticos muy próximos, distribuidos en bandas de energía.

Con todo, las fuerzas predominantes en el fenómeno de la adherencia metal-recubrimiento son atribuidas a las fuerzas de Van der Waals y por lo general, cuanto mayor sea la asimetría de la molécula de polímero, es decir, a mayor polaridad, mayor será la adherencia.

Las fuerzas de Van der Waals se deben en todos los casos a interacciones entre dipolos, ya sean permanentes (de orientación, estudiadas por Keeson), ya sean inducidos (de inducción, de Debye) o como consecuencia de la vibración (de dispersión, de London). Keeson señaló la existencia de fuerzas eléctricas de atracción que obligan a que las moléculas se orienten, de manera que se encuentren adyacentes los extremos de carga opuesta de moléculas distintas. Estas fuerzas son muy importantes cuando se considera la adherencia de recubrimientos orgánicos. Por lo general, las moléculas polares que poseen un momento bipolar permanente distinto de cero y consecuentemente, mayor adhesión hacia los sustratos metálicos contienen enlaces carbonilo ( $-C=O$ ) o carboxilo ( $O=C-OH$ ).

Las fuerzas de London resultan de la interacción de dos moléculas debido a la oscilación de los electrones y contribuyen aproximadamente en un 80% del total de las fuerzas de cohesión en la mayoría de los compuestos orgánicos. La energía debida a las fuerzas de London crece a medida que aumenta el tamaño molecular, como consecuencia de que la polarizabilidad aumenta con el tamaño, por lo tanto será mayor en polímeros de alto peso molecular.

Las fuerzas de Van der Waals son muy pequeñas comparadas con las de otro tipo de enlaces, requieren por ello una superficie metálica limpia y libre de impurezas.

Las otras dos teorías, electrostática y de difusión, han sido desarrolladas más recientemente y se consideran que tienen una menor repercusión en la adherencia

metal-recubrimiento. La teoría electrostática postula que en cualquier interfase se produce una doble capa eléctrica en la cual las fuerzas de adhesión se originan por fuerzas de atracción electrostáticas o Coulómbicas, asociadas a cargas opuestas en las superficies de las partículas. La teoría de difusión se basa en el concepto de solubilidad que atribuye la adhesión a la difusión intermolecular entre capas.

### **c. Flexibilidad y resistencia al impacto**

Un recubrimiento debe poseer cierto grado de flexibilidad para poder soportar vibraciones, cambios de temperatura y deformaciones en su estructura. Sólo es necesaria una flexibilidad muy elevada cuando la pintura debe aplicarse a superficies que vayan a ser dobladas o deformadas durante su utilización.

Un ensayo de flexibilidad puede no ser suficiente, ya que no nos da indicación de la tenacidad de la pintura, por ello se deberá determinar otra propiedad como es la resistencia al impacto, de especial relevancia en algunas aplicaciones en el campo de la automoción y en general, en los transportes, donde las pinturas están sujetas a impactos producidos por diferentes causas, entre ellas colisiones, granilla, piedras...

La Norma utilizada para su determinación es la UNE-EN-ISO 6272 "Ensayo de caída de una masa".

### **d. Dureza**

La dureza es una propiedad que pone de manifiesto la conjunción de varias propiedades físicas.

Las pinturas se valoran a partir de los resultados obtenidos de la medición de sus distintas propiedades, dado que un solo ensayo puede darnos información errónea de su comportamiento.

La Norma que podemos tomar como referencia es la UNE-EN-ISO 1522 "Ensayo de la amortiguación del péndulo".



### **1.13. Fabricación de pinturas**

El proceso de fabricación de pinturas consiste en efectuar la dispersión de los pigmentos y cargas en el vehículo. Comprende las siguientes etapas [18]:

#### **a. Mezcla del pigmento con parte del vehículo**

Se efectúa en agitadores de alta velocidad, tipo Cowles, que crean en sus alrededores una zona de turbulencias que produce un mojado eficaz del pigmento por parte del vehículo.

#### **b. Dispersión del pigmento en el vehículo**

Las partículas individuales del pigmento están agrupadas en forma de aglomerados rodeados de aire y con aire en los intersticios, en la mezcla con el vehículo éstos se mojan pero continúan permaneciendo unidos, con la dispersión se separan rodeándose de vehículo.

Puede efectuarse en molinos tipo "triple rodillo" o en molinos "de bolas" que consisten en un cilindro que gira alrededor de su eje en posición horizontal, conteniendo bolas de acero o de porcelana, que al chocar producen la disgregación de los aglomerados y su humectación con resina creando dispersiones estables.

#### **c. Adición del resto de vehículo. Dilución**

Es necesario agregar el resto del vehículo para completar la fórmula. No se dispersa con todo el vehículo para evitar una consistencia inadecuada. Además es importante que la dispersión contenga sólo la cantidad de vehículo necesaria y no más por razones de capacidad y tiempo.

#### **d. Ajuste de propiedades**

Una vez obtenido el producto, se ajusta la viscosidad, el color y otras propiedades físicas.

**e. Control de calidad**

Antes de proceder al envasado de la pintura, se debe efectuar el control de calidad, que verifique si las características formuladas previamente por el laboratorio coinciden con las existentes.

Las propiedades o características principales de la pintura líquida son:

*Aspecto y estabilidad.* Una simple inspección visual debe comprender la apreciación del color, la formación de piel en el envase, la correcta homogeneización por agitación y la formación de posos o flotaciones.

*Viscosidad.* Medida a través de ensayos en Copa Ford o Viscosímetros Krebs o Stomer, según Norma ASTM-D-562 o UNE 48076.

*Densidad.* Determinación del peso por unidad de volumen según Norma ASTM-D-1475 o UNE-EN ISO 2811-1.

*Tamaño de partícula o finura de dispersión.* Consiste en la determinación de las partículas sólidas aisladas en el producto sometido a ensayo según la Norma ISO 1524. Depende de la correcta dispersión de los pigmentos en el recubrimiento.

*Propiedades de aplicación.* La pintura debe encontrarse en un estado tal que permita su fácil utilización en el tipo de superficie al que está destinada. Para ello deben tenerse en cuenta las condiciones ambientales de aplicación, el tiempo de inducción y el método empleado para su aplicación.

En el control normal de una pintura son igualmente importantes las características de la pintura seca tales como: aspecto, brillo, secado, espesor, opacidad, descolgamiento, adherencia, rayado, inmersión, resistencia a corrosión, color, dureza, flexibilidad, embutición, resistencia a la abrasión, impacto, inflamabilidad, amarilleamiento, resistencia a la intemperie...

**f. Filtrado y envasado**

Una vez aprobado el producto obtenido por parte del departamento de calidad, la pintura es filtrada para eliminar cualquier partícula que pudiera encontrarse en ella y posteriormente envasada para su posterior transporte al lugar de destino.

**1.14. Preparación de las superficies metálicas**

La naturaleza de la interfase metal pintura determina en gran medida el comportamiento del metal pintado y el rendimiento del recubrimiento protector. Una adecuada preparación superficial contribuye al éxito de los sistemas protectores de pintura.

La preparación superficial dependerá del estado de partida de la superficie metálica a recubrir, del tipo de atmósfera presente en el lugar de emplazamiento y de la pintura que se vaya a aplicar.

Las impurezas sólidas de un sustrato metálico pueden provenir de etapas anteriores a la del recubrimiento: fabricación, almacenado... en cualquier caso, la elección del procedimiento más adecuado para su eliminación se basará en el conocimiento de las impurezas que pueden estar presentes.

Teniendo en cuenta la composición química [9], las impurezas pueden clasificarse en: orgánicas e inorgánicas. Dentro de este apartado se incluyen las de tipo metálico, tales como residuos de operaciones anteriores: trefilado, laminado, mecanizado... Las impurezas de tipo orgánico pueden aparecer como residuos de los lubricantes empleados en las operaciones de conformado y tratamiento térmico, humectantes, pinturas... Las inorgánicas están formadas por óxidos, hidróxidos y carburos formados en los tratamientos mecánicos y térmicos. También los procesos de corrosión contribuirán a producirlos.

El proceso general para la adecuación de la superficie consta de dos etapas fundamentales: el desengrasado y el decapado.

El objetivo final de la preparación superficial es potenciar la adherencia del recubrimiento a la base metálica con una doble misión:

- Limpieza. Limpiar la superficie de materias extrañas que la contaminan: polvo, grasa, productos de corrosión, contaminantes salinos...
- Conferir a la superficie metálica cierta rugosidad que aumente el área de contacto metal/pintura y favorezca el anclaje de esta última.

La importancia de la preparación superficial es todavía mayor si se piensa que la mitad o quizás las dos terceras partes del coste de un sistema típico de pintura se invierte en dicho tratamiento [3].

Los principales pasos a seguir en el tratamiento superficial son el desengrasado y el decapado.

El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico. Las técnicas empleadas son:

#### **a. Pirogenación**

Consiste en la combustión de los productos orgánicos por *llama oxidante directa* sobre la superficie, da buenos resultados sobre todo después de que el acero haya estado expuesto cierto tiempo a la intemperie; su principal ventaja es que deja la superficie seca, hecho importante para conseguir una buena adherencia; como inconveniente provoca calentamientos locales. La *inmersión directa* en un baño de metal fundido y el *proceso Sendzimir*, que consiste en pasar el material por un horno de túnel dotado de dos zonas; la primera es oxidante y con elevada temperatura, en ella tiene lugar la combustión de los residuos de tipo orgánico y a la vez, una oxidación superficial del material. En la segunda se emplea una atmósfera reductora que elimina la capa superficial oxidada.

### **b. Disolventes orgánicos**

Se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en este tipo de disolventes, siendo los más empleados el tricloroetileno y el percloroetileno. Se clasifican, atendiendo al estado físico del disolvente en fase vapor, líquida, mixta y proyección.

El decapado sirve para eliminar los óxidos metálicos. Puede efectuarse por dos procedimientos: químico y mecánico. Por vía química suelen emplearse disoluciones acuosas con ácidos inorgánicos (clorhídrico, sulfúrico...), medios básico (permanganato potásico), métodos electroquímicos y decapados anódicos o catódicos; también pueden utilizarse sales fundidas o atmósferas reductoras. El decapado mecánico emplea, en función del grado de oxidación, muelas de materiales abrasivos, discos de fieltro impregnados de abrasivos, cepillos...Cabe destacar:

*Chorroado.* Método de trabajo en frío en el que la película de óxido superficial se elimina por la energía que llevan partículas dirigidas hacia la superficie del metal a alta velocidad. La acción decapante produce un aumento en la resistencia a la fatiga y contribuye a eliminar tensiones, con lo que se mejora la adherencia posterior. Se efectúa con partículas abrasivas de distintas calidades (arena, serrín, virutas de acero...) para desbaste en seco o por vía húmeda con agua, disoluciones de sílice en suspensión, sosa, detergentes alcalinos...

*Granallado.* La limpieza por chorro de perdigones o granallado es un método de trabajo en frío por el que las fuerzas de compresión son inducidas en la capa de superficie expuesta de los objetos metálicos por medio del choque de una corriente de perdigones, dirigida a la superficie del metal a alta velocidad y bajo condiciones controladas. Los perdigones son generalmente de acero, fundición o materiales féreos y se clasifican según su composición y tamaño.

De entre los métodos de preparación de superficies más comúnmente empleados, el chorroado y el decapado son los procedimientos más efectivos y seguros para suprimir la cascarilla y herrumbre de la superficie del acero,

realizándose mejor la operación antes de que ésta se haya corroído apreciablemente.

### **1.15. Deterioro de los sistemas de recubrimientos**

El fallo de un revestimiento de pintura puede definirse como su deterioro prematuro como consecuencia o no de la corrosión del sustrato, y con una notable reducción de sus propiedades protectoras [7].

La naturaleza de un recubrimiento no es el único factor que determina su vida útil, sino que éste queda establecido por otros factores como:

- Selección del sistema
- Preparación de la superficie
- Aplicación del recubrimiento
- Inspecciones periódicas y mantenimiento.

Algunos de los principales fallos o defectos son:

- Discontinuidad de la película por rotura, pelado, agrietamiento... Se suele presentar en ocasiones por falta de elasticidad o por una aplicación de la segunda capa antes del total secado de la capa de imprimación.
- Pérdida de adherencia de la pintura al sustrato metálico o entre capas de pintura.
- Levantamiento o desconchamiento como consecuencia de los disolventes empleados en la aplicación.
- Corrosión en discontinuidades del recubrimiento, formación de ampollas de óxido...
- Irregularidades superficiales por pérdida de tono o brillo producidas por una mala homogeneización vehículo-pigmento.

- Arrugamiento, enyesamiento, erosión, crecimiento de hongos sobre la superficie de la pintura.

### 1.16. Bibliografía

- [1] Leblanc, O. Máster en Tecnología de Pinturas.
- [2] Feliu, S. "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. *Introducción*". CSIC, Madrid, 1984.
- [3] Feliu, S., Morcillo, M. "Corrosión y protección de los metales en la atmósfera". Ediciones Bellaterra, S.A. Barcelona, 1962.
- [4] Feliu, S. "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Cap. I. *Principios de corrosión electroquímica y tipos de ataque*". CSIC, Madrid, 1984.
- [5] Uhlig, H.H. "Corrosión y control de corrosión". Urmo, S.A. de Ediciones. Bilbao, 1979.
- [6] [www.corrosionsource.com/cost/CorrosionCostUS.htm](http://www.corrosionsource.com/cost/CorrosionCostUS.htm)
- [7] Morcillo, M. "Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Cap. XV. *Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva*". CSIC, Madrid, 1984.
- [8] Libro Blanco para la minimización de residuos y emisiones: Pintado Industrial. Gobierno Vasco. IHOBE, S.A., 2001.
- [9] Molera, Pere. Recubrimiento de los metales. Colección "Productiva". Nº 33. Marcombo, S.A. 1989.
- [10] Boxall, J., von Fraunhofer, J.A. "Paint Formulation. Principles and Practice". The Pitman Press, Bath. Gran Bretaña, 1980.
- [11] Bauer, R.S., Corley, L.S. "Epoxy Resins. Composites Technology". Ed. Stuart M. Lee, Technomid Publishing Company. Inc. Pennsylvania 1989.
- [12] K. Dusek, *Advances in Polymer Science* 78, 1986.
- [13] Cordech, F.J. Riesgos en el empleo de Resinas Epoxis. Publicación Institucional de Ibermutuamur. ([http://www.ibermutuamur.es/contenido/pf/documentacion/articulos\\_especializados/Seguridad\\_bip20.pdf](http://www.ibermutuamur.es/contenido/pf/documentacion/articulos_especializados/Seguridad_bip20.pdf)).
- [14] Prades, P., Pazos, M., González, A., López, A. Y Paz, S. "Importancia del programa de curado sobre comportamiento térmico. *Matrices Epoxídicas*". *Química e Industria*, 46-5 (1999) 16.
- [15] Paz, S., Pazos, M., Prades, P. "Herramientas químicas: resinas epoxídicas". *Química e Industria*, 45-5 (1998) 12.



- [16] von Fraunhofer, J.A., Boxall, J. "Protective paint coatings for metals". Ed. Portcullis Press, Ltd, England, 1976.
- [17] González Martín, J., "La pintura como recubrimiento protector". A. Madrid Vicente, Ediciones, 1994.
- [18] [www.geocities.com/lawebtecnica/material/pintura](http://www.geocities.com/lawebtecnica/material/pintura)
- [19] Asbeck W.K., Van Loo M., "*Critical pigment volume relationships*", Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 1470.
- [20] Bierwagen G.P., "*CPVC calculations*", J. Paint Tech., 44 (1972) 45.
- [21] Bierwagen G.P., "*Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings*", J. Coat. Tech., 64 (1992) 71.

## **2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

---



## 2.1. Justificación de la investigación

La corrosión en los metales es una de las principales causas del fallo de estructuras, maquinaria y equipos. Las pérdidas económicas que supone el reemplazo de los materiales degradados, plantean la necesidad de realizar estudios para prevenir y luchar contra este proceso.

Uno de los métodos más ampliamente utilizados para evitar o retardar los procesos de corrosión lo constituyen los recubrimientos orgánicos, que además de proteger a los metales expuestos a ambientes agresivos, proporcionan una función decorativa en los acabados superficiales.

En los años 50-70 la formulación de las imprimaciones anticorrosivas era relativamente sencilla puesto que se contaba con pigmentos anticorrosivos extraordinariamente efectivos, tales como cromatos y compuestos de plomo, pese a que ya en aquel tiempo se conocían (al menos en parte) sus aspectos nocivos y tóxicos, tanto a nivel medioambiental como en lo referente a la seguridad y salud de los trabajadores.

La mayor preocupación medioambiental en nuestros días ha influido notablemente en el ánimo de los legisladores, de tal forma que se han ido promulgando leyes y normativas que regulan y prohíben el uso de este tipo de pigmentos anticorrosivos.

La entrada en vigor de estas normativas, ha hecho que distintos centros de investigación y empresas desarrollen nuevos e innovadores pigmentos anticorrosivos que aunque son mucho más respetuosos con el medio ambiente distan mucho de conseguir la acción inhibitoria y de protección que lograban aquellos basados en cromo y plomo.

Es por ello que la optimización de todos los parámetros que intervienen en la formulación de una imprimación anticorrosiva es en nuestros días una labor cada vez más importante y decisiva a fin de conseguir una alta efectividad en los recubrimientos. Ésta no sólo dependerá de la adecuada selección de sus

componentes y/o diseño del sistema de protección, sino también, de su aplicación sobre el sustrato y de la preparación superficial de éste, constituyendo factores fundamentales en la vida útil de un recubrimiento.

Por otra parte, aunque las técnicas de control de calidad aplicadas en el proceso de fabricación y la determinación de sus propiedades finales se han ido desarrollando y especializando, son necesarios largos períodos de exposición para obtener la información deseada incluso en aquellos ensayos denominados acelerados. La búsqueda de técnicas experimentales que logren ofrecer resultados en cortos espacios de tiempo constituye un incipiente campo de investigación. La obtención de información fiable a corto plazo para obtener imprimaciones con las mejores prestaciones posibles y haciendo quizá factible el compromiso calidad-precio, beneficiaría de forma notable al desarrollo de métodos de formulación.

## **2.2. Objetivos**

El objetivo de esta tesis es desarrollar un procedimiento de formulación de imprimaciones epoxi en base disolvente, anticorrosivas, curables a temperatura ambiente, para su aplicación sobre sustratos metálicos, principalmente aceros al carbono, utilizados en sectores muy diversos como son la automoción, el transporte ferroviario y otros.

El método de formulación que planteamos se basa en la utilización de ensayos electroquímicos, mecánicos y calorímetros con los que se pretende determinar los componentes más adecuados y sus proporciones óptimas en la imprimación epoxi anticorrosiva, sin perder de vista el factor económico, dado que la imprimación conseguida puede llegar a comercializarse. Se trataría de comercializar un producto de alta calidad, buenas prestaciones, precio contrastado y bajo nivel de toxicidad, ajustándose a los límites actuales impuestos por la legislación para ampliar así las cuota de mercado tanto a nivel nacional como internacional.

Para ello se estudiarán las variables más importantes que influyen en la formulación de las imprimaciones en base disolvente seleccionando la resina, el

agente de curado y el catalizador (en sus proporciones justas), que consigan su curado en un corto espacio de tiempo a temperatura ambiente, y con unas propiedades elevadas tanto de tenacidad como de adherencia a sustratos de acero de bajo contenido en carbono, así como una buena protección anticorrosiva. También servirá para la selección de los pigmentos anticorrosivos no contaminantes y aditivos más adecuados. Una vez formuladas las imprimaciones se estudiarán sus propiedades y comportamiento tanto mediante ensayos acelerados en cámara de niebla salina como por nuevas técnicas electroquímicas correlacionando los resultados obtenidos, no sin olvidar ensayos más tradicionales para el estudio de las propiedades físicas de la película seca tales como resistencia al impacto, corte enrejado, dureza, flexibilidad, adherencia, medición de secado al tacto...

De manera más específica, con el desarrollo de esta tesis se pretende:

- a. Perfeccionar e incorporar al proceso de formulación de imprimaciones, potentes técnicas de caracterización térmica (DSC), mecánica (ensayos de tracción y DMA) y electroquímica (EIS y polarización).
- b. Establecer un procedimiento de evaluación mediante técnicas electroquímicas de la calidad de los recubrimientos en un tiempo mucho más reducido del que habitualmente se utiliza (en la actualidad la mayoría de ensayos superan las 200 horas), y que proporcione información tanto cualitativa como cuantitativa de las propiedades finales de la imprimación, así como sobre los procesos que tienen lugar en la superficie del sustrato que se trata de proteger (tradicionalmente se utilizan ensayos de resistencia a niebla salina que no ofrecen información sobre los procesos que se desarrollan en el sustrato metálico).
- c. Y por último, aplicar todo ello a la obtención de una imprimación epoxi anticorrosiva, en base disolvente, curable a temperatura ambiente y no contaminante, de parámetros adecuados a la legislación actual y de elevadas prestaciones.

### **2.3. Plan de trabajo**

Puesto que el objetivo último de este trabajo es la obtención de una nueva imprimación, el procedimiento de formulación debe conseguir abordar los aspectos fundamentales de cualquier imprimación: la selección de la matriz aglutinante, la selección de los pigmentos anticorrosivos, cargas y plastificantes y el desarrollo final de la imprimación (Fig. 2.1 y 2.2).

#### **2.3.1. Selección de la matriz orgánica**

Dado que la matriz aglutinante a utilizar en la imprimación será una resina epoxi, la selección de sus componentes se convierte en un proceso complejo puesto que requiere de la determinación de tres componentes:

- Selección de la resina epoxi termoestable.
- Selección del agente de curado e identificación de la proporción estequiométrica a añadir respecto a la cantidad de resina.
- Selección del tipo de catalizador a adicionar.

En primer lugar se calculará la relación estequiométrica entre los grupos reactivos de los diferentes agentes de curado, previamente seleccionados gracias a la información de suministradores y fabricantes, y las resinas epoxis. Dado que las reacciones de curado de la resina deben ser a temperatura ambiente, se piensa en agentes de curado de tipo amina o amida, preferentemente alifáticos. Las reacciones epoxi-agente de curado son exotérmicas, por tanto la medida del calor de reacción es de suma utilidad, no sólo para conocer su valor absoluto, sino también para el ajuste de las cantidades de ambos reactivos [1]. Aún cuando estas formulaciones son estequiométricas (Eq. epoxi/Eq. agente de curado, entendiéndose por equivalente el peso de resina que contiene un equivalente gramo de epoxi; suele considerarse como la mitad del peso molecular medio) no siempre este valor corresponde con aquel que asegura la reticulación total del sistema. Por tanto, realizaremos variaciones en la proporción resina/endurecedor a fin de

obtener el mayor valor de la entalpía de curado. Los resultados serán obtenidos con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) midiendo los calores de reacción (para relaciones resina/endurecedor próximas a la dada por el fabricante), de modo que se pueda obtener un ajuste estequiométrico muy preciso.

Hallada la cantidad estequiométrica resina/endurecedor, el siguiente paso será seleccionar el tipo de agente de curado para formular un sistema con las mejores propiedades (Fig. 2.1). Para ello se aplicará, en primer lugar, un criterio de selección cinético.

Este criterio trata de asegurar que el sistema finalmente elegido tenga una alta velocidad de curado a distintas temperaturas. Es necesario destacar que las imprimaciones constituyen una primera capa sobre la que se aplicará otra capa intermedia o un acabado (usualmente de poliuretano). Así pues se hace necesario que el tiempo de repintabilidad sea el mínimo posible.

Se establecerá por lo tanto una clasificación de agentes de curado y catalizadores en función de la cinética de curado que consigan establecer en el sistema formado.

La técnica de análisis seleccionada será la calorimetría diferencial DSC realizándose barridos de temperatura y curados isoterms. Se obtendrá el grado de curado mediante la expresión:

$$\alpha_t = [(\Delta H_{TOT} - \Delta H_{resid, t}) / (\Delta H_{TOT})] \quad \text{Ec. 2.1}$$

El valor  $\Delta H_{TOT}$  se calculará mediante barrido de la muestra a 2.5°C/min desde -20°C hasta temperaturas inferiores a la de degradación. La entalpía residual de curado ( $\Delta H_{resid, t}$ ) se obtendrá a través de un barrido similar hasta temperaturas de 200°C después de curar la formulación a temperatura ambiente durante un tiempo  $t$ .



La matriz aglutinante seleccionada según el criterio cinético tendrá una elevada cinética de curado que se traducirá en bajos tiempos de repintabilidad entre capas.

### **2.3.2. Selección de la pigmentación anticorrosiva**

Las imprimaciones anticorrosivas poseen en su formulación distintos tipos de pigmentación con la intención de conseguir diferentes objetivos:

- a. Protección anticorrosiva. Se adicionan pigmentos con la finalidad de proteger contra corrosión al sustrato metálico donde van a ser aplicados.
- b. Reducción del precio. La adición de cargas de bajo coste disminuye el precio total de la imprimación.
- c. Coloración. Aunque se considera una característica fundamental de la capa de acabado, en ocasiones es necesaria la incorporación de pigmentos colorantes para modificar el color de la imprimación.

Un buen número de los pigmentos anticorrosivos aún hoy utilizados en las imprimaciones son tóxicos, y se siguen utilizando por su gran efectividad y bajo precio. Cuando el proceso de formulación de las imprimaciones a partir de la selección de sus distintos componentes no está bien realizado, uno de los últimos recursos (y no obstante muy utilizado) para conseguir buenas propiedades anticorrosivas es utilizar pigmentación muy efectiva aún conociendo su alto nivel de toxicidad. El estudio de las variables de las que dependen las propiedades finales de la imprimación y un procedimiento de selección como el que se propone conseguirá que el uso de este tipo de pigmentación no sea necesario para obtener productos de alta calidad.

Las principales problemáticas a la hora de abordar la selección de la pigmentación son las siguientes:

- a. Determinación de la cantidad de pigmentación total (en concreto calcular el ratio de concentración de pigmentación en volumen dividido por la concentración de pigmentación en volumen crítica CPV/CCPV). En cada uno de los sistemas y en función del sustrato seleccionado existirá un óptimo [2] en este parámetro para lograr las mejores propiedades de la imprimación.

La determinación habitual de este parámetro se suele realizar por ensayos acelerados (tales como resistencia a niebla salina), si bien con ellos no es posible llegar a conclusiones definitivas.

- b. Determinación del pigmento anticorrosivo (o mezcla de pigmentos) que consigan las máximas propiedades inhibitoras en la película. La pigmentación a utilizar no será en ningún caso tóxica y se combinarán pigmentos tipo barrera con pigmentos de protección activa (en particular aquellos que consigan pasivar el sustrato metálico).
- c. Determinación de la proporción de pigmento anticorrosivo óptima a adicionar frente al resto de pigmentación. En este caso no sólo se tendrá en cuenta criterios sobre propiedades anticorrosivas sino también criterios económicos.

A través de ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se obtendrán resultados cuantificables con los que poder estudiar las diferentes formulaciones, midiendo la respuesta de la impedancia del recubrimiento en función de la frecuencia al variar cada uno de los parámetros mencionados, así mismo se utilizará la técnica de evaluación rápida AC/DC/AC desarrollada para estos recubrimientos y se intentará correlacionar con los resultados de los ensayos acelerados. También se estudiará su cinética de curado y sus propiedades mecánicas. (Fig. 2.2).

### **2.3.3. Selección de la cantidad de plastificante**

El objeto de la adición de un plastificante en un pintura es, fundamentalmente, disminuir la rigidez del polímero, mejorando su flexibilidad y aumentando su grado de deformación elástica e incrementar la procesabilidad de las mezclas.

Los plastificantes son, además, capaces de influir en la reacción de curado de una pintura. La naturaleza y cantidad de plastificante empleado puede afectar al grado de reticulación del polímero y por lo tanto, a la reactividad de la formulación [3].

A través de diversos estudios [4-5] se han observado cambios drásticos en las propiedades físicas de los polímeros bajo la acción de diferentes cantidades de plastificante. En el caso de redes poliméricas, como las constituidas por las resinas epoxis, el plastificante se introduce antes de la formación de la estructura química, y por lo tanto, puede afectar no sólo a las características del polímero resultante, sino también a su proceso de formación. Existe, por tanto, una relación entre la cinética de curado, la red obtenida y las propiedades finales del sistema epoxi.

A fin de encontrar un óptimo en la cantidad de plastificante a adicionar en la imprimación y al igual que en el apartado anterior, se analizarán las distintas imprimaciones a través de técnicas electroquímicas (EIS y AC/DC/AC), calorimétricas (DSC) y mecánicas (DMA). (Fig. 2.2).

### **2.3.4. Estudio de la variación de la proporción de endurecedor y de catalizador**

No obstante, la selección del sistema efectuada, siguiendo en un principio el criterio cinético, no tiene porqué estar en concordancia con la obtención de unas buenas propiedades anticorrosivas del recubrimiento. Una forma de conseguir estas propiedades será aumentar la adherencia entre la imprimación y el sustrato metálico, y para ello, se debe evitar la fragilidad y rigidez en la imprimación promoviendo la tenacidad.

Los motivos fundamentales de fragilidad y falta de adherencia al sustrato pueden venir motivados por:

1. Un curado excesivamente rápido del sistema epoxi que produzca tensiones internas en el recubrimiento debido a procesos de contracción en la película.
2. Que la matriz orgánica del recubrimiento posea una  $T_g$  por encima de la temperatura de servicio (normalmente la temperatura ambiente). Esto provoca que la citada matriz exhiba una gran rigidez en su comportamiento que en modo alguno facilita la adherencia al sustrato.

A fin de corregir estos posibles defectos en la matriz de la imprimación se pueden adoptar las siguientes medidas:

- a. Optimizar las cantidades de catalizador a fin de evitar tensiones internas excesivas en el proceso de curado.
- b. Disminuir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz por debajo de la temperatura de servicio. Para ello se puede incorporar un exceso de agente de curado que actúe como plastificante o bien directamente un plastificante comercial.

Por tanto, se estudiarán los sistemas formulados con diferentes proporciones de endurecedor y catalizador, mediante ensayos de tracción en máquina universal de ensayos obteniéndose los parámetros mecánicos tales como el módulo elástico, el límite elástico o la deformación a rotura. También se estudiarán las propiedades dinámico-mecánicas del sistema donde los parámetros que fundamentalmente interesan son: temperatura de la transición mecánica ( $T_a$ ), módulo de vidrio ( $E'_{\text{vidrio}}$ ) y módulo de goma ( $E'_{\text{goma}}$ ) y se efectuarán ensayos electroquímicos.

Además de los esquemas correspondientes a la metodología de trabajo a seguir, en la Figura 2.3 se hace referencia a las técnicas de evaluación rápida empleadas y en especial a la nueva técnica electroquímica de evaluación rápida que es una parte fundamental en el desarrollo de esta tesis y que se tratará más ampliamente en el apartado de "Técnicas experimentales".

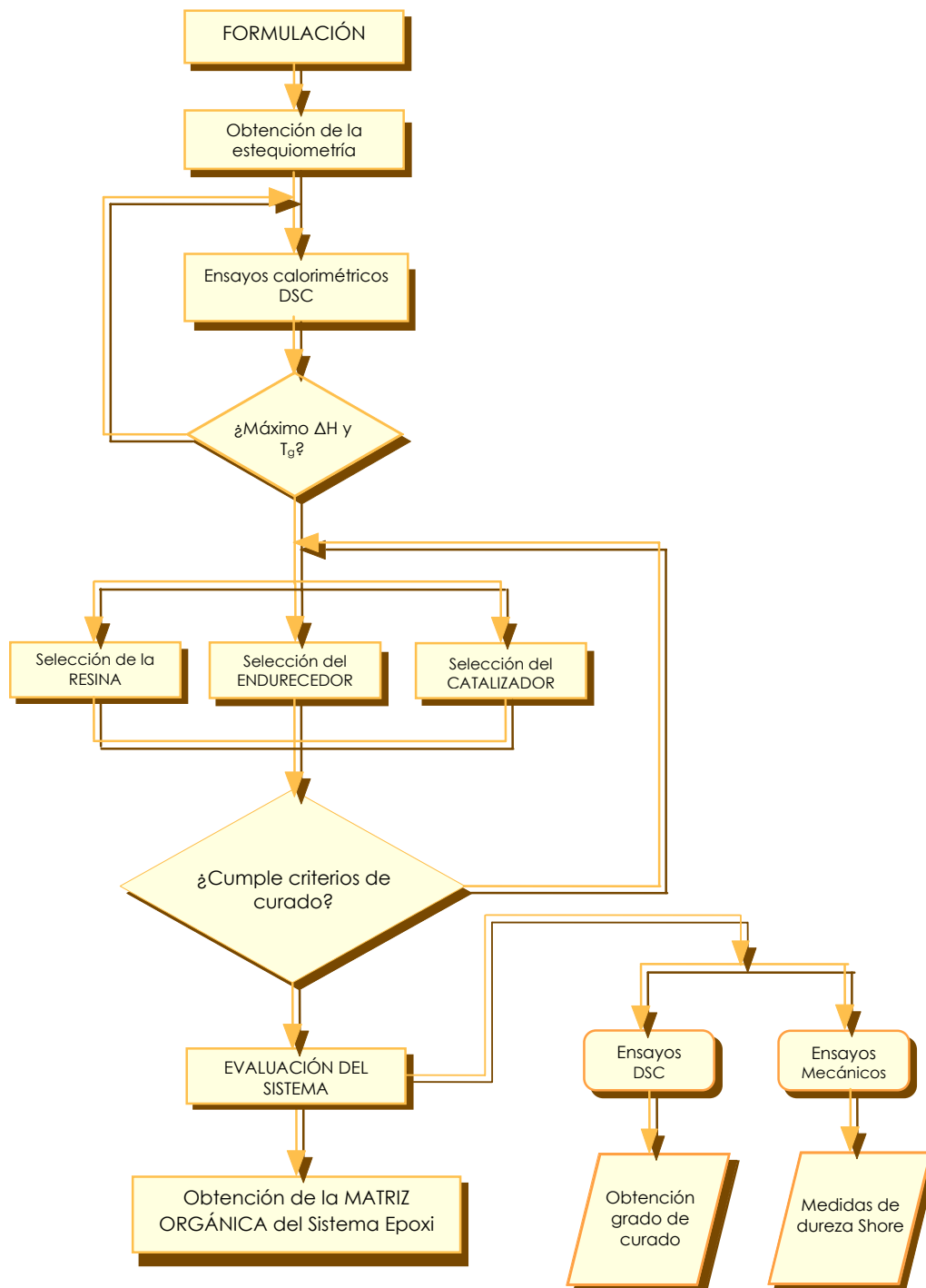
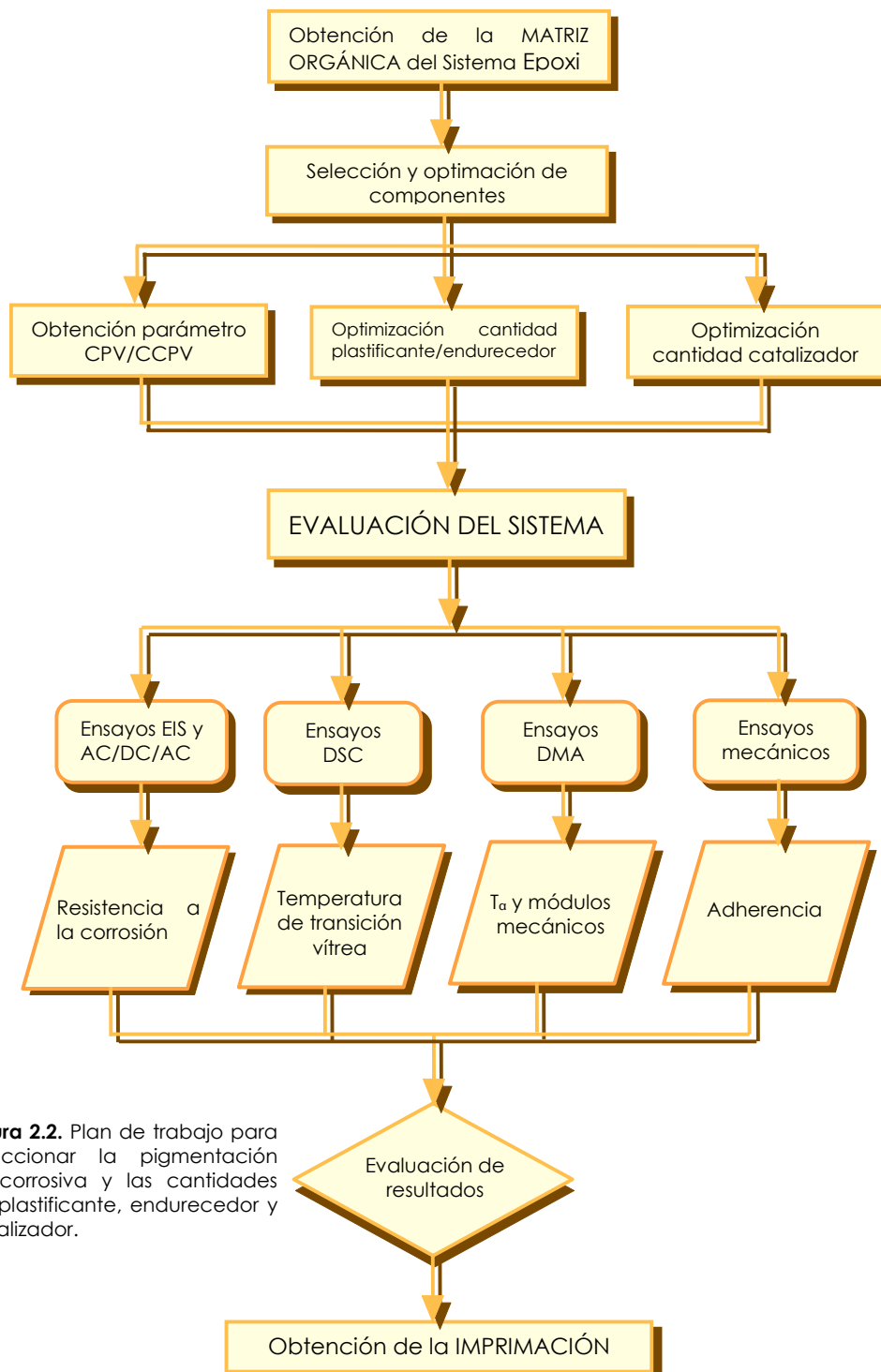
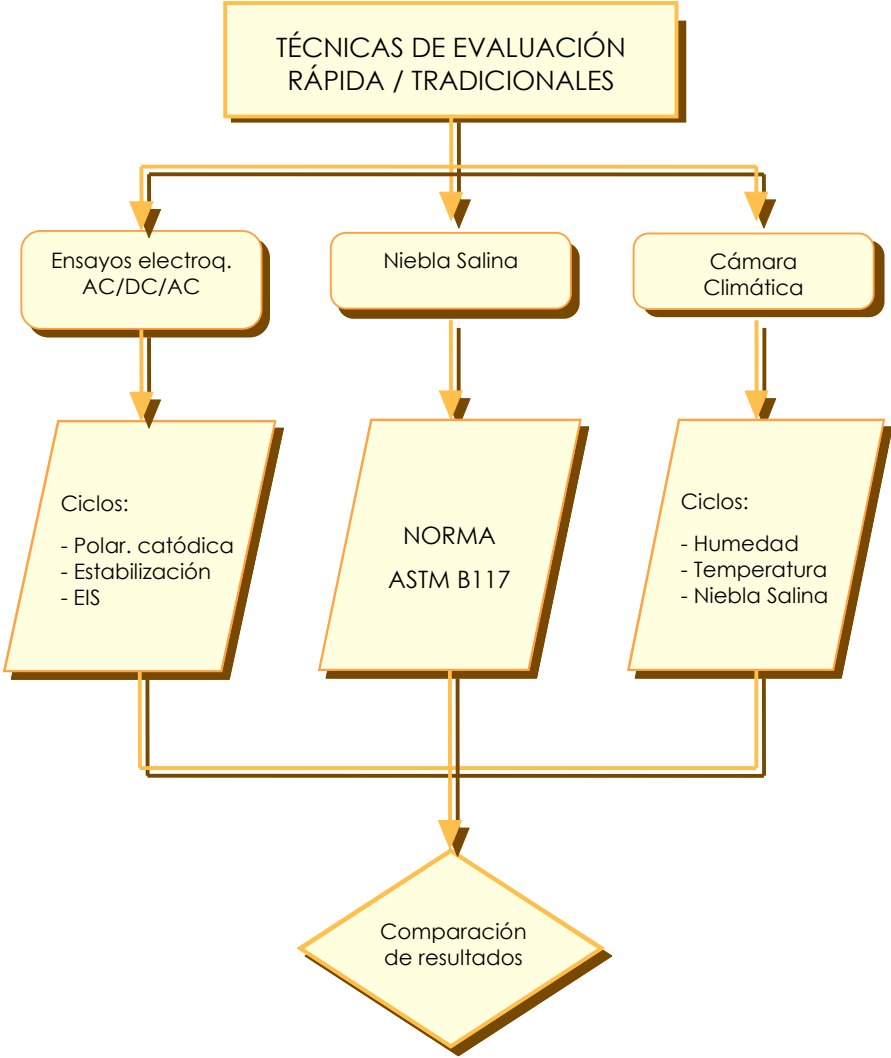


Figura 2.1. Plan de trabajo para seleccionar la Matriz Orgánica.



**Figura 2.2.** Plan de trabajo para seleccionar la pigmentación anticorrosiva y las cantidades de plastificante, endurecedor y catalizador.



**Figura 2.3.** Esquema de las técnicas de evaluación rápida empleadas y su comparación con las técnicas tradicionales.



#### **2.4. Bibliografía**

- [1] Paz, S., Pazos, M., Prades, P. "*Herramientas químicas: resinas epoxídicas*". Química e Industria, 45-5 (1998) 12.
- [2] Asbeck, W.K. and Van Loo, M., "*Critical Pigment Volume Relationships*" Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 1470.
- [3] Galy, J., Sabra, A. and Pascault, J.P., "*Characterization of Epoxi Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry*", Polymer Eng. Sci., 26, 21 (1986).
- [4] Shtarkman; B.P., "*Plastification of polyvinyl Chloride*", Moscow, Khimiya, (1975).
- [5] Smirnov, Y.N., Golodkova, F.M., Ponomareva, T.I., Russian J. of Applied Chem., Vol. 73, No. 4, (2000), 676.

### **3. MATERIALES**

---



### 3.1. Matriz orgánica (resina, endurecedor y catalizador)

Entre los principales recubrimientos anticorrosivos, utilizados como imprimaciones, destacan aquellos que utilizan resinas epoxi en su formulación. Su procedencia y propiedades fueron detalladas, ampliamente, en el Capítulo 1 de esta tesis. Del mismo modo, se sabe que es necesario un endurecedor o agente de curado para producir la reticulación de la resina y conseguir una estructura tridimensional como consecuencia de la reacción del endurecedor con la parte más reactiva de la resina epoxi: los grupos oxirano.

**Tabla III.I.** Componentes utilizados en la formulación de la matriz orgánica.

Componentes	Naturaleza química	Características
<b>Resina</b>		
<b>A</b>	Resina epoxi de tipo I basada en bisfenol A y epiclorhidrina	Epoxi equivalente 475-550g/eq.
<b>Endurecedores</b>		
<b>A</b>	Aducto de poliamida	Peso equivalente [H <sup>+</sup> ]= 785g
<b>B</b>	Poliamida disuelta en xileno/butanol	58% sólidos. Valor amínico 120-145 mg KOH/g
<b>C</b>	Amino poliamida	60% sólidos. Peso equivalente [H <sup>+</sup> ]= 475 g
<b>D</b>	Endurecedor basado en poliamina alifática	Valor amínico 4.2-4.6. Peso equivalente [H <sup>+</sup> ]=132 g
<b>E</b>	Aducto de poliamina	Valor amínico 1.8-2.10 eq/kg. Peso equivalente [H <sup>+</sup> ]=350 g
<b>F</b>	Poliaminoamida	Índice amínico: 250-400 mg KOH/g
<b>Catalizadores</b>		
<b>A</b>	Fenol sustituido	5%, como máximo, con relación al total de resina
<b>B</b>	Basado en amina terciaria (amino fenol)	
<b>C</b>	Amina terciaria (dibutil-bencil amina)	

Para el desarrollo de esta investigación y en concreto en la selección de la matriz orgánica, se trabajó con un tipo de resina, seis endurecedores comerciales de tipo amínico y tres catalizadores (Tabla III.I). Todas las materias primas fueron

seleccionados de acuerdo con la experiencia previa de fabricantes habituales de imprimaciones como de empresas suministradoras de este tipo de materias primas.

### 3.2. Pigmentación anticorrosiva

Como pigmento anticorrosivo se ha utilizado un pigmento de intercambio iónico a base de sílice modificada superficialmente con iones de calcio, que contiene además una mezcla de talco (silicato de magnesio hidratado  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ ), carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Los porcentajes en peso de los pigmentos utilizados se pueden ver en la Tabla III.II.

**Tabla III.II.** Composición de la pigmentación.

<b>Componentes</b>	<b>% (en peso)</b>
Pigmento de intercambio iónico	9.7
Talco	11.7
Carbonato cálcico	39.3
Dióxido de titanio	39.3

Este tipo de anticorrosivos de intercambio iónico ha sido desarrollado como sustituto de los pigmentos tóxicos como los cromatos de zinc o de estroncio y también como alternativa a los metales pesados que contienen los pigmentos a base de fosfato de zinc. Estos pigmentos presentan buena capacidad anticorrosiva, particularmente cuando son empleados en pinturas epoxis [1]. El mecanismo de protección del acero es complejo e involucra la formación de películas que contienen sílice en su composición. Por otro lado, el elevado pH del mismo induce, ya de por sí, la pasividad del sustrato de acero. Finalmente, las partículas silíceas, debido a su carga superficial negativa, repelen el ingreso de aniones agresivos como los cloruros.

Como ya se comentó en el Apartado 1.10, Bierwagen [2] desarrolló un procedimiento para el cálculo de los valores CCPV a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{CCPV} = [\phi / (\sum_{i=1}^P X_i (1 + U^{\alpha_i}))] \quad \text{Ec. 1.1}$$

sin embargo, se ha demostrado empíricamente que la fórmula que más se aproxima a los datos obtenidos experimentalmente es la siguiente [3]:

$$\text{CCPV} = 1 / (1 + \sum X_i O A_i \rho_i / K) \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde  $X_i$  es la fracción en volumen de pigmento en el volumen total;  $O A_i$  la absorción de aglutinante de cada pigmento (en g de aceite de lino por cada 100 g de pigmento);  $\rho_i$  la gravedad específica de cada pigmento y  $K$  es un factor igual a la gravedad específica del aglutinante por 100 (por lo general  $K=93.5$  al tomarse como aglutinante de referencia el aceite de lino). En este estudio se utilizó directamente esta última ecuación.

Una vez obtenida la relación estequiométrica resina/endurecedor y habiendo seleccionado ya la matriz orgánica, se adicionaron distintas cantidades de pigmentación (libre de cromatos), para conseguir cocientes  $\Lambda$  de 0.73, 0.80, 0.88, 0.93, 0.98, 1.08, 1.15 y 1.24 respectivamente (Tabla III.III).

