

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ  
ESCUELA DE POSGRADO  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES



ESTUDIO DEL TANATO DE ZINC COMO PIGMENTO INHIBIDOR PARA EL  
PINTADO DEL ACERO GALVANIZADO

Tesis para optar el grado académico de:  
**Magister en Ingeniería y Ciencias de los Materiales**

Presentado por:  
Margeo Javier Chumán López

Asesor:  
Dr. Santiago E. Flores Merino

Jurado:  
Dra. Maribel Giovana Guzmán Córdova,  
Dr. Maynard Jorge Kong Moreno

Lima – Perú  
2017

## Resumen

En el presente trabajo se estudia la capacidad de protección que puede ofrecer el tanato de zinc, un nuevo pigmento anticorrosivo obtenido a partir del polvo de tara (*Caesalpinia Spinosa*) y óxido de zinc, sobre el acero galvanizado nuevo y envejecido, es decir, con productos de corrosión del zinc y acero sobre su superficie. El nuevo pigmento pretende reemplazar a los pigmentos convencionales, los cuales son considerados tóxicos. La hipótesis planteada se basa, en que la interacción del tanato metálico con el zinc de la superficie galvanizada, el acero del galvanizado envejecido y sus productos de corrosión podría inhibir una mayor corrosión debido a la formación de tanatos de zinc y hierro insolubles sobre la superficie. Para tal fin, se evaluó el comportamiento anticorrosivo de imprimantes epóxicos (con y sin promotor de adherencia) y wash primers, formuladas con tanatos de zinc, comparándolos con formulaciones que contienen pigmentos convencionales como el cromato de zinc y fosfato de zinc. Tales recubrimientos fueron aplicados sobre acero galvanizado nuevo y envejecido, en condiciones naturales y mediante ensayos acelerados. Los sistemas dúplex (combinación de un recubrimiento de zinc y pintura) fueron evaluados en ensayos de corrosión acelerada en cámara de dióxido de azufre y niebla salina, en donde se evaluó el grado de ampollamiento y oxidación. Asimismo, se realizaron ensayos electroquímicos de probetas de acero galvanizado, nuevo y envejecido, sumergidas en suspensiones salinas de los pigmentos estudiados. Los resultados han demostrado que los tanatos de zinc pueden tener un comportamiento equivalente al fosfato de zinc comercial, cuando es aplicado sobre acero galvanizado nuevo y, dicho comportamiento, mejora cuando se trata de superficies galvanizadas envejecidas, situación que es la más difícil de afrontar en condiciones de servicio.



## Dedicatoria

Dedico la presente tesis a todas aquellas personas que creyeron en mí desde el inicio, a aquellos que me alentaron en cada paso que daba hacia la culminación de mis estudios y esperaban que lograra terminar la carrera con éxito.

## Agradecimientos

En primer lugar agradezco infinitamente a Dios, por haberme dado fuerza y valor para alcanzar las metas propuestas. A mis adorados padres, gracias por sus constantes consejos e incontables momentos de apoyo. A mis hermanos Fernando y Johanna, quienes me brindan momentos memorables de risas y anécdotas. En general un agradecimiento a toda mi familia. A mi amada novia Leslie, quien me brinda su amor y sus ánimos para seguir adelante y cumplir los objetivos trazados.

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), convenio de gestión N° 029-2015, por la beca otorgada, y por impulsar a los peruanos hacia la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías. A la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por los recursos y apoyo brindados durante mis formación en esta prestigiosa casa de estudios.

Un agradecimiento especial a mi asesor el Dr. Santiago flores por sus acertados consejos y constantes seguimientos en el desarrollo de la presente tesis.

Al personal del Instituto de Protección y Corrosión (ICP-PUCP), lugar donde realicé las investigaciones y experiencias respectivas. Doy mi gratitud a la secretaria O. Gutiérrez por sus destacables gestiones administrativas. A la magister A. Hadzich, por sus más de 600 comentarios y constante soporte durante la investigación. A F. Taipe y W. Suarez por brindarme su tiempo y dedicación. En conjunto, gracias totales.

Al director de la maestría el Dr. Julio Acosta, por velar por el cumplimiento de las actividades académicas y brindar su confianza para poder culminar satisfactoriamente la tesis. Así como también a todos los profesores de la maestría, quienes impartieron sus conocimientos y consejos.

Al Ing. L. Figueroa por contagiarme su entusiasmo en la investigación y a su hermano J. Figueroa por compartir sus experiencias en el campo de las pinturas.

Por último, un agradecimiento a mis compañeros de la maestría, con quienes compartí muchas anécdotas y experiencias durante los 2 años del posgrado.

## Siglas o abreviaturas

A.G.	Acero galvanizado
A.G. - Eda	Acero galvanizado envejecido en la cámara de dióxido de azufre.
A.G. - Ena	Acero galvanizado envejecido atmosféricamente.
A.G. - Ens	Acero galvanizado envejecido en la cámara de niebla salina.
A.G. - Li	Acero galvanizado nuevo lijado
A.G. - SI	Acero galvanizado nuevo (Sin Lijar)
AGA	American Galvanizers Association
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CPVC	<i>Critical pigment volume concentration (concentración de pigmento en volumen crítica)</i>
Cr	Pigmento: Cromato de Zinc
DAH	Ensayo de corrosión acelerada en la cámara de dióxido de azufre húmedo.
EP	Primer epóxico
EPA	Primer epóxico con adición de promotor de adherencia (Aditivo)
Fo	Pigmento: Nubirox 106 (Fosfato de zinc modificado con molibdato de zinc)
GAA	Galvanizers Association of Australia
NSN	Ensayo de corrosión acelerada en la cámara de niebla salina neutra.
PVC	<i>Pigment volume concentration (concentración de pigmento en volumen)</i>
RP	Ensayo de resistencia a la polarización
SEM	<i>Scanning electron microscopy (microscopio electrónico de barrido).</i>
T3	Pigmento: Tanato de Zinc 3.0
T4	Pigmento: Tanato de Zinc 4.5
WP	Pretratamiento denominado <i>wash primer</i>
WP/AQ	Sistema de pintura de 2 capas: Esmalte Alquídico sobre <i>wash primer</i> .

## ÍNDICE

1. MARCO TEÓRICO .....	1
1.1. EL ACERO Y LA CORROSIÓN .....	1
1.2. ACERO GALVANIZADO .....	2
1.2.1. Definición y propiedades .....	3
1.2.2. Mecanismo de protección del acero galvanizado .....	4
1.2.2.1. Protección barrera .....	5
1.2.2.2. Protección barrera debido a los productos de corrosión de zinc .....	5
1.2.2.3. Protección catódica .....	5
1.2.3. Proceso de corrosión del acero galvanizado .....	6
1.3. RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS .....	8
1.3.1. Generalidades .....	8
1.3.2. Composición básica de una pintura .....	8
1.3.2.1. Resina .....	9
1.3.2.2. Pigmentos .....	10
1.3.2.3. Aditivos .....	14
1.3.2.4. Solventes .....	15
1.3.3. Sistema de multicapas .....	15
1.3.4. Mecanismo de protección de las pinturas .....	16
1.3.4.1. Protección por efecto barrera .....	16
1.3.4.2. Protección por inhibición .....	17
1.3.4.3. Protección catódica .....	18
1.3.5. Formulación de pinturas anticorrosivas .....	18
1.3.5.1. Humectación del pigmento .....	21
1.3.5.2. Dispersión .....	22
1.3.5.3. Estabilización de los pigmentos dispersados .....	22
1.4. SISTEMA DÚPLEX (GALVANIZADO – PINTURA) .....	23
1.4.1. Definición de un sistema dúplex .....	23
1.4.2. Ventajas del sistema dúplex .....	24
1.4.3. Pretratamiento del acero galvanizado .....	25
1.4.3.1. Limpieza y desengrase .....	26
1.4.3.2. Preparación mecánica .....	26
1.4.3.3. Tratamientos químicos .....	27
1.4.3.4. Wash primers .....	28
1.4.3.5. Promotores de adhesión .....	28
1.4.4. Selección de pintura .....	29
1.4.4.1. Pinturas epóxicas .....	30
1.5. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN .....	31
1.5.1. Ensayos acelerados .....	31
1.5.2. Ensayos de superficies y recubrimientos .....	32
1.5.3. Ensayos electroquímicos .....	34
2. OBJETIVOS .....	36
2.1. OBJETIVO GENERAL .....	36