**Tabla III.III.** Valores  $\Lambda$  de las formulaciones estudiadas.

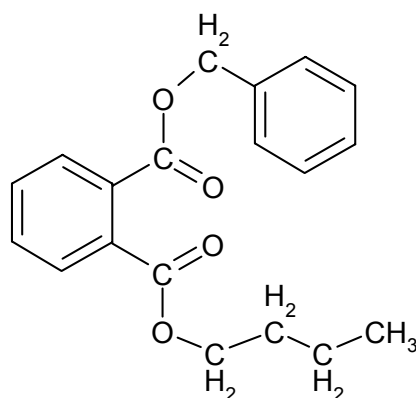
Sólidos en peso (%)	Sólidos en volumen (%)	CPV (%)	CPV/CCPV
70.8	55.4	36.00	0.73
70.3	53.7	39.66	0.80
69.8	52.2	43.28	0.88
69.5	51.1	45.82	0.93
69.2	50.0	48.62	0.98
68.7	48.3	53.19	1.08
68.4	47.0	57.00	1.15
68.0	45.5	61.38	1.24

En las diferentes formulaciones se adicionaron las cargas habituales para este tipo de imprimaciones anticorrosivas (como se ha podido comprobar en la Tabla III.II). Se añadieron, además, agentes humectantes y antisedimentantes, así como disolventes; todo el sistema fue sometido a un proceso de molienda en molino vertical de bolas.

El valor medio de CCPV calculado para este tipo de imprimaciones es de 49.5.

### 3.3. Plastificante

El plastificante utilizado en este estudio fue el butil-bencil-ftalato, conocido por sus siglas BBP (Fig. 3.1).



**Figura 3.1.** Ftalato de butilbencilo (BBP).

Los ftalatos son sustancias químicas usadas, principalmente, como plastificantes para disminuir la rigidez de los polímeros a los que se incorporan. Se trata, en este caso, de un líquido oleoso que interviene en la formulación como lubricante interno, permitiendo el movimiento de las cadenas de polímero y confiriendo flexibilidad.

Los ftalatos son ésteres del ácido ftálico con varios alcoholes. Se sintetizan usando anhídrido ftálico y dos moléculas del alcohol correspondiente [4]. El anhídrido ftálico en general se prepara a través de una oxidación catalítica del naftaleno u oxileno a 400-500°C usando como catalizador el pentóxido de vanadio.

La cantidad utilizada como valor inicial fue de un 11% en peso respecto a la cantidad de resina epoxi adicionada. Para poder efectuar el estudio de manera que permitiese hallar el valor óptimo, se trabajó por encima y por debajo de este valor comparando formulaciones con 1,5, 3, 5, 11,16, 25% en peso de BBP y la formulación sin plastificante (0%).

#### **3.4. Disolventes**

En la preparación de las formulaciones se ha empleado una mezcla de disolventes compuesta por metoxipropanol y metiletilcetona.

#### **3.5. Sustrato metálico**

Las imprimaciones fueron aplicadas sobre chapas de acero de bajo contenido en carbono (SAE 1010) previamente desengrasadas con acetona, de dimensiones 152×76×1 mm.

#### **3.6. Preparación de las formulaciones**

Se ha intentado realizar todas las mezclas aplicando las mismas técnicas e intentando emplear el menor tiempo posible en su preparación, a fin de no perder datos importantes dado que una vez introducido el endurecedor se inician las reacciones de curado que se ven aceleradas con la introducción del catalizador.

Una vez pesados los componentes en las proporciones adecuadas, se agitó aproximadamente durante 3 minutos la formulación hasta obtener una mezcla



homogénea; posteriormente se hizo el vacío para eliminar gases ocluidos y se procedió a su utilización (aplicación sobre el sustrato metálico, preparación de probetas, llenado de cápsulas...).

### 3.7. Bibliografía

- [1] [www.gracedavison.com.br/esp/produtos/shieldex.htm](http://www.gracedavison.com.br/esp/produtos/shieldex.htm)
- [2] Bierwagen G.P., "CPVC calculations", J. Paint Tech., 44 (1972) 45.
- [3] Clive H. Hare, John S. Kurnas. "Reduced PVC and the Design of Metal Primers", J. Coat. Tech., 72, 910 (2000) 21.
- [4] [www.plastivida.com.ar/pdf/14.pdf](http://www.plastivida.com.ar/pdf/14.pdf)



## **4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

---



#### **4.1. Introducción**

Para el desarrollo de la presente tesis doctoral se ha hecho necesario el uso de un número elevado de técnicas experimentales destinadas a evaluar diferentes tipos de propiedades: térmicas, mecánicas, electroquímicas...

En concreto la evaluación de las propiedades térmicas fue llevada a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido. Las propiedades mecánicas mediante un analizador dinámico-mecánico, ensayos de tracción y adherencia en máquina universal y medidas de dureza. Las propiedades electroquímicas se obtuvieron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, y ensayos combinados de impedancia-polarización catódica AC/DC/AC. Las propiedades anticorrosivas se analizaron mediante ensayos acelerados en cámara de niebla salina.

Finalmente, se realizaron algunos ensayos específicos de caracterización de pinturas como: resistencia al impacto (mediante caída de cardo), secado y dureza de la película (péndulo Persoz), adherencia (corte enrejado). También se determinó la morfología de las imprimaciones realizando microscopía electrónica de barrido (SEM), se efectuó una caracterización química mediante infrarrojos (FTIR) y se determinó el grado de absorción de disolventes orgánicos por parte del pigmento mediante análisis termogravimétrico (TGA).

A continuación se exponen las bases teóricas de estas técnicas y la metodología empleada.

#### **4.2. Análisis Térmico – Calorimetría Diferencial de Barrido**

El análisis de las transiciones térmicas, la determinación de la entalpía asociada a las distintas formulaciones estudiadas y el estudio de los grados de curado puede llevarse a cabo mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Su fundamento está basado en el principio de "equilibrio nulo", por el cual, la energía absorbida o desprendida por una muestra es compensada por la adición o sustracción de una cantidad equivalente de energía eléctrica a un calentador situado en el soporte de la muestra.



**Figura 4.1.** Calorímetro diferencial de barrido.

Mediante la calorimetría diferencial de barrido se determinó la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , entendiéndose por ésta el cambio de calor específico que se produce en el sistema al pasar de un estado sólido a estado goma o fundido. La naturaleza exacta de dicho fenómeno no está clara, aunque se relaciona con la posibilidad de movimientos moleculares asociados a cambios en el volumen libre del sistema. Bajo un punto de vista termodinámico, no puede hablarse de una verdadera transición de segundo orden [1], debido a que no es una temperatura en la que coexistan dos fases en equilibrio termodinámico. Cinéticamente, la  $T_g$  se determina como el cambio en la pendiente de una propiedad como la entalpía o el volumen con la temperatura. Por todo ello es necesario especificar los parámetros empleados en la determinación de este valor.

El origen de la transición vítrea está en la posibilidad de que la macromolécula alcance grados de libertad de manera que los segmentos de las cadenas puedan desarrollar movimientos conjuntos. A temperaturas por debajo de la  $T_g$ , el sistema se

encuentra en una situación de no-equilibrio en el que únicamente están permitidos movimientos de tipo vibracional de los átomos. Cuando se alcanza la  $T_g$ , los movimientos adquieren tal amplitud que llegan a producirse deformaciones locales en las cadenas. A nivel macroscópico, un material presenta un comportamiento rígido y frágil por debajo de su  $T_g$ , aumentando su capacidad de deformación por encima de este valor.

### **Metodología experimental**

Las propiedades térmicas fueron analizadas mediante un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7.

Las diferentes formulaciones fueron encapsuladas en crisoles de aluminio de capacidad 50  $\mu$ l. La cantidad de muestra empleada, limitada por el volumen del crisol, osciló entre 7 y 10 mg. Previamente a la realización de los ensayos, se efectuó la calibración del equipo con una muestra patrón de indio. Como fluido refrigerante se utilizó nitrógeno líquido, como gas de protección argón y nitrógeno como gas de arrastre.

Se efectuaron barridos de calentamiento en las distintas formulaciones a fin de determinar temperaturas de transición vítreas ( $T_g$ ) y la entalpía asociada ( $\Delta H$ ) a dicho proceso y de esta manera poder obtener el ajuste estequiométrico resina/endurecedor. Para el cálculo de la entalpía total de curado ( $\Delta H_{TOT}$ ) se efectuó un barrido desde bajas temperaturas hasta temperaturas justo antes de la degradación del sistema (aproximadamente entorno a 200°C) a 2.5°C/min. Luego se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente a velocidad -10°C/min. A continuación, con las muestras ya curadas se realizaron barridos a 10°C/min para obtener la  $T_g$ .

Se realizaron también ensayos isotermos a diferentes temperaturas para el cálculo de las entalpías residuales de curado [2].



### 4.3. Análisis Dinámico-Mecánico

La teoría clásica de la elasticidad está relacionada con las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, por la cual, de acuerdo con la ley de Hooke, la tensión es siempre directamente proporcional a la deformación (para pequeñas deformaciones) pero independiente de la velocidad de deformación:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde  $\sigma$  es la tensión o fuerza realizada por unidad de superficie de muestra perpendicular al esfuerzo,  $\varepsilon$  es la deformación provocada por unidad de longitud de muestra en la dirección del esfuerzo, y  $E$  es el módulo elástico o módulo de Young, el cual determina la respuesta de un material elástico al ser sometido a una fuerza [3].

Pueden definirse diferentes módulos de elasticidad en función de la forma en que sea aplicada la fuerza deformante, así hablaremos de módulo de elasticidad en tracción ( $E$ ) cuando el material sea deformado mediante estiramiento; módulo de flexión ( $B$ ) cuando la deformación así lo sea, o módulo de cizalla ( $G$ ) cuando sean aplicadas fuerzas idénticas en la misma dirección y sentido contrario sobre cada una de las caras del material (en diferente plano).

Evidentemente, estas definiciones son idealizaciones de comportamientos; aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke para deformaciones infinitesimales, y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton para velocidades de deformación infinitesimales, bajo otras condiciones se observan desviaciones de estos comportamientos, pudiendo distinguirse dos tipos fundamentales.

En el primero, en el que se aplica una deformación finita a un sólido (especialmente aquellos lo suficientemente blandos como para ser deformados sustancialmente sin rotura), las relaciones tensión-deformación son mucho más complicadas (deformación no-Hookeiana); de manera similar, en estado fluido con velocidades de deformación finitas, muchos fluidos (especialmente disoluciones poliméricas y polímeros sin disolver y sin entrecruzar) presentan

importantes desviaciones de la ley de Newton (flujo no-Newtoniano). La línea de división entre infinitesimal y finito, depende, desde luego, del nivel de precisión considerado, y este varía mucho de un material a otro.

La segunda, aún en el caso de que la deformación y la velocidad de deformación sean infinitesimales, un sistema puede exhibir un comportamiento que combine características del estado líquido y del estado sólido. Por ejemplo, un cuerpo el cual no es lo suficientemente sólido no mantiene una deformación constante bajo una tensión constante pero continuará deformándose lentamente con el tiempo (*creep* o *arrastre*). Cuando uno de estos cuerpos es sometido a una deformación constante, la tensión requerida para mantenerla disminuye gradualmente (*relaxes* o *relajación*). Por otra parte, un cuerpo que no es lo suficientemente líquido puede, mientras fluye bajo tensión constante, almacenar parte de la energía suministrada, en lugar de disiparla toda como calor; y puede recuperar parte de su deformación cuando quitamos la tensión (recuperación elástica).

Cuando tales cuerpos son sometidos a tensiones oscilatorias sinusoidales, la deformación no está exactamente en fase con la tensión (como ocurriría para un sólido perfectamente elástico) ni  $90^\circ$  fuera de fase (como ocurriría con un líquido puramente viscoso), pero sí en un sitio intermedio. Parte de la energía aportada es almacenada y recuperada en cada ciclo, y parte es disipada en forma de calor. Los materiales que presentan este comportamiento se conocen como viscoelásticos. Si tanto la deformación como la velocidad de deformación son infinitesimales, y la relación tensión-deformación y su dependencia con el tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, tendremos un comportamiento viscoelástico lineal; luego, para un experimento determinado la relación de la tensión con la deformación será una función del tiempo (o de la frecuencia) solamente, y no de la magnitud de la deformación.

La determinación de las propiedades mecánico dinámicas de los materiales poliméricos, así como la interpretación de las mismas, tiene un enorme interés tanto desde el punto de vista práctico como científico.

Los equipos más comúnmente utilizados para la medida de las propiedades dinámico-mecánicas determinan la deformación de un material como respuesta a fuerzas vibratorias. Generalmente, la fuerza aplicada y la deformación resultante varían sinusoidalmente con el tiempo. A partir de estos ensayos podemos obtener el módulo dinámico, el módulo de pérdida y la pérdida mecánica o fricción interna. Los módulos indican la rigidez del material, y pueden ser medidos de diferentes formas, en cizalla, en tracción o en flexión, dependiendo del equipo experimental. La pérdida mecánica o fricción interna nos da la cantidad de energía disipada como calor durante la deformación.

Los materiales perfectamente elásticos no tienen pérdida mecánica, almacenándose la energía de forma potencial cuando el material es deformado. Esta se convierte en cinética cuando la fuerza aplicada deja de actuar, recuperando el material su forma habitual. Los líquidos viscosos son un ejemplo del otro extremo de comportamiento, donde toda la energía aportada al material es utilizada en deformarse, siendo disipada como calor.

Los materiales poliméricos son un ejemplo de materiales viscoelásticos, es decir, poseen tanto características de líquidos viscosos, como de sólidos elásticos. Cuando los materiales poliméricos son deformados, parte de la energía aportada es almacenada como energía potencial, mientras otra parte es disipada como calor. La energía disipada como calor es la que se manifiesta como pérdida mecánica o fricción interna.

Las pruebas dinámicas, en comparación con otro tipo de pruebas mecánicas, presentan algunas ventajas, como es el hecho de poder realizar un ensayo sobre un amplio rango de temperaturas y frecuencias en un periodo de tiempo relativamente corto, y de que a partir de los resultados es posible predecir todo el comportamiento del material así como estimar otras propiedades mecánicas.

De la misma forma, la investigación de los módulos y pérdida mecánica sobre un amplio rango de temperaturas y frecuencias nos permite un conocimiento profundo de la estructura químico-física de los polímeros y de la variación de sus propiedades. Así, estos parámetros dinámicos se han utilizado para determinar la

región de transición vítrea, el espectro de relajación, el grado de cristalinidad, la orientación molecular, el grado de entrecruzamiento, separación de fases, cambios estructurales o morfológicos como consecuencia del procesado, así como la composición química en mezclas poliméricas o copolímeros.

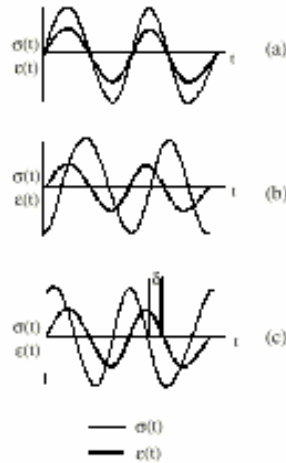
### **Principios del análisis dinámico-mecánico**

Con el objeto de determinar las propiedades dinámico mecánicas, tales como módulo dinámico o de almacenamiento  $E'$  (relacionada con la fracción de energía retenida por el polímero en cada periodo), módulo de pérdida  $E''$  (fracción de energía disipada), y la pérdida o fricción interna ( $\tan \delta = E''/E'$ ), se pueden utilizar diferentes métodos. Estos miden la respuesta (deformación) de un material sometido a fuerzas periódicas. De este modo los parámetros vibracionales (amplitud, frecuencia, tipo de oscilación y propagación de la onda) se convierten en importantes variables en este análisis.

Son cuatro las clases de vibraciones utilizadas habitualmente en análisis dinámico-mecánico [4]:

- a. *Vibraciones libres*. Si las propiedades mecánicas del material bajo investigación son lineales (por ejemplo, si sus propiedades son independientes de la amplitud de la vibración), entonces a una frecuencia de oscilación determinada el periodo y la disminución logarítmica define su comportamiento. Este es el principio básico de los experimentos de vibración libre.
- b. *Vibraciones de resonancia*. Cuando se aplica sobre un sistema mecánico una oscilación cuya amplitud es fija (pero en la cual podemos variar la frecuencia), la amplitud de la vibración resultante pasa a través de un máximo a una determinada frecuencia conocida como frecuencia de resonancia del sistema. El valor de la frecuencia de resonancia depende de las propiedades elásticas del sistema, mientras la amplitud de la resonancia nos da una medida de las fuerzas disipadas.

- c. *Propagación de ondas* [5]: Diferentes tipos de ondas elásticas o inelásticas pueden propagarse a través de sólidos. La velocidad de propagación de estas ondas depende de la constante elástica y de la densidad del material. De esta manera, las constantes dinámicas elásticas pueden calcularse a partir de la velocidad de propagación de las ondas en un medio determinado. Cuando el material objeto de estudio presenta un comportamiento viscoso además de la respuesta elástica, los parámetros que describen las fuerzas disipadas pueden ser determinados a partir de la medida de la cantidad de energía disipada, relación de fase entre la tensión y la deformación, y la relación entre las amplitudes de la tensión (o deformación) en dos puntos diferentes a lo largo de la muestra.
- d. *Excitación sinusoidal y respuesta*. En estudios viscoelásticos de materiales poliméricos el método de excitación sinusoidal y respuesta es ampliamente utilizado, y el que se ha utilizado en este trabajo. En este caso, las fuerzas aplicadas y las deformaciones resultantes varían sinusoidalmente con el tiempo. La relación viene, habitualmente, especificada por la frecuencia en ciclos/sg. Para un comportamiento viscoelástico lineal, la deformación variará sinusoidalmente, aunque fuera de fase de la tensión (Fig. 4.2). Este retraso de fase resulta del tiempo necesario para la reordenación molecular y está asociado a fenómenos de relajación [6].



**Figura 4.2.** Representación esquemática de la relación entre esfuerzo y deformación para una excitación sinusoidal [7]. (a) comportamiento elástico puro, (b) comportamiento viscoso puro, (c) comportamiento viscoelástico.

En este último caso, la tensión  $\sigma$ , y la deformación  $\epsilon$ , pueden expresarse como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen}(wt) \quad \text{Ec. 4.3}$$

donde  $t$  es el tiempo,  $w$  es la frecuencia angular, y  $\delta$  es el ángulo de fase. La Ecuación 4.2 puede ser escrita:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(wt) \text{sen}(\delta) \quad \text{Ec. 4.4}$$

mostrando que la tensión puede considerarse consistente en dos componentes, una en fase con la deformación y de amplitud  $\sigma_0 \cos(\delta)$ , y otra  $90^\circ$  fuera de fase con la deformación y de amplitud  $\sigma_0 \text{sen}(\delta)$ . Si dividimos estas componentes por la deformación, podremos expresar la relación tensión/deformación a través del módulo  $E'$  en fase con la deformación (real) y el módulo  $E''$  fuera de fase  $90^\circ$  con la deformación (imaginaria):

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \text{sen } \omega t + \varepsilon_0 E'' \text{cos } \omega t \quad \text{Ec. 4.5}$$

donde:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{cos } \delta \quad \text{Ec. 4.6}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen } \delta \quad \text{Ec. 4.7}$$

El tratamiento matemático de las cargas cíclicas puede simplificarse mucho utilizando una notación compleja para la tensión y la deformación, obteniéndose:

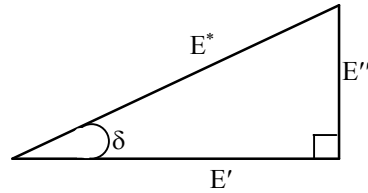
$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Ec. 4.8}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \text{Ec. 4.9}$$

donde  $i = \sqrt{-1}$ . El módulo complejo  $E^*$  se podrá expresar como:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\text{cos } \delta + i \text{sen } \delta) = E' + iE'' \quad \text{Ec. 4.10}$$

donde  $E'$  es la relación de la amplitud de la componente en fase de la tensión con la amplitud de la deformación y  $E''$  es la relación de la amplitud de la componente fuera de fase de la tensión con la amplitud de la deformación. Al módulo  $E'$  se le denomina módulo elástico de almacenamiento dado que es directamente proporcional a la cantidad de energía almacenada en cada ciclo (Fig. 4.3). El módulo  $E''$  es conocido como el módulo elástico de pérdida dado que es directamente proporcional a la energía disipada como calor por ciclo cuando el material es deformado.



**Figura 4.3:** Descomposición del módulo complejo en sus partes real e imaginaria.

En muchos casos  $E''$  es bastante menor que  $E'$ , y por lo tanto  $|E^*| \approx E'$ . Consecuentemente se acostumbra a definir el comportamiento mecánico dinámico de los materiales poliméricos en términos de  $E'$  y  $\tan \delta$ , estando esta última definida como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \approx \frac{\Delta}{\pi} \quad \text{Ec. 4.11}$$

Esta última relación se conoce, a menudo, como tangente o factor de pérdida y es la relación entre la energía disipada y la energía potencial máxima almacenada por ciclo. En vez de la  $\tan \delta$ , a veces es utilizada la disminución logarítmica o amortiguamiento mecánico,  $\Delta = \pi \tan \delta$ , en función del equipo de medida disponible.

El factor de pérdida,  $\tan \delta$ , y en particular el módulo de pérdida,  $E''$ , es sensible, además de a muchos movimientos moleculares, a varias transiciones. Estas transiciones o relajaciones se denominan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,... en orden decreciente de temperatura y están asociadas a diferentes tipos de movimiento de la cadena principal o grupos laterales. Entre ellas, la transición principal, relajación  $\alpha$ , está asociada a movimientos cooperativos de segmentos de cadena principal. Esta transición se relaciona con la transición vítrea,  $T_g$ .

### **Metodología experimental**

Se empleó un equipo Perkin-Elmer DMA-7e, como el mostrado en la Figura 4.4.a, para el análisis de los cambios producidos en las distintas transiciones

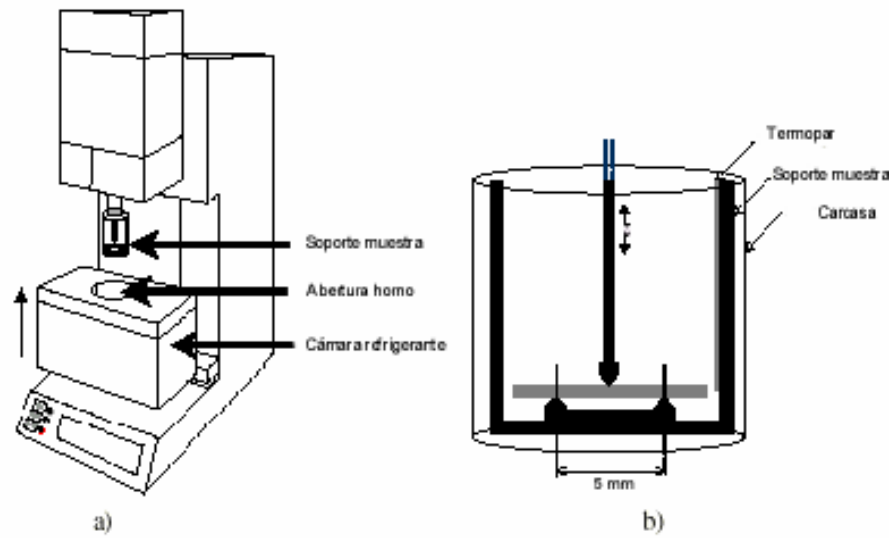


térmicas así como en los módulos de almacenamiento  $E'$ , y pérdida  $E''$ , de las diferentes formulaciones estudiadas. Las muestras fueron ensayadas utilizando el accesorio de flexión en tres puntos, ver Figura 4.4.b, que se compone de una plataforma de 5 mm y un vástago central, equipado con una cuchilla en el extremo de apoyo sobre la probeta que oscila en la dirección  $z$  (perpendicular a la muestra). El método de ensayo fue el de excitación sinusoidal y respuesta previamente descrita.

La temperatura a la que aparecen los máximos de las relajaciones depende tanto de la frecuencia como de la variable elegida ( $E''$  ó  $\tan \delta$ ) para representar los resultados, lo cual hace necesario consignar estos datos en los resultados experimentales. Puesto que la temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante otras técnicas, se suelen expresar los resultados de las medidas dinámico-mecánicas en condiciones que proporcionen datos comparativos, es decir, a frecuencias bajas (1 Hz, generalmente) y en función de máximos del módulo de pérdida, pues en estas condiciones la temperatura de transición vítrea obtenida es comparable con la que suministran las medidas calorimétricas. En cualquier caso, mediante calorimetría se determinan temperaturas de transición vítrea que pueden llegar a ser 15°C más bajas que las procedentes de medidas dinámico-mecánicas [8].

Se activaron los controles dinámico y estático al comienzo de cada ensayo con el fin de mantener el desplazamiento en la región de la transición vítrea y asegurar un contacto continuo entre el extremo de la prueba o vástago y la muestra. Se fijó un valor para la fuerza estática de un 10% superior a la fuerza dinámica aplicada, al tiempo que la amplitud del desplazamiento dinámico se mantuvo constante en 0.13. Para la determinación de las distintas relajaciones térmicas, se realizaron barridos a frecuencia constante con una velocidad de calentamiento de 2-5°C/min entre las temperaturas de -150°C y 150°C. La calibración de la temperatura se llevó a cabo utilizando agua e indio.

Antes de efectuar los ensayos las muestras se dejaron curar una semana a temperatura ambiente, siendo en ocasiones conservadas a bajas temperaturas para evitar su degradación.



**Figura 4.4.** Esquema de un DMA-7e fabricado por Perkin-Elmer a) analizador y b) montaje de la muestra.



**Figura 4.5.** Analizador dinámico-mecánico.

#### **4.4. Análisis mecánico (Máquina Universal de Ensayos)**

Los ensayos tensión-deformación van a proporcionar información fundamentalmente sobre la resistencia a la tracción o esfuerzo máximo que puede soportar un material antes de romperse y sobre la rigidez del sistema, relacionada esta última con la elasticidad del sistema.

Numerosos factores estructurales, junto con la composición química, son responsables del peculiar comportamiento mecánico de los polímeros [9].

- Peso molecular
- Entrecruzamiento y ramificación
- Cristalinidad y morfología cristalina
- Copolimerización
- Plastificación
- Orientación molecular
- Cargas
- Mezclas
- Separación de fases y orientación en bloques

En relación con los factores estructurales y moleculares mencionados, en la determinación del comportamiento mecánico son importantes las siguientes variables externas:

- Temperatura e historia térmica
- Tiempo, frecuencia, o velocidad de deformación
- Presión
- Amplitudes del esfuerzo y de la deformación
- Tipo de deformación
- Entorno ambiental

Se ha desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, muchos de los cuales están normalizados [10]. El objetivo de tal normalización es proporcionar

simplicidad y uniformidad a los ensayos, por lo cual no siempre se logra con ellos la información básica o específica requerida para un estudio concreto. Los ensayos mecánicos más empleados, junto con el parámetro o propiedad que miden y su campo principal de aplicación, son:

- a. *Esfuerzo-deformación*: Esfuerzo necesario para deformar la muestra a una velocidad constante. Usados para la determinación de parámetros ingenieriles de los materiales polímeros.
- b. *Dinámico-mecánico*: Respuesta de un material a un esfuerzo (o deformación) sinusoidal u otro tipo de sollicitación periódica. Permiten estudiar los movimientos moleculares y el comportamiento viscoelástico de los polímeros.
- c. *Fluencia*: Deformación experimentada por un material sometido durante un periodo de tiempo a un esfuerzo o carga constante. Son ensayos muy útiles para el diseño de piezas de material polimérico.
- d. *Microdurezas*: Resistencia que opone un determinado material a ser deformado plásticamente, como consecuencia de la acción producida sobre el material de un penetrador o indentador. Permite medir la dureza de un material, así como extraer correlaciones importantes con otros parámetros mecánicos.
- f. *Impacto*: Resistencia a la rotura bajo condiciones específicas, al golpear el material a alta velocidad. Este tipo de ensayo proporciona información sobre la tenacidad del polímero. Los ensayos esfuerzo-deformación a alta velocidad pueden considerarse un tipo especial de ensayos de impacto [11-12].

Los ensayos esfuerzo-deformación son los más comúnmente utilizados, aunque a veces la interpretación tecnológica de los resultados sea difícil debido a las posibles fluctuaciones del esfuerzo [13] originadas por defectos en el material y también a la posible concurrencia de diferentes procesos durante la deformación, tales como la reestructuración de las entidades cristalinas en polímeros semicristalinos, y la reorientación de los segmentos de cadena en polímeros amorfos.

**Principios del análisis mecánico**

Los ensayos esfuerzo-deformación proporcionan información sobre tres propiedades mecánicas básicas (rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad) de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros. La primera de estas propiedades representa la resistencia del material a la deformación cuando se aplican fuerzas externas y evidencia el comportamiento elástico de la macromolécula en la región de bajas deformaciones. Además, resulta más fácil relacionarla con la estructura molecular que cualquier otra propiedad mecánica; de ahí su gran importancia en los diseños ingenieriles. Una medida de la rigidez es el módulo elástico o módulo de Young (E), el cual se define como la relación entre el esfuerzo aplicado ( $\sigma$ ) y la deformación resultante ( $\epsilon$ ) es decir:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \qquad \text{Ec. 4.12}$$

La Ecuación 4.12 es válida para pequeñas deformaciones, inferiores al 1%, incluidas dentro del denominado límite elástico. Es de destacar que, incluso a estas pequeñas deformaciones, el módulo de Young aumenta al hacerlo la velocidad de deformación, hecho que indica que E no está únicamente determinado por la energía elástica de la deformación de ángulos, longitudes de enlace y distancias intermoleculares, sino que también implica desplazamientos dependientes del tiempo entre átomos y pequeños grupos de átomos [14]. Dada la dependencia del módulo de Young con la velocidad de deformación, para propósitos prácticos este valor se obtiene con velocidades de deformación bajas, utilizadas normalmente en los instrumentos de ensayo del laboratorio.

La resistencia a la tracción es el esfuerzo máximo que un material puede soportar antes de romper. El efecto de la velocidad de deformación sobre esta propiedad es mucho más acusado que sobre la rigidez.

La tenacidad representa el trabajo requerido para romper un material. Esta propiedad puede definirse de varias formas, una de las cuales es considerarla como el área bajo la curva esfuerzo-deformación [9]. De este modo, la tenacidad es una indicación de la energía que puede absorber un material antes de romper.

Todos los procesos de estirado uniaxial llevan implícitas deformaciones longitudinales. Asumiéndose que las deformaciones tienen lugar a volumen constante, se debe de cumplir que:

$$Al = A_0 l_0 \quad \text{Ec. 4.13}$$

y por tanto, la deformación nominal,  $\varepsilon$ , se puede expresar en función de la longitud inicial de la muestra como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \lambda - 1 \quad \text{Ec. 4.14}$$

donde  $\lambda$  es la relación de estirado, es decir, el cociente entre la longitud en un instante determinado y la inicial de la probeta. Asimismo, la deformación real se puede obtener mediante el sumatorio de todas las deformaciones diferenciales a lo largo de la longitud de la muestra:

$$\varepsilon_{real} = \int_{L_0}^L \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln(\lambda) \quad \text{Ec. 4.15}$$

Para valores bajos de deformación,  $\varepsilon \ll l_0$ , la deformación nominal se aproxima bastante a la deformación real. Sin embargo, para valores de deformación nominal del 20%, el error cometido respecto a la deformación real puede llegar a ser entorno al 10%.

En las curvas esfuerzo-deformación, al igual que ocurre con la deformación, también se puede distinguir entre dos tipos de esfuerzo, nominal y real. El esfuerzo nominal representa la carga aplicada en cada instante de tiempo mientras se produce la deformación uniaxial dividida por el área correspondiente a la sección transversal inicial:

$$\sigma_a = \frac{P}{A_0} \quad \text{Ec. 4.16}$$

Por otra parte, el esfuerzo real se define como la carga dividida por la sección transversal en cada instante de tiempo. Dado que la sección transversal de la muestra se reduce conforme se incrementa el alargamiento, el esfuerzo real puede seguir aumentando.

Para propósitos prácticos también es más satisfactorio y de mayor utilidad el conocimiento de los datos de las curvas de tracción referidas al esfuerzo real, en lugar de al esfuerzo nominal. Sin embargo, la dificultad experimental que supone el conocimiento de la sección en cada instante ha conducido al desarrollo de diversos métodos que proporcionan las curvas esfuerzo-deformación reales [15-19].

$$\sigma_{real} = \frac{P}{A_t} \quad \text{Ec. 4.17}$$

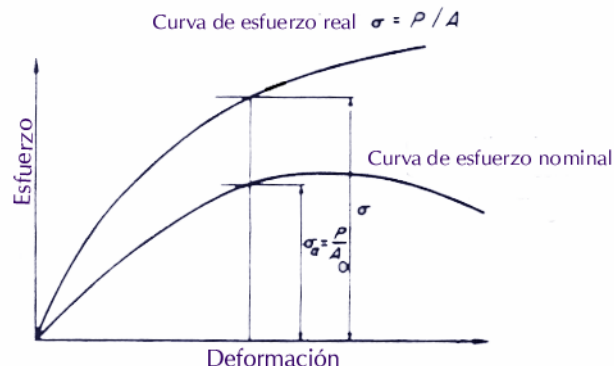
sabiendo que:

$$A_t = \frac{A_0 l_0}{l} = \frac{A_0}{1 + \varepsilon} \quad \text{Ec. 4.18}$$

El esfuerzo real se podrá expresar como:

$$\sigma_{real} = \frac{P}{A_t} = \frac{(1 + \varepsilon)P}{A_0} = (1 + \varepsilon)\sigma_a \quad \text{Ec. 4.19}$$

En la Figura 4.6 se muestra una representación convencional de las curvas esfuerzo-deformación para un material dúctil, considerando los criterios de esfuerzo nominal y real.

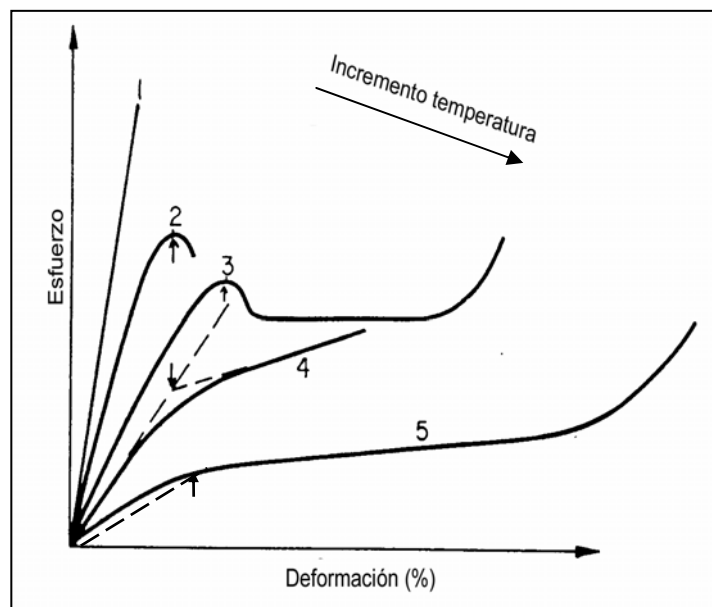


**Figura 4.6:** Comparación entre la curva de esfuerzo nominal y real.

Los polímeros manifiestan diversos comportamientos esfuerzo-deformación cuando varían la temperatura o la velocidad de deformación, debido a su naturaleza viscoelástica. La Figura 4.7 muestra los distintos comportamientos en función de la temperatura, a una velocidad de deformación constante. A temperaturas bajas el esfuerzo aumenta linealmente al aumentar la deformación hasta el punto de rotura, que ocurre a bajas deformaciones (~10%), donde el polímero rompe de manera frágil (*curva 1*). Al elevar la temperatura (*curva 2*) se observa un punto de fluencia y el esfuerzo cae antes de la rotura, a veces con aparición de un estrechamiento o cuello; éste es un comportamiento de rotura dúctil, aunque todavía se alcanzan deformaciones pequeñas (20~30%). A temperaturas más altas (*curva 3*), siempre que se verifiquen ciertas condiciones, tiene lugar la propagación del cuello a lo largo de toda la probeta, dando lugar al proceso de estirado en frío y al endurecimiento por deformación. En este caso los alargamientos son generalmente grandes, de hasta el 1000%. A temperaturas aún más elevadas (*curvas 4 y 5*), se observa una deformación progresivamente homogénea, de modo que el polímero se comporta como un elastómero y el esfuerzo aumenta de forma gradual con la deformación hasta el punto de rotura, alcanzándose en éste deformaciones elevadas (superiores 1000%). Este comportamiento tiene lugar por encima de la temperatura de transición vítrea en los polímeros amorfos y los esfuerzos desarrollados son muy bajos. Finalmente, a temperaturas superiores en las que el polímero es extremadamente blando, el valor de la deformación a rotura puede de nuevo, disminuir [20].



Así pues, las propiedades obtenidas de las curvas esfuerzo-deformación muestran cambios importantes en la zona de temperaturas próximas a la transición vítrea. Por ello, la  $T_g$  debe ser considerada la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en los polímeros amorfos. En los semicristalinos, el grado de cristalinidad y la morfología cristalina tienen también efectos pronunciados sobre su comportamiento mecánico, y puesto que ambos factores pueden variar ampliamente, también lo harán las propiedades mecánicas. En concreto, los ensayos esfuerzo-deformación resultan afectados por la cristalinidad.



**Figura 4.7:** Curvas de esfuerzo-deformación de materiales polímeros a diferentes temperaturas: Comportamiento frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Definiciones del punto de fluencia (marcados con flechas): esfuerzo máximo (curvas 2 y 3), método de las tangentes (curva 4) y deformación definida al 2% (curva 5).

Uno de los procesos de deformación en fase sólida más empleado es el estirado en frío, durante el cual se produce una orientación molecular uniaxial, beneficiosa a veces para el producto acabado, puesto que conduce a un aumento de la resistencia a la tracción respecto del material original no orientado. El comportamiento característico de estrechamiento y estirado en frío se muestra en la curva 3 de la Figura 4.7. En las etapas iniciales, la deformación de la muestra

tiene lugar de modo homogéneo y la curva convencional esfuerzo-deformación manifiesta un incremento regular del esfuerzo al aumentar la deformación. En el máximo de la curva, la sección transversal de la muestra se reduce, es decir, se forma un cuello de tal modo que un aumento posterior del alargamiento conduce a una caída en el esfuerzo. La continuación de la deformación se debe a la propagación del cuello a lo largo de la muestra. En estos casos la deformación plástica se concentra, entera o principalmente, en una pequeña región de la muestra, dependiendo la naturaleza de esta deformación de la geometría de la muestra y de la naturaleza de los esfuerzos aplicados.

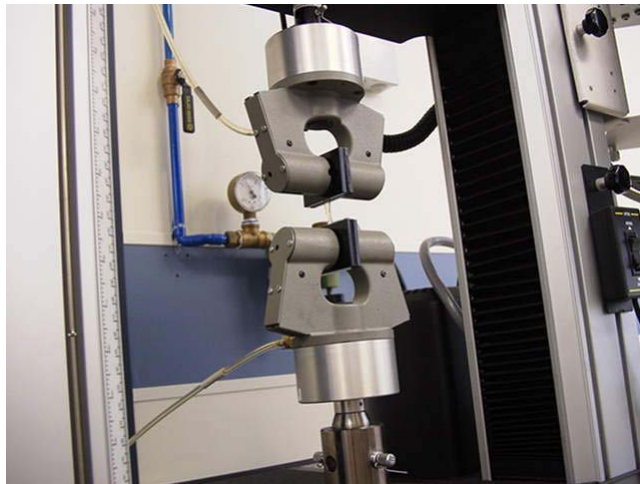
El punto de la curva en el que se mide el esfuerzo de fluencia es otro aspecto conflictivo de los diagramas esfuerzo-deformación. Una definición sencilla es considerarlo como el esfuerzo mínimo para el que se produce una deformación permanente [13]. Se puede presentar como un máximo bien definido (*curvas 2 y 3*, Figura 4.7), en cuyo caso se puede considerar como el esfuerzo máximo observado [21], o bien puede ser una región de curvatura pronunciada que se aproxima a pendiente cero (tangente horizontal) en la curva esfuerzo-deformación (*curva 4*, Figura 4.7), requiriéndose una extrapolación para calcularlo [21]. Una alternativa en algunos casos consiste en intentar definir una pendiente lineal inicial sobre la curva esfuerzo-deformación y posteriormente dibujar una línea paralela a ésta para una deformación definida arbitrariamente, como 2% (*curva 5*, Figura 4.7).

En polímeros, a diferencia de lo que ocurre en muchos metales, sólo se había observado un único máximo en la curva esfuerzo-deformación y en él se combinaban el efecto de los cambios geométricos y la caída del esfuerzo [22-23].

A nivel molecular existen diversas teorías sobre el comportamiento de fluencia y estirado en frío. No obstante, este comportamiento puede tener lugar por varios mecanismos posibles, y la importancia relativa de los diferentes mecanismos debe variar de un polímero a otro. Así, la fluencia y el estirado en frío de los polímeros consisten en una combinación compleja de fractura de cadena, formación de fisuras y agrietamiento, junto con orientación molecular y deslizamiento de cadenas [24]. La formación de microvacíos y de fisuras predomina en la mayor parte de los polímeros frágiles, mientras que el deslizamiento de

cadena y los efectos fibrilares de orientación dominan el comportamiento de los polímeros dúctiles.

El estirado en frío se da tanto en polímeros amorfos como cristalinos. En los primeros, este proceso tiene lugar a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea pero, en los semicristalinos se puede producir tanto por debajo como por encima de la  $T_g$ . El estirado cambia la morfología cristalina de estructura esferulítica de cadenas plegadas por una morfología fibrilar de cadenas más extendidas, en la cual las cadenas de los cristalitas están altamente orientadas en la dirección de estirado.



**Figura 4.8.** Ensayo de tracción en máquina universal de ensayos.

### **Metodología experimental**

El ensayo se efectuó en un equipo INSTRON 4469 Serie H1907.

Se troquelaron las muestras para obtener probetas de dimensiones adecuadas de acuerdo con la Norma ASTM D 1708-96. La velocidad de estirado se mantuvo constante a 10 mm/min y la célula de carga empleada fue de 100 N. Se realizaron diversos ensayos a temperatura ambiente promediando los resultados obtenidos para determinar las curvas tensión-deformación de las distintas formulaciones.

## 4.5. Ensayos electroquímicos

### 4.5.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS constituye una poderosa herramienta para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y sus interfases. Uno de los mayores atractivos de esta técnica es la posibilidad de distinguir entre distintos procesos que tienen lugar, de forma simultánea y/o consecutiva, en un sistema [25-37]. Cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario y es perturbado, por ejemplo con una señal de corriente alterna, tenderá a relajarse a un nuevo estado estacionario. El tiempo necesario para que tenga lugar esa relajación se denomina constante de tiempo ( $\tau$ ). El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema.

Los procesos rápidos, es decir, con  $\tau$  bajas, por ejemplo, los relacionados con las propiedades dieléctricas de los polímeros, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con  $\tau$  altas, como es el caso de las reacciones de corrosión en la superficie metálica, tendrán lugar a frecuencias bajas [36]. Cada proceso, por lo tanto, se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad \text{Ec. 4.20}$$

Con la espectroscopia de impedancia es posible hacer barridos de frecuencia muy amplios, que pongan de manifiesto, tanto los fenómenos que tienen lugar a alta frecuencia como aquellos que ocurren a bajas frecuencias, dentro del sistema objeto de estudio.

Aunque hace ya tiempo que se conoce esta técnica, su desarrollo ha sido relativamente reciente. Dentro de los factores que han influido en este hecho cabe destacar:

- a. La aparición de nuevos dispositivos electrónicos que permiten abarcar un gran intervalo de frecuencias (desde GHz hasta  $\mu\text{Hz}$ ) y medidas de corriente muy pequeñas.
- b. La introducción del campo informático a través de ordenadores que, por una parte, controlan la instrumentación, facilitando su manejo; y por otro lado, constituyen, junto con el software adecuado, una herramienta valiosísima para la interpretación y modelización de los datos experimentales obtenidos.

Las medidas de impedancia implican la aplicación de pequeñas perturbaciones, bien de potencial o de corriente, y el análisis de la respuesta del sistema. Si las medidas se llevan a cabo bajo un régimen potencioestático, la señal de perturbación en corriente alterna será un potencial y la respuesta registrada, una corriente. Consideremos una señal de perturbación sinusoidal:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{ sen } (\omega t) \quad \text{Ec. 4.21}$$

Si el sistema es lineal, la respuesta será una corriente sinusoidal pura:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{ sen } (\omega t - \phi) \quad \text{Ec. 4.22}$$

donde  $E_0$  e  $I_0$  son, respectivamente, el potencial (voltios) y la corriente (amperios) correspondientes al estado estacionario (corriente continua):  $\omega$  es la frecuencia angular (radianes),  $2\pi f$ , de la señal y  $\phi$  es el ángulo de desfase (grados) entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta.

Como se acaba de ver, la respuesta será puramente sinusoidal, pero en la mayoría de los casos no se da esta circunstancia. Sin embargo es posible mantener

un comportamiento lineal si se utiliza una señal de perturbación con una amplitud lo suficientemente pequeña.

Teniendo en cuenta únicamente la señal de corriente alterna, las Ecuaciones 4.21 y 4.22 se transforman en forma compleja en:

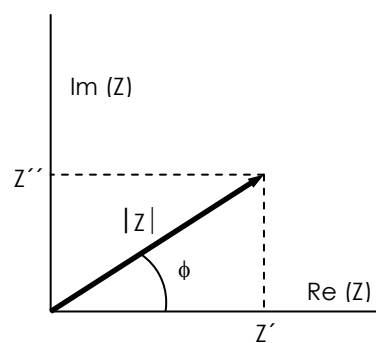
$$E(t) = \Delta E e^{j\omega t} \quad \text{Ec. 4.23}$$

$$I(t) = \Delta I e^{j(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. 4.24}$$

A partir de estas ecuaciones, la impedancia  $Z$  ( $\Omega$ ) se define como la relación existente entre el potencial aplicado y la intensidad de respuesta:

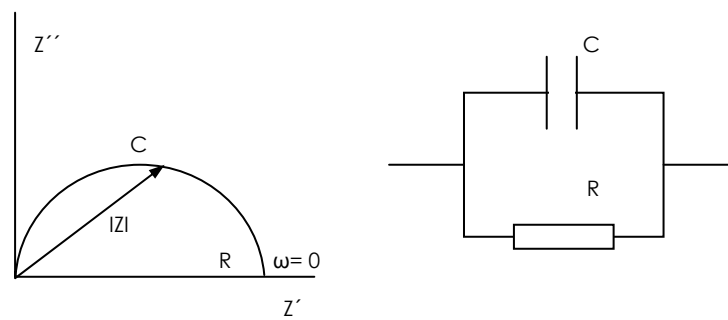
$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{j\phi} = |Z|(\cos \phi + j \text{sen } \phi) = Z' + jZ'' \quad \text{Ec. 4.25}$$

En el plano complejo, la impedancia se representa con un vector de módulo  $|Z|$  y de ángulo  $\phi$  formado por el vector y el eje real, tal y como se muestra en la Figura 4.9. Esta representación de un número complejo en un plano recibe el nombre de "diagrama de Argand".  $Z'$  es la parte real de la impedancia y hace referencia a su componente resistiva, mientras que  $Z''$  es la parte imaginaria y representa su componente capacitiva.