2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	36
3.	MATERIALES .....	37
3.1.	SOLVENTES Y REACTIVOS .....	37
3.2.	EQUIPOS .....	38
4.	PARTE EXPERIMENTAL .....	40
4.1.	CARACTERIZACIÓN DEL ESPESOR DEL ACERO GALVANIZADO .....	40
4.2.	ACONDICIONAMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL ACERO GALVANIZADO NUEVO.....	41
4.2.1.	Ensayo de envejecimiento mediante exposición natural.....	41
4.2.2.	Ensayo de envejecimiento en cámara de niebla salina.....	42
4.2.3.	Ensayo de envejecimiento en cámara de SO <sub>2</sub> húmedo .....	43
4.3.	ANÁLISIS SUPERFICIAL DEL ACERO GALVANIZADO NUEVO Y ENVEJECIDO.....	44
4.3.1.	Determinación de sales adherentes sobre el acero galvanizado envejecido	45
4.4.	FORMULACIÓN DE PINTURAS .....	45
4.4.1.	Preparación de wash primers.....	46
4.4.2.	Preparación de imprimante epóxico.....	49
4.5.	APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS .....	52
4.6.	DETERMINACIÓN DEL ESPESOR Y LA ADHERENCIA DE PROBETAS PINTADAS.....	54
4.7.	ENSAYOS DE CORROSIÓN ACELERADA .....	55
4.8.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	56
4.8.1.	Preparación de las probetas y suspensiones.....	56
4.8.2.	Determinación del potencial de corrosión.....	56
4.8.3.	Determinación de la resistencia a la polarización .....	57
4.9.	ENSAYO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	58
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	59
5.1.	CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DEL ACERO GALVANIZADO.....	59
5.2.	ANÁLISIS DE MUESTRAS DE ACERO GALVANIZADO ENVEJECIDAS .....	60
5.2.1.	Determinación de sales sobre la superficie envejecida.....	61
5.2.2.	Determinación de espesores del acero galvanizado envejecido. ....	62
5.2.3.	Determinación del perfil de rugosidad.....	63
5.3.	PREPARACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	64
5.3.1.	Síntesis de pigmentos de tanato de zinc .....	64
5.4.	CARACTERIZACIÓN DE LAS PINTURAS APLICADAS SOBRE PROBETAS GALVANIZADAS .....	66
5.4.1.	Resultado del espesor de pintura seca.....	66
5.4.2.	Prueba de adherencia .....	66
5.4.2.1.	Adherencia del pretratamiento Wash primer .....	67
5.4.2.2.	Efecto del estado de la superficie galvanizada sobre la adherencia de los imprimantes epóxicos. ....	67
5.4.2.3.	Efecto del promotor de adherencia sobre la adherencia de los imprimantes epóxicos .....	68
5.5.	VALIDACIÓN DE ENSAYOS DE CORROSIÓN ACELERADA.....	68
5.5.1.	Evaluación del grado de oxidación de las probetas pintadas. ....	69
5.5.1.1.	Grado de oxidación de probetas ensayadas en cámara de niebla salina	69
5.5.1.2.	Grado de oxidación de probetas ensayadas en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	74

5.5.2.	Evaluación del grado de ampollamiento de las probetas pintadas.....	78
5.5.3.	Evaluación de la resistencia a la corrosión en la zona de incisión.....	82
5.6.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.....	85
5.6.1.	Resultados de potencial de corrosión.....	85
5.6.2.	Resultados de Resistencia a la polarización .....	85
5.6.3.	Caracterización superficial del acero galvanizado posterior a los ensayos electroquímicos. ....	87
6.	CONCLUSIONES .....	90
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	92
8.	ANEXOS.....	101