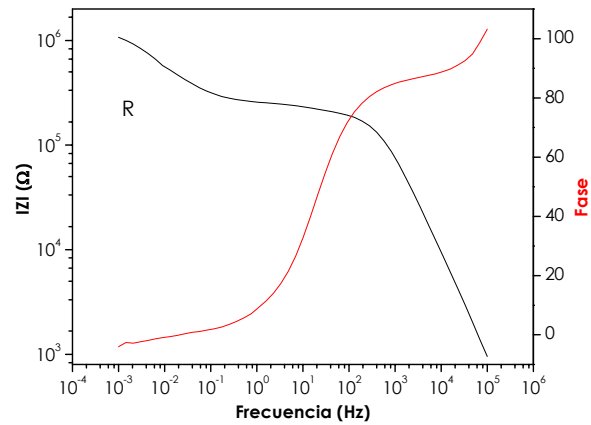


**Figura 4.9.** Diagrama de Argand de la impedancia.

La impedancia de un sistema se puede representar a través de un diagrama de Nyquist en el plano complejo. En la Figura 4.10 se muestra un ejemplo para un circuito eléctrico formado por una resistencia en serie con una capacidad y una resistencia en paralelo. Algunos investigadores [38] prefieren los diagramas de Bode, en los que se representa el logaritmo del módulo de la impedancia,  $\log |Z|$  y el ángulo de fase  $\phi$ , en función del logaritmo de la frecuencia  $\log f$ , tal y como se representa en la Figura 4.11.



**Figura 4.10.** Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente con una sola constante de tiempo.



**Figura 4.11.** Diagrama de Bode.

Uno de los aspectos más importantes de la técnica de EIS como herramienta para investigar las propiedades eléctricas y electroquímicas de los sistemas, es la relación directa que, en muchos casos, se da entre el comportamiento de un sistema real y el de un circuito constituido por un conjunto discreto de componentes eléctricos, denominado circuito equivalente.

Esta relación es lógica si se tiene en cuenta que las leyes fundamentales que relacionan la carga y el potencial, que definen un sistema lineal, no cambian al pasar de componentes eléctricos (como los del circuito equivalente) a materiales iónicos (los que constituyen el sistema real). Esta afirmación, sin embargo, sólo es cierta bajo determinadas condiciones experimentales: cuando el comportamiento del sistema es lineal, razón por la cual se emplean señales de pequeña amplitud que aseguran dicha linealidad.

La interpretación de las medidas de EIS consiste, generalmente, en el ajuste de los datos experimentales a ese circuito equivalente, representativo de los procesos físicos y/o químicos que tienen lugar en el sistema objeto de estudio. Dicho circuito está constituido por combinaciones más o menos complejas de elementos resistivos, capacitivos e inductivos y tiene la misma impedancia que el sistema medido.

En el caso de recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se ha utilizado con éxito para la caracterización de sus propiedades protectoras [36-38].

Su objetivo final es obtener información acerca de las propiedades del sistema, tales como la presencia de defectos, la reactividad de la interfase, la adherencia metal-pintura, las propiedades barrera del recubrimiento... El conocimiento de estos parámetros resulta esencial para poder predecir las características anticorrosivas de dichos sistemas durante su vida de servicio y sentar las bases científicas para la mejora en la formulación de las pinturas.

Sin embargo, es necesario tener en cuenta una serie de limitaciones a la hora de aplicar la técnica EIS al estudio de los sistemas metal-recubrimiento:



- a. Puede existir ambigüedad en los datos obtenidos e, incluso, no ponerse de manifiesto toda la información del sistema debido al solape de constantes de tiempo correspondientes a distintos procesos. Por otro lado, la elección del circuito equivalente adecuado exige, en muchas ocasiones, la utilización de técnicas complementarias. La técnica EIS, por si sola, no es suficiente en muchos caso para caracterizar el sistema metal-recubrimiento.
- b. Los diagramas de Nyquist casi siempre se corresponden con semicírculos achatados de la distribución de las constantes de tiempo del sistema alrededor de un valor central. Esa distribución puede ser debida a la rugosidad de la superficie del electrodo, que genera una distribución no uniforme de la densidad de corriente sobre la superficie. Otra posible causa es debida a la formación de productos de corrosión sólidos que se sitúen en los defectos de la película orgánica o, simplemente, a la heterogeneidad intrínseca de la pintura.

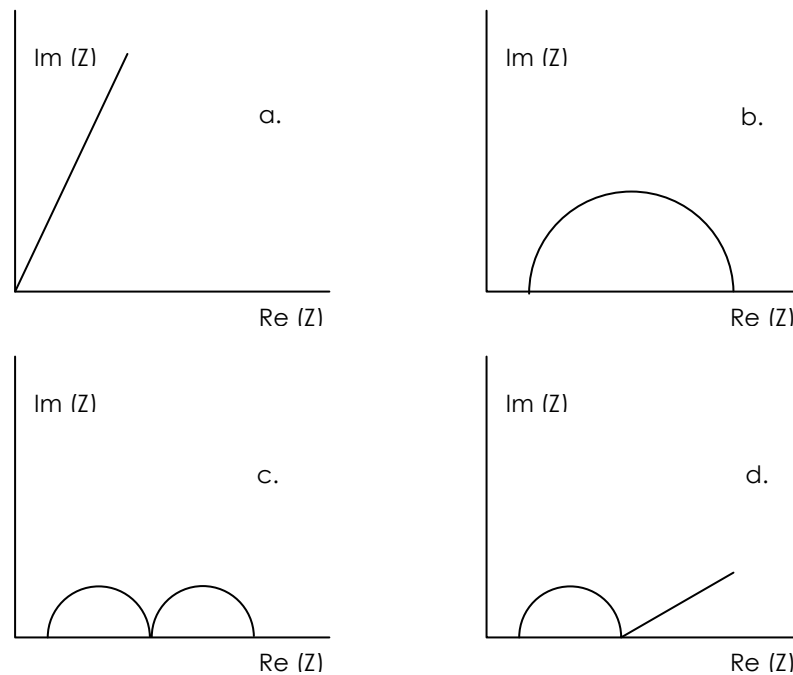
Algunos autores [25] introducen los llamados "elementos de fase constante", CPE, con el objetivo de simular esas dispersiones de las constantes de tiempo, la impedancia de CPE viene dada por la expresión:

$$Z_Q = \frac{1}{(j\omega)^\alpha} \quad \text{Ec. 4.26}$$

donde  $\tau$  es la constante de tiempo asociada a  $Z_Q$  y  $\alpha$  representa su dispersión. Gráficamente  $\alpha$  es el ángulo de rotación que experimenta el semicírculo del diagrama de Nyquist. CPE también puede representar el comportamiento dieléctrico no lineal.

Los espectros de impedancia de un sistema metal-recubrimiento presentan una evolución típica dependiendo del estado de la pintura: inicialmente, la pintura está intacta, mostrando un comportamiento típicamente capacitivo (Fig. 4.12.a), a medida que el electrolito atraviesa el recubrimiento, el arco se cierra y se transforma en un semicírculo (Fig. 4.12.b). A mayores períodos de exposición, se

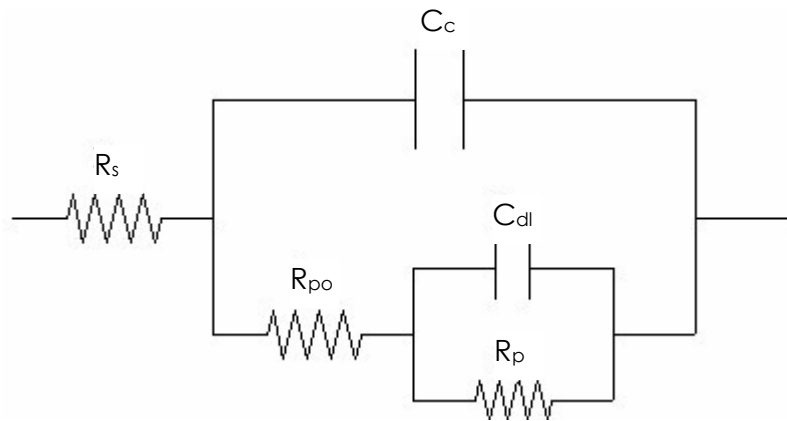
inician los procesos de corrosión en la interfase metal-recubrimiento, con la aparición de otra constante de tiempo a frecuencias inferiores, que puede adoptar diversas formas según la naturaleza del proceso (Fig. 4.12.c-d).



**Figura 4.12 (a-d).** Evolución típica de los diagramas de Nyquist para un sustrato metálico con un recubrimiento orgánico.

Los recubrimientos orgánicos se comportan idealmente como un dieléctrico, dando lugar a una impedancia capacitiva caracterizada por una dependencia en frecuencia tipo  $\omega^{-1}$ . Este comportamiento es eléctricamente equivalente a la capacidad del recubrimiento polimérico  $C_c$  en paralelo con la resistencia del citado recubrimiento  $R_{po}$ . No obstante, la mayor parte de los espectros de impedancia de metales recubiertos inmersos en una disolución electrolítica (de resistencia  $R_s$ ) muestran desviaciones respecto a este comportamiento simple de la impedancia como resultado de la formación de poros con conductividad iónica [25]. Este nuevo comportamiento puede ser descrito por el circuito equivalente

mostrado en la Figura 4.13 de amplio uso en modelización de espectros EIS en metales recubiertos con pinturas orgánicas [38].



**Figura 4.13.** Circuito equivalente utilizado en la modelización de los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica.

La resistencia al poro  $R_{po}$  es una medida de la porosidad y degradación del recubrimiento. Usualmente el valor de este parámetro se ha correlacionado con el número de poros o canales perpendiculares a la superficie del sustrato a través de los cuales el electrolito consigue alcanzar la interfase [36]. Aunque el valor de  $R_{po}$  puede aumentar con el tiempo de exposición al electrolito (probablemente como consecuencia del bloqueo de los poros o defectos por productos de corrosión), normalmente suele decrecer. Algunos autores [38, 39] han encontrado tres regiones en el decrecimiento de  $R_{po}$  en función de su evolución con el tiempo. Inicialmente el valor puede decrecer rápidamente, después lentamente (exhibiendo una zona de plateau) y finalmente de nuevo rápido coincidiendo con la aparición de un segundo semicírculo. La explicación que se suele dar de la zona plateau es asumir que el número de conductos formados en el recubrimiento permanece casi constante con el tiempo.

La capacidad del recubrimiento  $C_c$  puede utilizarse como una medida de la entrada de electrolito en el recubrimiento a partir de la ecuación:

$$C_c = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A / d \quad \text{Ec. 4.27}$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del recubrimiento,  $\varepsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío,  $A$  es el área del recubrimiento expuesta al electrolito y  $d$  es el espesor de éste. La capacidad del recubrimiento suele cambiar durante la absorción de electrolito porque la constante dieléctrica del agua es, aproximadamente, veinte veces mayor que la constante de un recubrimiento cualquiera.  $C_c$  suele aumentar en los primeros momentos de exposición y parece ser una medida de la absorción de electrolito cuando el recubrimiento ha sido expuesto a largos periodos de tiempo. El aumento de este parámetro puede ser correlacionado con la degradación y el grado de deslaminación.

La resistencia a la polarización  $R_p$  y la capacidad de doble capa  $C_{dl}$ , son dos parámetros que se utilizan para estudiar la actividad corrosiva que tiene lugar en la interfase. La resistencia a la polarización está asociada con la transferencia de carga existente en la superficie del sustrato metálico.  $R_p$ , al igual que  $C_{dl}$ , pueden ser calculados únicamente cuando en el espectro de impedancias hay claramente dos semicírculos.

La capacidad de doble capa  $C_{dl}$ , es una medida del área de deslaminación del recubrimiento. Este parámetro únicamente se determina con precisión cuando el deterioro del recubrimiento ya es alto. Analizar la tendencia de  $C_{dl}$  es complejo. Los cambios existentes en este parámetro con el tiempo pueden deberse a la suma de dos efectos diferentes, por un lado la deslaminación del recubrimiento y, por otro, la acumulación de productos de corrosión en la interfase. El valor de  $C_{dl}$  aumenta cuando el electrolito consigue llegar a la interfase y el área de recubrimiento deslaminada aumenta. Por otro lado, la acumulación de productos de corrosión en la interfase, reduce el área de la capacidad de doble capa, lo cual hace decrecer su valor. De esta forma  $C_{dl}$  puede depender de qué factor, bien la deslaminación o bien la acumulación de productos de corrosión, sea más dominante en el proceso de corrosión. No obstante, cabe señalar que cualquier

variación de este parámetro (tanto el aumento como la disminución) es indicativa de la existencia de corrosión en la superficie metálica, y que un valor constante de  $C_{dl}$  supone una interfase estable [32].

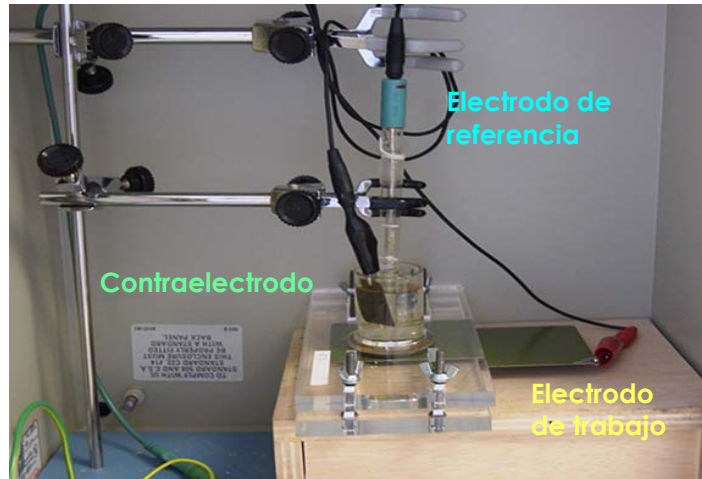


**Figura 4.14.** Celda de Faraday y equipo de impedancias.

### **Metodología experimental**

El ensayo EIS fue realizado con un potenciostato-galvanostato tipo AUTOLAB PGSTAT30 en control potenciostático y al potencial libre de corrosión. Las medidas de impedancia se efectuaron en un rango de frecuencias entre 1mHz y 100 kHz, con un voltaje sinusoidal de amplitud 10 mV y en el interior de una celda de Faraday para evitar interferencias con el exterior.

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de acero al carbono mediante una barra de aplicación manual de 150  $\mu\text{m}$  húmedas, consiguiendo espesores de  $50 \pm 5 \mu\text{m}$ . Las probetas pintadas se dejaron a temperatura ambiente durante 7 días a fin de asegurar el secado y curado de los recubrimientos orgánicos antes de la realización de los diferentes tipos de ensayos (electroquímicos y cámara de niebla salina).



**Figura 4.15.** Montaje experimental de la celda electroquímica.

Se realizaron ensayos EIS sobre muestras recubiertas con las imprimaciones epoxis formuladas. Como electrolito se utilizó una disolución de agua destilada al 3.5% de NaCl en peso. La celda electroquímica con tres electrodos se estableció fijando un cilindro de vidrio sobre la superficie del sustrato, llenándolo con el electrolito mencionado y utilizando como contraelectrodo una lámina de grafito, como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl saturado y como electrodo de trabajo el mismo sustrato metálico. El área expuesta al electrolito fue de 16.6 cm<sup>2</sup>.

#### **4.5.2. Ensayos acelerados AC-DC-AC**

La técnica electroquímica de evaluación de recubrimientos que acabamos de exponer en el apartado anterior es utilizada con éxito en la determinación del grado de degradación de pinturas anticorrosivas y del estado de los sustratos metálicos sobre los que son aplicadas. Sin embargo, los tiempos de exposición de las muestras al electrolito constituyen un factor limitante dado que impiden que dicha determinación se efectúe en cortos espacios de tiempo.

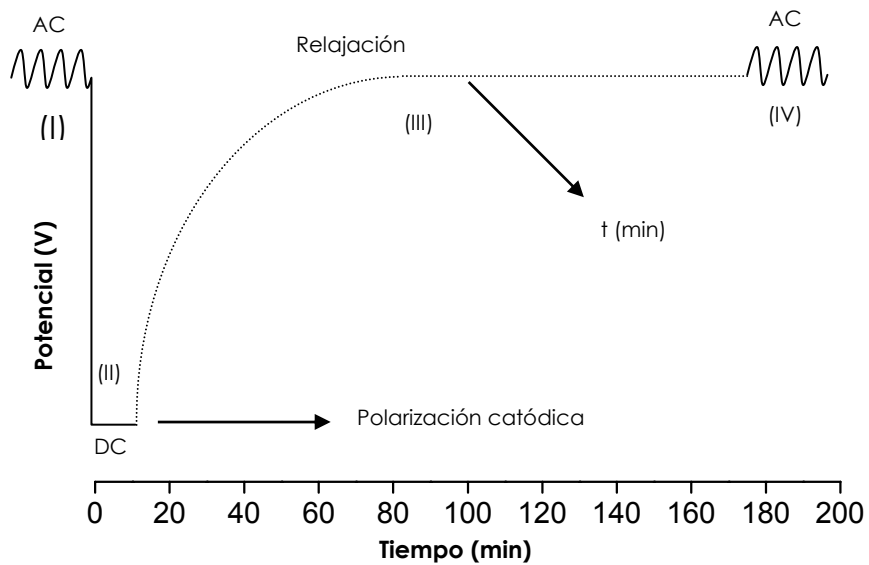
Lo mismo sucede con los ensayos de resistencia en cámara de niebla salina que veremos más adelante, que aunque son calificados como ensayos acelerados, necesitan aproximadamente un mes para proporcionar resultados.

El método de ensayo AC-DC-AC comenzó a implantarse en el campo de los alimentos envasados y concretamente en el estudio de los recubrimientos metálicos de las latas de conserva frente a la acción de diferentes tipos de alimentos [40]. Esta técnica es capaz de ofrecer una evaluación de las propiedades en tan sólo 24 horas y al tratarse de un procedimiento totalmente automatizado, supone grandes ventajas frente al método EIS.

El deterioro del recubrimiento viene provocado por una polarización catódica. Los fenómenos de hidrólisis alcalina y el desprendimiento de  $H_2$  y  $OH^-$  van a producir una pérdida de adherencia en el recubrimiento que será evaluada posteriormente mediante ensayos EIS. Se ha demostrado que durante la aplicación de potenciales catódicos altos, los pequeños defectos del recubrimiento no detectables por otros ensayos, pueden generar canales a través del recubrimiento que posibilitan reacciones químicas en ambiente alcalino capaces de alterar la superficie metálica.

De manera resumida, el ensayo consta de una medida EIS, en corriente alterna, seguido de una polarización catódica y un nuevo ensayo EIS, constituyendo un ciclo que se repite hasta conseguir la degradación del recubrimiento.

En la Figura 4.16 se puede observar el esquema de la técnica de evaluación rápida AC-DC-AC. Las fases de las que consta son:



**Figura 4.16.** Esquema del ciclo de ensayo AC/DC/AC.

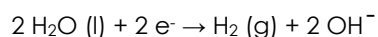
1. Medida EIS al potencial libre de corrosión. Sirve para obtener el estado inicial del recubrimiento y del sustrato.
2. Polarización catódica durante un tiempo y un voltaje definido. Su finalidad es provocar la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato.
3. Fase de estabilización. Se aplica durante un tiempo que, como mínimo, es 4 veces superior al aplicado en polarización catódica. Durante esta etapa el potencial de corrosión se deja estabilizar a un nuevo valor.
4. Medida EIS al potencial libre de corrosión. Se pretende conocer el nuevo estado alcanzado por el recubrimiento y el sustrato.

Esta secuencia de ensayos se programa en el equipo (PSTAT 30) para que sea repetida, conformando un ciclo cuya duración oscila entre 2 y 4 horas, en función, principalmente, del tiempo de estabilización establecido. El circuito equivalente empleado para modelizar y analizar el espectro de impedancia es el mismo que en los ensayos EIS.



La aplicación de una polarización catódica al recubrimiento en los ensayos AC/DC/AC pueden provocar en la imprimación:

- a. La introducción y el paso de diferentes iones ( $H^+$ ,  $Na^+$ ...) desde el electrolito a la película, debido al potencial negativo establecido en el sustrato metálico (por la polarización catódica impuesta). Esto puede producir una concentración de cationes en la imprimación que deberá ser neutralizada alcanzando un equilibrio a través de la entrada de aniones (como  $Cl^-$ ). El paso de iones (que pueden ser hidratados) a través del recubrimiento, puede causar su deterioro así como el desarrollo de poros en la película.
- b. La reacción catódica que tiene lugar en la superficie metálica considerando el grado de polarización impuesto y el tipo de electrolito es [41]:



Esta reacción sucederá primero si el electrolito es capaz de pasar por el recubrimiento y alcanzar la interfase y dependerá de las propiedades de la película (permeabilidad a los iones, adhesión al sustrato, existencia de áreas de deslaminación localizadas, posibilidad de agrietamiento debido al alto grado de rigidez...) y, por supuesto, del potencial aplicado.

Obviamente, una alta calidad de la imprimación (impermeabilidad y ductilidad de la película y gran adhesión al sustrato), disminuye la probabilidad de que el electrolito alcance la interfase y de que la reacción catódica tenga lugar. El deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede estar provocado principalmente por el proceso de deslaminación de la película en la interfase metálica si la reacción catódica de producción de  $H_2 (g)$  y/o  $OH^-$  finalmente ocurre, aunque el paso de iones a través de la película también debe ser considerado.

Si fuera posible averiguar si la reacción catódica ha tenido lugar durante la polarización, esta información podría utilizarse para conocer mejor el comportamiento y el nivel de calidad de la imprimación. Una forma de detectar la

existencia de  $H_2$  (g) y/o  $OH^-$  en la interfase es estudiar la relajación del potencial a circuito abierto después de la polarización. Una vez ha finalizado la polarización catódica, el potencial del metal recubierto se relaja siguiendo dos mecanismos diferentes:

- a. Si la reacción catódica ha tenido lugar, el potencial alcanza un valor estable rápidamente entorno a  $-1$  V [41], con ligeras variaciones dependiendo de la composición de la imprimación, que corresponde con el final de la reacción. Posteriormente se observa una segunda relajación que se asocia con la salida de iones y electrolito de la película. En cualquier caso, la reacción catódica produce la entrada de electrolito hacia la imprimación y la producción de  $H_2$  (g) y/o  $OH^-$  en la interfase metal/pintura. El tiempo necesario para que el electrolito y los iones abandonen la película será elevado dado que deben atravesar la imprimación.
- b. Si la reacción catódica no se ha producido, tan sólo ocurrirá una relajación correspondiente a la salida de iones y de electrolito. Esta relajación tendrá lugar a periodos de tiempo más altos en función de la penetración de éstos en la película, pero probablemente necesitarán menos tiempo que en el primer caso.

#### 4.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite medir variaciones de masa en un material expuesto a una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo. Este análisis resulta apropiado para el estudio en polímeros de reacciones químicas, estabilidad térmica, caracterización de mezclas, desprendimiento de disolventes y de agua, oxidación en el material e incorporación de aditivos [42, 43].



**Figura 4.17.** Analizador termogravimétrico.

La pérdida de peso que se produce en un material polimérico cuando es sometido a un ensayo TGA puede analizarse bajo condiciones isotermas en función del tiempo (TGA isotérmico), o en función de la temperatura durante un barrido de temperaturas (TGA dinámico). Cada método presenta sus ventajas e inconvenientes. El análisis TGA isotérmico es habitual cuando se quiere separar completamente las reacciones que ocurren a bajas temperaturas de aquellas que ocurren a temperaturas elevadas, pero con la desventaja de que puede llegar a perderse parte de la información durante el calentamiento hasta la temperatura fijada, especialmente si ésta es demasiado alta. Por otra parte, a temperaturas isotérmicas bajas, las reacciones de degradación pueden ser lentas y los ensayos

excesivamente largos. Los ensayos TGA dinámicos suelen ser más cortos en duración y además se elimina el inconveniente del precalentamiento.

#### **Metodología experimental**

La termogravimetría permite pesar una muestra de forma continuada en una microbalanza, para un barrido de temperaturas en un horno a una velocidad lineal programada.

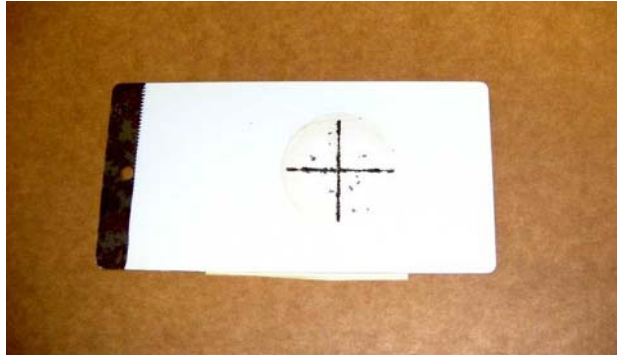
Para determinar si la adición de pigmento influye en la cantidad de disolvente orgánico que puede contener la formulación se realizaron medidas en un analizador térmico diferencial y termogravimétrico modelo TGA/STDA 851e METTLER-TOLEDO acoplado a un espectrómetro de masa cuadrupolo THERMOSTAR BALZERS. Las muestras fueron calentadas en crisoles de cuarzo, desde la temperatura ambiente hasta una temperatura final de 900°C, a una velocidad de 10°C/min y bajo una atmósfera de argón, con una caudal de 50 cm<sup>3</sup>/min. El peso inicial de las muestras osciló entre 15 y 20 mg.

#### **4.7. Cámara de Niebla Salina**

Los ensayos en cámara de niebla salina son ampliamente utilizados en el campo de los recubrimientos. Algunos investigadores consideran que poseen ciertas limitaciones, mientras que para otros sigue constituyendo la base de su evaluación.

#### **Metodología experimental**

De cada tipo de muestra se prepararon 3 probetas efectuando en la imprimación la denominada cruz de San Andrés, cuya finalidad es dejar al descubierto el metal base.



**Figura 4.18.** Cruz de San Andrés.

Las probetas fueron expuestas, a continuación, a un ensayo en cámara de niebla salina, siguiendo la Norma ISO 7253:1996, con una duración superior a las 600 horas, recogiendo probetas a 200, 400 y 600 horas. En el interior de la cámara las probetas están en una atmósfera de NaCl al 5% y una temperatura entorno a los 35°C.



**Figura 4.19.** Cámara de niebla salina.

Tras la recogida se midió la penetración de la deslaminación a cada lado del aspa y en diferentes puntos, para evaluar los resultados.

#### 4.8. Dureza Shore

La medida de durezas Shore es un ensayo en el que se determina la altura que alcanza el indentador después de dejarlo caer verticalmente desde una altura fija sobre la superficie a ensayar. Esta altura equivale en la escala Shore a la dureza del material (Norma ASTM D 2240-91).

Permite calcular la dureza de materiales plásticos y elastómeros, y establecer comparaciones con otros materiales, con un rango de aplicación entre 10 y 90 para la escala Shore A.



Figura 4.20. Durómetro Shore.

#### Metodología experimental

Para este tipo de ensayos se utilizó un equipo ZWICK 7206, empleándose una carga de 12.5 N, dado que se cumplían las condiciones del método Shore A para la medición de probetas con un espesor mínimo de 5 mm. Las muestras se

prepararon empleando moldes cilíndrico de un diámetro aproximado de 25 mm sobre los que se depositaron las distintas formulaciones.

#### **4.9. Caída de dardo**

La resistencia al impacto puede determinarse a través del método de ensayo de caída de una masa, siguiendo la Norma ISO 6272:1993.



**Figura 4.21.** Equipo de caída de dardo.

#### **Metodología experimental**

Se efectuaron ensayos de caída de dardo con cabezales semiesféricos de 12.5 mm de diámetro, con una altura de caída de hasta 100 cm y una masa del impactor de 1 Kg. Los resultados de esta técnica se obtienen por observación directa del porcentaje de recubrimiento dañado en la zona de impacto.

#### 4.10. Péndulo Persoz

El ensayo para estudiar la dureza Persoz (Norma ASTM D 4366-95) se basa en la medición del número de oscilaciones necesarias para que un péndulo situado sobre la superficie pintada experimente una determinada disminución en la amplitud de su oscilación.



Figura 4.22. Péndulo Persoz.

#### **Metodología experimental**

El procedimiento experimental que se adoptó, consistió en el pintado de las planchas de acero al carbono con las imprimaciones formuladas. A las dos horas de haber realizado la aplicación y de forma periódica hasta transcurridas 50 horas, se realizaron los ensayos determinando el número de oscilaciones necesarias para



que la amplitud del péndulo disminuyese desde 12° hasta 4° medidos a partir de un eje vertical.

#### 4.11. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

Esta técnica fue utilizada para la caracterización de la estructura y tipo de morfología existente en las distintas muestras en las que se varió el parámetro CPV.



**Figura 4.23.** Microscopio electrónico de barrido.

### **Metodología experimental**

Para el estudio de la morfología de las muestras con pigmentación, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL-JSM-6300.

Las muestras fueron obtenidas como filmes (láminas libres no adheridas al sustrato metálico) y se fracturaron tras una inmersión en nitrógeno líquido con vistas a obtener una imagen de fractura limpia. Se recubrieron con oro y se observaron a través del equipo.

#### **4.12. Espectrofotometría**



**Figura 4.24.** Espectrofotómetro.

Se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica mide la absorción de radiación infrarroja de la muestra en función de la longitud de onda. Cada banda de absorción infrarroja identifica componentes y estructuras moleculares y es resultado de la diferencia entre la energía en estado de reposo y el estado vibracional excitado de la molécula una vez se aplica la radiación. Los resultados se obtienen como porcentaje de luz

transmitida o absorbancia a cada número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), equivalente de la longitud de onda.

**Metodología experimental**

Los ensayos se efectuaron en un equipo de la marca Nicolet Nexux (Termo), sometiendo a radiaciones infrarrojas películas de recubrimiento.

#### 4.13. Bibliografía

- [1] D.J. Plazek, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 20, (1982) 1533.
- [2] Suay, J.J., Monleón, M., Ribelles, J.L., "The effect of Kevlar Fiber Reinforcement on the Curing, Thermal, and Dynamic-Mechanical Properties of an Epoxy/Anhydride System", Pol. Eng. Sci., 40, 8 (2000) 1725.
- [3] Giménez, E. "Desarrollo y caracterización de Sistemas de Alta barrera basados en un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) para su aplicación en estructuras multicapa termoconformadas en la industria del envasado". Tesis Doctoral Universitat Jaume I (2001).
- [4] Ferry J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, New York (1961).
- [5] Murayama T., "Dynamic Mechanical Analysis of Polimeric Material", Elsevier, Amsterdam (1978).
- [6] McCrum N.G., Read B.E., Williams G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids", Wiley, London (1967).
- [7] Wilkes G.L., Encyclopedia of Physical Science and Technology, "Polymers, mechanical behaviour" (1987) 11.
- [8] J.M. Pereña, Rev. Plast. Mod., 350, (1985) 167.
- [9] L.E. Nielsen, R.F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1994).
- [10] J.I. Kroshwitz, "Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties", Ed., John Wiley and Sons, New York (1987).
- [11] ASTM Standards D1822-68 and D2289-69, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [12] S. Strells, "High Speed Testing", Vol. 1, A.G.H. Dietz and F.R. Eirich, Eds., Inerscience, New York (1960).
- [13] I.M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sons, Chischester (1990).
- [14] H.H. Kausch, "Polymer Fracture", Spring-Verlag, Berlin (1978).
- [15] A. Cross, R.N. Haward, Polymers, 19 (1978) 677; 21 (1980) 1226.
- [16] F. Biddleston, D.J. Kemmish, J.N. Hay, P.J. Mills, R.E. Wetton, A.M. Rowe, Polymers Testing, 6 (1986) 163.
- [17] A.M. Donald, E.J. Kramer, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20 (1982) 899.

- [18] A. Nadai, *"Theory of Flow and Fracture of Solids"*, McGraw-Hill, New York (1950).
- [19] E. Orowan, *Rept. Prog. Phys.*, 12 (1949) 185.
- [20] T.S. Carswell, H.K. Nason, *Mod. Plastics*, 21 (1944) 121.
- [21] R.A. Duckett, *"Structure and Properties of Oriented Polymers"*, Ch. 11, I.M. Ward Ed., Appl. Sci. Pub. Ltd., London (1975).
- [22] W. Whitney, R.D. Andrews, *J. Polym. Sci. Part C*, 16 (1967) 2981.
- [23] N. Brown, I.M. Ward, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 6 (1968) 607.
- [24] R. Benavente, J.M. Pereña, *Polym. Eng. Sci.*, 27 (1987) 913.
- [25] Rammelt U., Reinhard G., *"Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy"*, *Prog. Org. Coat.*, 24 (1994) 309.
- [26] Zin I.M., Howard R.L., Badger S.J., Scantlebury J.D., Lyon S.B., *"The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel"*, *Prog. Org. Coat.*, 33 (1998) 203.
- [27] Hernández L.S., García G., López C., del Amo B., Romagnoli R., *"Evaluation, using EIS, of anticorrosive paints pigmented with zinc phosphate"*, *Surf. Coat., Intern.* 1 (1998) 19.
- [28] Adrian G., Bittner A., *"Second generation phosphate anti-corrosive pigments. Formulating rules for full replacement of new anti-corrosive pigments"*, *J. Coat. Tech.*, 58, 740 (1986) 59.
- [29] Monetta T., Bellucci F., Nicodemo L., Nicolais L., *"Protective properties of epoxy-based organic coatings on mild steel"*, *Prog. Org. Coat.*, 21 (1993) 353.
- [30] Sekine I., *"Recent evaluation of corrosion protective paint films by electrochemical methods"*, *Prog. Org. Coat.*, 31 (1997) 73.
- [31] Miskovic-Stankovic V.B., Stanic M.R., Drazic D.M., *"Corrosion protection of aluminium by a cataphoretic epoxy coating"*, *Prog. Org. Coat.*, 36 (1999) 53.
- [32] Tang N., van Ooij W.J., Górecki G., *"Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals"*, *Prog. Org. Coat.*, 30, (1997), 255.
- [33] Miskovic-Stankovic V.B., Maksimovic M.D., Kacarevic-Popovic Z., Zotovic J.B., *"The sorption characteristics and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on steel and steel electrochemically modified by Fe-P alloys"*, *Prog. Org. Coat.*, 33, (1998), 68.

- 
- [34] Deflorian F., Fedrizzi L., Rossi S., Bonora P.L., "Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends", *Electrochim. Acta*, 44 (1999), 4243.
- [35] Deflorian F., Miskovic-Stankovic V.B., Bonora P.L., Fedrizzi L., "Degradation of epoxy coatings on phosphatized zinc-electroplated steel", *Cor. Sci.*, 50 (1994) 438.
- [36] Amirudin A., Thierry D., "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals", *Prog. Org. Coat.*, 26 (1995) 1.
- [37] Pérez, M.C., "Estudio de los sistemas de protección de las superficies metálicas expuestas a la intemperie", Tesis doctoral Universidad Santiago de Compostela (1998).
- [38] M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, *Cor. Sci.*, 23 (1983) 317.
- [39] G.W. Walter, *Cor. Sci.*, 32 (1991) 1059.
- [40] J. Hollanender, C.-A.Schiller and W. Strunz. "Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)". *Food Additives and Contaminants*, Vol. 14, No. 6-7, (1999), 617.
- [41] Leidheisser, J.R., Wendy, W. and Igefolt, L., "The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface", *Prog. Org. Coat.*, 11 (1983) 19.
- [42] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38 (1965) 1881.
- [43] J.H. Flynn, L.A. Wall, *Polym. Letters* 4 (1966) 323.



## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



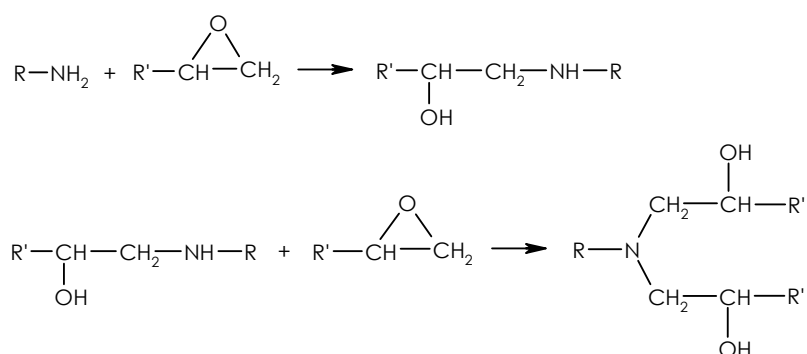


### 5.1. Selección de la matriz orgánica

El sistema orgánico seleccionado contiene como ligante una resina epoxi, un agente de curado como endurecedor y un catalizador para acelerar la reacción.

Las resinas epoxis utilizadas por excelencia se basan en la reacción entre la Epiclorhidrina y el Bisfenol A [1-6]; como endurecedores, y dado que lo que se pretende es el curado de la formulación a temperatura ambiente, suelen emplearse aminas (fundamentalmente alifáticas) capaces de conferir flexibilidad y dureza a la formulación [7].

Todos los agentes de curado seleccionados tienen capacidad teórica de polimerizar con la resina epoxi y especialmente los de tipo amina alifática son adecuados para el curado a bajas temperaturas.



**Figura 5.1.** Mecanismo de reacción del sistema epoxi-amina.

De acuerdo con la mayor parte de la bibliografía estudiada, la reacción epoxi-amina sigue el camino mostrado en la Figura 5.1. Inicialmente, al reaccionar una epoxi con una amina primaria, se produce la apertura del anillo oxirano de la epoxi y da lugar a una amina secundaria con un grupo alcohol. Esta amina reaccionará con otros grupos epoxis aunque más lentamente, debido a su estructura molecular [8-10], para formar una amina terciaria con dos grupos alcohol.

Esta estructura cuando es altamente entrecruzada, es la responsable de las propiedades mecánicas y químicas del polímero. Los enlaces químicos presentes en las moléculas iniciales o formados durante el proceso de polimerización confieren alta estabilidad a la molécula siendo los más importantes los que a continuación se detallan en la Tabla V.I [5].

**Tabla V.I.** Energía de los enlaces presentes.

<b>Tipos de enlaces</b>	<b>Energías de enlace (kcal/mol)</b>
C — N	69.7
C — O — C	84.0 (C — O)
O — H	110.0
C — C	83.1
C — H	98.8

La "espinas dorsal" o parte fundamental de la macromolécula está formada básicamente por enlaces éter y C—N lo cual le confiere una especial buena resistencia a álcalis y ácidos minerales, pero sólo limitada a ácidos orgánicos (enlace C—N). Su resistencia a disolventes es consecuencia de la red entrecruzada producida en la polimerización.

### **5.1.1. Cálculo de las cantidades estequiométricas**

Previamente a la selección del sistema epoxi que formará parte de la matriz orgánica, y a pesar de conocer los porcentajes a utilizar de reactantes recomendados por los fabricantes para los sistemas suministrados, se procedió al cálculo de la relación estequiométrica.

Este valor se puede obtener de manera teórica a través de la expresión:

$$\% \text{ endurecedor} = \text{Eq. endurecedor} \cdot 100 / \text{Eq. epoxi} \quad \text{Ec. 5.1}$$

donde Eq. endurecedor se refiere a su peso molecular dividido entre el número de hidrógenos activos y el Eq. epoxi son los gramos de resina necesarios para obtener un equivalente molar de epoxi.

Para ajustar experimentalmente las cantidades de ambos reactantes se partió del hecho de que esta proporción genera en el sistema, dado que las reacciones epoxi-endurecedor son exotérmicas [5], el máximo calor de reacción así como las máximas temperaturas de transición vítrea y propiedades mecánicas para unas determinadas condiciones de temperatura y tiempo de curado planteadas.

El método seleccionado consistió en la obtención de la entalpía desarrollada durante el curado y de las temperaturas de transición vítrea alcanzadas por los sistemas para distintas proporciones de endurecedor próximas a las cantidades recomendadas por los suministradores, con respecto a la cantidad de resina.

Utilizando un calorímetro diferencial DSC-7 Perkin Elmer, se realizaron barridos a 2.5°C/min desde -20°C hasta temperaturas inferiores a la de degradación (entorno a 210°C) para obtener la entalpía total de curado  $\Delta H_{TOT}$  y, posteriormente, barridos a 10°C/min sobre la misma muestra desde -20°C hasta 120°C, para obtener la temperatura de transición vítrea, según ya se ha descrito en el Apartado 4.2.

En la Figura 5.2 (a-f) se incluyen los resultados obtenidos para algunas de las formulaciones resina epoxi-endurecedor en las que se ha representado la entalpía total de curado y la temperatura de transición vítrea en función del porcentaje de endurecedor en peso con respecto a la resina epoxi.

Posteriormente, en la Tabla V.II pueden observarse las diferencias halladas entre los datos facilitados por los suministradores de los productos y los encontrados a través de los ensayos en nuestros laboratorios.

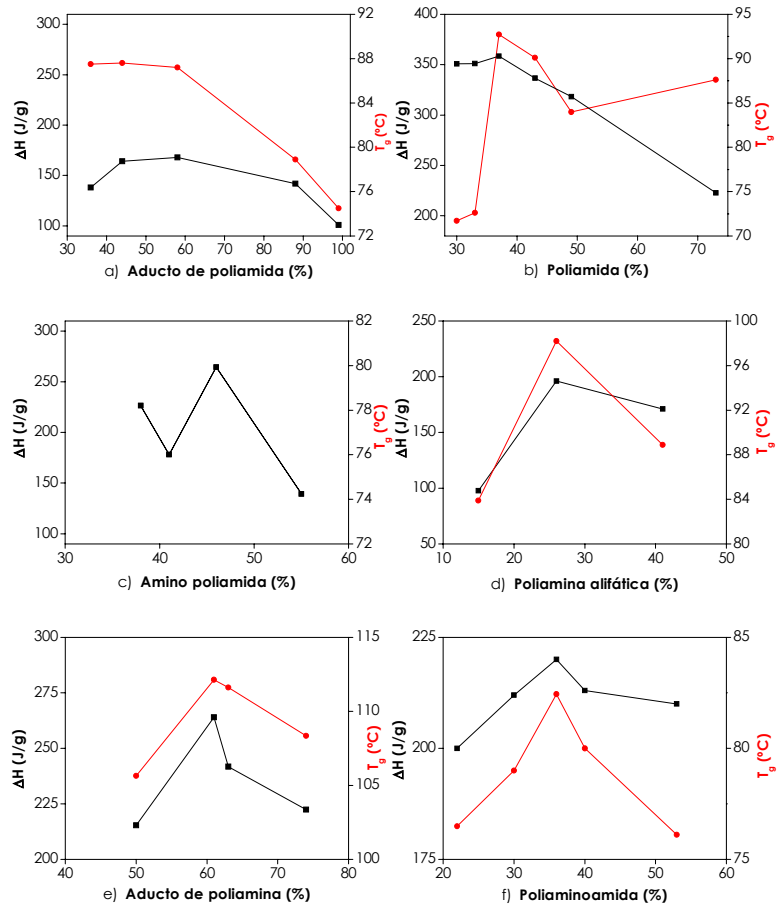


Figura 5.2 (a-f). Entalpía (---) y temperatura de transición vítrea (---) para la resina epoxi con diferentes endurecedores, variando su porcentaje en peso.

Tabla V.II. Valores teóricos y calculados del % de endurecedor.

Resina Epoxi	% Endurecedor (Proveedores)	% Endurecedor (UJI)
Aducto de poliamida	157	44
Poliamida disuelta	85	37
Amino poliamida	95	45
Poliamina alifática	27	26
Aducto de poliamina	70	61
Poliaminoamida	34	36

Las diferencias encontradas en algunos endurecedores pueden deberse a equivocaciones en los datos de los proveedores o bien a recomendaciones de éstos por encima de la cantidad estequiométrica para conseguir la mejora de algunas propiedades, como puede ser la flexibilidad, de la formulación epoxi.

### 5.1.2. Selección del tipo de endurecedor y de catalizador

Una vez obtenidas las relaciones estequiométricas entre los distintos endurecedores y resinas, se procedió a la selección de los componentes de la matriz orgánica.

Se necesita que la formulación cure a temperatura ambiente. Es sabido que las imprimaciones constituyen la primera capa de un sistema de recubrimiento sobre la que posteriormente se aplicará una capa intermedia o directamente un acabado y esto hace necesaria la disminución de los tiempos de repintabilidad. Por ello, teniendo en cuenta el *criterio cinético* de selección, se optará por los sistemas que posean mayores velocidades de curado a temperatura ambiente. En concreto se seleccionarán aquellas formulaciones que presenten grados de curado elevados (y por tanto, características elevadas de dureza) en el menor tiempo posible, a temperatura ambiente. Este criterio será el más restrictivo de los aplicados (cinético y mecánico).

Para evaluar los sistemas de acuerdo con el criterio cinético se utilizarán técnicas de calorimetría diferencial (DSC) y medidas de dureza Shore.

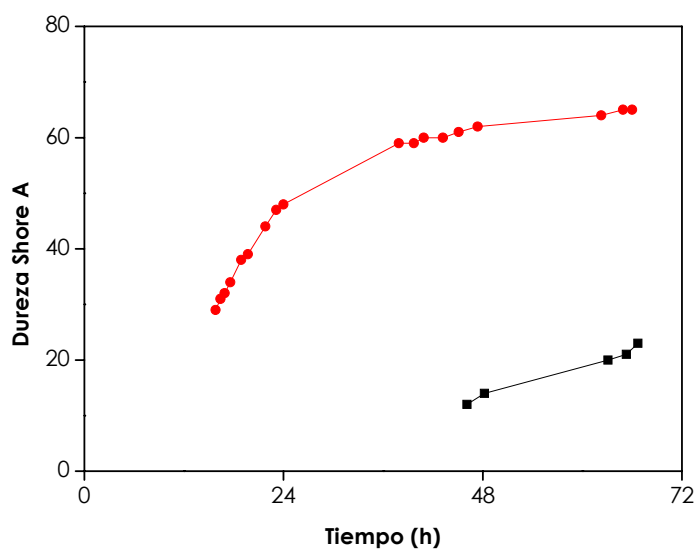
#### a. Tipo de endurecedor

La técnica de calorimetría diferencial (DSC) es sin duda, una de las herramientas de análisis más utilizada para el estudio de la cinética de curado [5-6]. La fórmula empleada para calcular el grado de curado ( $\alpha_t$ ) a un tiempo  $t$  y a una determinada temperatura ( $T$ ) viene dada por la expresión:

$$\alpha_t = [(\Delta H_{TOT} - \Delta H_{resid, t}) / (\Delta H_{TOT})] \quad \text{Ec. 5.2}$$

El valor  $\Delta H_{TOT}$  se calculó mediante barrido de las muestras a  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta temperaturas inferiores a la de degradación. La entalpía residual de curado ( $\Delta H_{resid}$ ) se obtuvo por barrido calorimétrico a velocidades ligeramente superiores ( $5-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) desde  $25^{\circ}\text{C}$  hasta temperaturas de  $200^{\circ}\text{C}$ , después de curar la formulación a temperatura ambiente en baño termostático durante diferentes intervalos de tiempo (3, 6, 24, 48 y 72 horas). De esta forma, se obtuvieron los grados de curado para todas las combinaciones que se podían establecer entre resinas epoxi y endurecedores.

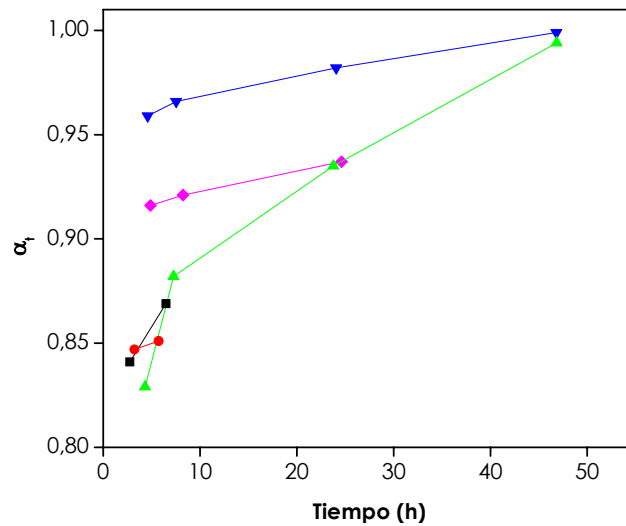
En primer lugar se mostraran los resultados de dureza para dos sistemas resina/endurecedor (Fig. 5.3).