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción anual del acero a nivel mundial .....	2
Figura 2. Producción de zinc a nivel mundial .....	3
Figura 3. Micrografía de las capas intermetálicas de un convencional acero galvanizado obtenido por inmersión en caliente. ....	4
Figura 4. Esquema de protección catódica del recubrimiento del zinc sobre el acero. ....	5
Figura 5. Representación de las etapas de corrosión del acero galvanizado. ....	7
Figura 6. Representación de la formación de película de pintura sobre sustrato. ....	9
Figura 7. Clasificación de pigmentos de acuerdo a su morfología y agrupación .....	11
Figura 8. Sistema de multicapas y su mecanismo de protección por inhibición. ....	18
Figura 9. Ciclo de elaboración de pintura .....	19
Figura 10. Influencia del PVC sobre las propiedades de la pintura .....	20
Figura 11. Representación de un <b>equipo "Dissolver" y del disco agitador</b> . ....	21
Figura 12. Representación de las dimensiones y del flujo de la mezcla dentro del dissolver. ....	21
Figura 13. Mecanismo de adhesión del silano hacia el sustrato metálico. ....	29
Figura 14. Proceso de ampollamiento osmótico de la pintura influenciado por la presencia de sales solubles en la interface metal/pintura .....	33
Figura 15. Planchas de acero galvanizado comercial utilizadas en esta investigación. ....	40
Figura 16. Inicio del ensayo de envejecimiento natural en el ICP-PUCP .....	42
Figura 17. Ensayo de envejecimiento en progreso en la cámara de niebla salina .....	42
Figura 18. Ensayo de envejecimiento en progreso en la cámara de SO <sub>2</sub> . ....	44
Figura 19. Etapas del Proceso de formulación del wash primer. ....	48
Figura 20. Efecto doughnut, durante la etapa de dispersión de cada pigmentos anticorrosivo. ....	48
Figura 21. Esquema del proceso para la formulación de imprimantes epóxicos obtenidos por el método 2. ....	51
Figura 22. Pintado por atomización con aire. ....	52
Figura 23. Modelo de corte en rejilla para ensayo de adherencia ASTM D3359. ....	54
Figura 24. Modelo de probeta de acero galvanizado pintado, recubierto por los bordes y con incisión. ....	55
Figura 25. Electrodo de trabajo preparados para los ensayos electroquímicos. ....	57
Figura 26. Celda y electrodos utilizados para el ensayo de resistencia a la polarización. ....	57
Figura 27. Análisis metalográfico de la sección transversal del acero galvanizado .....	59
Figura 28. Micrografía SEM de la probeta de acero galvanizado nueva y análisis de composición realizado por SEM-EDS. ....	60
Figura 29. Aspectos de las probetas de acero galvanizado nuevas y envejecidas en diferentes medios corrosivos. ....	61
Figura 30. Aspecto y color de los pigmentos sintetizados de tanato de zinc .....	65
Figura 31. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Si y A.G.- Li pintadas con WP expuestas en la cámara de niebla salina .....	70
Figura 32. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Si y A.G.- Li pintadas con el sistema WP/ AQ expuestas en la cámara de niebla salina. ....	71

Figura 33. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Ens pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de niebla salina.....	72
Figura 34. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Eda pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de niebla salina.....	73
Figura 35. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.-SI y A.G. -Li pintadas con WP expuestas en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	74
Figura 36. Falla prematura para el sistema: WP-T4-SI en cámara de SO <sub>2</sub> (35 ciclos de exposición).....	75
Figura 37. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.-Ens pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	76
Figura 38. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.-Eda pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	77
Figura 39. Formación de tanato de hierro, para el sistema EPA-T3-Eda, durante el ensayo de corrosión acelerada en SO <sub>2</sub> .....	78
Figura 40. Muestra modelo con presencia de discontinuidades en el recubrimiento (WP-Cr-SI), después de 49 ciclos de ensayo en cámara de SO <sub>2</sub> .....	82
Figura 41. Resultado del comportamiento a la corrosión en la zona de incisión del imprimante muestra: EP-T4-Ens.....	83
Figura 42. Variación en el tiempo de potenciales de corrosión de probetas de acero galvanizado en soluciones saturadas de pigmento en electrolito soporte de NaCl 0,1M... 85	85
Figura 43. Imagen superficial obtenida por SEM y análisis químico de probeta de acero galvanizado posterior a las 48 horas de inmersión.....	88