**Figura 5.3.** Dureza Shore para los sistemas formados por la resina epoxi y dos tipos de endurecedor en proporción estequiométrica: aducto de poliamida disuelta en xileno/butanol (■) y aducto de poliamina (●).

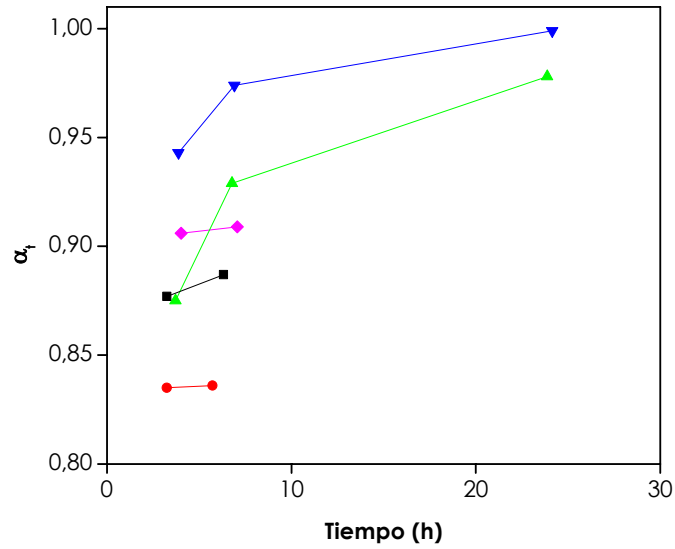
Dado que la dureza alcanzada no es elevada (a temperatura ambiente) y requiere, además, un tiempo excesivamente alto, se hizo necesaria la incorporación de distintos tipos de catalizadores a fin de acelerar el proceso de reticulación de los sistemas.

La Figura 5.4 (a-c) muestra los resultados del grado de curado obtenidos para sistemas epoxis polimerizados con los diferentes endurecedores y a los que se les ha ido variando el catalizador al 5% en peso respecto a la resina.

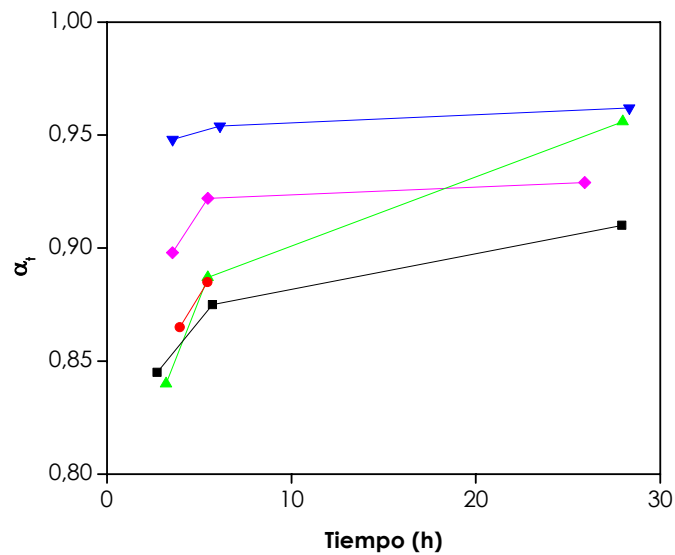


**Figura 5.4 a.** Grado de curado para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo fenol sustituido (A) al 5% en peso y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poli amida (■), amino poli amida (●), poli amina alifática (▲), aducto de poli amina (▼) y poli amino amida (◊).





**Figura 5.4 b.** Grado de curado para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo amino fenol al 5% en peso y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), amino poliamida (●), poliamina alifática (▲), aducto de poliamina (▼) y poliaminoamida (◆).



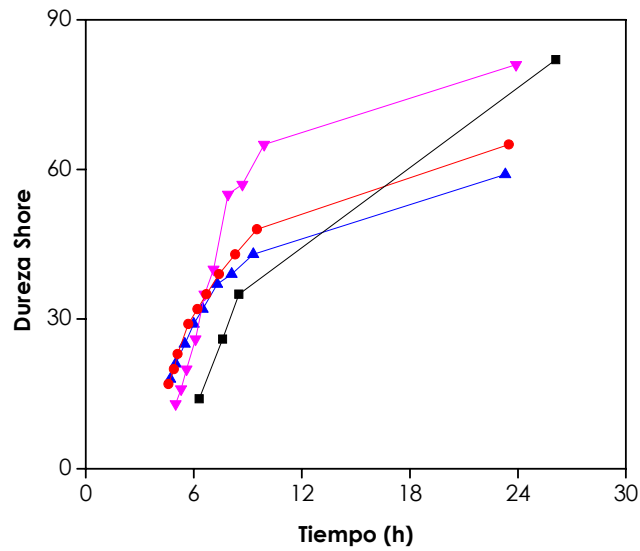
**Figura 5.4 c.** Grado de curado para los sistemas formados por resina, catalizador tipo dibutil-bencil amina (c) al 5% en peso y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), amino poliamida (●), poliamina alifática (▲), aducto de poliamina (▼) y poliaminoamida (◆).

Según las Figuras 5.4 (a-c), los sistemas que alcanzan un grado de curado mayor en el menor tiempo posible, serían:

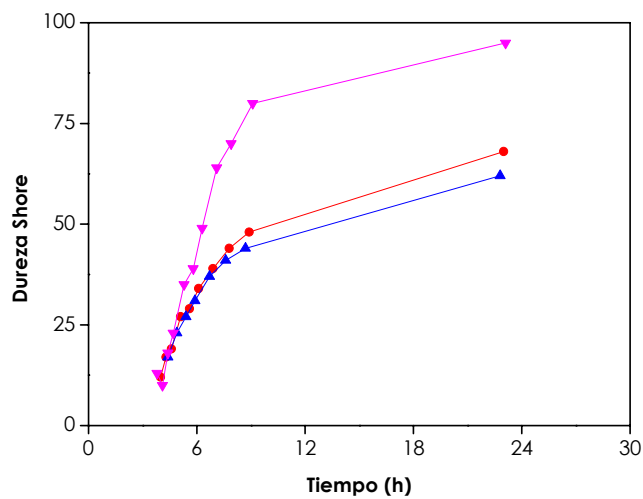
**Tabla V.III.** Sistemas con mayor grado de curado.

<b>SISTEMA</b>	<b>GRADO DE CURADO</b>	<b>TIEMPO (h)</b>
Epoxi +aducto de poliamina + amino fenol	0.999	24.2
Epoxi + aducto de poliamina + fenol sustituido	0.982	24.1
Epoxi + poliamina alifática + amino fenol	0.978	23.9
Epoxi + aducto de poliamina + dibutil-bencil amina	0.960	24.0
Epoxi + poliamina alifática + dibutil-bencil amina	0.940	24.0
Epoxi + poliamina alifática + fenol sustituido	0.935	23.8

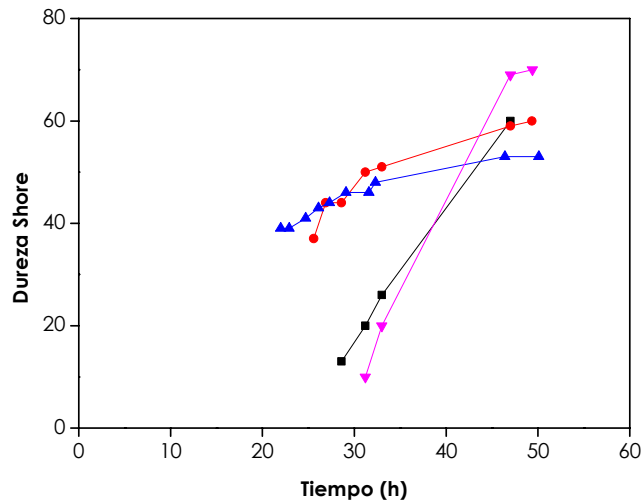
La Figura 5.5 (a-c) representa la dureza alcanzada por las muestras, que también ofrece información sobre el grado de curado de éstas y que será de gran importancia a la hora de seleccionar el sistema por las propiedades que es capaz de desarrollar con el tiempo. Todos los sistemas han sido formulados con un 5% de catalizador.



**Figura 5.5 a.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por la resina epoxi, catalizador tipo fenol sustituido al 5% y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), poliamina alifática (●), aducto de poliamina (▲) y poliaminoamida (▼).



**Figura 5.5 b.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo amino fenol al 5% y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: poliamina alifática (●), aducto de poliamina (▲) y poliaminoamida (▼).



**Figura 5.5 c.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo dibutil-bencil amina al 5% y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poli-amida (■), poli-amina alifática (●), aducto de poli-amina (▲) y poli-aminoamida (▼).

Se deduce de los gráficos que los sistemas de mayor dureza son:

**Tabla V.IV.** Sistemas con mayor dureza Shore.

SISTEMAS	DUREZA	TIEMPO (h)
Epoxi + poli-aminoamida + amino fenol	95	23.1
Epoxi + poli-aminoamida + fenol sustituido	81	23.9
Epoxi + aducto de poli-amida + fenol sustituido	82	26.1

Con los datos obtenidos, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Estudiando las formulaciones sin la influencia del catalizador, únicamente los endurecedores de tipo poli-amida disuelta en xileno/butanol (B) y aducto de

poliamina (E) curan antes de 48 horas (Fig. 5.3). El resto de formulaciones, requiere un tiempo superior a las 72 horas.

- Los grados de curado más altos se obtienen para los endurecedores poliamina alifática (D) y aducto de poliamina (E) con cualquiera de los tres catalizadores (Fig. 5.4 a-c), destacando el aducto de poliamina tanto con el catalizador tipo amino fenol como con el fenol sustituido.

- Las gráficas de dureza (Fig. 5.5 a-c), indican que la formulación que alcanza mayor dureza en menor tiempo es la efectuada con endurecedor poliaminoamida (F). La explicación de este hecho la encontramos en la red de enlaces que se forma, que aunque se genera más lentamente que en el aducto de poliamina, trae consigo mejores propiedades mecánicas.

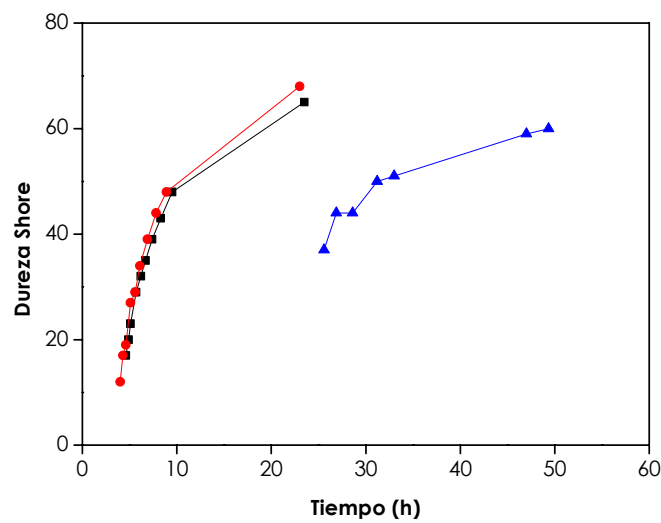
- Se puede concluir, por lo tanto, que aunque el mayor grado de curado alcanzado y en consecuencia, la cinética de reacción más rápida, corresponden al uso del endurecedor tipo "aducto de poliamina", el estudio de las propiedades mecánicas realizado (cálculo de durezas) muestra que estas son ligeramente mayores al utilizar endurecedor tipo "poliaminoamida", aún obteniéndose a menores grados de curado del sistema.

Mediante la combinación de ensayos calorimétricos y de dureza, se pudo determinar los tipos de endurecedor que proporcionan el mayor y más rápido curado del sistema epoxi, siendo estos: poliaminoamida, aducto de poliamina y poliamina alifática.

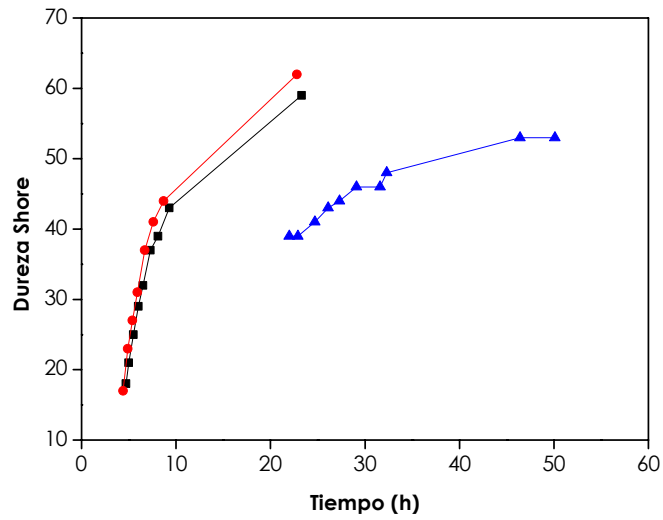
Posteriormente, entre estos tres endurecedores se seleccionó el que poseía mejores características mecánicas y anticorrosivas, siendo este el endurecedor tipo poliamina alifática dado que a pesar de poseer un secado ligeramente inferior a los otros endurecedores (un punto menos en una escala del 1 al 5), presenta mejor resistencia al impacto indirecto y resiste el ensayo de embutición (Norma EN ISO 1520:2001).

### b. Tipo de catalizador

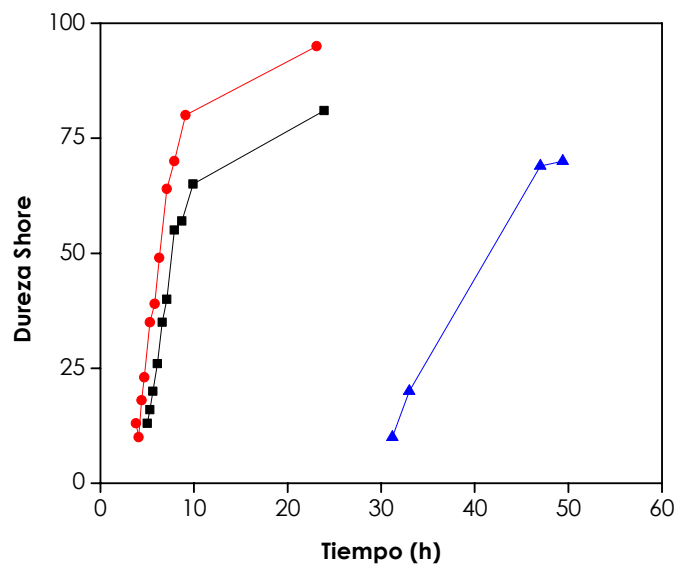
Para la selección del tipo de catalizador mediante el criterio cinético, se partió nuevamente de los resultados calorimétricos y de evolución de la dureza. Las conclusiones a las que se llegó en este estudio fueron muy similares con ambos métodos. En la Figura 5.6 se representan las medidas de dureza halladas para diversos sistemas epoxi/endurecedor/catalizador, incorporando este último al 5% en peso con respecto a la cantidad de resina.



**Figura 5.6 a.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, endurecedor tipo poliamina alifática y diferentes catalizadores al 5%: fenol sustituido (■) amino fenol (●) y dibutil-bencil amina (▲).



**Figura 5.6 b.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, endurecedor tipo aducto de poliamina y diferentes catalizadores al 5%: fenol sustituido (■) amino fenol (●) y dibutil-bencil amina (▲).



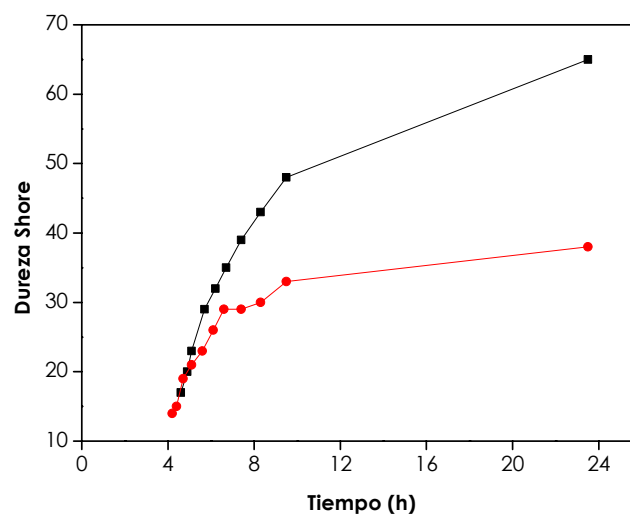
**Figura 5.6 c.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, endurecedor tipo poliaminoamida y diferentes catalizadores al 5%: fenol sustituido (■), amino fenol (●) y dibutil-bencil amina (▲).

En la Figura 5.6 (a-c) podemos observar como las formulaciones con catalizadores fenol sustituido (A) y amino fenol alcanzan valores muy altos antes de las 12 horas, mientras que con el dibutil-bencil amina el curado comienza a partir de las 30 horas.

Gracias a la metodología mostrada fue posible obtener aquellos tipos de catalizadores que logran que el sistema epoxi formulado cumpla con el criterio cinético (máxima velocidad de curado) y todo ello nos lleva a descartar el catalizador tipo dibutil-bencil amina y quedarnos con los otros dos (fenol sustituido y amino fenol) cuyas cinéticas de reacción parecen ser muy similares. Debido a ello, en el siguiente apartado sólo trabajaremos con estos dos últimos catalizadores.

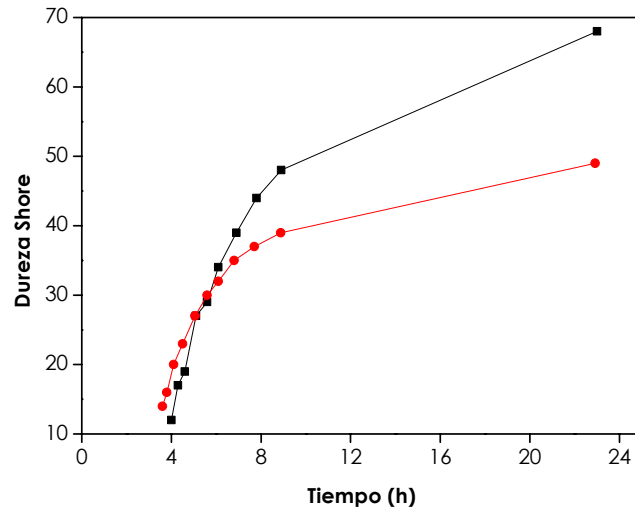
### c. Proporción de catalizador en el sistema

Para la selección de la cantidad de catalizador a añadir se siguió el procedimiento ya descrito de medición de durezas. Así se observa en la Figura 5.7 (a-f) como la adición de diferentes cantidades de catalizador tiene grandes efectos sobre la cinética de curado del sistema epoxi.

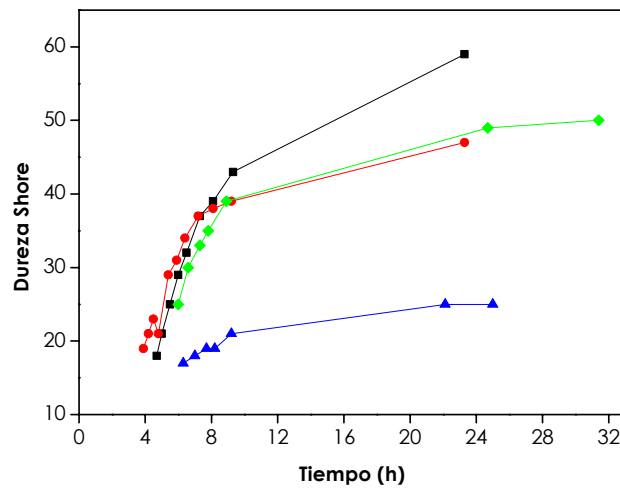


**Figura 5.7 a.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor poliamina alifática y diferentes proporciones de catalizador tipo fenol sustituido: 5% (■) y 10% (●).

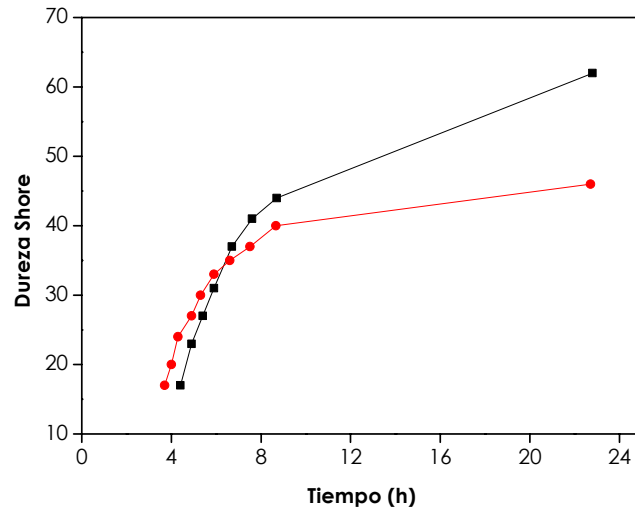




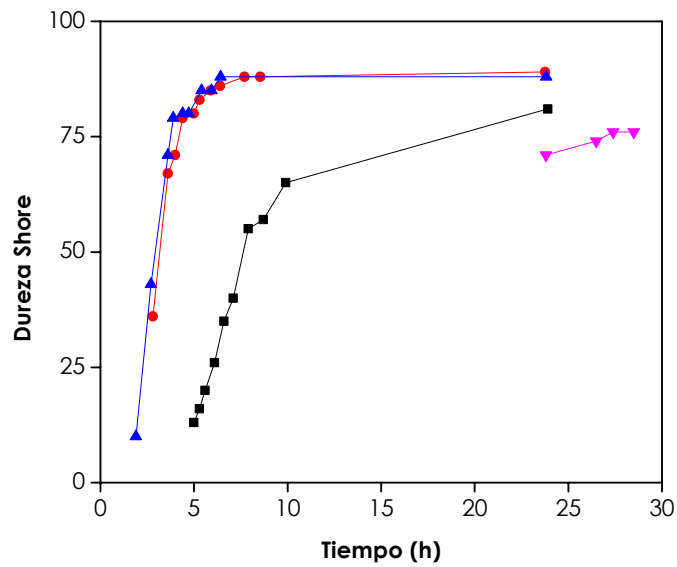
**Figura 5.7 b.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor poliamina alifática y diferentes proporciones de catalizador tipo amino fenol: 5% (■) y 10% (●).



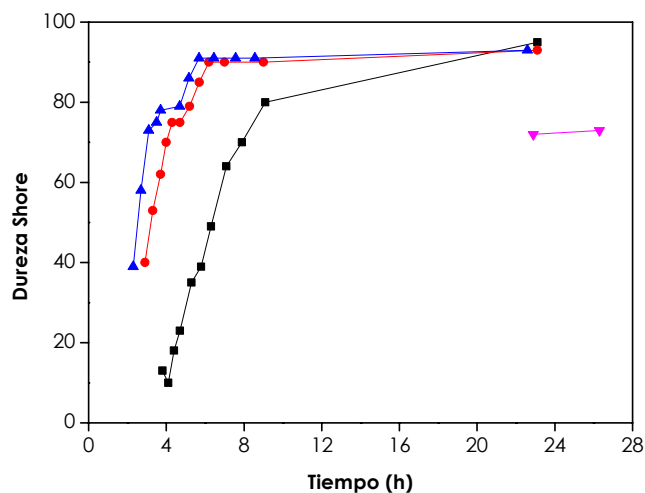
**Figura 5.7 c.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo aducto de poliamina y diferentes proporciones de catalizador tipo fenol sustituido: 5% (■), 7% (◆), 10% (●) y 15% (▲).



**Figura 5.7 d.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo aducto de poliamina y diferentes proporciones de catalizador tipo amino fenol: 5% (■) y 10% (●).



**Figura 5.7 e.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo poliaminoamida y diferentes proporciones de catalizador tipo fenol sustituido: 3% (▼); 5% (■), 10% (●) y 15% (▲).



**Figura 5.7 f.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo poliaminoamida y diferentes proporciones de catalizador tipo amino fenol: 3% (▼); 5%: (■), 10% (●) y 15% (▲).

**Tabla V.V.** Sistemas con mayor dureza Shore.

SISTEMAS	DUREZA	TIEMPO (h)
Epoxi + poliaminoamida + amino fenol (<10%)	93	23.1
Epoxi + poliaminoamida + fenol sustituido (<10%)	89	23.8
Epoxi + poliamina alifática + amino fenol (5%)	68	23.0
Epoxi + poliamina alifática + fenol sustituido (5%)	65	23.6

En este caso, y a la vista de los resultados, se puede concluir que para un endurecedor tipo poliaminoamídico no tiene sentido efectuar adiciones de catalizador por encima del 10% respecto a la resina epoxi. De esta misma forma se estudiaron el resto de sistemas, llegando en todos los casos a proporciones óptimas de catalizador por debajo del 10% (dado que no existen diferencias significativas entre la adición de un 10 y de un 15%) y comprobar que un 5% de catalizador consigue cinéticas de curado más lentas que la adición de mayores cantidades.

Los estudios realizados hasta el momento debidos a la aplicación del criterio cinético, han permitido seleccionar un matriz orgánica epoxi formada por resina/endurecedor/catalizador, en nuestro caso resina epoxi DGEBA/poliamina alifática/amino fenol en unas proporciones adecuadas que asegure la posibilidad de curado a temperatura ambiente en un tiempo razonable y por lo tanto, en la futura imprimación, un periodo de repintabilidad aceptable. No obstante, no se deben perder de vista otros factores importantes, dado que la selección efectuada no tiene por qué estar en concordancia con la obtención de unas buenas propiedades mecánicas y anticorrosivas del recubrimiento.

Un curado muy rápido, puede generar tensiones que produzcan fragilidad en la pintura, pudiendo disminuir su adherencia al sustrato, la resistencia al impacto y por lo tanto, sus propiedades de deformación. El uso de plastificantes y la adición de proporciones mayores de endurecedor (por encima de su cantidad estequiométrica), como veremos más adelante, podrían subsanar este problema, reduciendo la fragilidad y rigidez del sistema.

En los apartados siguientes se analizarán todos estos aspectos y se efectuará un estudio exhaustivo del resto de componentes de la formulación, empezando por la pigmentación y el plastificante y acabando por un estudio sobre los porcentajes tanto del endurecedor como del catalizador seleccionados.

## 5.2. Selección del parámetro $\Lambda = CPV/CCPV$

Tal y como ya se comentó en el Apartado 1.10, la concentración crítica de pigmento en volumen (CCPV) fue definida y medida experimentalmente por primera vez en 1949 por Asbeck y Van Loo [11]. Desde este momento, el concepto de CCPV ha sido la base de muchos trabajos, alguno de los cuales [12] estudian el comportamiento de un recubrimiento en función del efecto que supone una variación de la pigmentación y por lo tanto una variación del cociente  $\Lambda=CPV/CCPV$ .

CCPV se puede considerar como un punto de transición a partir del cual muchas de las características de las pinturas se modifican [13], de ahí la importancia decisiva de su estudio y determinación. Bierwagen y Hay, en 1975 [14], clasifican las propiedades afectadas en tres grupos:

1. *Propiedades térmicas y mecánicas.* Son propiedades que dependen de manera significativa del comportamiento del ligante y que pueden modificarse por la adición de pigmento. Entre ellas destacan flexibilidad, resistencia, temperatura de transición vítrea, resistencia al agrietamiento...
2. *Propiedades de transporte.* Son aquellas que dependen del flujo de materiales o del paso de corriente eléctrica a través del recubrimiento. Permeabilidad, resistencia a corrosión, ampollamiento, resistencia eléctrica y penetración a través de poros son algunas de ellas.
3. *Propiedades ópticas.* Relacionadas con el aspecto de los recubrimientos secos. Claros ejemplos son el brillo, la opacidad o el color.

Cuando CPV está por debajo de CCPV, se obtiene una red polimérica continua, las partículas de pigmento se distribuyen aleatoriamente en una matriz continua de polímero. Conforme CPV aumenta, la cantidad de resina no es suficiente para cubrir la superficie del pigmento, debido, en cierto modo, a que una parte del ligante es absorbida por los pigmentos. Se crean huecos en la estructura debido a la falta de polímero, que se traducirá en una pérdida de conectividad local y una disminución de sus propiedades. La presencia de una

nueva fase en la película, el aire, afectará no sólo a la densidad del film sino también a sus características mecánicas, térmicas, de transporte y ópticas [15].

La protección anticorrosiva de un recubrimiento orgánico depende de un gran número de factores: tipo de ligante, tipo y tamaño de las partículas de pigmento, grado de permeabilidad del film... Sin embargo, el parámetro más importante en las características finales de la película es el cociente  $\Lambda = \text{CPV}/\text{CCPV}$ .

Recientes estudios sobre el efecto que CPV ejerce sobre las propiedades de los recubrimientos, evalúan su resistencia a la corrosión a través de ensayos en cámara de niebla salina, según la norma ASTM B 117-85, pero proporcionan una información muy limitada dado que no ofrecen ninguna información sobre el proceso de corrosión que tiene lugar en el sustrato [16, 17]. Dado que los cambios físico-químicos, en las características de la imprimación, son muy significativos con la variación del parámetro  $\Lambda$ , se han propuesto diferentes técnicas experimentales para obtener el valor de CCPV [13]. En la última década, la aplicación de métodos electroquímicos para evaluar la resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos sobre sustratos metálicos ha avanzado notablemente y parecen ser una técnica especialmente apropiada para tal fin [15, 18-22].

En un sistema como el que se trata de formular, con una resina epoxi altamente reticulada que actúa como ligante, las propiedades anticorrosivas están basadas en dos mecanismos:

- En primer lugar los pigmentos inhibidores son capaces de modificar la interfase entre la película y la superficie metálica, llegando a la pasivación o al ennoblecimiento electroquímico, que implica la formación y el mantenimiento de algún tipo de película pasivante en zonas anódicas o incluso, en zonas catódicas del metal. Es la denominada protección anticorrosiva "activa".
- En segundo lugar, las imprimaciones anticorrosivas pueden constituir un sistema altamente reticulado con muy poco volumen libre, actuando como una barrera que impida el transporte de especies activas hacia el sustrato y

por lo tanto impida el inicio del proceso corrosivo [23], de ahí que se denomine protección anticorrosiva por "efecto barrera".

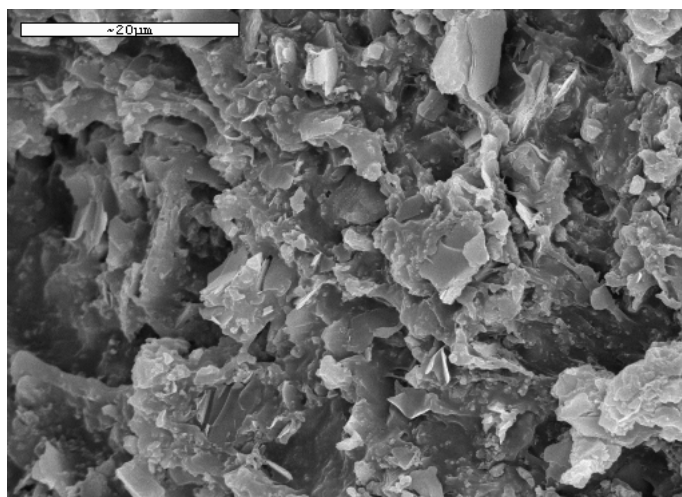
En la protección anticorrosiva por modificación electroquímica o pasivación de la interfase, la experiencia ha demostrado que incluyendo compuestos basados en ciertas clases de materiales que se sabe son inhibidores de la corrosión de los metales (cromatos, fosfatos...) como pigmentos en la imprimación, dicho proceso puede retardarse. Las especies inhibidoras deben desplazarse desde la imprimación al metal y esto parece sólo posible si el agua penetra en la imprimación y disuelve y transporta estas especies iónicas hasta el sustrato. Debido a ello la imprimación deberá ser algo permeable al agua y evidentemente, a los pigmentos anticorrosivos se les exigirá ser solubles en cierto grado. Será necesario hacer un balance para asegurar que la disolución inhibidora contiene suficientes iones que pasiven la película durante el máximo tiempo posible sin que dichas reservas se agoten demasiado rápido por una velocidad insuficiente de estas especies [24].

La protección anticorrosiva cuando el sistema inhibidor actúa como barrera depende, ante todo, de que este no permita que especies reactivas despasivantes alcancen la superficie metálica e impidan una interfase recubrimiento/sustrato estable y que las reacciones corrosivas no tengan lugar. Es importante en este caso reducir la permeabilidad al agua, iones y gases mediante un aumento de la densidad de entrecruzamiento o una disminución del volumen libre. Dado que la adición de pigmento puede reducir el grado de entrecruzamiento no debe sorprendernos el hecho de que se utilicen valores bajos de  $\Lambda$  ya que superar estos valores implica la posibilidad de formación de nuevas vías de entrada de especies reactivas y consecuentemente un aumento de permeabilidad.

De todo lo anterior se deduce la importancia de formular imprimaciones con un valor óptimo  $\Lambda$ . Se debe conseguir una permeabilidad suficiente al electrolito como para disolver las especies inhibidoras y trasladarlas a la superficie metálica en cantidad adecuada sin que esto signifique que la imprimación es demasiado permeable a las especies activas.

A fin de comprobar los efectos de la variación del cociente CPV/CCPV, se prepararon muestras con diferentes valores  $\Lambda$  (0.73, 0.80, 0.88, 0.93, 0.98, 1.08, 1.15 y 1.24) y se procedió a su caracterización a través de distintos métodos de ensayo. Estas formulaciones fueron preparadas conteniendo una mezcla de pigmentos anticorrosivos de intercambio iónico basados en sílice modificada con iones de calcio, carbonato cálcico, talco, óxido de titanio, como ya quedó establecido en el Apartado 3.2, junto a la resina epoxi y una mezcla de disolventes (metoxipropanol y metiletilcetona). A esto se le añadió una poliamina alifática como endurecedor (26% en peso respecto a la resina), una amina terciaria como catalizador (5%) y como plastificante butil-bencil-ftalato (11%).

La Figura 5.8 muestra una microscopía electrónica de la formulación  $\Lambda=0.80$ .



**Figura 5.8.** Imagen a escala 2000 del ensayo de microscopía electrónica para la muestra  $\Lambda = 0.80$ .

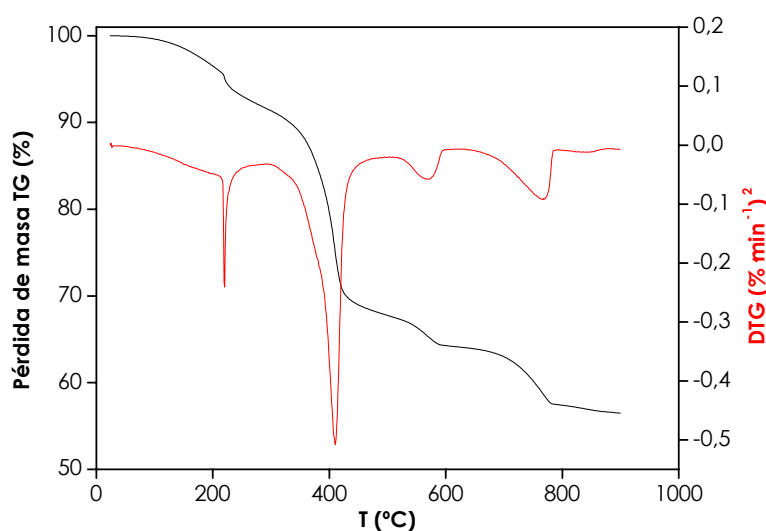
### **5.2.1. Propiedades termogravimétricas**

A fin de determinar la existencia de disolvente orgánico residual que puede haber quedado atrapado en la imprimación, después del curado, debido a la adición de pigmento, se utilizó la técnica del TGA. Antes de efectuar los ensayos, las muestras se dejaron curar a temperatura ambiente durante una semana.



Se utilizó un analizador termogravimétrico de Mettler conectado a un espectrómetro de masas Balzers. El flujo de argón fue de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Las muestras, de entre 15-20 mg, se llevaron hasta  $900^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

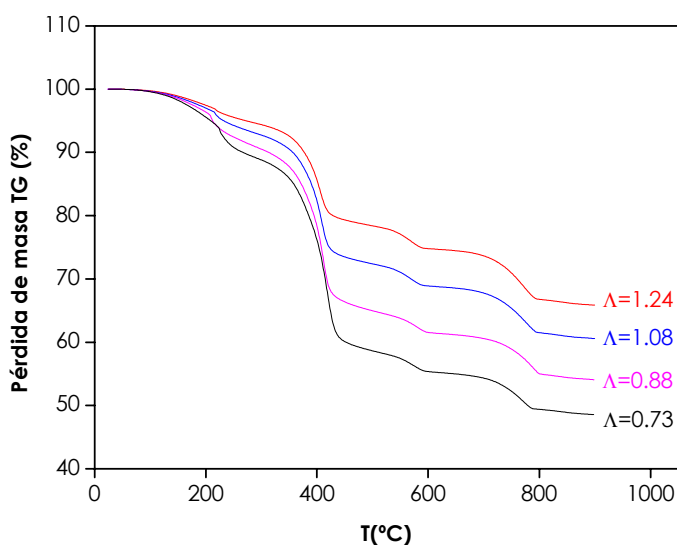
La Figura 5.9 muestra los resultados para la imprimación formulada con  $\Lambda=0.93$ . Tanto la pérdida de masa (TG) como su derivada (DTG) presentan un espectro complejo, debido, quizás, al elevado número de materias primas presentes en la imprimación.



**Figura 5.9.** Pérdida de masa TG % (—) y su derivada respecto al tiempo DTG ( $\% \text{ min}^{-1}$ )<sup>2</sup> (—) en función de la temperatura para la imprimación formulada con  $\Lambda=0.93$ .

Se puede ver la existencia de una pérdida inicial de peso hasta los  $100^\circ\text{C}$  correlacionada (utilizando el espectrómetro de masas) con la evaporación de agua. Por encima de los  $200^\circ\text{C}$ , la siguiente pérdida de peso se debe a la degradación del plastificante utilizado y seguidamente a  $550^\circ\text{C}$  encontramos un pico significativo en la curva DTG correspondiente a la degradación de la resina epoxi. Por encima de este valor, los picos observados se relacionan con la degradación de los pigmentos inorgánicos.

En la Figura 5.10 se representan cuatro de las imprimaciones formuladas abarcando todo el rango  $\Lambda$  estudiado (0.73, 0.88, 1.08 y 1.24). La tendencia de las curvas es muy similar y se observa como al aumentar  $\Lambda$  las pérdidas de peso por encima de los 400°C disminuyen, debido a que la proporción de resina en la formulación es menor.



**Figura 5.10.** Pérdida de masa TG % respecto a la temperatura para imprimaciones formuladas con  $\Lambda = 0.73, 0.88, 1.08$  y  $1.24$ .

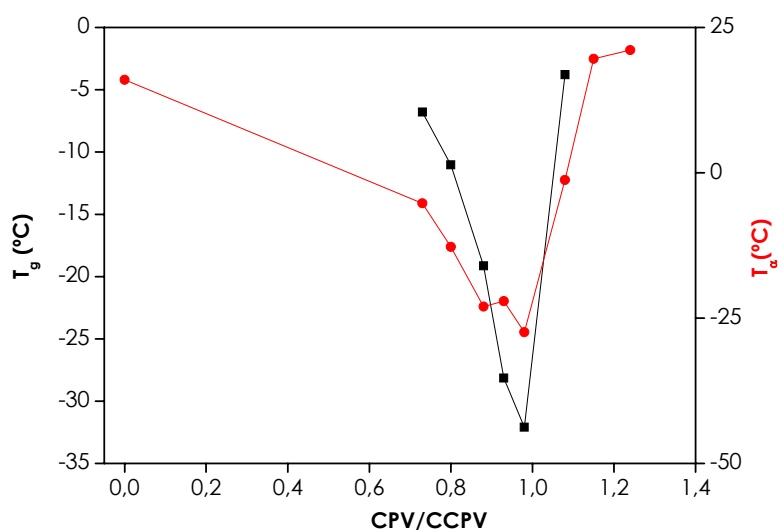
Estos ensayos termogravimétricos no detectaron la presencia de disolvente ocluido en las imprimaciones estudiadas.

### 5.2.2. Propiedades calorimétricas

Para el estudio de la cinética de curado de la reacción, se realizaron barridos isotermos y dinámicos a las muestras. Los resultados obtenidos no fueron todo lo bueno que cabía esperar, motivado quizá por la interacción del disolvente en las muestras no curadas. Los mejores resultados se obtuvieron en los ensayos de DSC llevados a cabo en muestras curadas a temperatura ambiente durante una

semana, a través de los cuales se pudo detectar entalpías exotérmicas residuales ( $\Delta H_{\text{resid}}$ ) y la  $T_g$  de los sistemas.

En la Figura 5.11 se puede ver como la variación del factor  $\Lambda$  modifica los valores de  $T_g$  existiendo un punto de inflexión para  $\Lambda=0.98$ . Por debajo y por encima de este valor la temperatura de transición aumenta;  $T_g$  decrece  $25^\circ\text{C}$  desde  $\Lambda=0.73$  hasta  $\Lambda=0.98$  y aumenta a partir de aquí aproximadamente  $28^\circ\text{C}$  hasta alcanzar el valor  $\Lambda=1.08$ .



**Figura 5.11.**  $T_g$  (■) y  $T_\alpha$  (●) ( $^\circ\text{C}$ ) de las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$  y curadas a temperatura ambiente.

La temperatura de transición vítrea de un sistema es un parámetro termodinámico relacionado con la conversión, la rigidez de la cadena, la orientación, el volumen libre y por supuesto, con el grado de entrecruzamiento [5, 25], aumentando cuanto mayor es la densidad de reticulación de las moléculas [26, 27], siendo, como acabamos de decir, indicativo del grado de curado del sistema. Esto es especialmente importante en las últimas etapas de la reacción cuando en los ensayos térmicos (tanto en barridos isotermos como dinámicos), el calor de reacción queda por debajo de la sensibilidad del equipo [28] o cuando la

presencia de otros materiales, como los disolventes, impiden que se obtengan buenos resultados.

Cuando los valores de  $\Lambda$  están por debajo de 1, la incorporación de pigmentos puede reducir la movilidad de las moléculas reactivas del sistema, impidiendo y dificultando la interacción entre la resina epoxi y el entrecruzador y aumentando, por tanto, la viscosidad de la imprimación. En determinadas regiones del material los grupos reactivos epoxi-amina no habrán reaccionado, teniendo esto un efecto plastificante y reduciendo la  $T_g$  [29-31]. Por lo tanto, hasta que CPV alcanza el valor de CCPV hay una reducción de la densidad de entrecruzamiento que conlleva un aumento del volumen libre y consecuentemente favorece la permeabilidad al agua, iones y gases (por parte del ligante).

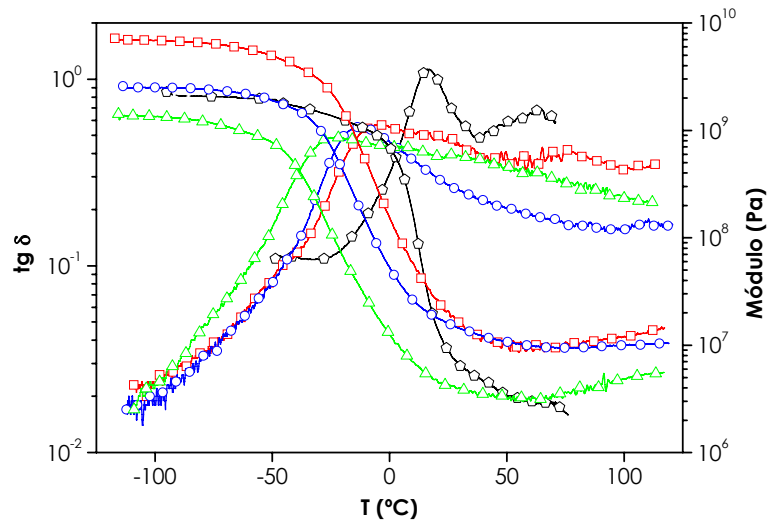
A partir del momento en el que el valor de CPV supera a CCPV se observa un significativo aumento de  $T_g$ . Una posible explicación se debe a la combinación de una serie de factores físicos y químicos tales como:

- Un aumento en la densidad de entrecruzamiento tal vez provocado por una mayor absorción del plastificante por las partículas de pigmento.
- Un aumento en la rigidez del sistema debido al mayor porcentaje de pigmento que disminuye la distancia entre partículas.
- La cantidad de resina es tal que las reacciones de curado sólo pueden tener lugar en la superficie o en el interior de las partículas de pigmento, provocando un cambio en la cinética de curado y en la estructura química formada.

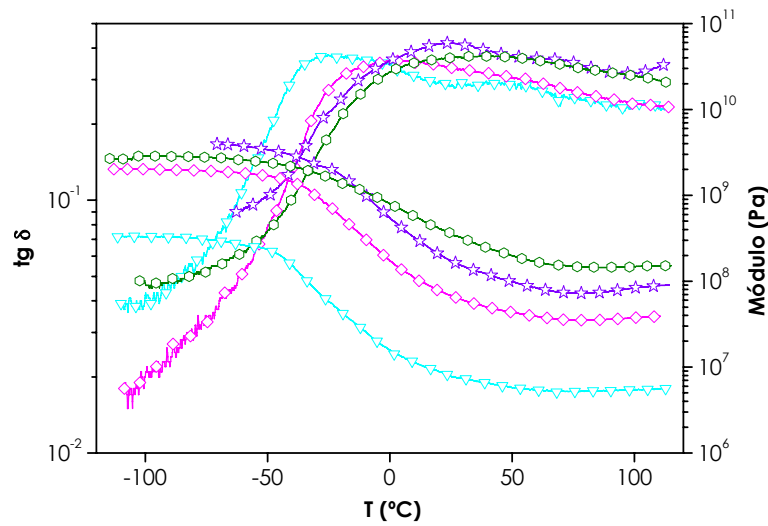
### **5.2.3. Propiedades dinámico-mecánicas**

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando la unidad de frío que trabaja con nitrógeno líquido, a fin de bajar la temperatura hasta  $-125^\circ\text{C}$ . Se efectuaron barridos hasta  $125^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $1.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Se pueden ver las curvas de pérdida de tangente ( $\text{tg } \delta$ ) y el valor del módulo ( $E'$ ) para valores de  $\Lambda$  por debajo de 1 en la Figura 5.12 y por encima de este valor en la Figura 5.13.



**Figura 5.12.** Tangente de la pérdida mecánica ( $\delta$ ) y módulo ( $E'$ ) para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$  ( $\Lambda < 1$ ): 0 ( $\square$ ), 0.73 ( $\square$ ), 0.80 ( $\circ$ ) y 0.88 ( $\triangle$ ).

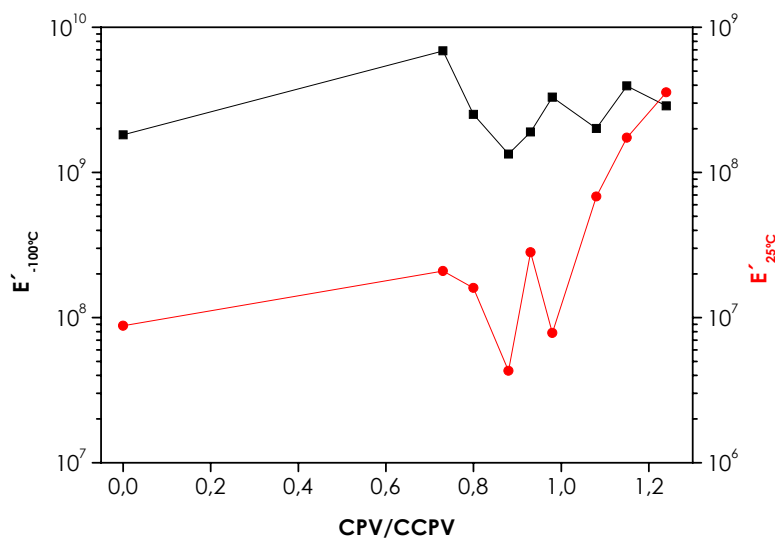


**Figura 5.13.** Tangente de la pérdida mecánica ( $\delta$ ) y módulo ( $E'$ ) para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$  ( $\Lambda \geq 1$ ): 0.98 ( $\nabla$ ), 1.08 ( $\diamond$ ), 1.15 ( $\star$ ) y 1.24 ( $\circ$ ).

En los ensayos de DMA se puede determinar la temperatura ( $T_{\alpha}$ ) correspondiente al primer pico en la curva de pérdida de tangente, también llamada relajación  $\alpha$ , y compararla con la  $T_g$  obtenida por DSC [21]. Al aumentar el contenido de CPV (mientras  $CPV < CCPV$ )  $T_{\alpha}$  se desplaza hacia temperaturas inferiores (Fig. 5.12). Las variaciones encontradas en  $T_{\alpha}$  son del mismo orden de magnitud que las halladas en  $T_g$ . Una disminución en la densidad de entrecruzamiento debido a un efecto plastificante por la falta de reactividad entre los grupos epoxi y amina al aumentar CPV puede ser la causa de este fenómeno [29].

Posteriores aumentos de CPV por encima de CCPV, producen el desplazamiento de  $tg \delta$  hacia temperaturas más elevadas (Fig. 5.13) debido a un posible aumento de la rigidez al aumentar  $\Lambda$ .

La Figura 5.14 representa el módulo de almacenamiento en estado vítreo y goma ( $\log E'_{-100^{\circ}\text{C}}$  y  $\log E'_{25^{\circ}\text{C}}$ ) en las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .



**Figura 5.14.** Módulo vítreo a  $-100^{\circ}\text{C}$  (■) y goma a  $25^{\circ}\text{C}$  (●) ( $E'$ ) para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

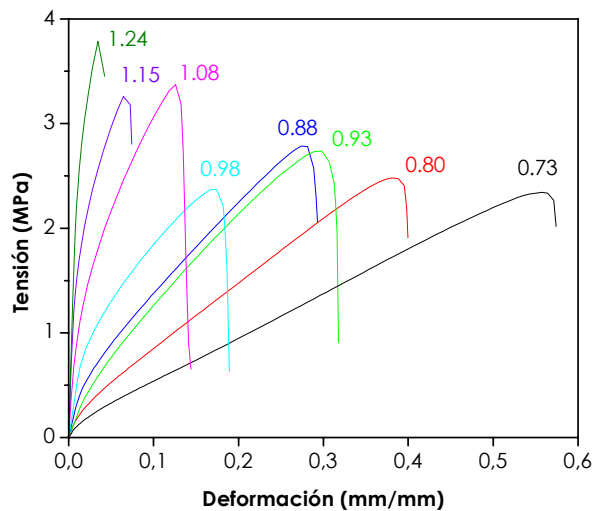
Las variaciones del módulo conforme varía el parámetro CPV/CCPV, pueden deberse por un lado un efecto mecánico debido al refuerzo ejercido por las partículas de pigmento y por otra parte a modificaciones en la densidad de entrecruzamiento y en el grado de rigidez del sistema.

Si se observa la Figura 5.14 conforme  $\Lambda$  varía no hay cambios significativos en  $\log E'_{25^{\circ}\text{C}}$  hasta que se alcanza el valor próximo a  $\Lambda=1$ . A partir de este valor,  $\log E'_{25^{\circ}\text{C}}$  aumenta debido a los dos efectos comentados anteriormente (efecto de refuerzo y aumento de la densidad de entrecruzamiento). Con respecto a los valores de  $\log E'_{-100^{\circ}\text{C}}$  no existen grandes cambios al variar el parámetro  $\Lambda$ .

Se produce también un aumento en la heterogeneidad de las cadenas que forman el recubrimiento epoxi conforme aumenta  $\Lambda$ , hecho que está relacionado con una mayor amplitud en la relajación  $\alpha$  como se puede apreciar en las curvas de las Figuras 5.11 y 5.12. La explicación a este fenómeno puede deberse a la mayor cantidad de resina epoxi que cura en la superficie del pigmento o en su interior frente a la disminución de cadenas poliméricas curadas en el resto del sistema, conforme se adicionan pigmentos. Este proceso puede ser responsable de los diferentes mecanismos de curado en la resina epoxi que producen estructuras químicas menos homogéneas al aumentar CPV.

#### **5.2.4. Propiedades mecánicas**

En la Figura 5.15 podemos ver las curvas tensión-deformación para estas formulaciones. La Tabla V.VI representa los parámetros mecánicos: módulo de Young (E), tensión y deformación en el límite elástico ( $\sigma_{\text{límite elástico}}$ ,  $\epsilon_{\text{límite elástico}}$ ), carga de rotura ( $\sigma_{\text{rotura}}$ ) y deformación a rotura ( $\epsilon_{\text{rotura}}$ ).



**Figura 5.15.** Curvas tensión-deformación para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

Por los resultados obtenidos, podemos afirmar que la cantidad de pigmento en volumen influye notablemente en las propiedades mecánicas. El progresivo incremento de CPV aumenta la rigidez y la fragilidad de la imprimación y disminuye su ductilidad ( $E$ ,  $\sigma_{\text{límite elástico}}$  y  $\sigma_{\text{rotura}}$  aumentan mientras  $\epsilon_{\text{límite elástico}}$  y  $\epsilon_{\text{rotura}}$  disminuyen). Este efecto es especialmente significativo para formulaciones con  $\text{CPV} > \text{CCPV}$ .

**Tabla V.VI.** Parámetros mecánicos calculados para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

$\Lambda$	$E$ (MPa)	$\sigma_{\text{límite elástico}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{límite elástico}}$ (mm/mm)	$\sigma_{\text{rotura}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{rotura}}$ (mm/mm)
0.73	9.532	0.163	0.017	2.240	0.552
0.80	16.784	0.292	0.017	2.373	0.348
0.88	26.790	0.488	0.019	2.869	0.299
0.93	20.767	0.448	0.022	2.810	0.311
0.98	46.141	0.610	0.017	2.452	0.168
1.08	76.691	1.279	0.018	3.024	0.111
1.15	248.067	1.798	0.010	3.568	0.063
1.24	228.587	2.158	0.012	3.452	0.037



El módulo de Young experimenta una variación significativa al aumentar CPV hasta igualar el valor de CCPV y, por lo tanto, las imprimaciones son menos elásticas corroborando el descenso del parámetro  $\epsilon_{rotura}$ .

Los cambios pueden deberse a dos efectos que actúan en direcciones opuestas: por un lado al proceso de refuerzo por la adición de las partículas de pigmento y por otra parte a la disminución de la densidad de entrecruzamiento acompañada por la pérdida de adhesión entre partículas.

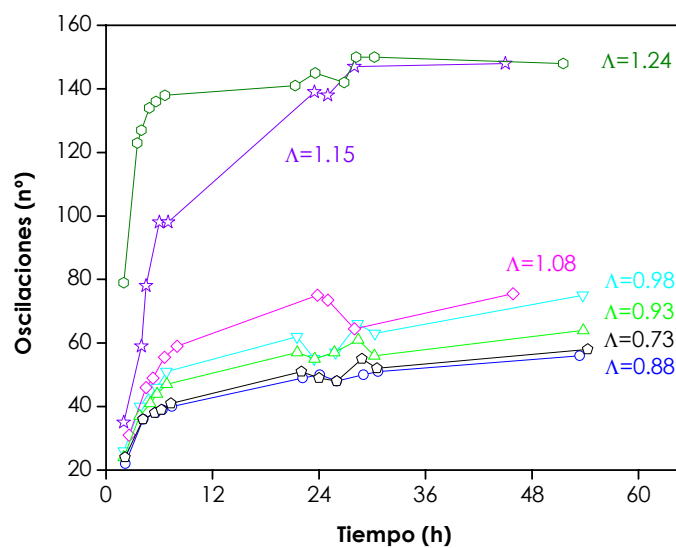
Para valores  $\Lambda \geq 1$ , es decir, imprimaciones con  $\Lambda = 0.98, 1.08, 1.15$  y  $1.24$ , las variaciones en las propiedades mecánicas son mucho más significativas. En este caso hay dos efectos que actúan en la misma dirección: el efecto de refuerzo al aumentar el contenido de pigmento y un aumento de rigidez junto con una mayor densidad de entrecruzamiento en la matriz polimérica.

Dado que se está realizando la formulación de una imprimación, se debe poner especial interés en conseguir la máxima adherencia entre la capa orgánica y el sustrato metálico a fin de asegurar las mejores propiedades anticorrosivas. Los altos valores de los parámetros  $E$ ,  $\sigma_{límite\ elástico}$  o  $\sigma_{rotura}$  que corresponden a un alto grado de rigidez indican que formulando a valores altos de CPV no se podrá conseguir una buena adhesión de la imprimación al sustrato debido a la alta fragilidad de ésta. Este tipo de recubrimientos va a estar sometido a la acción de grandes tensiones internas producidas durante el proceso de curado (con la contracción del ligante al aumentar la densidad de entrecruzamiento) o por la existencia de ciclos térmicos y si su fragilidad es elevada puede generar deslaminación en la interfase metal/pintura.

#### **5.2.5. Durezas Persoz**

En la Figura 5.16 se puede ver la variación de la dureza Persoz para cada una de las formulaciones estudiadas. Conforme se produce el aumento de  $\Lambda$  la dureza aumenta rápidamente con el tiempo, alcanzando valores elevados. Cuanto mayor es el contenido de pigmentos, la evaporación del disolvente se produce más

rápidamente, disminuyendo por tanto el tiempo de secado. Esta es una de las posibles razones para formular con altos valores de CPV. Para  $CPV \leq CCPV$  no existen grandes variaciones de dureza, pudiendo afirmar que en estas condiciones el proceso de curado no depende de  $\Lambda$ .



**Figura 5.16.** Evolución de la dureza Persoz en función del tiempo para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

Un aumento de la cinética de curado en imprimaciones anticorrosivas es muy importante debido a la reducción del tiempo de repintabilidad que posibilita la aplicación posterior de las capas intermedia y de acabado en menor tiempo.

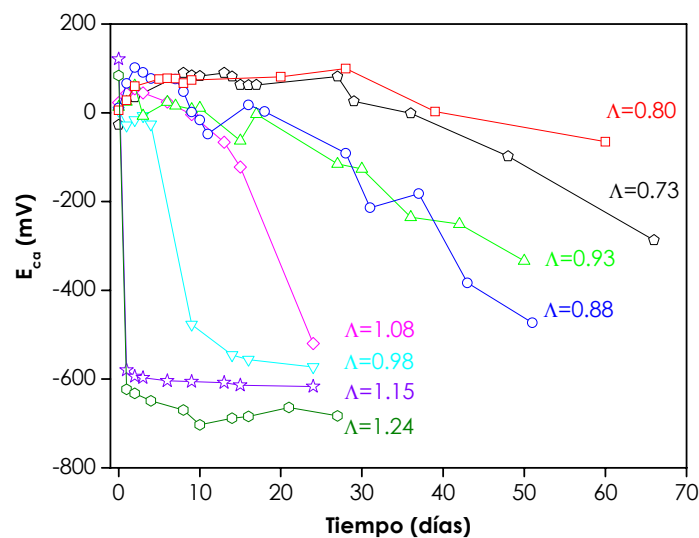
### 5.2.6. Comportamiento electroquímico

#### a. Potencial a circuito abierto

El estudio del sistema considerado presenta una dificultad adicional debido a la presencia de varias clases de partículas de pigmentos distribuidas en la matriz polimérica. La existencia de huecos y volumen libre entre partículas hacen que el

recubrimiento se comporte como un electrodo poroso en el que es aplicable el modelo de línea de transmisión [32].

La Figura 5.17 representa el valor del potencial a circuito abierto ( $E_{ca}$ ) para las imprimaciones con diferentes valores de  $\Lambda$ . Se pueden observar inicialmente valores positivos en la mayor parte de los casos y comprendidos entre 0 y 100 mV, correspondiendo estos valores extremos a la muestra de menor contenido en pigmentos ( $\Lambda=0.73$ ) y a las de mayor contenido ( $\Lambda=1.15$  y  $\Lambda=1.24$ ) respectivamente. Este hecho sugiere que el sustrato metálico se encuentra inicialmente pasivado y que además (como es lógico) esta pasivación es tanto más intensa cuanto mayor es el contenido de pigmento anticorrosivo, es decir, cuanto mayor es la relación  $\Lambda$ .



**Figura 5.17.** Evolución del potencial a circuito abierto ( $E_{ca}$ ) en función del tiempo para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

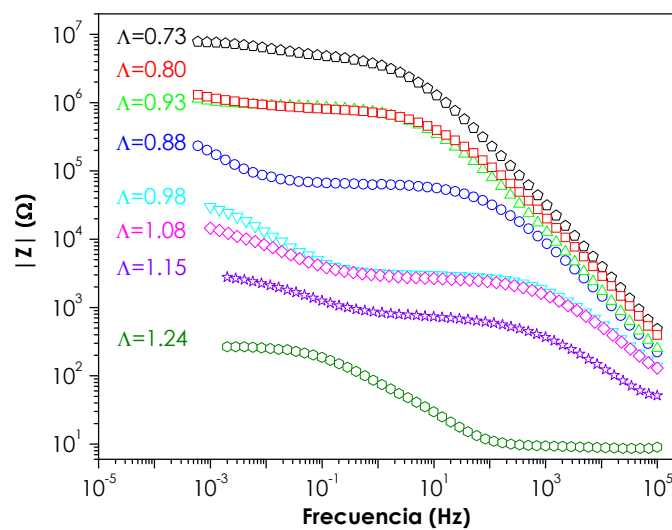
Durante los primeros días de exposición, el potencial  $E_{ca}$  de los sistemas con mayor contenido en pigmento ( $\Lambda = 1.15$  y  $\Lambda = 1.24$ ) llega a alcanzar rápidamente el potencial del acero (vs Ag/AgCl) mientras que en el resto de sistemas el potencial decrece gradualmente con el tiempo (el decrecimiento es tanto menor y más

lento cuanto más pequeño es el valor de  $\Lambda$ ), sin llegar a alcanzar el potencial del acero en los tiempos de ensayo utilizados. Este proceso puede deberse a la mayor entrada de electrolito en el recubrimiento al aumentar el valor de  $\Lambda$ .

Aunque se comentó que altos valores de  $\Lambda$  aumentaban la densidad de entrecruzamiento, el aumento de permeabilidad se debería no a las propiedades del ligante sino al efecto que una gran cantidad de pigmento ejerce sobre el recubrimiento. La consecuencia fundamental sería la aparición de canales de entrada de electrolito por falta de ligante para valores de  $\Lambda > 1.08$ .

### b. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 5.18 se puede ver el diagrama de Bode después de 12 días de exposición a la disolución electrolítica. El módulo de impedancias más alto se consigue con la imprimación formulada con  $\Lambda = 0.73$  y el mínimo con  $\Lambda = 1.24$ .

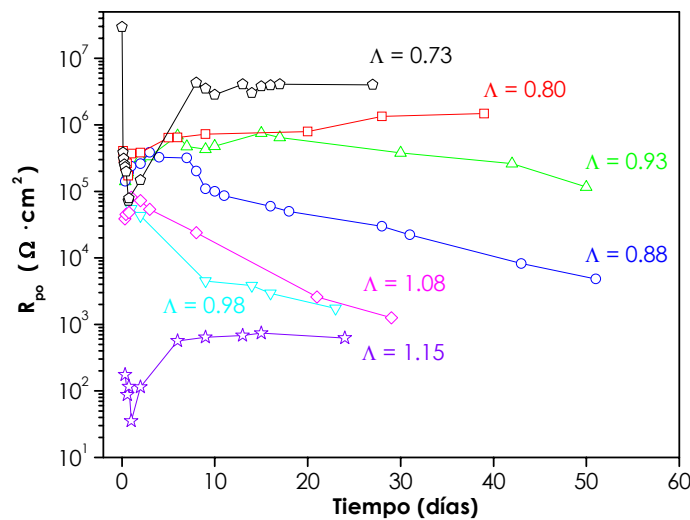


**Figura 5.18.** Diagrama de Bode en función de la frecuencia para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

Los valores de las resistencias y capacidades del circuito equivalente utilizado para modelizar los resultados EIS se representan en las Figuras 5.19 (a-d) para distintos valores de  $\Lambda$  y en función del tiempo.

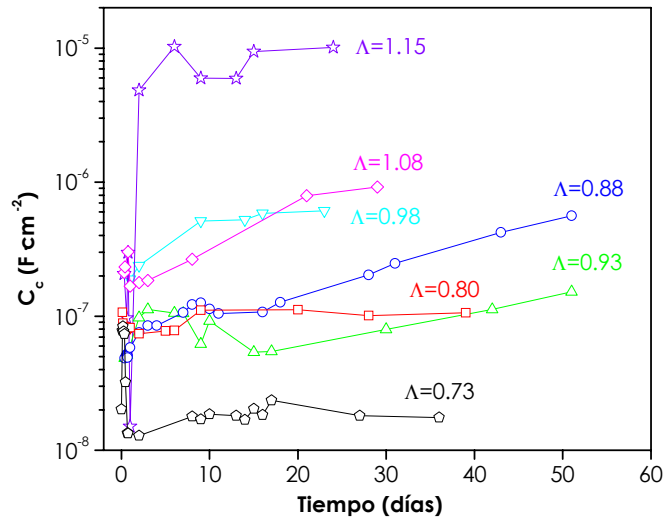
La muestra formulada con  $\Lambda=0.73$  presenta siempre las mejores propiedades anticorrosivas, con los valores más altos de resistencia a la formación de poros ( $R_{po}$ ), no permitiendo, o haciéndolo pero en menor proporción que el resto, el paso de electrolito a través del recubrimiento (mínimos valores de capacidad  $C_c$ ) y con una interfase metálica estable sin inicio de deslaminación (valores altos y estables de  $R_p$  y bajos en  $C_{dl}$ ).

Formular por encima de  $\Lambda=0.73$  hace decrecer los valores de resistencia  $R_{po}$  y aumentar la capacidad  $C_c$ ; la entrada de electrolito se ve favorecida por la formación de poros que acabarán produciendo una interfase activa e iniciarán el proceso de deslaminación, lo que se traduce en valores más bajos de  $R_p$  y aumento de  $C_{dl}$  en varios órdenes de magnitud.

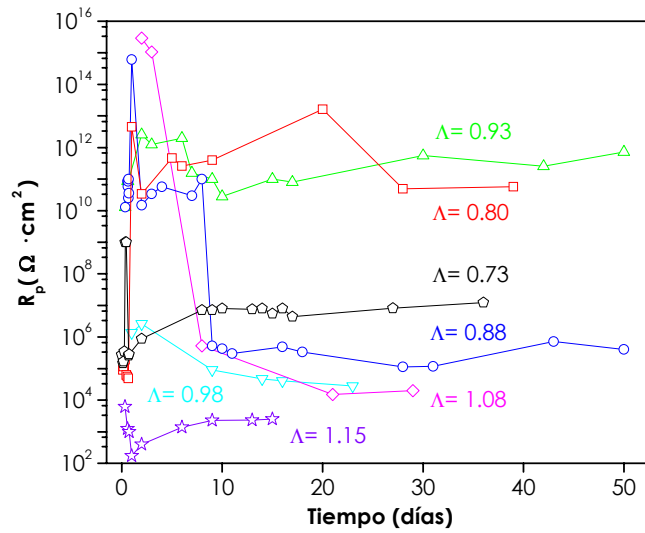


**Figura 5.19 a.** Evolución de la resistencia al poro  $R_{po}$  en función del tiempo para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

La imprimación con  $\Lambda=1.15$  muestra valores de resistencia al poro excepcionalmente bajos desde un principio ( $R_{po}=10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), mientras que la imprimación con  $\Lambda=1.24$  no se pudo modelizar por el rápido fallo del recubrimiento.

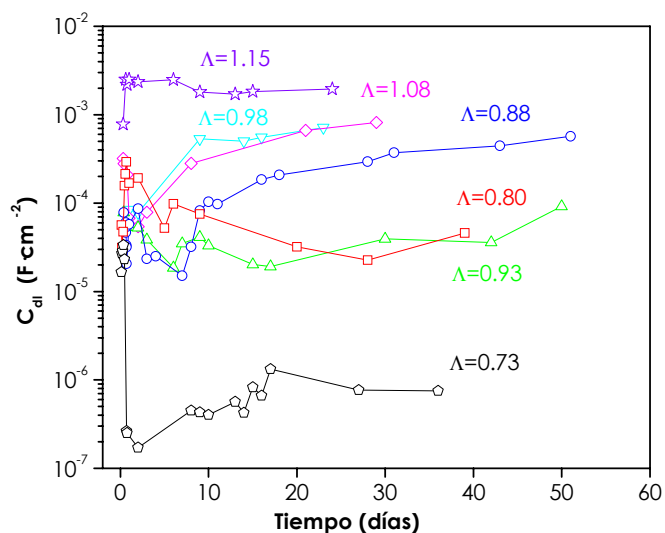


**Figura 5.19 b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento  $C_c$  para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .



**Figura 5.19 c.** Evolución de la resistencia a la polarización  $R_p$  en función del tiempo para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

Los valores de  $R_p$  (Fig. 5.19 c) son especialmente bajos ( $<10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) para aquellas muestras cuya imprimación posee alto contenido en pigmentos ( $\Lambda > 0.98$ ) en cambio, cuando  $\Lambda < 0.98$  los valores llegan a experimentar un aumento de 6 órdenes de magnitud respecto a los anteriores.



**Figura 5.19 d.** Evolución de la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

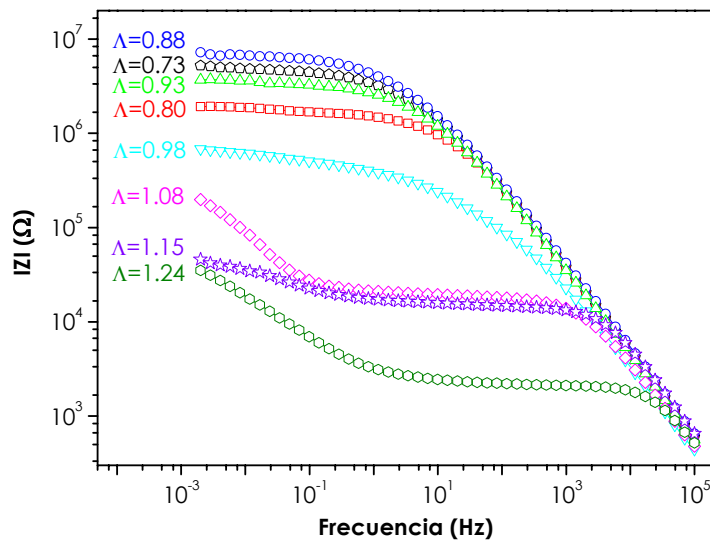
Los valores de la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  para imprimaciones formuladas con altos  $\Lambda$  son especialmente altos ( $10^{-2} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Como ya se ha comentado la alta pigmentación favorece una interfase muy activa debido a la elevada permeabilidad del recubrimiento, con la consiguiente deslaminación de la imprimación.

En el caso particular de las imprimaciones epoxi estudiadas, conforme aumenta  $\Lambda$ , las propiedades barrera decrecen y este hecho no puede ser compensado con el aumento de protección anticorrosiva "activa" ofrecida por la mayor concentración de pigmento.

### c. Técnica acelerada AC/DC/AC

La Figura 5.20 representa el diagrama de Bode en el que se puede ver el módulo de impedancias para las distintas imprimaciones formuladas con variación del parámetro  $\Lambda$  tras 7 ciclos de ensayo AC/DC/AC. El valor máximo en módulo se obtiene para bajas concentraciones de pigmentación y el mínimo para la formulación  $\Lambda=1.24$ . Los resultados son completamente similares a los obtenidos mediante los ensayos EIS. Para imprimaciones donde  $\Lambda < 1$  los valores del módulo son muy semejantes aumentando las diferencias conforme  $\Lambda \geq 1$ .

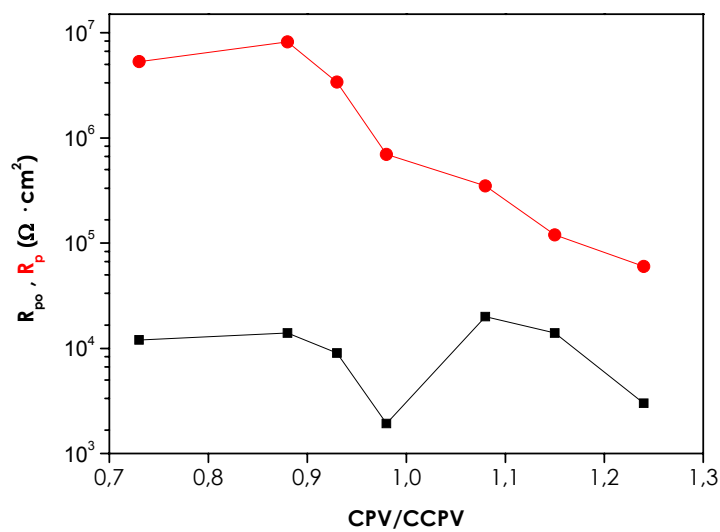
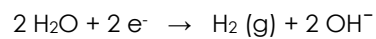
Las Figuras 5.21 y 5.22 muestran las resistencias y capacidades resultantes de la modelización de los datos obtenidos tras las sucesivas polarizaciones. No se observan grandes cambios en la evolución de los parámetros  $R_{po}$  y  $C_c$  incluso después de haber aplicado el 7º ciclo. Sin embargo se aprecia con claridad como las propiedades anticorrosivas mejoran al reducir la concentración de pigmento en volumen de las imprimaciones, consiguiendo interfases más estables y deslaminaciones menores si nos fijamos en los parámetros  $R_p$  y  $C_{dl}$  (altas resistencias y bajas capacidades para  $\Lambda$  pequeños).



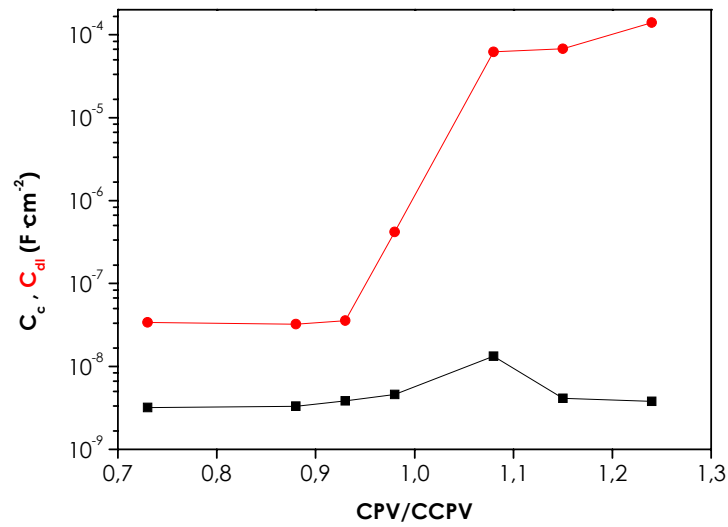
**Figura 5.20.** Diagrama de Bode en función de la frecuencia para muestras con distinto valor de  $\Lambda$  tras el ensayo acelerado AC/DC/AC.



Se puede extraer como conclusión que el efecto principal de la polarización catódica en este tipo de imprimaciones radica en los cambios de reactividad de la superficie metálica y en el proceso de deslaminación que tiene lugar en la interfase metal/recubrimiento, debido probablemente al paso de electrolito a través de la película y a la producción de  $H_2$  y  $OH^-$  como consecuencia de la reacción catódica. La entrada de diferentes cationes ( $H^+$ ,  $Na^+$ ...) a través de la imprimación debido al potencial negativo impuesto al sustrato (-2 V) genera una concentración de cargas positivas que debe ser neutralizada por la entrada de aniones ( $Cl^-$ ). A su vez, la deslaminación dependerá de la velocidad con que se produzca la reacción:

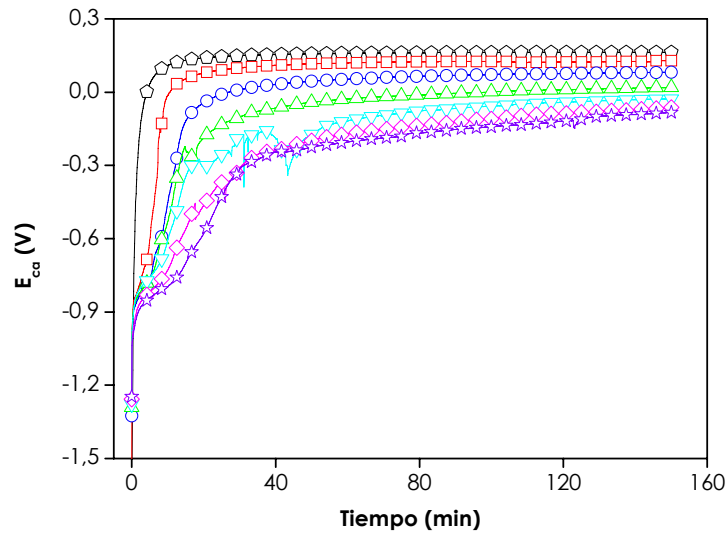


**Figura 5.21.** Valores de las resistencias modelizadas para imprimaciones con distinto valor de  $\Lambda$  tras el ensayo acelerado AC/DC/AC.



**Figura 5.22.** Valores de las capacidades modelizadas para imprimaciones con distinto valor de  $\Lambda$  tras el ensayo acelerado AC/DC/AC.

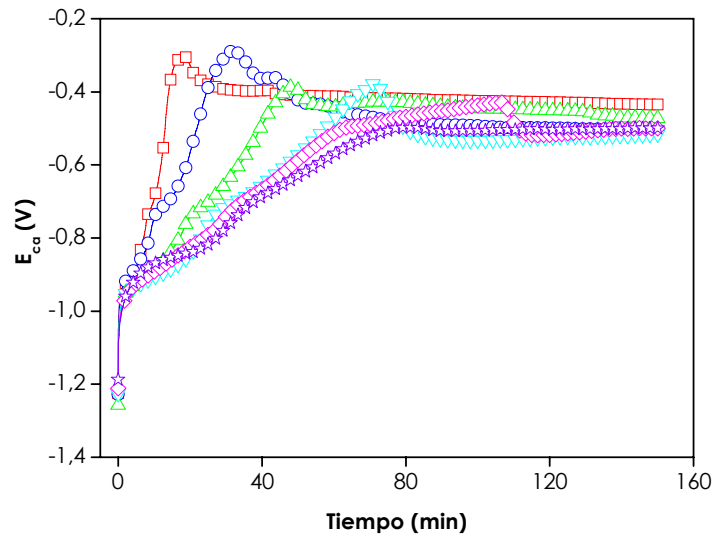
En la Figura 5.23 se puede ver la evolución de la relajación del potencial a circuito abierto tras el proceso de polarización para la imprimación  $\Lambda=0.88$  mientras que la Figura 5.24 corresponde a  $\Lambda=1.15$ . En ambas figuras se observan dos procesos de relajación. Uno a bajos tiempos asociado con el final de la reacción catódica en la superficie metálica y por lo tanto con el cese de producción de  $H_2$  y  $OH^-$ , esta relajación tiene lugar a potenciales cercanos a -1V.



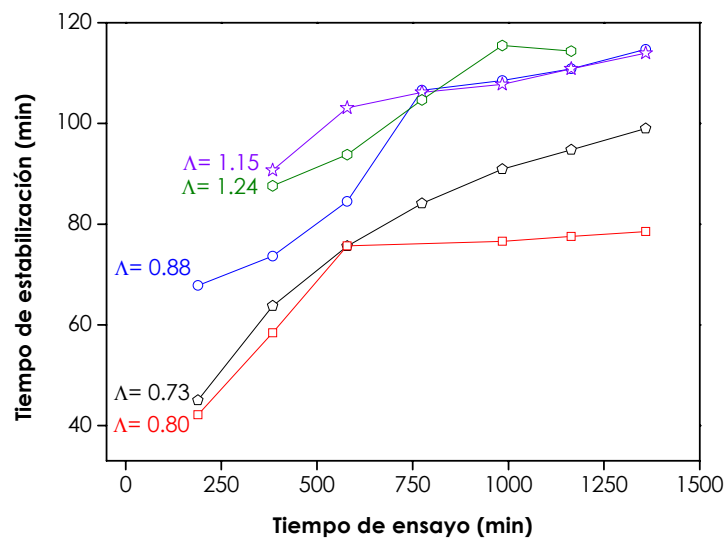
**Figura 5.23.** Evolución del potencial a circuito abierto para la imprimación  $\Lambda=0.88$  tras 7 ciclos de exposición al ensayo acelerado AC/DC/AC: 1 ( $\circ$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ), 6 ( $\diamond$ ) y 7 ( $\star$ ).

Para largos espacios de tiempo, otro proceso tiene lugar, asociándose esta segunda relajación más lenta a la salida de los iones desde el recubrimiento. Esta ocurre a tiempos más bajos cuando  $\Lambda=0.88$  debido quizá a la presencia de una menor cantidad de iones al ser menor el contenido de pigmentación y más baja la permeabilidad.

En la Figura 5.25 se ha querido representar el tiempo de estabilización para cada una de las imprimaciones tras el ensayo AC/DC/AC. Conforme aumenta la cantidad de pigmento y el número de polarizaciones aplicadas, el tiempo de estabilización también lo hace; ésto es indicativo probablemente de una acumulación de iones en la interfase y de una mayor dificultad para abandonar esta zona, lo que se traduce en una disminución de las propiedades barreras del recubrimiento.



**Figura 5.24.** Evolución del potencial a circuito abierto para la imprimación  $\Lambda = 1.15$  tras 7 ciclos de exposición al ensayo acelerado AC/DC/AC: 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ), 6 ( $\diamond$ ) y 7 ( $\star$ ).



**Figura 5.25.** Tiempo de estabilización en función de la evolución del ensayo AC/DC/AC para distintos  $\Lambda$ : 0.73 ( $\circ$ ), 0.80 ( $\square$ ), 0.88 ( $\circ$ ), 1.15 ( $\star$ ) y 1.24 ( $\circ$ ).

### 5.2.7. Ensayos acelerados tradicionales

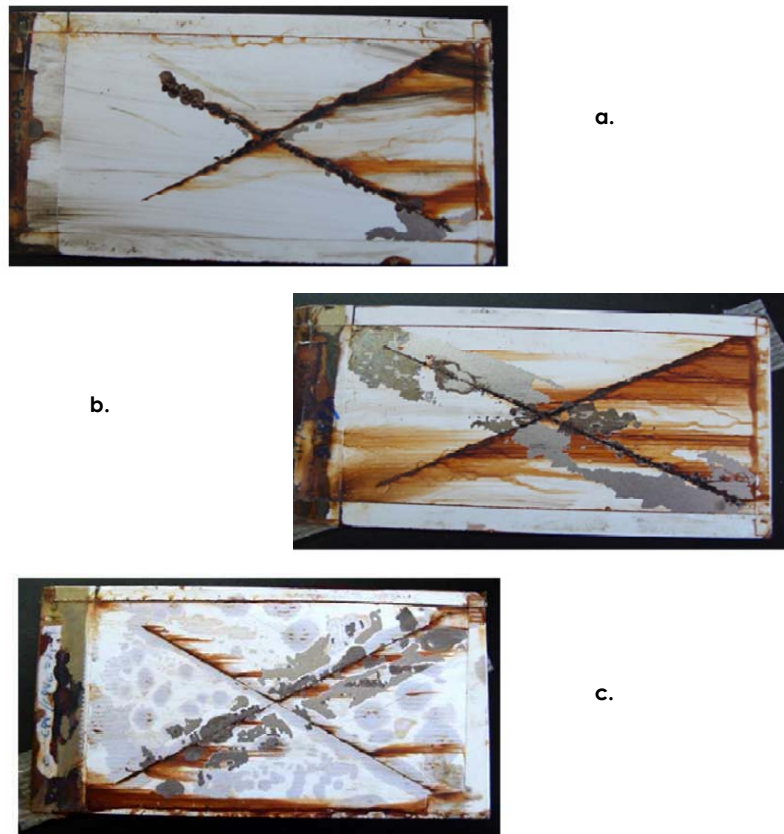
En la Tabla V.VII se observan los resultados de deslaminación para las muestras expuestas a ensayos en cámara de niebla salina durante periodos de tiempo superiores a 400 horas. La deslaminación es mayor cuanto más alto es el contenido de pigmentación, hecho que se pone de manifiesto desde los tiempos más bajos de ensayo.

**Tabla V.VII.** Grado de deslaminación (mm) de las muestras tras ser sometidas al ensayo en cámara de niebla salina.

$\Lambda = \text{CPV/CCPV}$	Deslaminación (mm)			
	117h	213h	314h	443h
0.73	>0.5	1,5-2	4-5	6
0.80	0.5	5	5-6	7-8
0.88	1	7.5	10	10
0.93	5	10	10	10
0.98	7.5	10	10	10
1.08	10	10	10	10
1.15	10	10	10	10
1.24	10	10	10	10

Los datos representados en esta Tabla pueden ser corroborados en las Figuras 5.26 (a-c), correspondientes a las imprimaciones  $\Lambda = 0.73$  (Fig. 5.26 a),  $\Lambda = 0.98$  (Fig. 5.26 b) y  $\Lambda = 1.24$  (Fig. 5.26 c), después de haber sido sometidas a este ensayo tras 213 horas de exposición.

Cabe destacar como el mecanismo de degradación es totalmente diferente en función del parámetro  $\Lambda$ . Así cuando el valor de éste es bajo (0.73) la deslaminación es muy pequeña. Por el contrario, cuando  $\Lambda$  aumenta (0.98 y 1.24) es posible observar como la deslaminación también lo hace.



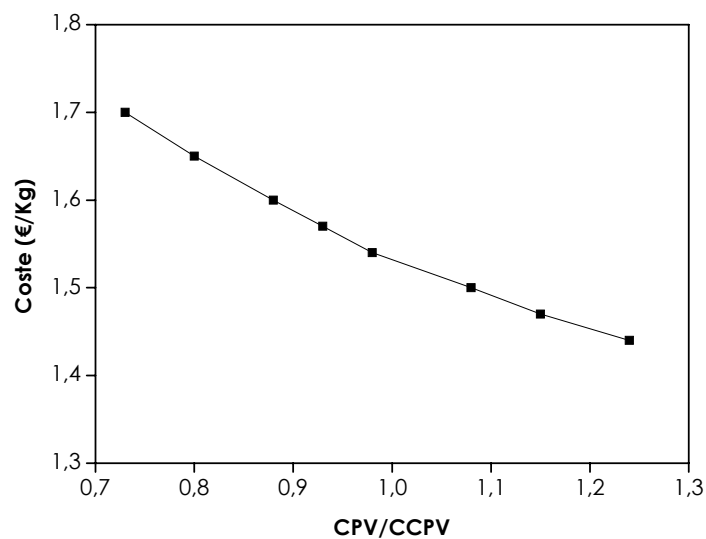
**Figura 5.26 a-c** Deslaminación y estado de oxidación de las imprimaciones con distinto valor de  $\Lambda$  aplicadas sobre sustratos de acero al carbono tras 213 h de exposición en cámara de niebla salina.

### 5.2.7. Valoración económica

Es importante llegar a la optimización del balance entre propiedades inhibitorias de la imprimación (altos contenidos en pigmentación anticorrosiva) y propiedades barrera de ésta (bajos valores de CPV). La permeabilidad crítica, como ya hemos visto, puede ser controlada mediante el valor  $\Lambda = \text{CPV} / \text{CCPV}$ , de forma que una humedad suficiente consiga llegar hasta el pigmento para disolver bastantes productos inhibitorios, pero además consiguiendo que el film no sea excesivamente permeable como para permitir que iones despasivantes del

exterior (la presencia de estos iones depende enteramente de las condiciones medioambientales donde la imprimación preste servicio) puedan alcanzar la superficie metálica [24].

No obstante, además de todo lo antes mencionado, también es destacable que la formulación a bajos  $\Lambda$  es claramente antieconómica en cuanto a que el precio de la imprimación disminuye claramente a altos CPV/CCPV por el bajo valor de las cargas adicionadas (Fig. 5.27).



**Figura 5.27.** Coste de la imprimación estudiada en función de  $\Lambda$ .

A pesar de todo ello, los resultados han mostrado la necesidad de formular a bajos valores de  $\Lambda$  para obtener unas propiedades anticorrosivas adecuadas, pese a un aumento del coste económico.

### 5.3. Selección de la cantidad de plastificante

Los plastificantes son unos de los componentes de la formulación de las imprimaciones capaces de influir en la reacción de curado de una pintura. La naturaleza y cantidad empleada de plastificante puede afectar al grado de entrecruzamiento del polímero y por lo tanto, a la reactividad de la formulación [33].

La primera función de un plastificante en una pintura, como su propio nombre indica, es reducir la rigidez del polímero usado como ligante, es decir, hacerlo más flexible, mejorando de esta manera su deformación elástica, al estar sometida a un esfuerzo mecánico.

Los ésteres constituyen el grupo más importante de los componentes utilizados como plastificantes pudiendo ser alifáticos o aromáticos. Cabe destacar los ftalatos (ésteres del ácido ftálico): DOP (2-dietil hexil ftalato), el DBP (dibutyl ftalato), el BBP (butil bencil ftalato)... [34-37].

A través de diversos estudios [38, 39] se han observado cambios drásticos en las propiedades físicas de los polímeros bajo la acción de diferentes cantidades de plastificante. En el caso de redes poliméricas, como las constituidas por la resina epoxi, el plastificante se introduce antes de la formación de la estructura química, y por lo tanto, puede afectar no sólo a las características del polímero resultante, sino también a su proceso de formación.

Numerosos trabajos [30-31, 40-42] destacan la relación existente entre la cinética de curado, la red obtenida y las propiedades finales del sistema epoxi.

En este apartado se estudiará la adición de diferentes cantidades de BBP (butil bencil ftalato) a fin de encontrar un óptimo que consiga obtener las mejores propiedades mecánicas, anticorrosivas... de la imprimación, analizando las características de la red polimérica obtenida.

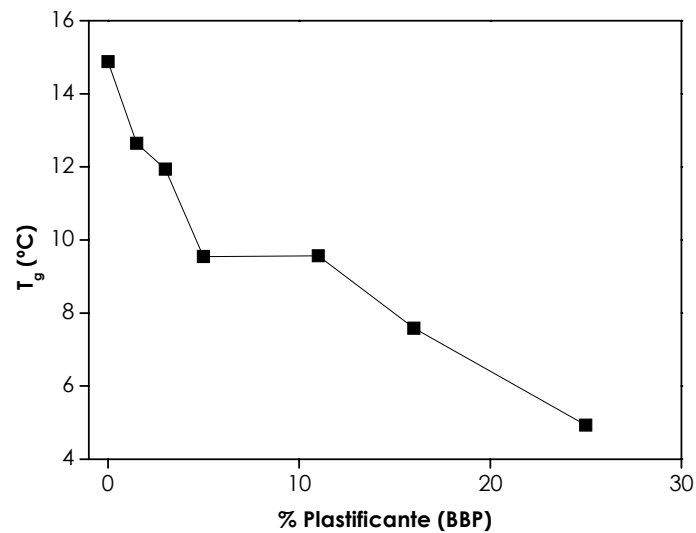


Los porcentajes adicionados en peso con respecto a la cantidad de resina epoxi, fueron: 0, 1.5, 3, 5, 11, 16 y 25%. Las formulaciones se prepararon mediante la mezcla de la resina epoxi con el endurecedor poliamina alifática (al 26% en peso respecto a la resina), el catalizador tipo amino fenol (5%), un aditivo de flujo (silicona de alto-medio peso molecular) y una mezcla de metoxipropanol y metiletilcetona como disolvente; la función de estos dos últimos componentes fue la de permitir una mejor adhesión al sustrato metálico.

### **5.3.1. Propiedades calorimétricas**

El efecto fundamental a nivel molecular del plastificante es la interacción con los segmentos poliméricos (cadenas de polímero) para acelerar su respuesta viscoelástica. De esta forma el plastificante consigue aumentar la movilidad molecular de las cadenas de polímero, produciendo la disminución de la temperatura de transición vítrea, al reducir las fuerzas de cohesión internas. En el caso particular de un termoestable, como pueden ser las resinas epoxi, una posible causa de la reducción de  $T_g$  podría ser el aumento del volumen libre y la disminución del grado de reticulación debido al tamaño de las moléculas de plastificante y a la interacción que representa frente a las terminaciones reactivas [1, 26-27, 37].

Como puede verse en la Figura 5.28, la adición de plastificante produce una disminución de la  $T_g$ , aunque las modificaciones que experimenta no son muy grandes (aproximadamente 10°C al pasar el porcentaje de plastificante de 0 a 25%). Su efecto es más significativo en el primer 5% adicionado, obteniéndose, a partir de esta cantidad, un moderado descenso de  $T_g$ .



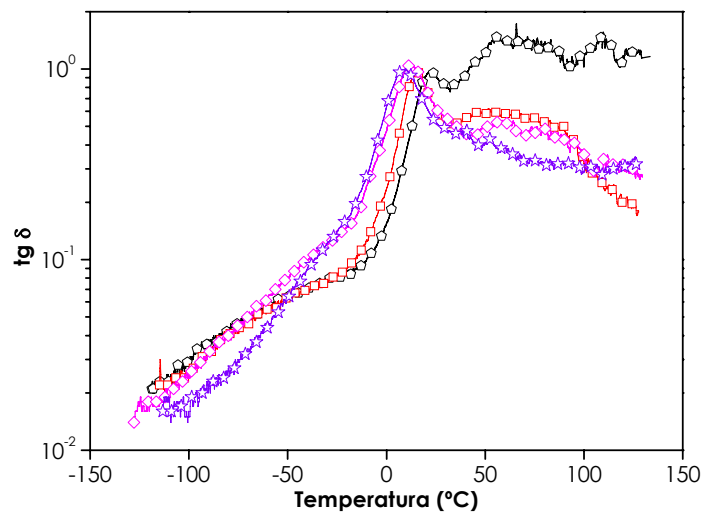
**Figura 5.28.** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) frente al porcentaje de plastificante añadido a la formulación.

Aunque el plastificante puede actuar impidiendo la reacción entre la resina epoxi y el endurecedor debido, por un lado, al tamaño de sus moléculas, y por otro, a la posibilidad de englobar a estos grupos reactivos, el ligero descenso de  $T_g$  pone de manifiesto que la variación de la densidad de entrecruzamiento no es muy importante (diversas referencias bibliográficas confirman que variaciones en el porcentaje de plastificante de tan sólo un 2% implican cambios mucho más significativos en  $T_g$  [30-32] que los que aquí se han encontrado).

### 5.3.2. Propiedades dinámico-mecánicas

La variación en la relajación mecánica, medida a través del pico en la curva de pérdida mecánica o tangente  $\delta$ , es utilizado frecuentemente para caracterizar el comportamiento de los plastificantes poliméricos.

La Figura 5.29 muestra el efecto característico sobre la relajación mecánica, de la interacción de un plastificante con un polímero rígido. En estas curvas podemos ver las variaciones del pico asociado a la relajación mecánica o  $T_{\alpha}$  [30-31, 34-35] conforme se modifica el porcentaje de plastificante. Un aumento de la cantidad de plastificante, implica una disminución de  $T_{\alpha}$  debido a un aumento del volumen libre y/o a una disminución de la densidad de entrecruzamiento. Esta disminución es de tan sólo 12°C cuando el porcentaje de plastificante aumenta hasta el 25%, variación moderada al igual que la observada en el apartado anterior.