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de las capas intermetálicas de Fe-Zn del galvanizado por inmersión en caliente.....	4
Tabla 2. Productos formados por la exposición del zinc en diferentes medios. ....	7
Tabla 3. Clasificación de pinturas según el método de formación de película .....	10
Tabla 4. Lista de pigmentos anticorrosivos comerciales. ....	12
Tabla 5. Ficha técnica de los tanatos de zinc .....	14
Tabla 6. Comparación económica de protección de pintura sobre acero y sobre galvanizado. ....	24
Tabla 7. Compatibilidad de las pinturas sobre el acero galvanizado.....	29
Tabla 8. Condiciones de ensayo, según norma ASTM B117, para el envejecimiento acelerado en la cámara de niebla salina .....	43
Tabla 9. Condiciones de ensayo, según norma ASTM G87, para el envejecimiento acelerado en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	44
Tabla 10. Cantidades en peso de los componentes de la parte A del wash primer de cromato de zinc .....	46
Tabla 11. Porcentaje en peso de los componentes de la parte B (Catalizador de wash primer).....	47
Tabla 12. Peso equivalente de los pigmentos empleados en las formulaciones. ....	48
Tabla 13. Lista de insumos y pesos para la formulación de imprimante epóxico pigmentado con cromato de zinc (método 1) .....	50
Tabla 14. Lista de insumos y pesos para la formulación de imprimante epóxico pigmentado con tanto T3 (método 2).....	51
Tabla 15. Condiciones climáticas promedio para el pintado de probetas.....	52
Tabla 16. Esquema de pintado.....	53
Tabla 17. Niveles de cloruros (norma: ASTM D1411) y sulfatos (norma: HACH 8051) sobre el acero galvanizado envejecido parcialmente en atmósfera natural y cámaras de corrosión acelerada .....	62
Tabla 18. Perfil de rugosidad en probetas de acero galvanizado nuevo, envejecido y lijado. ....	63
Tabla 19. Valores de finura de los recubrimientos formulados según la norma ASTM 1210.....	65
Tabla 20. Espesores promedios de cada recubrimiento para los ensayos de corrosión acelerada. ....	66
Tabla 21. Grado de adherencia de recubrimientos sobre probetas de acero galvanizado nuevo y envejecido en diferentes condiciones, según la norma ASTM D3359 (método B) .....	67
Tabla 22. Valores de grado de oxidación según norma ASTM D610.....	69
Tabla 23. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Li y A.G.- Ena pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de niebla salina .....	71
Tabla 24. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Si y A.G.- Li pintadas con WP/AQ, EP y EPA expuestas en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	75
Tabla 25. Grado de ampollamiento de probetas pintadas expuestas en la cámara de niebla salina .....	80

Tabla 26. Grado de ampollamiento de probetas pintadas expuestas en la cámara de SO <sub>2</sub> .....	81
Tabla 27. Resultados del comportamiento en la zona de incisión de probetas pintadas de acero galvanizado nuevo y envejecido, sometidos a ensayos de corrosión acelerada en niebla salina y SO <sub>2</sub> , según norma ASTM D1654. ....	84
Tabla 28. Resultados de la resistencia a la polarización (RP) y relación (RP <sub>Pigmento</sub> /RP <sub>Control</sub> ) del acero galvanizado nuevo en soluciones de NaCl 0,1M sin y con pigmentos anticorrosivos .....	86
Tabla 29. Resultados de la resistencia a la polarización del acero galvanizado (Ens) en soluciones de NaCl 0,1M sin y con pigmentos anticorrosivos. ....	87



## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1. El acero y la corrosión

**La corrosión, de acuerdo a la DIN EN ISO 8044, es definida como: “la interacción física entre un metal y su entorno, dando como resultado cambios en las propiedades de dicho material y que puede dar lugar a significativos deterioros del metal, del medio ambiente o el sistema el cual ellos forman parte”.** Desde un punto de vista químico, es posible definir la corrosión como la transición de un metal a su forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos, etc., compuestos termodinámicamente más estables (Z. Ahmad, 2006).