**Figura 5.29.** Tangente  $\delta$  frente a la temperatura obtenida por DMA para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0% ( $\circ$ ), 1.5% ( $\square$ ), 16% ( $\diamond$ ), 25% ( $\star$ ).

Por lo general, los plastificantes modifican la anchura del pico correspondiente a  $T_{\alpha}$ , correspondiendo esta ampliación con un aumento de la heterogeneidad de las cadenas de polímero. Las moléculas de plastificante, debido a su mayor tamaño, son capaces de disminuir la posibilidad de encuentro entre la resina y el endurecedor, por lo tanto, cuando aumenta la cantidad de plastificante se obtienen más finales de cadena libres, sin reaccionar. En este caso, las moléculas de BBP no producen un aumento notable de la heterogeneidad, tal y como puede

observarse en las curvas de tangente  $\delta$  donde la relajación mecánica no se hace más extensa al aumentar el porcentaje de plastificante. Una posible explicación a este hecho es que el grado de reactividad de las especies (epoxi y amina) puede ser suficientemente alto como para no verse afectado por la presencia del plastificante.

Sin embargo, si se observan los valores de la Tabla V.VIII, el parámetro  $(E'(T)/E'_{\text{vitreous}}(-100^{\circ}\text{C}))_{25^{\circ}\text{C}}$  (factor que se ha obtenido como normalización del módulo dinámico o de almacenamiento) disminuye casi un 70 % con la incorporación de plastificante al 25%, lo que implica una caída importante de la rigidez a temperatura ambiente, mientras que los valores encontrados a  $100^{\circ}\text{C}$  no muestran grandes variaciones con el contenido de plastificante, siendo prácticamente constantes. De todo ello podemos deducir que la incorporación del plastificante BBP en la imprimación tiende a reducir la rigidez del sistema epoxi a la temperatura de servicio (temperatura ambiente).

**Tabla V.VIII.** Parámetros dinámico-mecánicos.

<b>Plastificante (%)</b>	<b><math>T_{\alpha}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>(E'(T)/E'_{\text{vitreous}}(-100^{\circ}\text{C}))_{25^{\circ}\text{C}}</math></b>	<b><math>(E'(T)/E'_{\text{vitreous}}(-100^{\circ}\text{C}))_{100^{\circ}\text{C}}</math></b>
0	22.3	11.0 E-3	1.4 E-3
1.5	14.7	7.3 E-3	1.8 E-3
3	15.2	7.5 E-3	2.3 E-3
5	5.6	5.6 E-3	2.8 E-3
11	20.2	2.8 E-3	1.6 E-3
16	12.6	4.3 E-3	1.6 E-3
25	9.6	3.6 E-3	1.7 E-3

Por otro parte, el cambio que experimenta el valor del módulo mecánico normalizado a la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , puede deberse a uno o ambos de los siguientes mecanismos:

- a. Una reducción significativa en la densidad de entrecruzamiento que provoca una disminución de la rigidez en todo el rango de temperaturas.

- b. Los menores valores de  $T_g$  y  $T_d$  indican que el paso de fase vítrea a fase goma se produce al aumentar el contenido de plastificante.

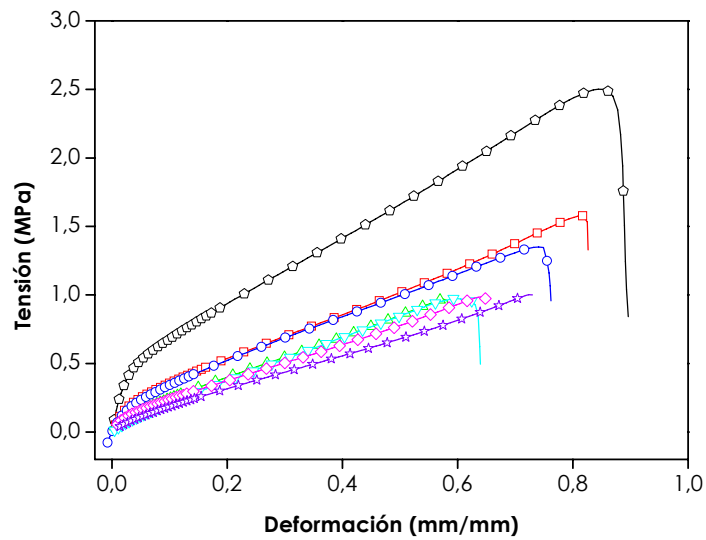
Este segundo efecto parece ser la razón principal de la caída de las propiedades mecánicas del sistema, dado que el parámetro  $(E'(T)/E'_{\text{vitreous}}(-100^\circ\text{C}))_{100^\circ\text{C}}$ , que está directamente relacionado con la densidad de entrecruzamiento es constante para todas las formulaciones estudiadas.

La rigidez del sistema no varía uniformemente con la concentración de plastificante. Una adición de un 1.5% de plastificante disminuye el parámetro  $(E'(T)/E'_{\text{vitreous}}(-100^\circ\text{C}))_{25^\circ\text{C}}$  hasta un 34%, la adición de un 5% lo hace hasta un 49% y para el 16% de plastificante la caída es de un 61%. Este comportamiento pone de manifiesto la importancia para el comportamiento de una imprimación del rango de temperaturas donde se sitúan las relajaciones calorimétricas ( $T_g$ ) y mecánicas ( $T_d$ ), siendo la adición de plastificante una herramienta eficaz para modificar dichas temperaturas.

Así se puede constatar que una formulación cuya  $T_g$  sea cercana a la temperatura ambiente puede reducir su rigidez añadiendo pequeños porcentajes de plastificante (en el caso estudiado tan sólo un 1.5%); por otra parte, si su  $T_g$  se encuentra a mayores temperaturas (por ejemplo, próxima a los  $100^\circ\text{C}$ ) se necesitarán mayores porcentajes de plastificante para conseguir pequeñas modificaciones en sus propiedades mecánicas.

### **5.3.3. Propiedades mecánicas**

En la Figura 5.30 pueden verse las curvas correspondientes a los ensayos de tracción sobre las imprimaciones formuladas con distintos porcentajes de BBP. En la Tabla V.IX vienen representados los parámetros mecánicos obtenidos a partir de dichas curvas: módulo elástico (E), tensión y deformación en el límite elástico, máxima tensión y deformación alcanzadas y la tensión de rotura.



**Figura 5.30.** Curva tensión-deformación para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\circ$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ).

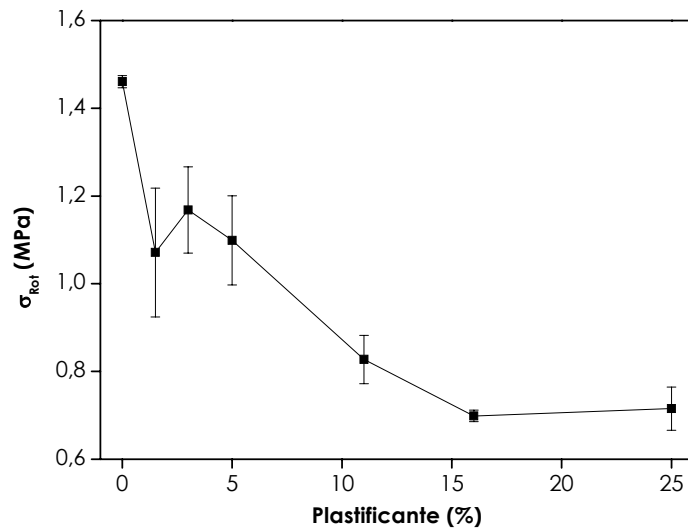
Se observa como al aumentar el porcentaje de plastificante en la formulación, la rigidez del sistema disminuye (el módulo de Young decrece), este efecto es especialmente significativo al añadir entre un 0-1.5% de BBP. Al aumentar el contenido de plastificante se observa una caída de la tensión de rotura, pero no aumenta la deformación a rotura (no hay aumento de tenacidad). En definitiva, se produce una reducción en las propiedades mecánicas del material al aumentar la cantidad de plastificante.

**Tabla V.IX.** Parámetros mecánicos obtenidos de las curvas tensión-deformación.

Plastificante (%)	Módulo elástico (MPa)	Tensión lím. elástico (MPa)	Deformación lím. elástico (mm/mm)	Tensión de rotura ( $\sigma_{rot}$ ) (MPa)	Deformación a rotura ( $\epsilon_{rot}$ ) (mm/mm)
0	18.478 ± 0.160	0.022 ± 0.003	0.37 ± 0.052	2.470 ± 0.046	0.860 ± 0.022
1.5	7.92 ± 2.372	0.015 ± 0.004	0.104 ± 0.030	1.552 ± 0.165	0.765 ± 0.083
3	9.03 ± 0.741	0.010 ± 0.002	0.075 ± 0.019	1.312 ± 0.060	0.731 ± 0.028
5	6.64 ± 2.286	0.012 ± 0.003	0.078 ± 0.052	1.019 ± 0.105	0.591 ± 0.065
11	6.37 ± 1.660	0.029 ± 0.009	0.183 ± 0.085	1.470 ± 0.360	0.747 ± 0.117
16	5.15 ± 1.265	0.021 ± 0.006	0.095 ± 0.010	1.175 ± 0.265	0.720 ± 0.110
25	3.00 ± 0.156	0.024 ± 0.002	0.065 ± 0.009	1.003 ± 0.056	0.723 ± 0.027

La Figura 5.31 muestra la tensión de rotura para un ensayo de adherencia. Puede verse una clara disminución de la adherencia entre la formulación y el sustrato metálico. En principio esta disminución puede atribuirse probablemente a una pérdida de propiedades mecánicas de la formulación o bien a la migración del plastificante hacia la interfase, provocando el posible bloqueo por parte de las moléculas de BBP adicionadas e impidiendo la formación de puentes de hidrógeno entre grupos OH<sup>-</sup> de la resina epoxi y el propio sustrato metálico.

Cabe destacar el alto grado de rigidez de la formulación que no contiene plastificante, lo que implicará su rotura ante cualquier impacto. Siguiendo la Norma ISO 6272 se efectuaron ensayos de caída de dardo sobre las distintas formulaciones. Cuando la cantidad de plastificante es superior al 3%, las imprimaciones resisten bien el impacto, pero por debajo de esta cantidad de BBP su grado de rigidez es elevado y su resistencia al impacto es muy pequeña.



**Figura 5.31.** Tensión de rotura para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante.

Podemos afirmar, por lo tanto, que la adición de plastificante trae consigo efectos beneficiosos como la mejora de la resistencia al impacto y la reducción de la rigidez del recubrimiento, siendo menor su tendencia a la deslaminación, pero su presencia disminuye fuertemente la adhesión al sustrato metálico y produce la pérdida de propiedades mecánicas.

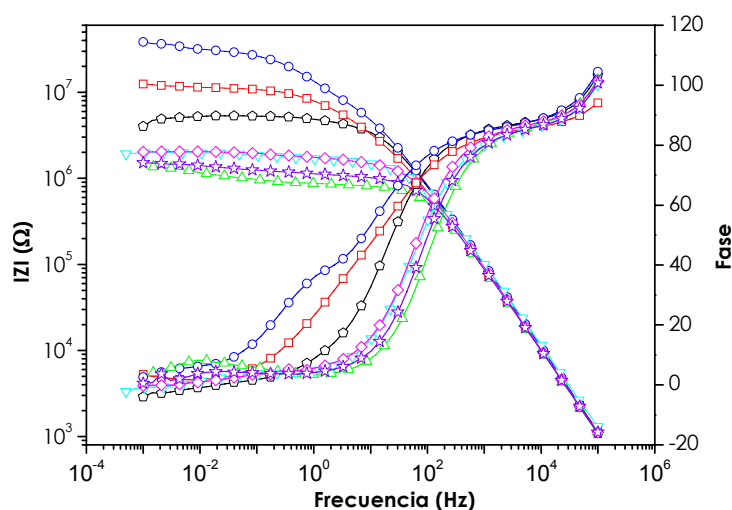
A la vista de estos resultados se plantea la existencia de un óptimo en la adición de BBP que logre no sólo una buena resistencia al impacto y una buena adhesión al sustrato, sino también la mejora de las propiedades mecánicas y anticorrosivas.



### 5.3.4. Comportamiento electroquímico

#### a. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Figura 5.32 representa el diagrama de Bode después de aproximadamente 20 días de exposición a la disolución electrolítica. Los módulos de impedancia más altos se consiguen con las formulaciones que contienen entre un 1.5-3% de BBP; para valores superiores de este porcentaje el módulo de impedancia queda por debajo.

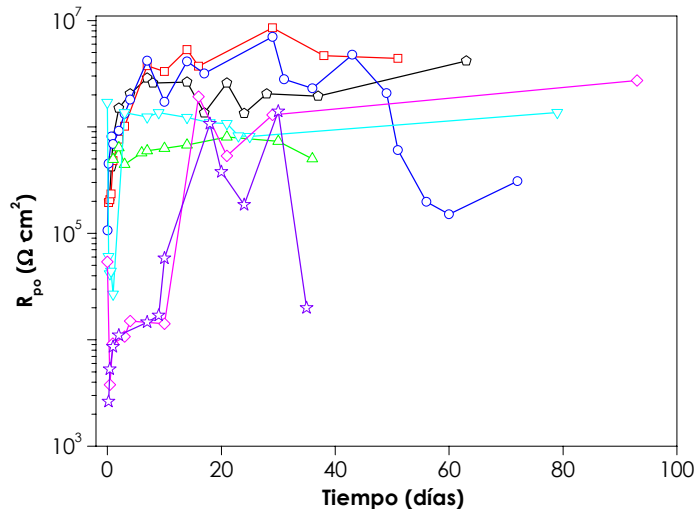


**Figura 5.32.** Diagrama de Bode para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 (○), 1.5 (□), 3 (○), 5 (△), 11 (▽), 16 (◇) y 25% (☆) a los 20 días de ensayo.

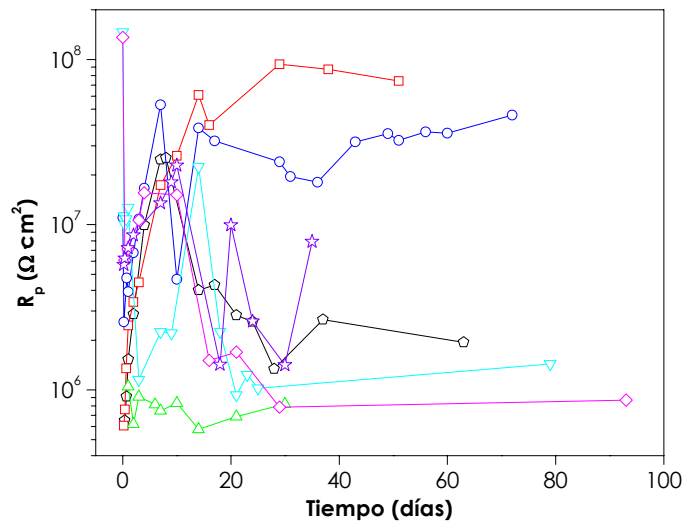
Los parámetros modelizados a través del circuito equivalente se muestran en la Figura 5.33 (a-c). La capacidad del recubrimiento  $C_c$  no está representada dado que las diferencias son prácticamente inapreciables y su valor ( $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) es constante durante la totalidad del tiempo de exposición.

De nuevo se observa como las imprimaciones formuladas con un porcentaje del 1.5 y 3% de plastificante presentan las mejores propiedades anticorrosivas, con valores máximos de  $R_{po}$  y  $R_p$  y mínimos de  $C_{dl}$ . Cuando el porcentaje es superior al

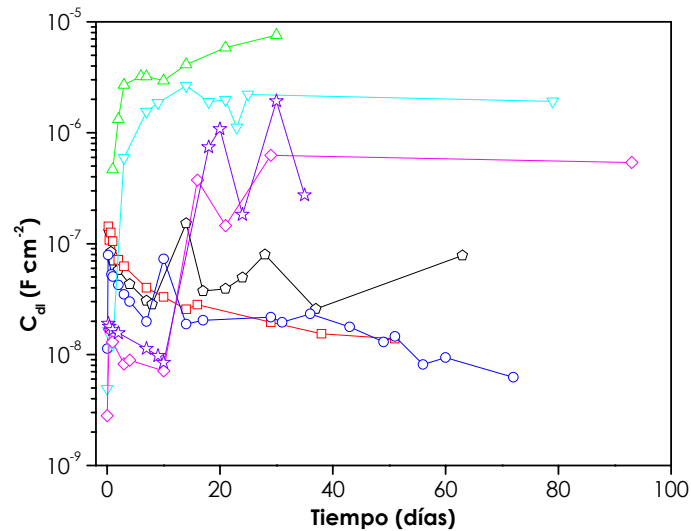
3% la interfase recubrimiento/sustrato metálico es más activa ( $R_p$  no es estable y  $C_{dl}$  experimenta un significativo decrecimiento lo que implica una mayor tendencia a la deslaminación).



**Figura 5.33 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ).



**Figura 5.33 b.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ).



**Figura 5.33 c.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 (○), 1.5 (□), 3 (○), 5 (△), 11 (▽), 16 (◇) y 25% (☆).

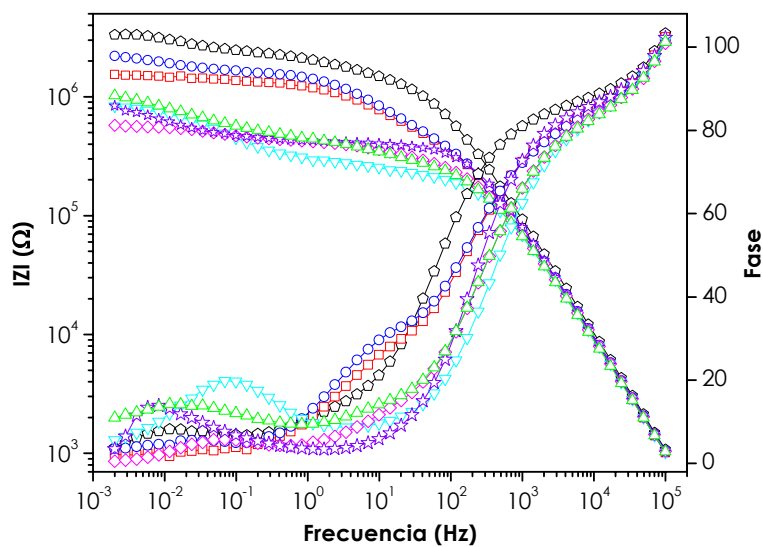
Cuando a la formulación se le añade plastificante nos encontramos con un efecto positivo dado que obtenemos un recubrimiento menos rígido y el fenómeno de la deslaminación disminuye. Además esta reducción en la rigidez previene los fallos debidos a la formación de grietas.

Por otro lado, la adición de plastificante también puede provocar un aumento de permeabilidad debido a que las especies activas lleguen con más facilidad a la superficie del metal, creando una interfase más activa y provocando su deslaminación.

Como consecuencia de esto, bajo el punto de vista de las propiedades anticorrosivas, debe existir un contenido óptimo de plastificante que mejore aspectos tales como la estabilidad de la interfase y la adhesión, disminuyendo la tendencia al agrietamiento, sin que se produzca un aumento considerable de la entrada de especies activas por permeabilidad de la imprimación. Este óptimo se sitúa entre 1.5 y 3% de BBP con respecto al contenido en resina epoxi.

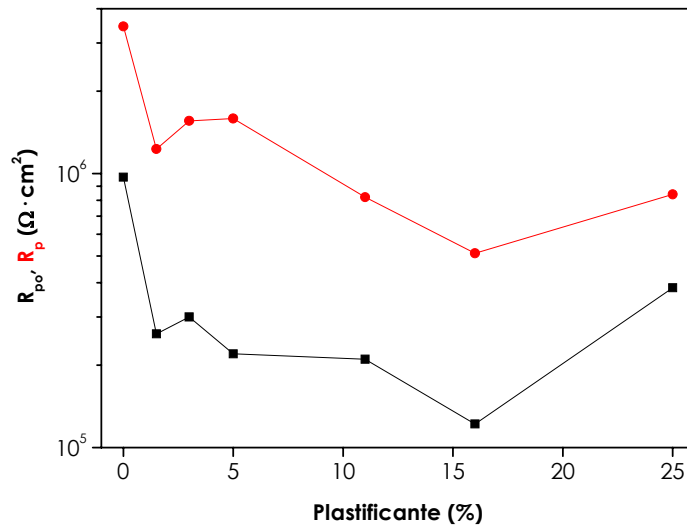
### b. Ensayos AC/DC/AC

En la Figura 5.34 podemos ver el diagrama de Bode para las muestras con diferente contenido de plastificante tras 6 ciclos de polarización catódica. Los máximos valores en el módulo de impedancia se alcanzan en la imprimación sin plastificante, seguido por las muestras con contenidos en BBP entre el 1.5 y 3%; por encima de este último valor, el módulo cae.

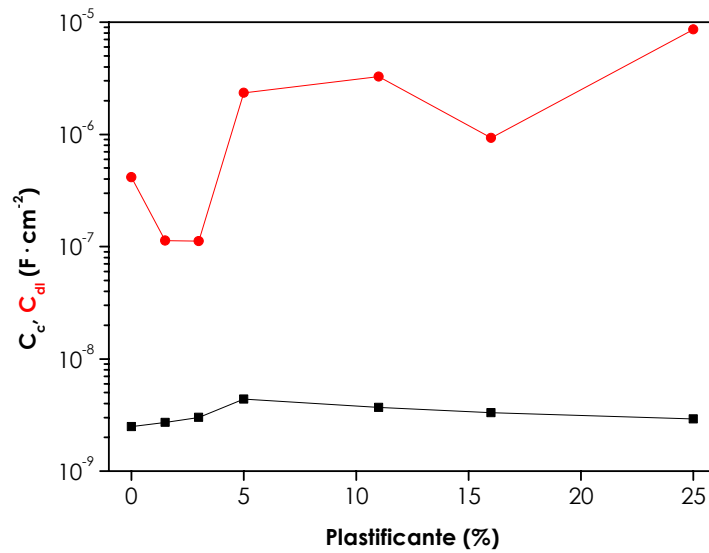


**Figura 5.34.** Diagrama de Bode para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\circ$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ) tras 6 ciclos de ensayo AC/DC/AC.

Los valores de  $R_{po}$ ,  $R_p$ ,  $C_c$  y  $C_{dl}$  (resultantes de la modelización de las impedancias mediante el circuito equivalente ya mostrado) pueden verse en las Figuras 5.35 (a-b). Conforme aumenta el contenido de BBP en la imprimación,  $R_{po}$  disminuye, por lo tanto la formación de poros será mayor y esto traerá consigo la entrada de electrolito, aunque dado el ligero aumento que experimenta  $C_c$  dicha entrada no será elevada. Así mismo, la interfase metal-imprimación se vuelve más activa, con una clara disminución del valor de  $R_p$  al aumentar el porcentaje de plastificante por encima del 3%.



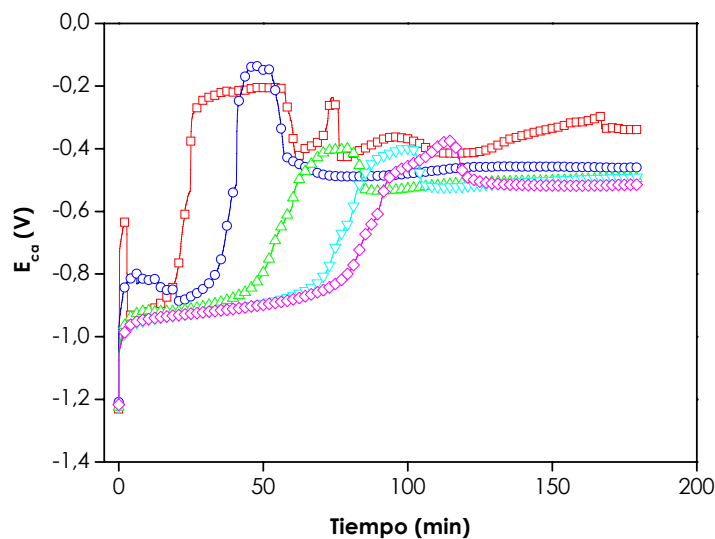
**Figura 5.35 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{p0}$ ) y a la polarización ( $R_p$ ) en función del porcentaje de plastificante.



**Figura 5.35 b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ) y de la doble capa ( $C_{dl}$ ) en función del porcentaje de plastificante.

Finalmente, el valor de  $C_{dl}$ , cuyo aumento refleja una mayor tendencia a la deslaminación, muestra un mínimo para proporciones de BBP en la imprimación entre 1.5 y 3%, lo cual coincide en gran medida con los valores obtenidos mediante la técnica EIS.

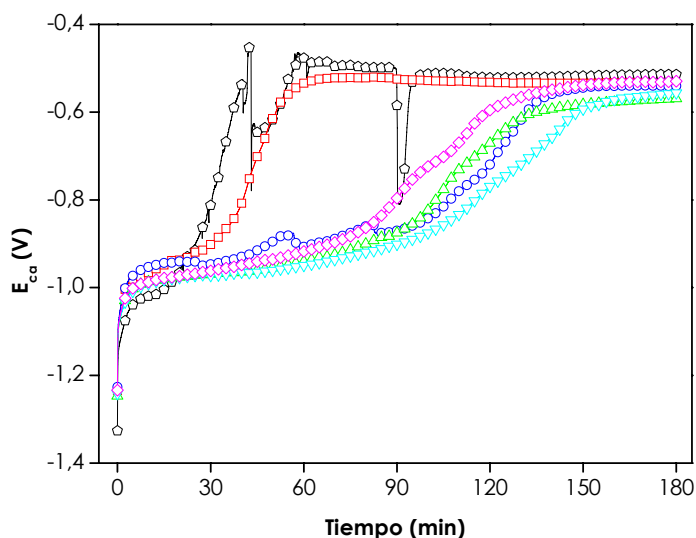
Se puede concluir, por lo tanto, que existe coincidencia entre los resultados hallados por ambas técnicas electroquímicas, exceptuando el caso de la imprimación sin BBP, que según EIS presenta una baja calidad y según los datos obtenidos mediante el método AC/DC/AC, una calidad elevada. A fin de determinar el porqué de esta discrepancia, se realiza el estudio de relajación de potenciales en AC/DC/AC.



**Figura 5.36.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para el número de ciclos: 2 (□), 3 (○), 4 (△), 5 (▽) y 6 (◇) en la formulación con 0% de BBP.

A través de las Figuras 5.36-5.37 podemos apreciar las diferencias de los dos mecanismos que se acaban de describir. Se observan claramente dos relajaciones tanto cuando no se ha adicionado plastificante como cuando se introduce un 25%. El primero, a bajos tiempos, está relacionado con el final de la reacción catódica y el segundo a tiempos un tanto mayores corresponde a la salida de

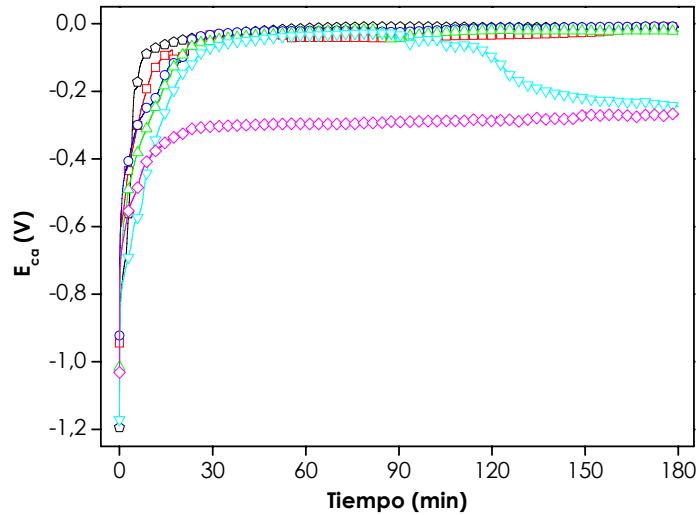
iones. Esta segunda relajación se desplaza en el tiempo conforme aumenta el número de ciclos a los que sometemos la muestra, y éste puede correlacionarse con un deterioro cada vez mayor de la imprimación donde los iones y el electrolito profundizan y penetran cada vez más.



**Figura 5.37.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para los ciclos: 1 ( $\nabla$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ) y 6 ( $\diamond$ ) en la formulación con 25% de BBP.

En el caso de la imprimación con un 1.5% de plastificante (Fig. 5.38), se observa tan sólo un proceso de relajación alejado del valor -1V y que aumenta ligeramente en el tiempo conforme avanza el número de ciclos. Este comportamiento pone de manifiesto las buenas propiedades de la imprimación evitando el paso de los iones e impidiendo la reacción catódica. Lo mismo sucede con la imprimación al 3% de BBP.

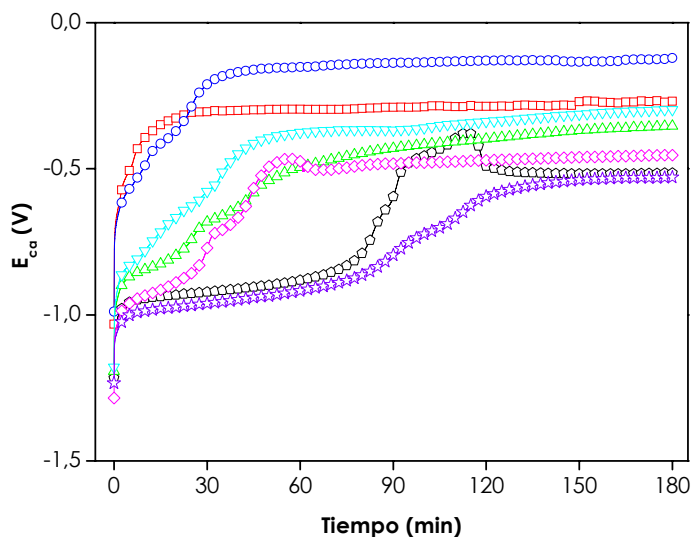
Una posible explicación de por qué en imprimaciones sin BBP tienen lugar las reacciones catódicas puede ser la existencia de puntos localizados de deslaminación como consecuencia de la alta rigidez de ésta.



**Figura 5.38.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para los ciclos: 1 ( $\square$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ) y 6 ( $\diamond$ ) en la formulación con 1.5% de BBP.

Cuando la imprimación se formula con un porcentaje de BBP superior al 3%, existe un aumento de volumen libre y el paso de electrolito se ve favorecido. Si además tiene lugar la reacción catódica, el tiempo de relajación será mucho más elevado que en una imprimación con un contenido menor de BBP. Además, después de la relajación el valor del potencial será tanto más pequeño cuanto más electrolito haya sido capaz de penetrar en la imprimación, o sea, más cercano al sustrato metálico debido a fallos tales como poros o posibles grietas existentes en el recubrimiento.





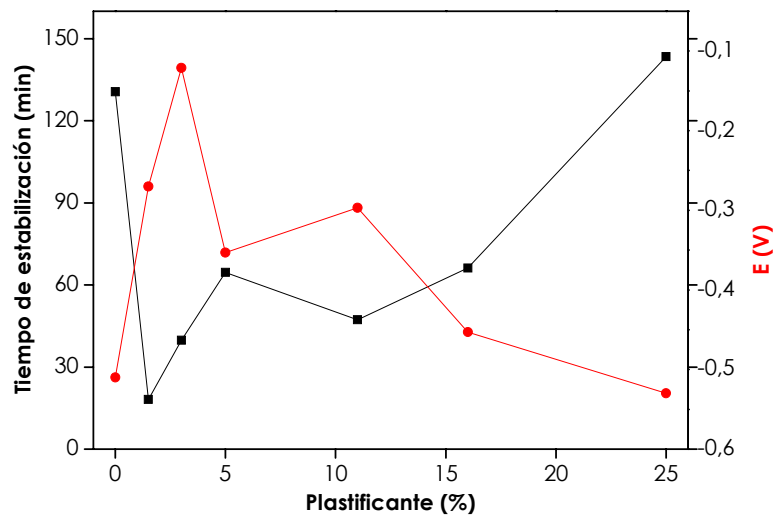
**Figura 5.39.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\triangle$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ) tras 6 ciclos de ensayo AC/DC/AC.

La Figura 5.39 muestra el potencial de relajación después de 6 ciclos para las siete formulaciones estudiadas. Por otro lado, en la Figura 5.40 se representan los tiempos de relajación (tiempo necesario para que el potencial llegue a un valor estable) junto con el potencial de estabilización, en función del porcentaje de plastificante.

Como puede observarse las formulaciones con un contenido en BBP entre 1.5 y 3% poseen únicamente una relajación, además sus tiempos de estabilización son más bajos y presentan mayores potenciales. El resto de formulaciones tienen dos relajaciones, más acentuadas cuanto mayor es el porcentaje de plastificante.

De estos datos se deduce, por tanto, que para conseguir unas buenas prestaciones anticorrosivas es necesario un solo proceso de relajación después de la polarización catódica, que significa que no habrá producción de  $H_2$  ni de  $OH^-$  y

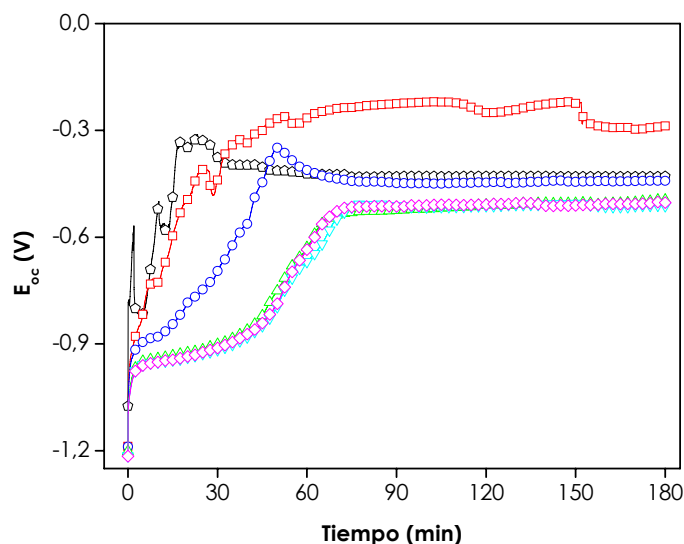
corroboran que estas formulaciones (1.5-3%) son capaces de impedir la entrada de electrolito, logrando una adherencia suficiente al sustrato metálico que impide la formación de grietas, de modo que la reacción catódica no tiene lugar.



**Figura 5.40.** Evolución del tiempo de estabilización (■) y del potencial a circuito abierto (●) frente al porcentaje de plastificante.

Con respecto a la discrepancia existente en la formulación sin plastificante (0% BBP), se efectuó un ensayo electroquímico AC/DC/AC provocando una deslaminación inicial en la formulación. Esto se consiguió introduciendo una pequeña lámina antes de pintar el sustrato metálico.

La Figura 5.41 representa los potenciales de relajación obtenidos. La formulación ensayada contenía un 1.5 % de BBP.



**Figura 5.41.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para una formulación con un 1.5% de BBP y deslaminación inicial. Ciclos: 1 (○), 2 (□), 3 (○), 4 (△), 5 (▽) y 6 (◇) del ensayo AC/DC/AC.

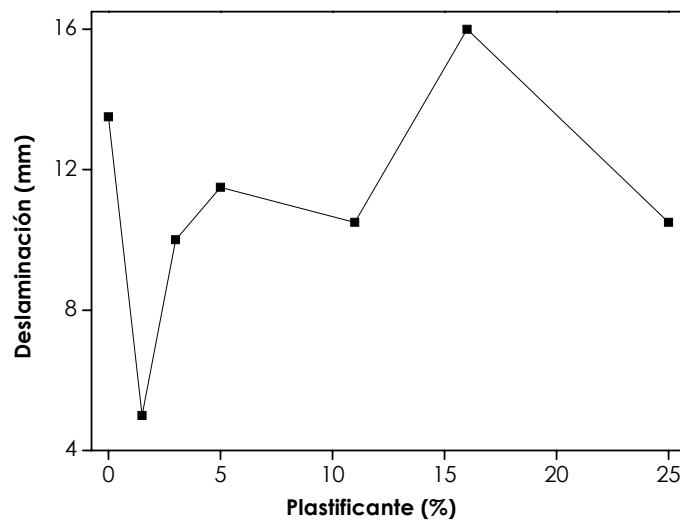
Se puede observar que teniendo el recubrimiento la misma calidad que en el caso anterior (el contenido de BBP es 1.5% en los dos casos), al provocar una deslaminación en la imprimación, la evolución del potencial después de varias polarizaciones catódicas muestra dos relajaciones. Sin existir esta deslaminación inicial, sólo se daba un proceso de relajación en dicha evolución.

Esta constatación puede dar idea de que aunque la calidad del recubrimiento sea elevada, si existen fallos de adherencia localizados, el electrolito consigue alcanzar la interfase y provocar la reacción catódica.

La aparición, pues, de dos fenómenos de relajación en la muestra sin BBP y la existencia de valores de impedancia elevados después de aplicar polarizaciones, puede indicar una calidad impermeable de la imprimación elevada, pero también la posibilidad de que hayan puntos de deslaminación localizados, probablemente causados por la alta rigidez del sistema.

### 5.3.5. Ensayos acelerados tradicionales

En la Figura 5.42 se representan los resultados de deslaminación para las diferentes imprimaciones expuestas a un ensayo de cámara de niebla salina durante 215 horas. La mínima deslaminación se obtiene cuando la imprimación es formulada con un porcentaje de 1.5% de BBP, presentado el 3% un valor también bajo y aumentando el proceso conforme lo hace el porcentaje de BBP en la imprimación.



**Figura 5.42.** Deslaminación después de 215 horas de exposición al ensayo de niebla salina en función del porcentaje de plastificante.

Los resultados son de nuevo totalmente coincidentes con aquellos encontrados mediante las técnicas electroquímicas EIS y AC/DC/AC.

Como conclusión de este apartado podemos afirmar que, a por lo general, un aumento de plastificante reduce la  $T_g$  del sistema, sus propiedades mecánicas y la adherencia al sustrato, pero mejora la resistencia al impacto.

Las máximas propiedades anticorrosivas obtenidas por los ensayos EIS y AC/DC/AC ( $C_{dl}$  y tiempos de relajación) conducen a un valor óptimo situado entre el 1.5 y el 3% de BBP.

#### **5.4. Estudio de la variación de la proporción de endurecedor**

Un parámetro fundamental que influye en las propiedades anticorrosivas de una imprimación es su adherencia al sustrato metálico. Tanto esta característica como la resistencia al impacto disminuyen de forma significativa en caso de que la imprimación, lejos de ser tenaz, presente fragilidad.

Por ello, el sistema epoxídico seleccionado debe poseer unas propiedades mecánicas elevadas que consigan que la imprimación resultante tenga una alta ductilidad que asegure que el recubrimiento desarrollado no falle por falta de adherencia al sustrato metálico, así como elevadas propiedades barrera y resistencia al impacto, redundando, finalmente, en unas buenas propiedades anticorrosivas.

Como ya se mencionó en el Capítulo 2, los motivos fundamentales de aparición de fragilidad en las imprimaciones pueden venir motivados por:

- a. Un curado excesivamente rápido del sistema epoxi que produzca tensiones internas en el recubrimiento debido a fuertes procesos de contracción en el volumen.
- b. Que la matriz orgánica del recubrimiento posea una  $T_g$  por encima de la temperatura de servicio (en este caso la temperatura ambiente). Esto provoca que la citada matriz exhiba una gran rigidez en su comportamiento que en modo alguno facilita la adherencia al sustrato.

A fin de intentar disminuir la fragilidad en la matriz de la imprimación se pueden adoptar las siguientes medidas:

- a. Disminuir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la matriz por debajo de la temperatura de servicio. Para ello se incorpora un exceso de agente de curado que actúe como plastificante o bien directamente un plastificante comercial.
- b. Optimizar las cantidades de catalizador a fin de evitar tensiones internas excesivas en el proceso de curado.

A diferencia de los plastificantes, las moléculas de endurecedor, aunque éste se encuentre en exceso, se integran en la estructura del material termoestable a través de enlaces covalentes y presenta un grado de estabilidad mucho mayor que el de cualquier plastificante comercial.

Numerosos estudios han demostrado los efectos negativos en cuanto a modificaciones en las propiedades físicas de los polímeros, que supone la adición de diferentes cantidades de plastificantes, sujetos a procesos de migración hacia el exterior del recubrimiento o hacia la interfase con el sustrato metálico [38-39].

En este apartado se analizarán las propiedades de la red polimérica resina epoxi-amina obtenida añadiendo en exceso diferentes proporciones de endurecedor por encima de la cantidad estequiométrica y su efecto en la formación de la estructura. A la matriz polimérica se le añadió una silicona de medio-alto peso molecular como aditivo de flujo y una mezcla de metoxipropanol y metiletilcetona como disolvente, a fin de permitir la adhesión de la formulación al sustrato metálico en los casos en los que fue necesaria su aplicación sobre este.

**Tabla V.X.** Porcentajes de poliamina alifática utilizados.

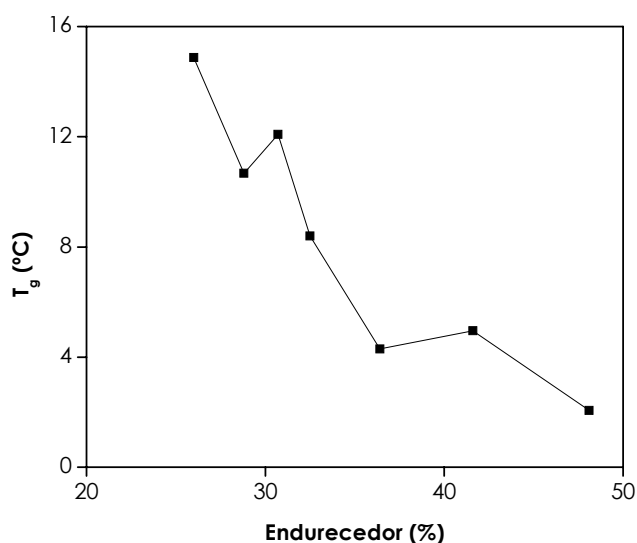
<b>Porcentaje en peso de endurecedor (%) *</b>	<b>Exceso respecto al porcentaje estequiométrico (%)</b>
26	0
28.10	8
28.86	11
30.70	18
32.50	25
36.40	40
41.60	60
48.10	85

\* respecto a la cantidad de resina epoxi utilizada.

El porcentaje de endurecedor varió entre un 8 y un 85% en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica (que corresponde a un 26% de endurecedor frente a la resina, en peso) calculada en el Apartado 5.1 de acuerdo con los valores de la Tabla V.X.

#### 5.4.1. Propiedades calorimétricas

La variación de la temperatura de transición vítrea para las 8 imprimaciones formuladas con diferentes cantidades de endurecedor viene representada en la Figura 5.43. Se puede observar que el mayor valor corresponde con la proporción estequiométrica de endurecedor en peso con respecto a la cantidad de resina epoxi utilizada, tal y como cabría esperar.



**Figura 5.43.** Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi.

Cuando se supera este porcentaje estequiométrico de endurecedor,  $T_g$  disminuye rápidamente. Un 85% de exceso de endurecedor supone una caída de  $T_g$  entorno a 12°C. Este hecho puede ser explicado si se tienen en cuenta los

diferentes tipos de finales de cadena formados durante el proceso de curado y resumidos en la Tabla V.XI.

**Tabla V.XI.** Finales de cadena existentes durante el proceso de curado.

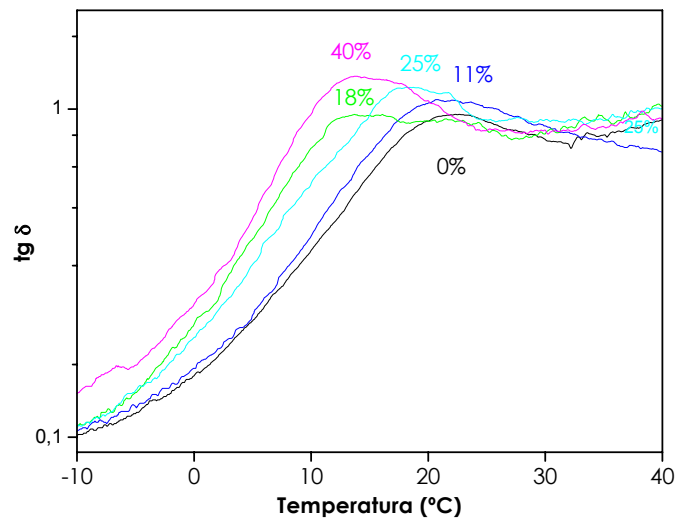
Componente	Estructura	Condiciones
Prepolímero	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \end{array}$	Siempre presente.
Endurecedor	$\begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \text{N}-\text{X}-\text{N} \\ \swarrow \quad \searrow \end{array}$	Cantidad de endurecedor igual o por debajo de la relación estequiométrica.
Grupos epoxi sin reaccionar	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	Cantidad de endurecedor por debajo de la relación estequiométrica.
Grupos amina sin reaccionar	$\begin{array}{c} \leftarrow \text{HN}-\text{X}-\text{N} \quad \swarrow \quad \searrow \\ \leftarrow \text{HN}-\text{X}-\text{NH} \quad \rightarrow \end{array}$	Cantidad de endurecedor por encima de la relación estequiométrica.

Las moléculas de endurecedor cuyos grupos reactivos no han reaccionado totalmente por encontrarse en exceso, dan lugar a la existencia de finales de cadena que ejercerán un efecto plastificante en la estructura y aumentará la respuesta viscoelástica del polímero. Esta adición en exceso de endurecedor aumenta la movilidad molecular de las cadenas poliméricas produciendo una disminución de la temperatura de transición ( $T_g$ ). El efecto plastificante es muy significativo hasta alcanzar un 40% en exceso de endurecedor y su importancia desciende cuando aumenta el porcentaje por encima de este valor.



### 5.4.2. Propiedades dinámico-mecánicas

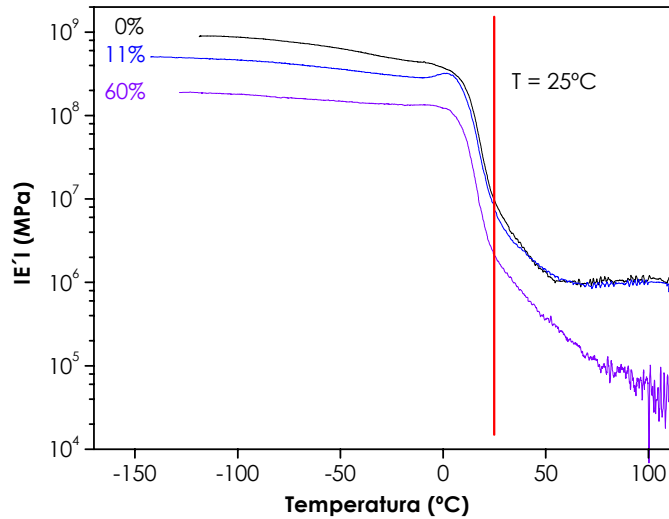
La variación en la relajación mecánica, medida como el máximo alcanzado en la curva de la tangente del ángulo  $\delta$  en los ensayos efectuados en DMA, se utiliza para caracterizar el comportamiento de los polímeros plastificados. En la Figura 5.44 se observan los valores alcanzados con diferentes cantidades de endurecedor. Se puede comprobar la existencia de un valor máximo en las curvas de la tangente de pérdida mecánica (pico de relajación mecánica o  $T_{\alpha}$ ) que corresponde aproximadamente con el punto de inflexión del módulo mecánico de almacenamiento (Fig. 5.45).



**Figura 5.44.** Evolución de la tangente  $\delta$  al variar el porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi en función de la temperatura.

$T_{\alpha}$ , al igual que sucedió con la temperatura de transición vítrea, también desciende debido a la disminución de la densidad de entrecruzamiento del sistema, aunque dicho efecto no parece ser demasiado significativo. Se observa además que la anchura de los picos de relajación no varía de manera apreciable a pesar del aumento de la cantidad de endurecedor, indicando que no existe un gran aumento de la heterogeneidad en las cadenas que conforman la red, debido

quizás al hecho de que al reaccionar el endurecedor pasa a formar parte de la estructura de la resina.



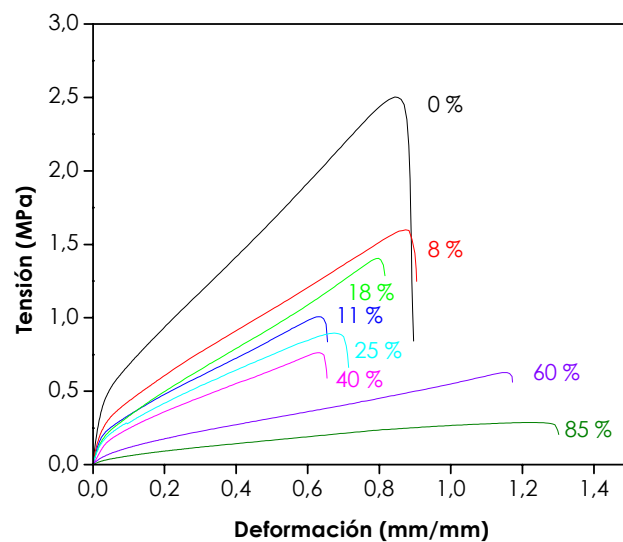
**Figura 5.45.** Evolución del módulo  $E'$  al variar el porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi en función de la temperatura.

En la Figura 5.45 se observa la disminución del módulo de almacenamiento tanto a baja como a alta temperatura conforme aumenta el porcentaje de endurecedor en exceso. Con respecto al módulo de almacenamiento que exhibe el material a la temperatura de servicio  $E'_{25^\circ\text{C}}$  (muy cercano a la temperatura de transición vítrea), la reducción llega a ser 50% menor que en la formulación estequiométrica. De igual forma, el valor del módulo en el estado goma de la matriz  $E'_{\text{goma}}$  tiene una caída de un orden de magnitud cuando comparamos la formulación estequiométrica con aquellas con un exceso de endurecedor del 60%, indicando de esta forma una reducción importante de la densidad de entrecruzamiento en el sistema. Estas variaciones pueden deberse a:

- a. Una significativa reducción de la densidad de entrecruzamiento que disminuye la rigidez en todo el rango de temperaturas (especialmente en las proximidades de  $T_g$ ).
- b. Una disminución de la temperatura de relajación mecánica, por lo que el material llega a estado goma más pronto y consecuentemente, produce una reducción del módulo a la temperatura de servicio.

Dado que existe una variación en  $T_\alpha$  (aunque no muy significativa) y una reducción moderada del módulo mecánico en estado goma, la disminución de la rigidez a temperatura ambiente puede interpretarse por los dos razonamientos antes expuestos, si bien se piensa que el principal factor será la reducción de la densidad de entrecruzamiento.

### 5.4.3. Propiedades mecánicas



**Figura 5.46.** Curvas tensión-deformación variando el porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi.

La Figura 5.46 muestra las curvas tensión-deformación correspondientes al ensayo de tracción realizado en la máquina universal de ensayos, reflejándose en la Tabla V.XII los parámetros mecánicos obtenidos: módulo elástico (E), tensión y deformación en el límite elástico ( $\sigma_{le}$  -  $\epsilon_{le}$ ), tensión máxima ( $\sigma_{max}$ ) y tensión y deformación a rotura ( $\sigma_{rot}$  -  $\epsilon_{rot}$ ).

Se observa que un exceso de endurecedor en las formulaciones actúa sobre las propiedades mecánicas de la siguiente forma:

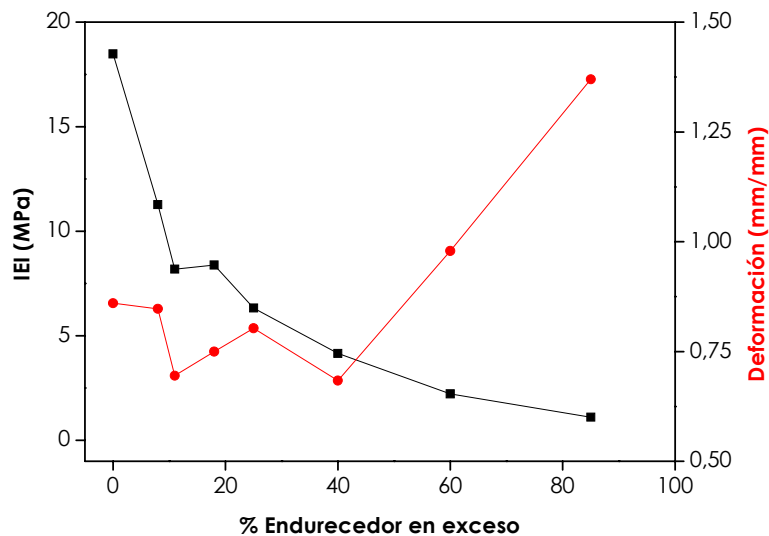
- Reduciendo el módulo elástico y la tensión del límite elástico y de rotura.
- Aumentando la deformación de rotura.

**Tabla V.XII.** Parámetros mecánicos calculados a partir de los ensayos de tracción para muestras con distintas cantidades de endurecedor.

Endurecedor (%)	Módulo E (MPa)	Tensión l.e. (MPa)	Deformación l.e. (mm/mm)	Carga máxima (N)	Tensión rotura (MPa)	Deformación rotura (mm/mm)
0	18.478 ± 0.160	0.022 ± 0.003	0.368 ± 0.052	24 ± 2	2.470 ± 0.046	0.860 ± 0.022
8	11.279 ± 1.213	0.021 ± 0.003	0.215 ± 0.019	15 ± 2	1.639 ± 0.067	0.847 ± 0.058
11	8.193 ± 0.770	0.020 ± 0.004	0.148 ± 0.046	14 ± 0	1.191 ± 0.259	0.695 ± 0.091
18	8.380 ± 0.751	0.020 ± 0.000	0.154 ± 0.016	12 ± 0	1.308 ± 0.137	0.750 ± 0.068
25	6.332 ± 0.227	0.025 ± 0.001	0.146 ± 0.009	8 ± 1	1.057 ± 0.228	0.803 ± 0.182
40	4.157 ± 0.026	0.032 ± 0.007	0.126 ± 0.031	6 ± 0	0.789 ± 0.038	0.684 ± 0.080
60	2.220 ± 0.075	0.024 ± 0.001	0.049 ± 0.002	5 ± 0	0.482 ± 0.136	0.979 ± 0.175
85	1.110 ± 0.287	0.024 ± 0.006	0.024 ± 0.004	3 ± 0	0.300 ± 0.025	1.370 ± 0.125

La variación del módulo de Young implica una disminución de la rigidez del sistema, haciéndose este resultado más significativo cuanto mayor es el porcentaje de endurecedor en exceso. La disminución del módulo no está relacionada con un aumento de ductilidad hasta porcentajes superiores al 35% (la deformación a rotura es prácticamente constante hasta este valor para aumentar de manera

significativa a partir de él), como puede comprobarse en la Figura 5.47. Conforme aumenta la cantidad de endurecedor, se observa la caída de la tensión máxima ( $\sigma_{\max}$ ) y a rotura alcanzadas ( $\sigma_{\text{rot}}$ ).



**Figura 5.47.** Variación del módulo (■) y de la deformación (●) en función del porcentaje de endurecedor.

Por otro lado, la Figura 5.48 muestra el valor de la adherencia entre la imprimación y el sustrato metálico. Se puede comprobar como un aumento del contenido de endurecedor hasta el 11% no supone una reducción de la adherencia aunque posteriores aumentos sí que modifican esta propiedad que disminuye rápidamente, debido, posiblemente, a la pérdida de calidad mecánica por parte de la película y a la disminución de grupos  $\text{OH}^-$  en la resina epoxi (ya que estos pueden establecer puentes de hidrógeno con el sustrato metálico, siendo responsables, en parte, de la adherencia). La disminución de grupos  $\text{OH}^-$  se debe a la presencia de moléculas de endurecedor en exceso (tipo amina) que disminuye este tipo de grupos reactivos por unidad de peso.

No obstante, en la Figura 5.47 se ha comprobado que cuando la imprimación se formula con el porcentaje estequiométrico de endurecedor, la rigidez del sistema es muy alta y cabe la posibilidad de que experimente un proceso de deslaminación, por lo menos, localmente, debido, por ejemplo, a las tensiones que experimente durante el proceso de curado. Además, este cierto grado de rigidez hará que la imprimación no sea capaz de soportar impactos durante su tiempo de vida útil o tiempo de servicio, sin romperse.

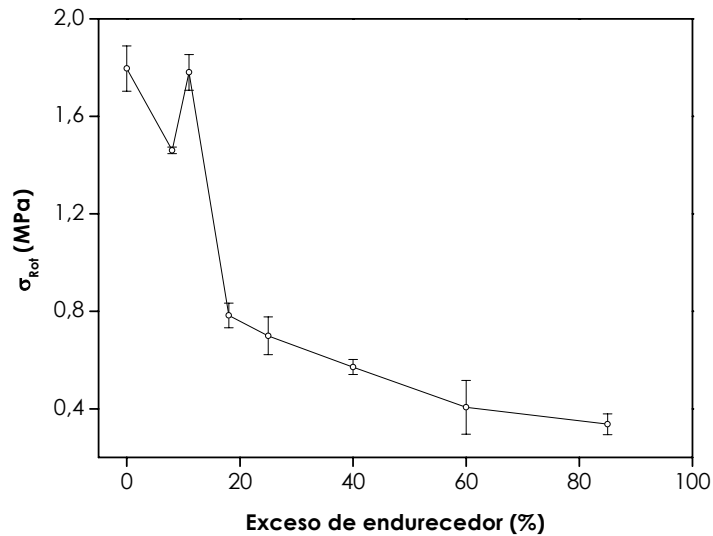
De igual forma, se han realizado ensayos de resistencia al impacto sobre las muestras con exceso de endurecedor. Los resultados se muestran en la Tabla V.XIII. Como puede apreciarse, cuando el endurecedor supera un 8% la imprimación tiene una buena resistencia al impacto. En el caso de la mezcla estequiométrica, sólo resiste sin deslaminarse un impacto lanzado desde una altura inferior a 10 cm.

**Tabla V.XIII.** Resultados del ensayo de caída de dardo.

<b>Endurecedor en exceso (%)</b>	<b>Impacto (cm)*</b>
0	<10
8	100
11	100
18	100
20	100
25	100
40	100
60	100
85	100

(\*): Impacto realizado con bola de 12.5 mm.

En definitiva, el aumento de la cantidad de endurecedor en la formulación por encima de la cantidad estequiométrica trae consigo una disminución de la adherencia, si bien, a su vez, reduce la rigidez del sistema y consigue que la imprimación resista al impacto.



**Figura 5.48.** Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje de endurecedor.

Dado que cuando mayor es la presencia de endurecedor en la formulación, mejoran las propiedades de esta pero disminuye la adherencia, debe existir una cantidad óptima que nos conduzca a la formulación idónea. En concreto se observa que excesos de endurecedor de hasta un 11% no disminuyen la adherencia, aseguran la resistencia al impacto y consiguen reducir claramente la rigidez del sistema.

#### 5.4.4. Comportamiento electroquímico

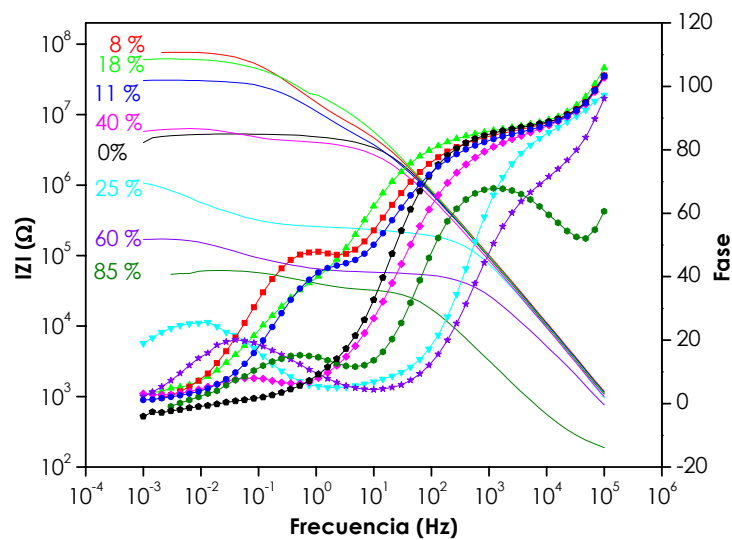
##### a. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 5.49 se muestra el diagrama de Bode (módulo de impedancia y ángulo de fase) para las 8 imprimaciones en las que se varió la cantidad de endurecedor tras haber estado expuestas, durante aproximadamente 20 días, a la acción del electrolito. Conviene recordar que con medidas a alta frecuencia se caracterizan fenómenos de bajos tiempos de respuesta, esto es, procesos rápidos

asociados con lo que ocurre en el recubrimiento, mientras que con bajas frecuencias se obtienen fenómenos de largos tiempos de respuesta, relacionados con procesos más lentos que tienen lugar en la interfase imprimación-metal.

Se observa un comportamiento capacitivo en las medidas realizadas a alta frecuencia (ángulos de fase cercanos a  $90^\circ$  y dependencia lineal del módulo de impedancia con la frecuencia). Por el contrario, en las medidas realizadas a baja frecuencia se aprecia claramente como la impedancia tiene un comportamiento más resistivo (disminución del ángulo de fase y estabilización del módulo frente a la frecuencia).

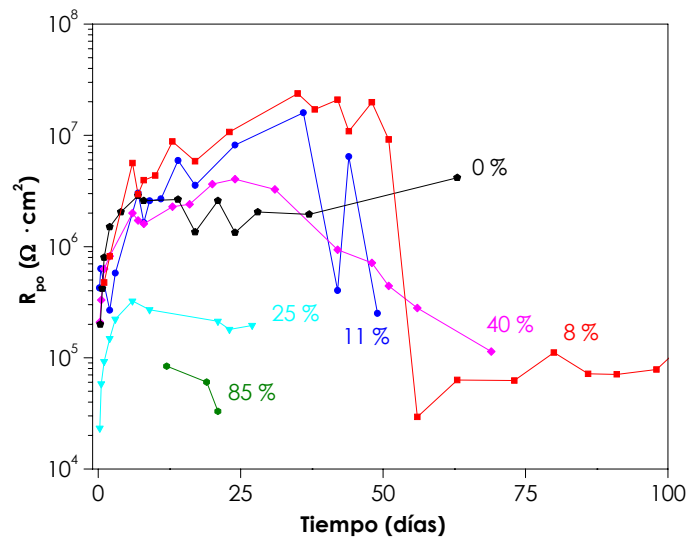
Aquellas mezclas que poseen un exceso de endurecedor de hasta un 18% respecto a la cantidad estequiométrica son las que presentan módulos de impedancia más altos a bajas frecuencias. Por encima de este porcentaje, los módulos son similares o inferiores a los obtenidos sin exceso de endurecedor, es decir, formulados con la cantidad estequiométrica.



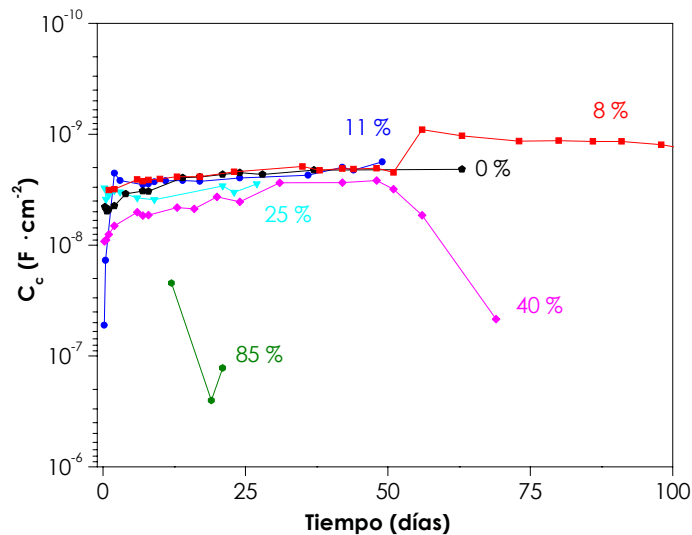
**Figura 5.49.** Diagrama de Bode para imprimaciones con diferente porcentaje de endurecedor.



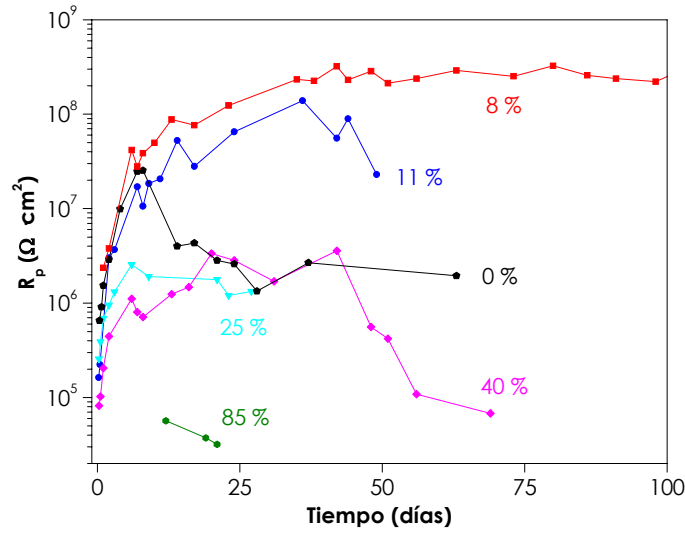
La Figura 5.50 a-d muestra algunos de los parámetros obtenidos de la modelización del circuito equivalente. La capacidad del recubrimiento  $C_c$  se mantuvo prácticamente constante al variar el porcentaje de endurecedor con un valor próximo a  $5 \cdot 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



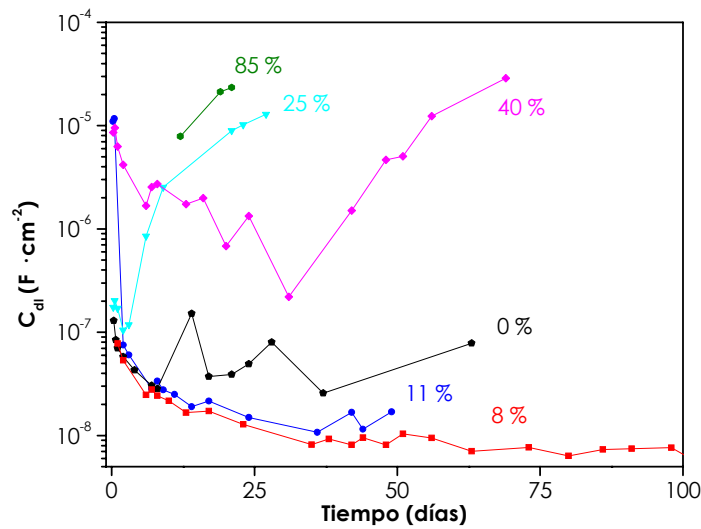
**Figura 5.50 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 25 (▼), 40 (◆) y 85% (●).



**Figura 5.50 b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 25 (▼), 40 (◆) y 85% (●).



**Figura 5.50 c.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para formulaciones con distinto porcentaje endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 25 (▼), 40 (◆) y 85% (●).

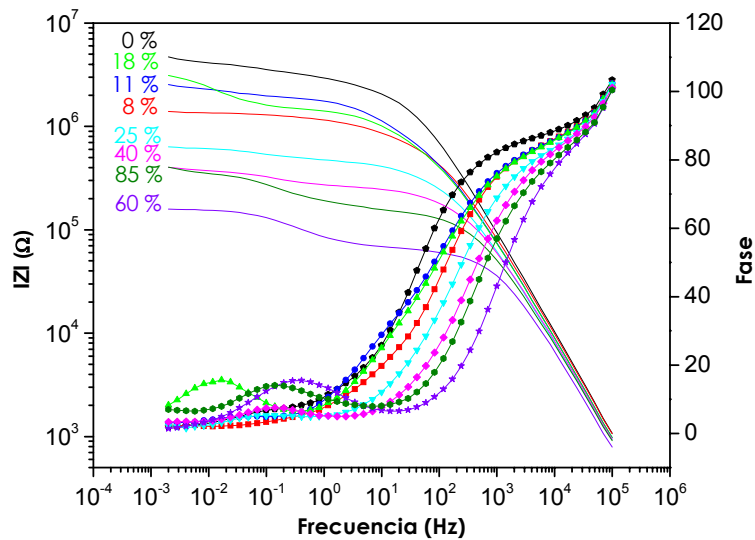


**Figura 5.50 d.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 25 (▼), 40 (◆) y 85% (●).

Las mejores propiedades anticorrosivas las presentan aquellas imprimaciones con un exceso de endurecedor entre el 8-11%, con máximos valores de resistencias ( $R_{po}$ ,  $R_p$ ) y capacidad inferior ( $C_{dl}$ ). La formulación estequiométrica presenta resistencias más bajas (especialmente  $R_p$ ) y ligeros aumentos de  $C_{dl}$ , si lo comparamos con los valores anteriores. Cuando el exceso es superior al 11%, la imprimación presenta valores más bajos de  $R_{po}$  y la interfase recubrimiento/sustrato metálico es más activa;  $R_p$  no es estable, muestra valores inferiores y hay un aumento significativo de  $C_{dl}$  que implica mayor tendencia a la deslaminación del recubrimiento.

**b. Ensayos acelerados AC/DC/AC**

La Figura 5.51 representa el diagrama de Bode para el ensayo AC/DC/AC, tras cuatro ciclos, que supone, aproximadamente, 11 horas de exposición al electrolito.

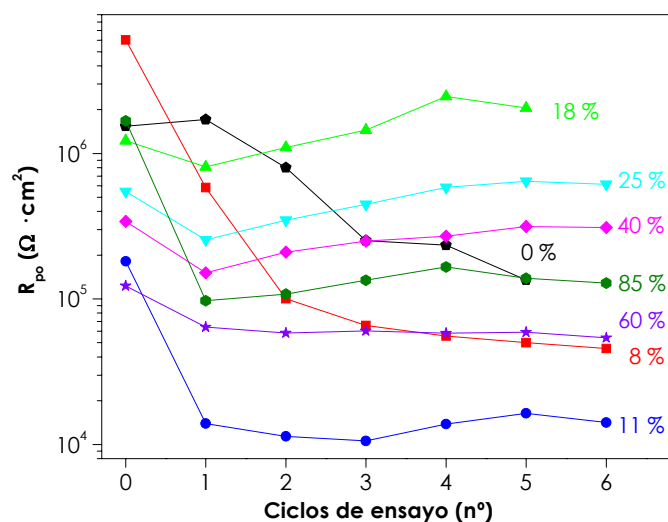


**Figura 5.51.** Diagrama de Bode, ensayo AC/DC/AC, para imprimaciones con diferente porcentaje de endurecedor.

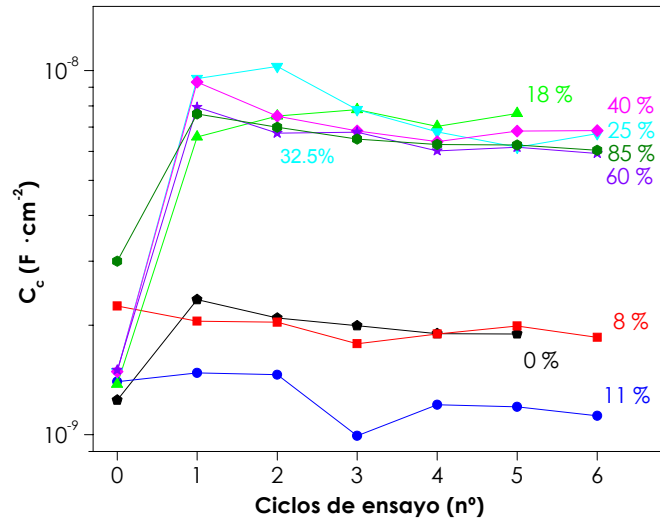
Se manifiesta de nuevo una tendencia similar a la observada en los ensayos EIS. Los módulos de impedancia más altos se obtienen para las cuatros formulaciones

con un exceso de endurecedor de hasta un 18%, disminuyendo dicho valor hasta un orden de magnitud para las muestras que superan este porcentaje. El ángulo de fase pasa de valores próximos a los  $90^\circ$  para las medidas realizadas a altas frecuencias hasta valores cercanos a  $0^\circ$  para las efectuadas a bajas frecuencias.

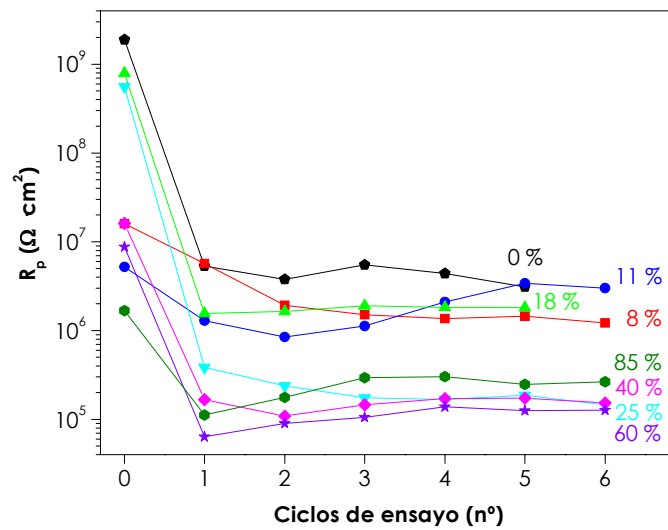
En la Figura 5.52 se representan los parámetros obtenidos en la modelización de los ensayos AC/DC/AC en función del número de ciclos. La principal variación está localizada fundamentalmente en los tres primeros ciclos, mientras que ensayos posteriores no parecen modificar la calidad de las formulaciones.



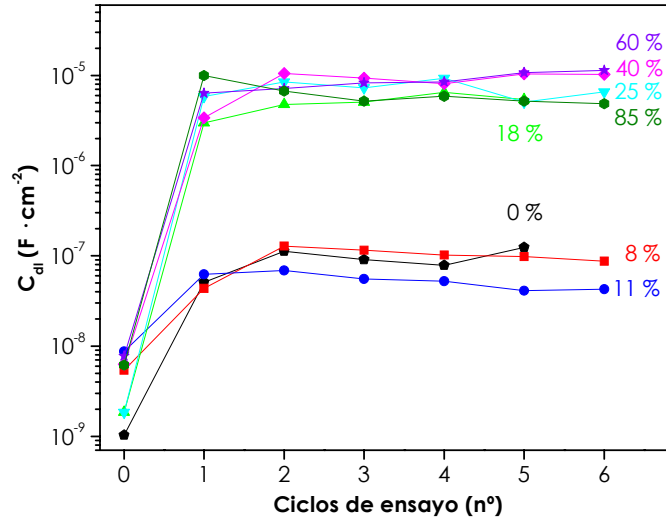
**Figura 5.52 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 18 (▲), 25 (▼), 40 (◆), 60 (★) y 85% (●), tras el ensayo AC/DC/AC.



**Figura 5.52 b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 18 (▲), 25 (▼), 40 (◆), 60 (★) y 85% (●), tras el ensayo AC/DC/AC.



**Figura 5.52 c.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 18 (▲), 25 (▼), 40 (◆), 60 (★) y 85% (●), tras el ensayo AC/DC/AC.

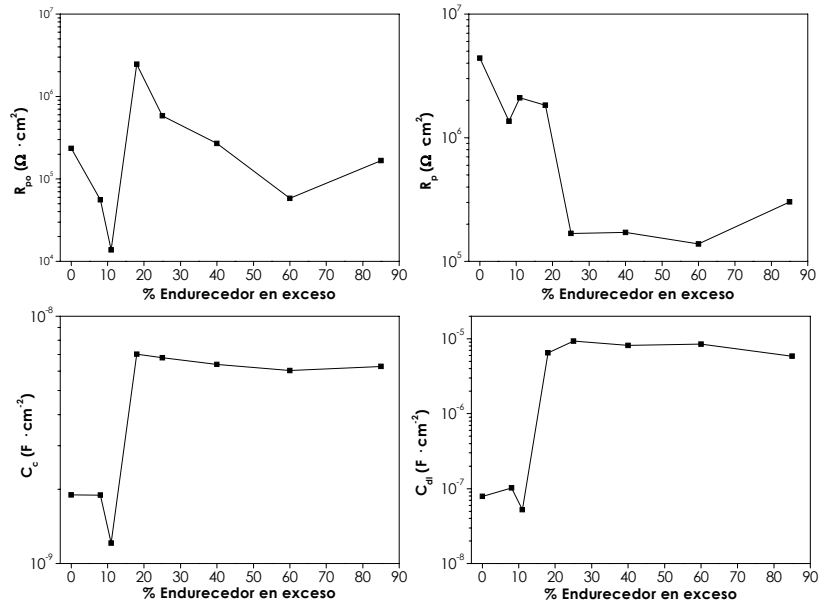


**Figura 5.52 d.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 18 (▲), 25 (▼), 40 (◆), 60 (★) y 85% (●), tras el ensayo AC/DC/AC.

A continuación se observan las variaciones tras 4 polarizaciones (Fig. 5.53) en las resistencias y las capacidades. No hay una clara tendencia ligada al contenido de endurecedor con respecto a  $R_{po}$ , pero en los otros tres parámetros queda de manifiesto que la adición de una cantidad de endurecedor por encima de un 11 % respecto a la cantidad estequiométrica reduce la calidad de la imprimación.

Cuanto mayor es la cantidad de endurecedor, se observa que:

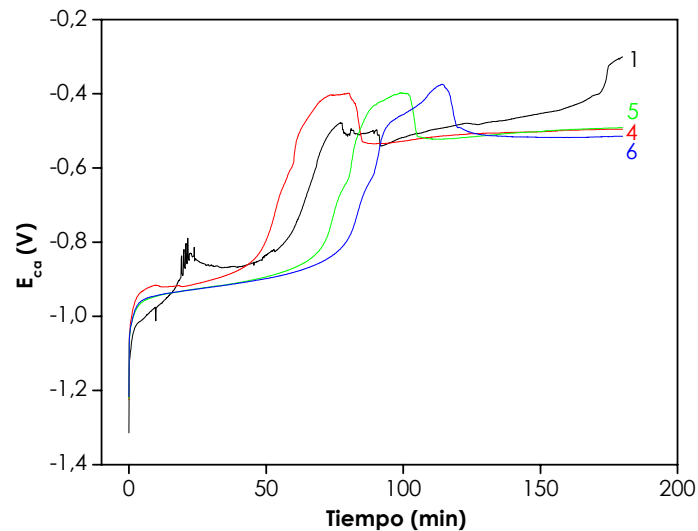
- Con respecto a  $R_p$ , al aumentar el porcentaje de endurecedor, la interfase metal-imprimación se vuelve más activa, especialmente cuando se alcanzan valores superiores al 18 %.
- La cantidad de electrolito que puede pasar a través de la película (valores bajos de  $C_c$ ) disminuye mientras estemos próximos a un 11% de endurecedor en exceso. Por encima de este valor la presencia de electrolito en la imprimación aumenta.



**Figura 5.53.** Resistencias y capacidades en función del porcentaje de endurecedor para los ensayos AC/DC/AC tras 4 ciclos de polarización.

- De igual forma, la deslaminación de la imprimación ( $C_{dl}$ ) parece disminuir con la adición de endurecedor hasta un 11%, aumentando al superar este porcentaje.

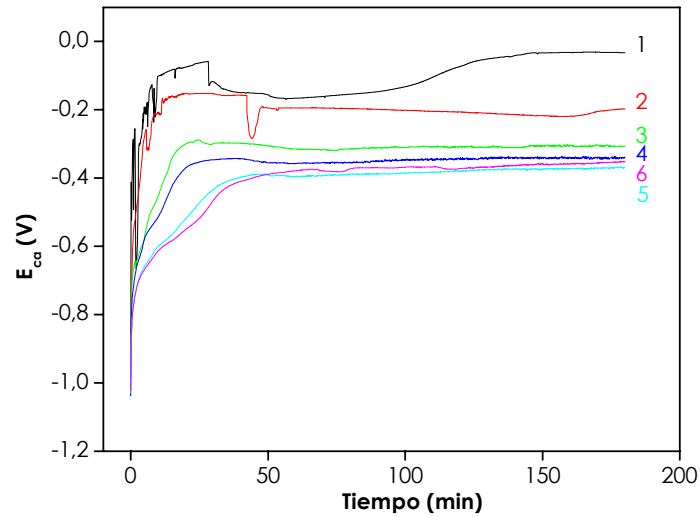
En la Figura 5.54 se observa la relajación de potencial para la imprimación formulada con la cantidad estequiométrica de endurecedor, tras varias polarizaciones consecutivas. Existen dos relajaciones después de la polarización: la más rápida corresponde al final de la reacción catódica a bajos tiempos y la segunda, que tiene lugar a tiempos más altos, corresponde a la salida de iones y electrolito desde el recubrimiento.



**Figura 5.54.** Potencial a circuito abierto para la formulación con el porcentaje estequiométrico de endurecedor.

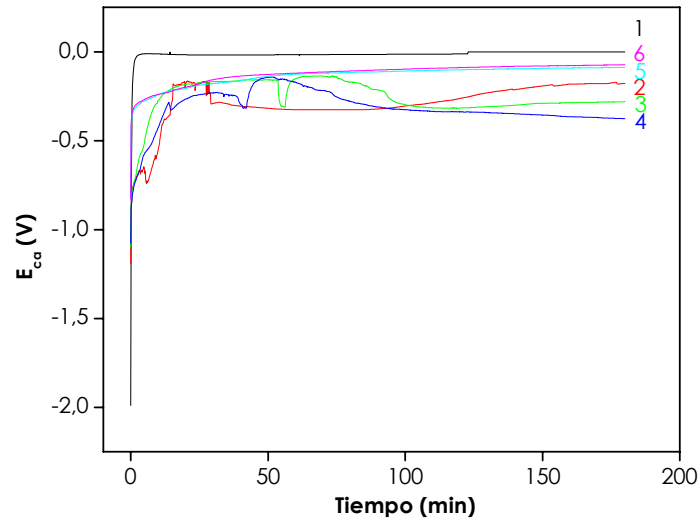
La Figura 5.55 muestra los valores obtenidos con un exceso de endurecedor del 25%. Tras los dos primeros ciclos de polarización, hay una única relajación bastante alejada de -1 V. Al aumentar el número de polarizaciones un segundo proceso de relajación más rápido, comienza a aparecer a bajos tiempos. La relajación se desplaza hacia potenciales más bajos pero en el mismo periodo de tiempo; estos cambios de potencial pueden deberse a la degradación de la imprimación y se relacionan con el final de la reacción catódica. Al aumentar el número de ciclos hay un desplazamiento en el tiempo de la relajación más lenta, que se puede correlacionar con la degradación de la imprimación que facilitaría la entrada de iones y de electrolito en mayor proporción y profundidad dentro de la película y a la existencia de  $H_2$  (g) y/o  $OH^-$  en la interfase (debidos a la reacción catódica) que tratan de salir de la imprimación.





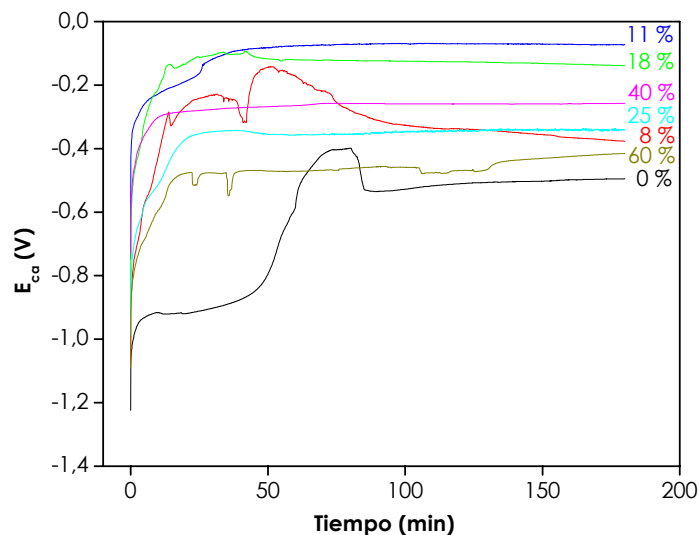
**Figura 5.55.** Potencial a circuito abierto para la formulación con un porcentaje en exceso de endurecedor del 25% respecto a la cantidad estequiométrica.

La Figura 5.56 representa los valores para un exceso de endurecedor del 11%. El comportamiento es similar a la muestra con un 25%. La relajación a bajos tiempos no es del todo evidente y aparece después de más ciclos de polarización y el espacio de tiempo en el que aparece es menor. Estos hechos están relacionados con un mejor comportamiento de la pintura, tal y como se pudo comprobar a través de los parámetros de la modelización.



**Figura 5.56.** Potencial a circuito abierto para la formulación con un porcentaje en exceso de endurecedor del 11% respecto a la cantidad estequiométrica.

En la Figura 5.57 están representados los potenciales de relajación a circuito abierto para todas las formulaciones en las que se ha variado el porcentaje de endurecedor. Únicamente en el caso de la imprimación de composición estequiométrica se observa claramente la existencia de dos fenómenos de relajación.



**Figura 5.57.** Potencial a circuito abierto para las formulaciones con un porcentaje en exceso de endurecedor tras cuatro polarizaciones.

Una posible explicación de por qué la imprimación formulada con la proporción estequiométrica permite que las reacciones catódicas tengan lugar puede ser la existencia de áreas de deslaminación locales en la interfase. Estos fenómenos de deslaminación podrían estar provocados por la entrada de electrolito o por tensiones producidas en el proceso de curado dada la elevada rigidez de la película. La aparición de estas grietas traería consigo una mayor facilidad de penetración del electrolito y explicaría el por qué la formulación estequiométrica presenta dos fenómenos de relajación en el potencial a circuito abierto después de la polarización catódica.

De esta forma existe una clara concordancia con los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, donde se observa que la protección anticorrosiva para la imprimación estequiométrica es inferior a la encontrada al utilizar un exceso de endurecedor hasta de un 11%. Sin embargo, según los parámetros encontrados mediante la modelización de los datos del ensayo AC/DC/AC, la imprimación estequiométrica presentaría

propiedades similares a aquellas formuladas con un porcentaje de endurecedor en exceso de hasta este mismo 11%.

No obstante, otro de los resultados ofrecidos por la técnica AC/DC/AC, la relajación de potencial, muestra claramente como la imprimación formulada con la cantidad estequiométrica de endurecedor tiene menor calidad (existencia de dos relajaciones durante el tiempo de estabilización) que aquellas formuladas hasta con un exceso del 11 %.

Considerando pues, tanto la modelización de los parámetros como la estabilización del potencial, podemos hablar de concordancia entre los resultados EIS y la técnica acelerada AC/DC/AC.

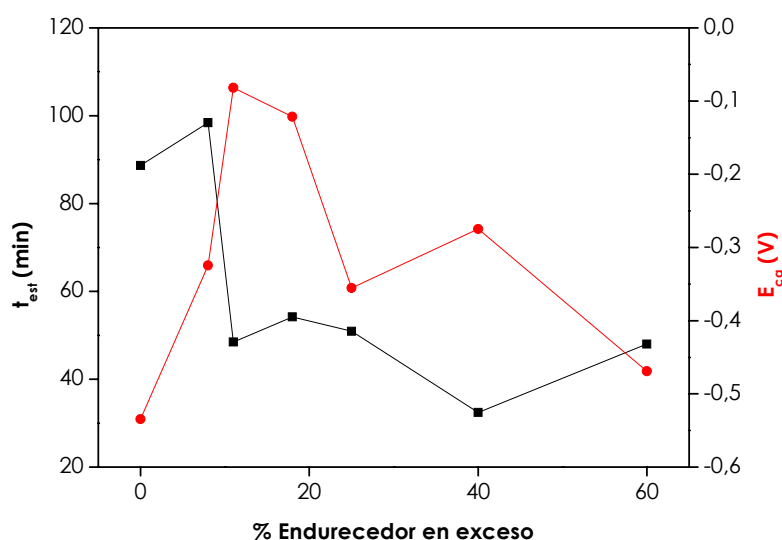
Una posible explicación de las ligeras discrepancias encontradas entre los resultados de EIS y AC/DC/AC en cuanto a los parámetros de modelización, podría ser el tiempo de exposición al electrolito, dado que:

- En los ensayos EIS el electrolito está en contacto con la imprimación durante días, lo cual posibilita que aunque presente altas propiedades barrera, el electrolito consiga alcanzar antes el sustrato metálico debido a la existencia de zonas de deslaminación. En las muestras con menor rigidez, como consecuencia de la adición de endurecedor en exceso, el contacto se retardaría dada la no existencia de estas zonas.
- En los ensayos AC/DC/AC el tiempo de contacto entre el electrolito y la imprimación es de tan sólo 24 horas máximo. De esta forma, las altas propiedades barrera del recubrimiento compensarían una mayor entrada de electrolito por la existencia de deslaminaciones locales.

Por otra parte, cuando se formula con un exceso de endurecedor por encima del 11%, aumenta notablemente el volumen libre y se facilita el paso de iones. La penetración de electrolito e iones será mayor y más profunda y la reacción catódica tendrá lugar. Consecuentemente, si la reacción sucede, el tiempo

necesario para que las especies iónicas salgan será mayor que cuando se formula con menor cantidad de endurecedor.

En la Figura 5.58 se han representado el tiempo de estabilización y el potencial al que se alcanza en función del porcentaje de endurecedor. Se observa la existencia de menores tiempos y mayores potenciales y por lo tanto, una mayor calidad de la imprimación, cuando el exceso de endurecedor se encuentra entre un 8 y un 11 %.



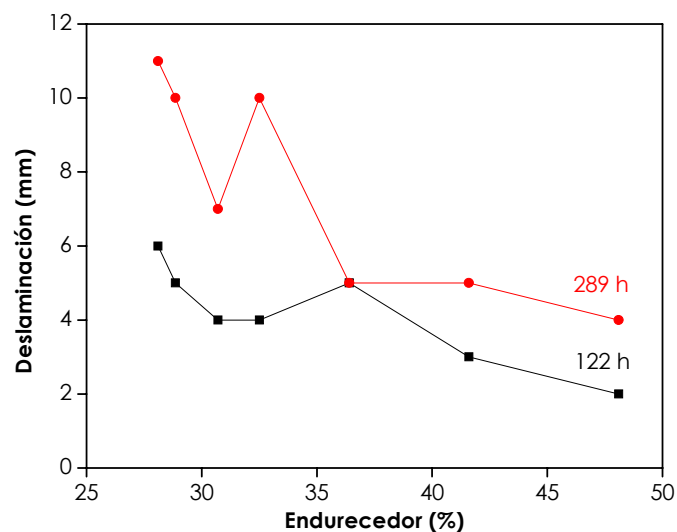
**Figura 5.58.** Tiempo de estabilización (■) y potencial a circuito abierto (●) en función del porcentaje en exceso de endurecedor tras cuatro polarizaciones.

Como puede verse, una imprimación con altas propiedades anticorrosivas será aquella que presente un solo proceso de relajación tras la aplicación de los ciclos de polarización catódica (es decir, cuando la reacción de producción de H<sub>2</sub> (g) y/o OH<sup>-</sup> no tenga lugar), cuyo potencial de estabilización aparezca a tiempos bajos (los iones abandonan la película rápidamente porque no han penetrado profundamente) y finalmente, que posean altas resistencias y bajas capacidades en cuanto a los parámetros obtenidos de la modelización del circuito equivalente.

Bajo estos aspectos, la óptima cantidad de endurecedor que proporciona las máximas propiedades anticorrosivas es de nuevo un exceso respecto a la proporción estequiométrica entre el 8 y el 11 % en peso.

#### 5.4.1. Ensayos acelerados tradicionales

En la Figura 5.59 se pueden ver los resultados de deslaminación para las muestras sometidas a ensayos en cámara de niebla salina tras 122 y 289 horas, respectivamente. Según los resultados obtenidos la menor deslaminación se consigue con contenidos superiores al 18%.



**Figura 5.59.** Resultados del ensayo de niebla salina para las formulaciones con un porcentaje en exceso de endurecedor.

Estos resultados no coinciden exactamente con los hallados mediante EIS pudiendo ser debido al diferente mecanismo de corrosión que tiene lugar en cada caso.

Como conclusión de todo lo anteriormente estudiado, podríamos decir que los efectos conseguidos con el exceso de endurecedor son:

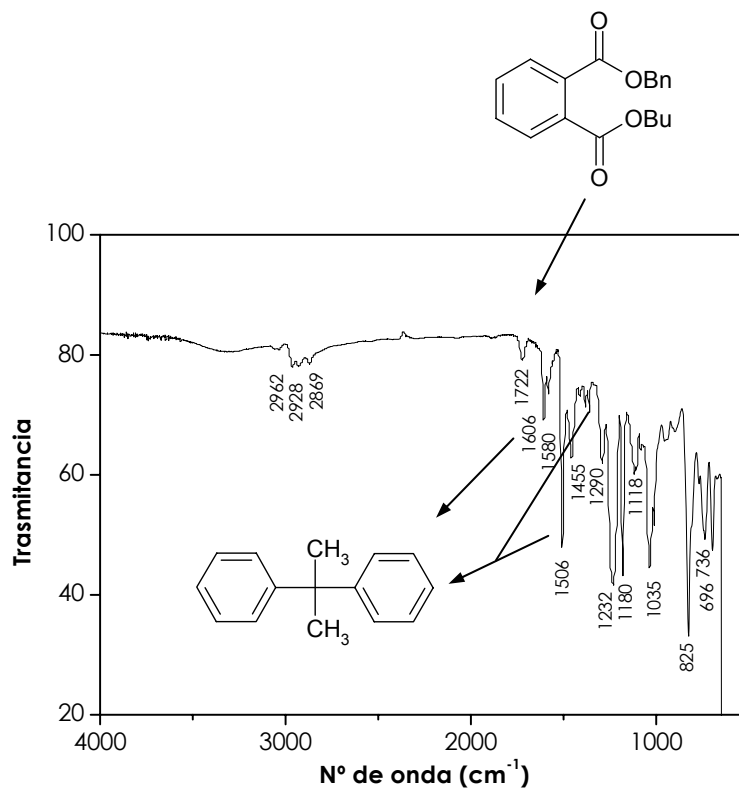
- a. Disminución de las propiedades de resistencia mecánica y al mismo tiempo, de la adherencia al sustrato (siempre y cuando la adición de endurecedor supere un 11% de exceso); pero el aumento de resistencia a impactos (la imprimación estequiométrica presenta muy baja resistencia al impacto) puede prevenir la formación de grietas y los procesos de deslaminación debidos a las tensiones a las que está sometido el recubrimiento durante su ciclo de vida.
- b. Aumento del volumen libre y disminución de la densidad de entrecruzamiento (reducción de  $T_g$  y aumento de la permeabilidad del recubrimiento).

En definitiva, formular con exceso de endurecedor tiene un efecto positivo dado que el recubrimiento se vuelve menos rígido y la deslaminación se reduce. Además previene los fallos por agrietamiento. Por otra parte, el aumento de permeabilidad hace que las especies activas alcancen más fácilmente la superficie del metal, creando una interfase más activa y favoreciendo la deslaminación. De este modo, considerando las propiedades anticorrosivas, existe un óptimo con respecto al porcentaje de endurecedor que favorece la estabilidad de la interfase y previene el agrietamiento sin aumentar demasiado la permeabilidad de las especies activas. En nuestro caso particular esta cantidad debe estar entre un 8 y un 11% en exceso respecto a la cantidad estequiométrica (26% en peso respecto a la cantidad de resina).

#### 5.4.6. Espectro de infrarrojos (FTIR)

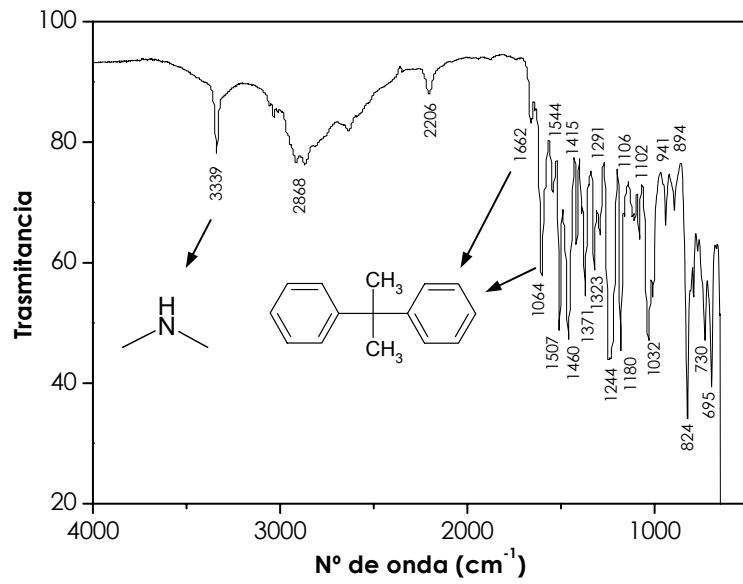
Las siguientes figuras muestran el espectro de infrarrojos para dos muestras, la primera de ellas formulada con la cantidad estequiométrica de endurecedor y la segunda con un exceso del 48.1%.

Se puede ver, tal y como se indicó en la Tabla V.XII, que cuando la cantidad de endurecedor está por encima de la relación estequiométrica, aparecen grupos amina sin reaccionar, no estando presentes cuando la proporción de endurecedor es del 26% respecto a la cantidad de resina epoxi utilizada.



**Figura 5.60.** Espectro de infrarrojos para la muestra con cantidad estequiométrica de endurecedor (26% en peso respecto epoxi).





**Figura 5.61.** Espectro de infrarrojos para la muestra con un porcentaje de endurecedor en exceso del 48.1%.

### 5.5. Estudio de la variación de la proporción de catalizador

Un aumento de la cinética de la reacción es, en muchas ocasiones deseable, sin embargo si el curado del sistema epoxi es excesivamente rápido puede provocar tensiones internas en el recubrimiento como consecuencia de la contracción de volumen de la matriz orgánica. Esto provocará fragilidad y falta de adherencia al sustrato. Optimizando la cantidad del catalizador seleccionado será posible evitar un exceso de rigidez por parte del sistema y controlar la velocidad de la reacción de curado.

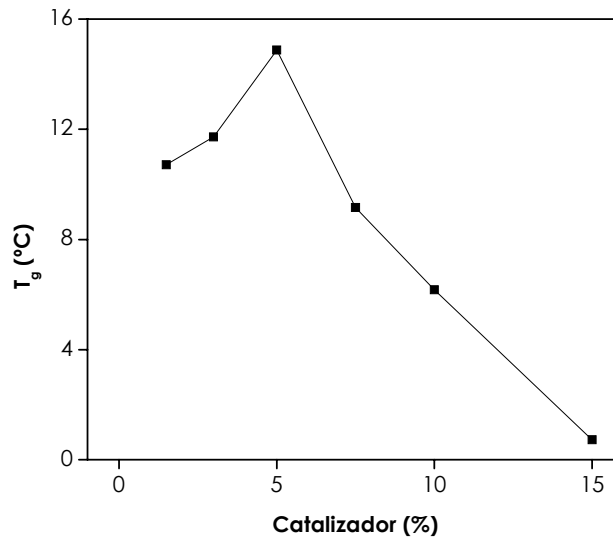
Tal y como se especificó en el Apartado 5.1.2, a partir de los estudios realizados, se concluyó que el mejor catalizador para el sistema epoxi a formular, según el criterio cinético, era la amina terciaria, ya que conseguía las cinéticas de reacción más rápidas. No obstante, queda por averiguar cuál es la proporción óptima de catalizador a adicionar, es decir, aquella que consiga cinéticas de curado suficientemente rápidas a la vez que buenas propiedades mecánicas y anticorrosivas.

Partiendo del porcentaje establecido por el suministrador, que recomienda una adición del catalizador tipo "amina terciaria" de un 5% en peso respecto a la resina, se decidió efectuar el estudio considerando proporciones por encima y por debajo de dicho valor. De este modo se compararon los porcentajes 0, 1.5, 3, 5, 7.5, 10 y 15%, haciendo referencia el 0% a una formulación sólo con resina epoxi y endurecedor sin adición de catalizador. Al igual que se hizo al variar la cantidad de endurecedor, a estas formulaciones también se les añadió una silicona de medio-alto peso molecular como aditivo de flujo y una mezcla de disolventes formada por metoxipropanol y metiletilcetona, para conseguir su adherencia al sustrato metálico.

#### 5.5.1. *Propiedades calorimétricas*

La variación de la temperatura de transición vítrea en las distintas formulaciones se representa en la Figura 5.62. Se comprueba que existe un máximo

que corresponde con la proporción recomendada en peso (5%) con respecto a la cantidad de resina epoxi utilizada.



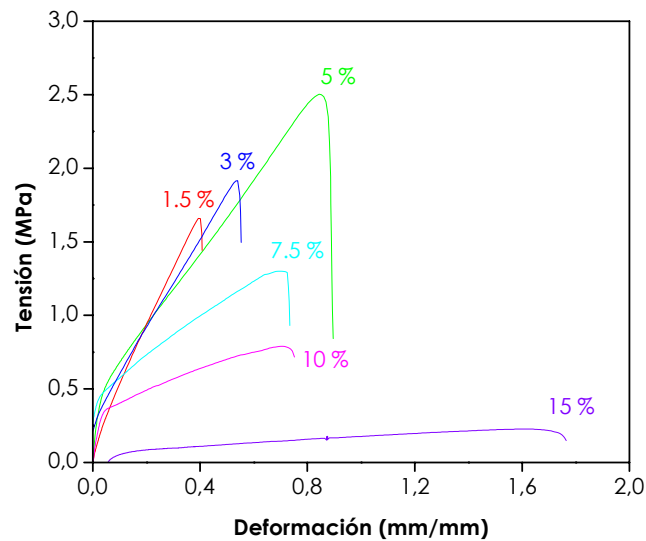
**Figura 5.62.** Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del porcentaje de amina terciaria añadida como catalizador respecto a la cantidad de resina epoxi.

Por encima de este valor,  $T_g$  disminuye muy rápidamente con una variación de algo más de 14°C al aumentar el porcentaje de catalizador hasta un 15%.

Una cinética de reacción muy rápida puede llegar a provocar aumentos de viscosidad elevados en cortos periodos de tiempo. Este hecho puede propiciar que la reacción de curado sea controlada por difusión, dificultando que las especies reactivas lleguen a encontrarse, y por lo tanto la  $T_g$  sea inferior cuando existe un exceso de catalizador aunque la velocidad de reacción es más elevada.

### 5.5.2. Propiedades mecánicas

La Figura 5.63 muestra las curvas correspondientes al ensayo de tracción.



**Figura 5.63.** Curvas tensión-deformación para diferentes porcentajes de catalizador.

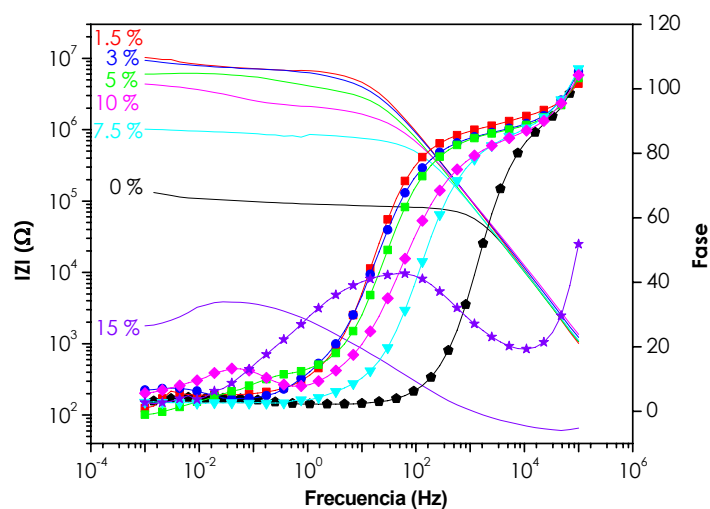
A partir de los resultados presentados en las formulaciones catalizadas, se observa claramente como una adición de catalizador del 5 % no sólo consigue los máximos valores del módulo mecánico y del límite elástico, sino que adicionalmente se obtiene una mayor tenacidad del sistema, con un valor de deformación a rotura superior al resto de formulaciones (excepto en la formulación del 15%).

Como conclusión destacar que un aumento de catalizador por encima del 5% disminuye las propiedades mecánicas del sistema.

### 5.5.3. Comportamiento electroquímico

#### a. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 5.64 se representa el diagrama de Bode tras 15 días de ensayo. La adición de catalizador supone una mejora de propiedades anticorrosivas (módulos de impedancia más elevados) frente a la formulación sin catalizar, pudiendo afirmar que el intervalo óptimo se encuentra entre 1.5 y 5 %. Adiciones de un 7.5 % o superiores, traen consigo una caída importante de estas propiedades.



**Figura 5.64.** Diagrama de Bode en función del porcentaje de catalizador tras 15 días de ensayo.

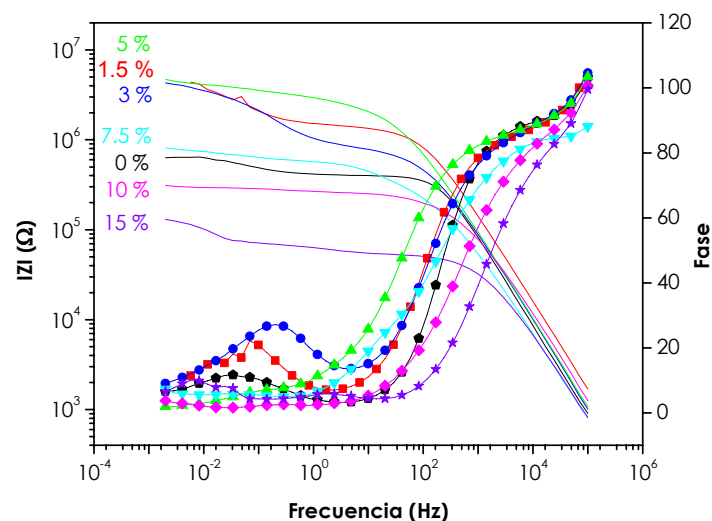
A pesar de haber realizado toda la serie de ensayos electroquímicos EIS con las muestras catalizadas, la modelización de los resultados de impedancias con el circuito equivalente no pudo ser llevada a cabo debido a la existencia de fenómenos corrosivos en el sustrato metálico.

### b. Ensayos acelerados AC/DC/AC

Los resultados de Bode para el ensayo electroquímico AC/DC/AC tras 3 ciclos de ensayo se pueden observar en la Figura 5.65.

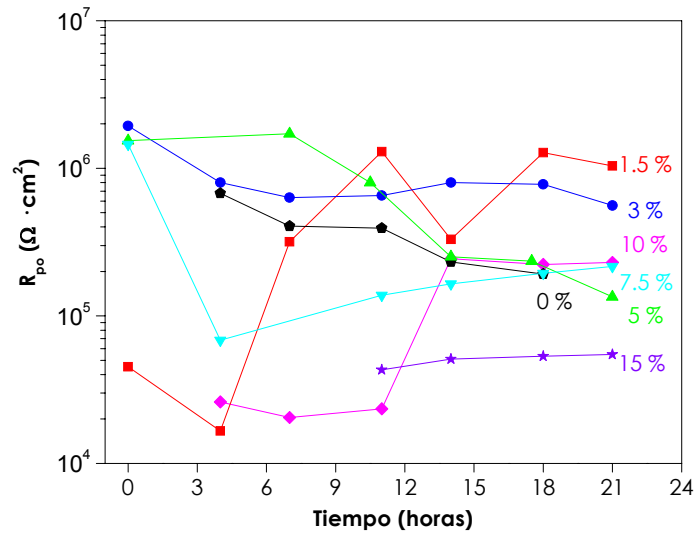
Las medidas realizadas a altas frecuencias presentan ángulos de fase próximos a  $90^\circ$ , disminuyendo este conforme nos acercamos a bajas frecuencias, al mismo tiempo que se observa una estabilización del módulo frente a la frecuencia.

Los módulos de impedancias más altos se obtienen para las formulaciones que poseen hasta un 5% de catalizador; por encima de este porcentaje el módulo cae hasta en dos órdenes de magnitud.

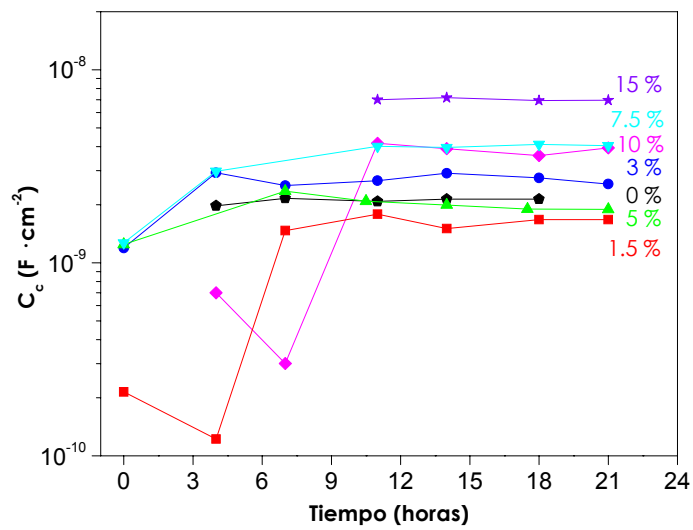


**Figura 5.65.** Diagrama de Bode en función del porcentaje de catalizador tras 3 ciclos de ensayo (método AC/DC/AC).

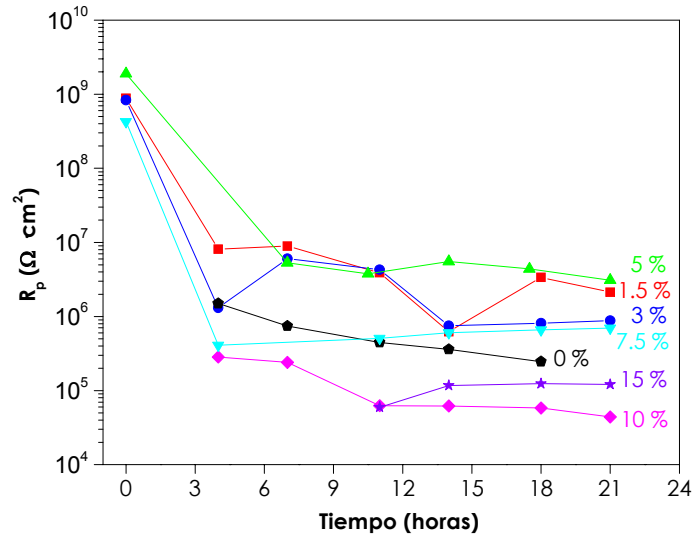
En la Figura 5.66 se representan los parámetros obtenidos en la modelización de los ensayos AC/DC/AC en función del tiempo; las muestras son sometidas a 7 ciclos de polarización en menos de 24 horas. Los parámetros varían durante las tres primeras polarizaciones para después permanecer prácticamente constantes.



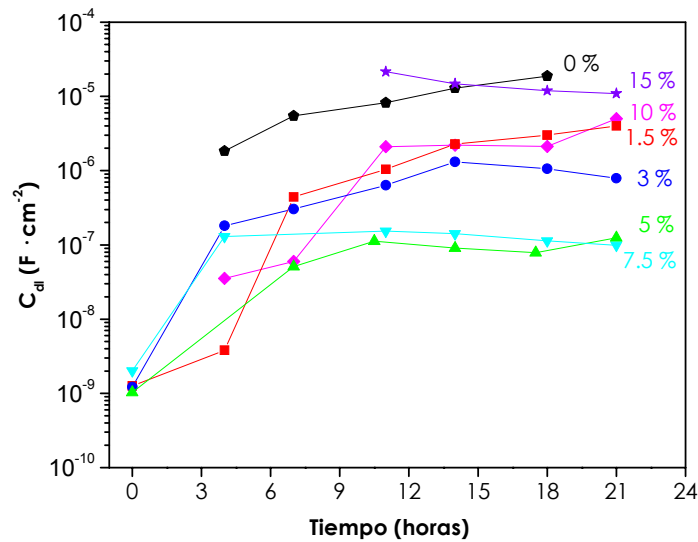
**Figura 5.66 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de catalizador: 0 (●), 1.5 (■), 3 (●), 5 (▲), 7.5 (▼), 10 (◆) y 15 (★), tras el ensayo AC/DC/AC.



**Figura 5.66 b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de catalizador: 0 (●), 1.5 (■), 3 (●), 5 (▲), 7.5 (▼), 10 (◆) y 15 (★), tras el ensayo AC/DC/AC.



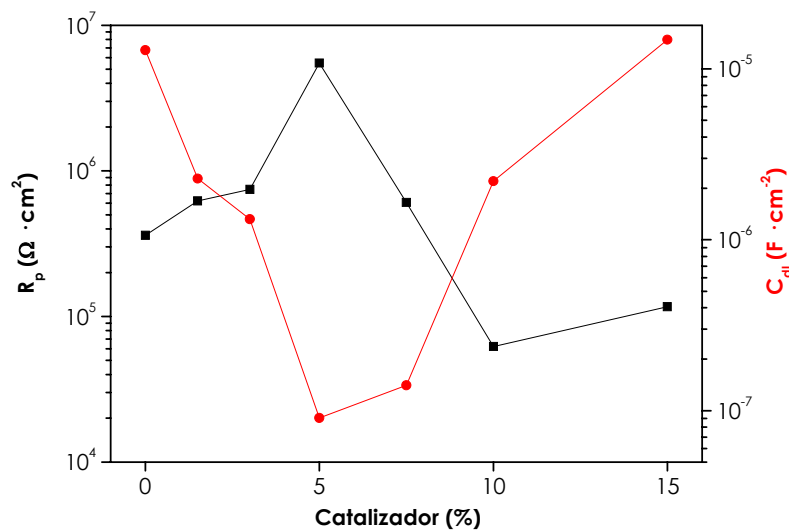
**Figura 5.66 c.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de catalizador: 0 (●), 1.5 (■), 3 (●), 5 (▲), 7.5 (▼), 10 (◆) y 15 (★), tras el ensayo AC/DC/AC.



**Figura 5.66 d.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de catalizador: 0 (●), 1.5 (■), 3 (●), 5 (▲), 7.5 (▼), 10 (◆) y 15 (★), tras el ensayo AC/DC/AC.



Los resultados de la modelización concuerdan bastante con los encontrados mediante ensayos EIS. Se observa la existencia muy clara de un óptimo en el porcentaje de catalizador adicionado que asegura las mejores propiedades anticorrosivas. Cuando el catalizador está presente en un rango entre 1.5–5% se obtienen resistencias al poro ( $R_{po}$ ) mayores, menores cantidades de electrolito en el recubrimiento, interfases más estables y una menor tendencia a la deslaminación. Cabe señalar que adiciones del 7.5% también muestran muy buenas propiedades en alguno de los parámetros como es la tendencia a la deslaminación.



**Figura 5.67.** Resistencia  $R_p$  (■) y capacidad  $C_{dl}$  (●) en función del porcentaje de catalizador tras 4 ciclos del ensayo AC/DC/AC.

La Figura 5.67 muestra más claramente, a partir de los parámetros de caracterización de la interfase  $R_p$  y  $C_{dl}$ , dónde se encuentra el intervalo óptimo de adición de catalizador. Los valores comprendidos entre 1.5 y 7.5% consiguen que la interfase metal-recubrimiento sea más estable y su tendencia a la deslaminación es mucho menor.

Como conclusión, en cuanto a la adición óptima de catalizador, se puede afirmar que desde un punto de vista cinético no tiene interés adicionar cantidades de amina terciaria por encima de un 10%; bajo el punto de vista mecánico, el óptimo estaría en un 5%, obteniéndose las mejores propiedades anticorrosivas con adiciones comprendidas entre el 1.5 y el 7.5%.

### 5.6. Formulación propuesta

A través de los estudios realizados, la formulación de la imprimación epoxi curable a temperatura ambiente, que posee las mejores propiedades anticorrosivas, estaría compuesta, de manera general, por:

Matriz orgánica:

- Resina DGEBA (diglicil éter de bisfenol A).
- Endurecedor tipo poliamina alifática con un porcentaje en peso entre 28.1-28.8% con respecto a la cantidad de resina, lo que supone un exceso de endurecedor de entre el 8-11% respecto a la cantidad estequiométrica.
- Catalizador tipo amino fenol adicionado en proporciones comprendidas entre el 1.5 y el 7.5%.

Con respecto al resto de componentes:

- La pigmentación anticorrosiva contiene un pigmento de intercambio iónico a base de sílice modificada superficialmente con iones de calcio, y una mezcla de talco (silicato de magnesio hidratado  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$ ), carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Los valores de  $\Lambda = \text{CPV}/\text{CCPV}$  deben ser inferiores a 0.98.
- Plastificante: Butil-bencil ftalato con un valor óptimo comprendido entre 1.5-3%.
- Disolventes: metoxipropanol y metiletilcetona.

### 5.7. Bibliografía

- [1] Grohens, Y., George, B., Touyeras, F., Vebrel, J., Laude, B., Polymer Testing 16 (1997) 417.
- [2] Bauer, R.S., Corley, L.S. "Epoxy Resins. Composites Technology". Ed. Stuart M. Lee, Technomid Publishing Company. Inc. Pennsylvania (1989).
- [3] K. Dusek, Advances in Polymer Science 78 (1986).
- [4] Cordech, F.J. "Riesgos en el empleo de Resinas Epoxis". Publicación Institucional de Ibermutuamur. ([http://www.ibermutuamur.es/contenido/pf/documentacion/articulos\\_especializados/Seguridad\\_bip20.pdf](http://www.ibermutuamur.es/contenido/pf/documentacion/articulos_especializados/Seguridad_bip20.pdf)).
- [5] Prades, P., Pazos, M., González, A., López, A. Y Paz, S. "Importancia del programa de curado sobre comportamiento térmico. Matrices Epoxídicas". Química e Industria, 46-5 (1999) 16.
- [6] Paz, S., Pazos, M., Prades, P. "Herramientas químicas: resinas epoxídicas". Química e Industria, 45-5 (1998) 12.
- [7] Meath, A.R., Handbook of adhesives. Van Nostrand Reinhold, New York (1990) 347.
- [8] Shechter, L., Wynstra, J., Kurkij, R.P., Ind. Eng. Chem., 48 (1956) 81.
- [9] King, J.J. and J.P. Bell, "Reactions in a typical epoxy-aliphatic diamine system, Epoxy Resin Chemistry, R.S, Bauer, Ed. American Chemical Society (1979).
- [10] J.P. Bell, J. Polym. Sci. A2, 6 (1970) 417.
- [11] Asbeck W.K., Van Loo M., "Critical pigment volume relationships", Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 1470.
- [12] Asbeck W.K., "A critical look at CPVC performance and applications properties", J. Coat. Tech, Vol. 64, 806 (1992) 47.
- [13] Braunshausen, R.W., Baltrus, Jr., R.A., de Bolt, L., "A review of methods of CPVC determination", J. Coat. Tech., 64, 810 (1992) 51.
- [14] Bierwagen, G.P., T.K., Hay, Prog. Org. Coat., 3 (1975) 281.
- [15] Bierwagen, G.P., "Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings", J. Coat. Tech., Vol. 64, 806 (1992) 71.
- [16] Wicks, Z.W., "Corrosion protection by coatings", Federation of Societies for coatings technology, Philadelphia, PA, 1987.

- [17] Gowri S., Balakrishnan K., "The effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings", *Prog. Org. Coat.*, 23 (1994) 363.
- [18] Selvaraj M., Guruviah S., *Prog. Org. Coat.*, 28 (1996) 271.
- [19] Hernández L.S., del Amo B., Romagnoli R., "Anti-Corrosion Methods and Materials", 46 (1999) 198.
- [20] Shao J., Wan P., Lin X., Lin H., Zhang S., *Materials and Corrosion* 46, (1995) 33.
- [21] Skerry, B.S., Chen, C.T., Ray, C.J. "Pigment volume concentration and its effect on the corrosion resistance properties of organic paint films", *J. Coat. Tech.*, Vol. 64, 806 (1992) 77.
- [22] Bin L., Ying L., Hai-Chao L., Chu-Nan C., "Effect of PVC on the diffusing behavior of water through alkyd coatings", *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 17 (2001) 241.
- [23] Wicks, Z.W., *J. Tech.*, 58 (1986) 743.
- [24] Clive H., Hare, J., Kurnas, S., "Reduced PVC and the design of metal primers", *J. Coat. Tech.*, Vol. 72, 910 (2000) 21.
- [25] White, S.R., Mather, P.T., Smith, M.J., "Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes", *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1 (2002) 51.
- [26] Mijovic, J., *J. Appl. Polym Sci.*, 3 (1986) 1177.
- [27] Plazek, D.J., *J. Appl. Polym Sci.*, 24 (1986) 1303.
- [28] Wisanrakkit, G., Gillham, J.K., Enns, J.B., *J. Appl. Polym Sci.*, 4 (1990) 1895.
- [29] M.F. Grenier-Loustatot P. Grenier, *Polymer*, 33 (1992) 6.
- [30] Suay, J.J., Monleón, M., Gómez, J.L., "Thermal and mechanical characterization of amine-epoxy/Kevlar fibre composites", *Polym. Internat.*, 48 (1999) 1269.
- [31] Suay, J.J., Monleón, M., Ribelles, J.L., "The effect of Kevlar Fiber Reinforcement on the Curing, Thermal, and Dynamic-Mechanical Properties of an Epoxy/Anhydride System", *Pol. Eng. Sci.*, 40, 8 (2000) 1725.
- [32] Candy, J.P., Fouilloux, P., Keddami, M., Takenouti, H., *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1029.
- [33] Galy, J., Sabra, A., Pascault; J-P., "Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry", *Polym. Eng. Sci.* Vol. 26, 21 (1986) 1514.

- [34] Paul C. Painter and Michael M. Coleman, *"Fundamentals of Polymer Science"*, Technomic Publishing Co., INC Lancaster, Lancaster, Pennsylvania, USA (1997).
- [35] J.M.G. Cowie, *"Polymers: chemistry and physics of modern materials"*, Blackies Academic & Professional (1991).
- [36] Jean-Michel Charrier, Carl Hanser Verlag, *Polymeric Materials and Processing*, Munich, Vienna, New York (1991).
- [37] D.R. Paul, Seymour Newman, *Polymer Bends*, Vol. 2, Academic Press, INC, London (1978).
- [38] Shtarkman; B.P., *"Plastification of polyvinyl Chloride"*, Moscow, Khimiya (1975).
- [39] Smirnov, Y.N., Golodkova, F.M., Ponomareva, T.I., *Russian, J. Appl. Chem.*, Vol 73, 4, (2000) 676.
- [40] Prime, R.B. and Sacher, E., *Polymer*, 13 (1972) 455.
- [41] Monserrat, S., Flaque, M., Calafell, M., Andreu, G. and Malek, J. *Thermoc. Acta*, 269 (1995) 213.
- [42] Monserrat, S., Flaque, Pages, P. and Malek, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 56 (1995) 1413.

## **6. CONCLUSIONES**

---



### 6.1. Conclusiones

El presente trabajo pretende profundizar en la metodología para el desarrollo de nuevos métodos de formulación de imprimaciones anticorrosivas, utilizando potentes técnicas de caracterización de estos materiales, que además de precisas son rápidas y moderadamente económicas.

El trabajo experimental se ha iniciado con la selección del tipo de endurecedor y de catalizador, pasando, posteriormente al estudio de la cantidad de pigmento a adicionar. A continuación se han estudiado los rangos de composición de plastificante, endurecedor y catalizador que proporcionan la máxima protección anticorrosiva, quedando pues finalmente definida la formulación propuesta como óptima.

De la investigación llevada cabo, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

- 1 Se ha realizado la formulación de una imprimación epoxi en base disolvente curable a temperatura ambiente, intentando que ésta tuviese las máximas propiedades anticorrosivas.
- 2 Para la formulación de la imprimación se han seleccionado aquellos tipos de endurecedor y catalizador capaces, por un lado, de obtener una cinética de reacción suficientemente rápida a temperatura ambiente y por otro de obtener de esta imprimación altas propiedades mecánicas, de adherencia y anticorrosivas.
- 3 A fin de maximizar estas propiedades anticorrosivas y mecánicas, se han obtenido las adiciones óptimas de pigmentos, plastificantes, endurecedor y catalizador.
- 4 En la presente tesis se ha desarrollado y aplicado una nueva técnica electroquímica (AC/DC/AC) y se ha fundamentado teóricamente.
- 5 Los resultados obtenidos mediante la técnica AC/DC/AC se correlacionan, en gran medida, con aquellos obtenidos por la técnica EIS,



pero los resultados de esta nueva técnica han sido hallados en tiempos muy inferiores (por debajo de las 24 horas).

- 6 La correlación entre los resultados de ensayos acelerados tradicionales tipo niebla salina y esta nueva técnica ha demostrado ser bastante buena.

## **6.2. Desarrollos futuros**

Habiendo concluido la realización de esta tesis, la línea de trabajo a seguir a partir de ahora se centra en establecer, a partir de futuros estudios estadísticos, la existencia de una verdadera correlación entre los resultados obtenidos a través de ensayos de niebla salina y los ensayos electroquímicos AC/DC/AC, ampliando para ello el campo de investigación hacia las imprimaciones en base polvo, sin abandonar la línea de trabajo actual.

**ANEXO I**

---



## **ANEXO I. Índice de Figuras y Tablas.**

### **1. INTRODUCCIÓN**

**Figura 1.1.** Corrosión electroquímica.

**Figura 1.2.** Oxidación directa.

**Figura 1.3.** Grupo oxirano.

**Figura 1.4.** Obtención de una molécula de DGEBA.

**Figura 1.5.** Reacción epoxi/amina.

**Figura 1.6.** Efecto de CPV en las propiedades de distintos tipos de pinturas.

**Tabla I.I.** Composición básica de las pinturas.

**Tabla I.II.** Tipos de recubrimiento según su composición.

**Tabla I.III.** Propiedades de las resinas epoxis.

**Tabla I.IV.** Algunos de los principales pigmentos.

**Tabla I.V.** Clasificación de los pigmentos anticorrosivos.

**Tabla I.VI.** Tipos de aditivos.

**Tabla I.VII.** Clasificación de pinturas en función de su composición.

### **2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

**Figura 2.1.** Plan de trabajo para seleccionar la Matriz Orgánica.

**Figura 2.2.** Plan de trabajo para seleccionar la pigmentación anticorrosiva y las cantidades óptimas de plastificante, endurecedor y catalizador.

**Figura 2.3.** Esquema de las técnicas de evaluación rápida empleadas y su comparación con las técnicas tradicionales.

### 3. MATERIALES

**Figura 3.1.** Ftalato de butilbencilo (BBP).

**Tabla III.I.** Componentes utilizados en la formulación de la matriz orgánica.

**Tabla III.II.** Composición de la pigmentación.

**Tabla III.III.** Valores  $\Lambda$  de las formulaciones estudiadas.

### 4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

**Figura 4.1.** Calorímetro diferencial de barrido.

**Figura 4.2.** Representación esquemática de la relación entre esfuerzo y deformación para una excitación sinusoidal. (a) comportamiento elástico puro, (b) comportamiento viscoso puro, (c) comportamiento viscoelástico.

**Figura 4.3.** Descomposición del módulo complejo en sus partes real e imaginaria.

**Figura 4.4.** Esquema de un DMA-7e fabricado por Perkin-Elmer a) analizador y b) montaje de la muestra.

**Figura 4.5.** Analizador dinámico-mecánico.

**Figura 4.6.** Comparación entre la curva de esfuerzo nominal y real.

**Figura 4.7.** Curvas de esfuerzo-deformación de materiales polímeros a diferentes temperaturas: Comportamiento frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Definiciones del punto de fluencia (marcados con flechas): esfuerzo máximo (curvas 2 y 3), método de las tangentes (curva 4) y deformación definida al 2% (curva 5).

**Figura 4.8.** Ensayo de tracción en máquina universal de ensayos.

**Figura 4.9.** Diagrama de Argand de la impedancia.

**Figura 4.10.** Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente con una sola constante de tiempo.

**Figura 4.11.** Diagrama de Bode.

**Figura 4.12 (a-d).** Evolución típica de los diagramas de Nyquist para un sustrato metálico con un recubrimiento orgánico.

**Figura 4.13.** Circuito equivalente utilizado en la modelización de los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica.

**Figura 4.14.** Celda de Faraday y equipo de impedancias.

**Figura 4.15.** Montaje experimental de la celda electroquímica.

**Figura 4.16.** Esquema del ciclo de ensayo AC/DC/AC.

**Figura 4.17.** Analizador termogravimétrico.

**Figura 4.18.** Cruz de San Andrés.

**Figura 4.19.** Cámara de niebla salina.

**Figura 4.20.** Durómetro Shore.

**Figura 4.21.** Equipo de caída de dardo.

**Figura 4.22.** Péndulo Persoz.

**Figura 4.23.** Microscopio electrónico de barrido.

**Figura 4.24.** Espectrofotómetro.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Figura 5.1.** Mecanismo de reacción del sistema epoxi-amina.

**Figura 5.2 a-f.** Entalpía (---) y temperatura de transición vítrea (---) para la resina epoxi con diferentes endurecedores, variando su porcentaje en peso.

**Figura 5.3.** Dureza Shore para los sistemas formados por la resina epoxi y dos tipos de endurecedor en proporción estequiométrica: aducto de poliamida disuelta en xileno/butanol (■) y aducto de poliamina (●).

**Figura 5.4. a.** Grado de curado para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo fenol sustituido (A) al 5% en peso y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), amino poliamida (●), poliamina alifática (▲), aducto de poliamina (▼) y poliaminoamida (◆); **b.** Grado de curado para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo amino fenol al 5% en peso y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), amino poliamida (●), poliamina alifática (▲), aducto de poliamina (▼) y poliaminoamida (◆); **c.** Grado de curado para los sistemas formados por resina, catalizador tipo dibutil-bencil amina (c) al 5% en peso y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), amino poliamida (●), poliamina alifática (▲), aducto de poliamina (▼) y poliaminoamida (◆).

**Figura 5.5. a.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por la resina epoxi, catalizador tipo fenol sustituido al 5% y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), poliamina alifática (●), aducto de poliamina (▲) y poliaminoamida (▼); **b.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo amino fenol al 5% y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: poliamina alifática (●), aducto de poliamina (▲) y poliaminoamida (▼); **c.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, catalizador tipo dibutil-bencil amina al 5% y diferentes endurecedores en proporción estequiométrica: aducto de poliamida (■), poliamina alifática (●), aducto de poliamina (▲) y poliaminoamida (▼).

**Figura 5.6 a.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, endurecedor tipo poliamina alifática y diferentes catalizadores al 5%: fenol sustituido (■) amino fenol (●) y dibutil-bencil amina (▲); **b.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, endurecedor tipo aducto de poliamina y diferentes catalizadores al 5%: fenol sustituido (■) amino fenol (●) y dibutil-bencil amina (▲); **c.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi basada en Bisfenol A y Epiclorhidrina, endurecedor tipo poliaminoamida y diferentes catalizadores al 5%: fenol sustituido (■), amino fenol (●) y dibutil-bencil amina (▲).

**Figura 5.7 a.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor poliamina alifática y diferentes proporciones de catalizador tipo fenol sustituido: 5%: (■) y 10% (●); **b.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor poliamina alifática y diferentes proporciones de catalizador tipo amino fenol: 5%: (■) y 10% (●); **c.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo aducto de poliamina y diferentes proporciones de catalizador tipo fenol sustituido: 5%: (■), 7% (◆), 10% (●) y 15% (▲); **d.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo aducto de poliamina y diferentes proporciones de catalizador tipo amino fenol: 5%: (■) y 10% (●); **e.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas formados por resina epoxi, endurecedor tipo poliaminoamida y diferentes proporciones de catalizador tipo fenol sustituido: 3% (▼); 5% (■), 10% (●) y 15% (▲); **f.** Evolución de la dureza Shore para los sistemas

formados por resina epoxi, endurecedor tipo poliaminoamida y diferentes proporciones de catalizador tipo amino fenol: 3% (▼); 5% (■), 10% (●) y 15% (▲).

**Figura 5.8.** Imagen a escala 2000 del ensayo de microscopía electrónica para la muestra  $\Lambda = 0.80$ .

**Figura 5.9.** Pérdida de masa TG % (\_\_\_\_) y su derivada respecto al tiempo DTG (% min<sup>-1</sup>)<sup>2</sup> (\_\_\_\_) en función de la temperatura para la imprimación formulada con  $\Lambda=0.93$ .

**Figura 5.10.** Pérdida de masa TG % respecto a la temperatura para imprimaciones formuladas con  $\Lambda =0.73, 0.88, 1.08$  y  $1.24$ .

**Figura 5.11.**  $T_g$  (■) y  $T_\alpha$  (●) (°C) de las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$  y curadas a temperatura ambiente.

**Figura 5.12.** Tangente de la pérdida mecánica ( $\delta$ ) y módulo ( $E'$ ) para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$  ( $\Lambda < 1$ ): 0 (◇), 0.73 (□), 0.80 (○) y 0.88 (△).

**Figura 5.13.** Tangente de la pérdida mecánica ( $\delta$ ) y módulo ( $E'$ ) para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$  ( $\Lambda \geq 1$ ): 0.98 (▽), 1.08 (◇), 1.15 (☆) y 1.24 (○).

**Figura 5.14.** Módulo vítreo a  $-100^\circ\text{C}$  (■) y goma a  $25^\circ\text{C}$  (●) ( $E'$ ) para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

**Figura 5.15.** Curvas tensión-deformación para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

**Figura 5.16.** Evolución de la dureza Persoz en función del tiempo para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

**Figura 5.17.** Evolución del potencial a circuito abierto ( $E_{ca}$ ) en función del tiempo para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

**Figura 5.18.** Diagrama de Bode en función de la frecuencia para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

**Figura 5.19 a.** Evolución de la resistencia al poro  $R_{po}$  en función del tiempo para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ . **b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento  $C_c$  para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ . **c.** Evolución de la resistencia a la polarización  $R_p$  en función del tiempo para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ . **d.** Evolución de la capacidad de la doble capa  $C_{dl}$  para muestras con distinto valor de  $\Lambda$ .

**Figura 5.20.** Diagrama de Bode en función de la frecuencia para muestras con distinto valor de  $\Lambda$  tras el ensayo acelerado AC/DC/AC.



**Figura 5.21.** Valores de las resistencias modelizados para imprimaciones con distinto valor de  $\Lambda$  tras el ensayo acelerado AC/DC/AC.

**Figura 5.22.** Valores de las capacidades modelizados para imprimaciones con distinto valor de  $\Lambda$  tras el ensayo acelerado AC/DC/AC.

**Figura 5.23.** Evolución del potencial a circuito abierto para la imprimación  $\Lambda = 0.88$  tras 7 ciclos de exposición al ensayo acelerado AC/DC/AC: 1 ( $\diamond$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ), 6 ( $\blacklozenge$ ) y 7 ( $\star$ ).

**Figura 5.24.** Evolución del potencial a circuito abierto para la imprimación  $\Lambda = 1.15$  tras 7 ciclos de exposición al ensayo acelerado AC/DC/AC: 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ), 6 ( $\blacklozenge$ ) y 7 ( $\star$ ).

**Figura 5.25.** Tiempo de estabilización en función de la evolución del ensayo AC/DC/AC para distintos  $\Lambda$ : 0.73 ( $\diamond$ ), 0.80 ( $\square$ ), 0.88 ( $\circ$ ), 1.15 ( $\star$ ) y 1.24 ( $\circ$ ).

**Figura 5.26 (a-c).** Deslaminación y estado de oxidación de las imprimaciones con distinto valor de  $\Lambda$  aplicadas sobre sustratos de acero al carbono tras 213 h de exposición en cámara de niebla salina.

**Figura 5.27.** Coste de la imprimación estudiada en función de  $\Lambda$ .

**Figura 5.28.** Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) frente al porcentaje de plastificante añadido a la formulación.

**Figura 5.29.** Tangente  $\delta$  frente a la temperatura obtenida por DMA para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0% ( $\diamond$ ), 1.5% ( $\square$ ), 16% ( $\blacklozenge$ ) y 25% ( $\star$ ).

**Figura 5.30.** Curva tensión-deformación para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\blacklozenge$ ) y 25% ( $\star$ ).

**Figura 5.31.** Tensión de rotura para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante.

**Figura 5.32.** Diagrama de Bode para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\blacklozenge$ ) y 25% ( $\star$ ) a los 20 días de ensayo.

**Figura 5.33 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\blacklozenge$ ) y 25% ( $\star$ ). **b.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) **c.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ).

**Figura 5.34.** Diagrama de Bode para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ) tras 6 ciclos de ensayo AC/DC/AC.

**Figura 5.35 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) y a la polarización ( $R_p$ ) en función del porcentaje de plastificante. **b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ) y de la doble capa ( $C_{dl}$ ) en función del porcentaje de plastificante.

**Figura 5.36.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para los ciclos: 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ) y 6 ( $\diamond$ ) en la formulación con 0% de BBP.

**Figura 5.37.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para los ciclos: 1 ( $\diamond$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ) y 6 ( $\diamond$ ) en la formulación con 25% de BBP.

**Figura 5.38.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para los ciclos: 1 ( $\diamond$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ) y 6 ( $\diamond$ ) en la formulación con 1.5% de BBP.

**Figura 5.39.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para formulaciones con distinto porcentaje de plastificante: 0 ( $\diamond$ ), 1.5 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 5 ( $\triangle$ ), 11 ( $\nabla$ ), 16 ( $\diamond$ ) y 25% ( $\star$ ) tras 6 ciclos de ensayo AC/DC/AC.

**Figura 5.40.** Evolución del tiempo de estabilización ( $\blacksquare$ ) y del potencial a circuito abierto ( $\bullet$ ) frente al porcentaje de plastificante.

**Figura 5.41.** Evolución del potencial a circuito abierto frente al tiempo de exposición para una formulación con un 1.5% de BBP y deslaminación inicial. Ciclos: 1 ( $\diamond$ ), 2 ( $\square$ ), 3 ( $\circ$ ), 4 ( $\triangle$ ), 5 ( $\nabla$ ) y 6 ( $\diamond$ ) del ensayo AC/DC/AC.

**Figura 5.42.** Deslaminación después de 215 horas de exposición al ensayo de niebla salina en función del porcentaje de plastificante.

**Figura 5.43.** Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi.

**Figura 5.44.** Evolución de la tangente  $\delta$  al variar el porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi en función de la temperatura.

**Figura 5.45.** Evolución del módulo  $E'$  al variar el porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi en función de la temperatura.

**Figura 5.46.** Curvas tensión-deformación variando el porcentaje de poliamina alifática añadido respecto a la cantidad de resina epoxi.

**Figura 5.47.** Variación del módulo (■) y de la deformación (●) en función del porcentaje de endurecedor.

**Figura 5.48.** Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje de endurecedor.

**Figura 5.49.** Diagrama de Bode en función del porcentaje de endurecedor.

**Figura 5.50 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 25 (▼), 40 (◆) y 85% (●).  
**b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ). **c.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). **d.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ).

**Figura 5.51.** Diagrama de Bode, ensayo AC/DC/AC, para imprimaciones con diferente porcentaje de endurecedor.

**Figura 5.52 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de endurecedor: 0 (●), 8 (■), 11 (●), 18 (▲), 25 (▼), 40 (◆), 60 (☆) y 85% (●), tras el ensayo AC/DC/AC. **b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ). **c.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). **d.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ).

**Figura 5.53.** Resistencias y capacidades en función del porcentaje de endurecedor para los ensayos AC/DC/AC tras 4 ciclos de polarización.

**Figura 5.54.** Potencial a circuito abierto para la formulación con el porcentaje estequiométrico de endurecedor.

**Figura 5.55.** Potencial a circuito abierto para la formulación con un porcentaje en exceso de endurecedor del 25% respecto a la cantidad estequiométrica.

**Figura 5.56.** Potencial a circuito abierto para la formulación con un porcentaje en exceso de endurecedor del 11% respecto a la cantidad estequiométrica.

**Figura 5.57.** Potencial a circuito abierto para las formulaciones con un porcentaje en exceso de endurecedor tras cuatro polarizaciones.

**Figura 5.58.** Tiempo de estabilización (■) y potencial a circuito abierto (●) en función del porcentaje en exceso de endurecedor tras cuatro polarizaciones.

**Figura 5.59.** Resultados del ensayo de niebla salina para las formulaciones con un porcentaje en exceso de endurecedor.

**Figura 5.60.** Espectro de infrarrojos para la muestra con cantidad estequiométrica de endurecedor (26% en peso respecto epoxi).

**Figura 5.61.** Espectro de infrarrojos para la muestra con un porcentaje de endurecedor en exceso del 48.1%.

**Figura 5.62.** Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del porcentaje de amina terciaria añadida como catalizador respecto a la cantidad de resina epoxi.

**Figura 5.63.** Curvas tensión-deformación para diferentes porcentajes de catalizador.

**Figura 5.64.** Diagrama de Bode en función del porcentaje de catalizador tras 15 días de ensayo.

**Figura 5.65.** Diagrama de Bode en función del porcentaje de catalizador tras 3 ciclos de ensayo (método AC/DC/AC).

**Figura 5.66 a.** Evolución de la resistencia al poro ( $R_{po}$ ) para formulaciones con distinto porcentaje de catalizador: 0 (●), 1.5 (■), 3 (●), 5 (▲), 7.5 (▼), 10 (◆) y 15 (★), tras el ensayo AC/DC/AC. **b.** Evolución de la capacidad del recubrimiento ( $C_c$ ). **c.** Evolución de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). **d.** Evolución de la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ).

**Figura 5.67.** Resistencia  $R_p$  (■) y capacidad  $C_{dl}$  (●) en función del porcentaje de catalizador tras 4 ciclos del ensayo AC/DC/AC.

**Tabla V.I.** Energía de los enlaces presentes.

**Tabla V.II.** Valores teóricos y calculados del % de endurecedor.

**Tabla V.III.** Sistemas con mayor grado de curado.

**Tabla V.IV.** Sistemas con mayor dureza Shore.

**Tabla V.V.** Sistemas con mayor dureza Shore.

**Tabla V.VI.** Parámetros mecánicos calculados para las imprimaciones formuladas con diferentes valores de  $\Lambda$ .

**Tabla V.VII.** Grado de deslaminación (mm) de las muestras tras ser sometidas al ensayo en cámara de niebla salina.

**Tabla V.VIII.** Parámetros dinámico-mecánicos.

**Tabla V.IX.** Parámetros mecánicos obtenidos de las curvas tensión-deformación.

**Tabla V.X.** Porcentajes de poliamina alifática utilizados.

**Tabla V.XI.** Finales de cadena existentes durante el proceso de curado.

**Tabla V.XII.** Parámetros mecánicos calculados a partir de los ensayos de tracción para muestras con distintas cantidades de endurecedor.

**Tabla V.XIII.** Resultados del ensayo de caída de dardo.