Se estimó que la corrosión genera un costo total de \$ 2,5 trillones, equivalente a 3,4% del producto bruto interno (PBI), en el año 2013 (NACE, 2016). Tales pérdidas económicas se clasifican en pérdidas directas e indirectas. Las pérdidas directas son aquellos costos necesarios para la reparación o reemplazo de estructuras, maquinarias o equipos que han sido afectados por la corrosión, mientras que los costos indirectos son más difíciles de establecer y podemos ejemplificarlos como: pérdidas por parada de producción, pérdidas de productos o por contaminación de los mismos, pérdidas por accidentes, lesiones y hasta las muertes, entre otros (E. Otero, 2001)

Por su parte, el acero es un material muy utilizado en la industria de la construcción y edificaciones, debido a su alta resistencia y durabilidad (S. Shibli, 2015). Según reporta **en el año 2016 la “Asociación Internacional del Acero” la producción del acero alcanzó en el año anterior (2015) los 1623 millones de toneladas anuales**, cifra que ha ido en incremento durante la última década, esta tendencia de producción se encuentra esquematizada en la [figura 1](#). No obstante, este material es altamente susceptible a la corrosión cuando está sometido a diferentes ambientes como las atmosferas marinas, industriales y urbanas. (S. Shibli, 2015).

Es por ello que la búsqueda de métodos de protección del acero frente a la corrosión atmosférica se ha vuelto un asunto de suma importancia. Por ende, los recubrimientos metálicos y orgánicos son los métodos de protección más utilizados, los cuales tienen la finalidad de retrasar y/o reducir el deterioro de estructuras fabricadas con acero (B. Del Amo, 2004). Entre ellos, los recubrimientos de zinc son, probablemente, los más efectivos para la protección del acero contra la corrosión. (A. Pritzel dos Santos, 2015).

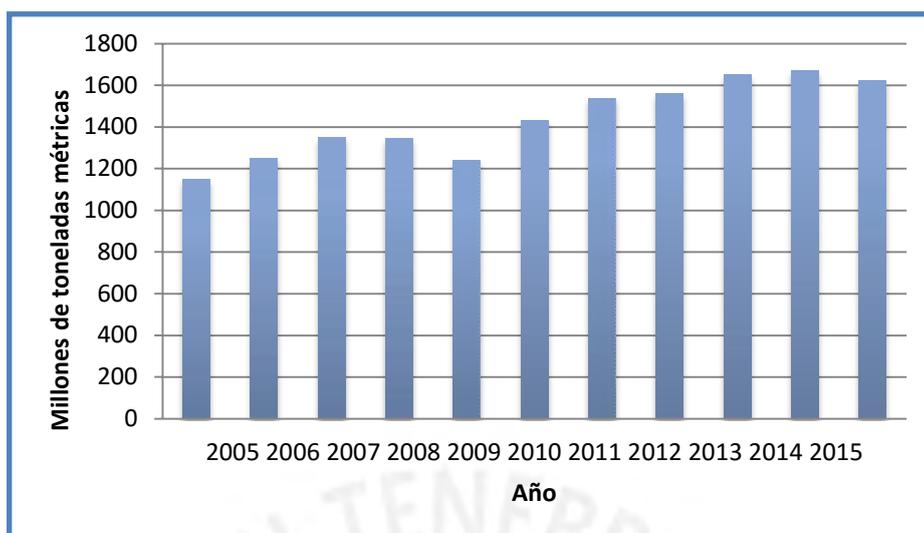


Figura 1. *Producción anual del acero a nivel mundial. Adaptado de la Asociación Internacional del Acero, 2016.*

## 1.2. Acero galvanizado

El zinc y aleaciones base zinc han sido utilizados desde tiempos remotos como revestimientos protectores contra la corrosión para productos de hierro y acero (AGA, 2015). Su efectividad se debe a que este metal actúa como una capa barrera muy adherente y, además, proporciona una protección galvánica; es decir, actúa como ánodo de sacrificio (A. Pritzel dos Santos, 2015).

Durante los últimos años se ha registrado una producción anual de más de 13 millones de toneladas de zinc en el mundo, utilizándose más del 50% en la industria del acero galvanizado (AGA, 2015). La figura 2, muestra los principales países productores de zinc y los miles de toneladas métricas de su producción a nivel mundial, siendo el Perú el segundo país con mayor volumen de obtención de dicho metal, durante el año 2016.

Existen diversas técnicas para aplicar un recubrimiento de zinc, entre las cuales se encuentran: el galvanizado por inmersión en caliente (*Hot-dip galvanizing*), el electrozincado, la metalización de zinc (*Hot spray zinc*), el zincado mecánico y las pinturas ricas en zinc (S. Shibli, 2015). De todas las técnicas mencionadas, el galvanizado por inmersión en caliente es considerado como uno de los más efectivos métodos de aplicación del zinc (B. Lin, 2008).

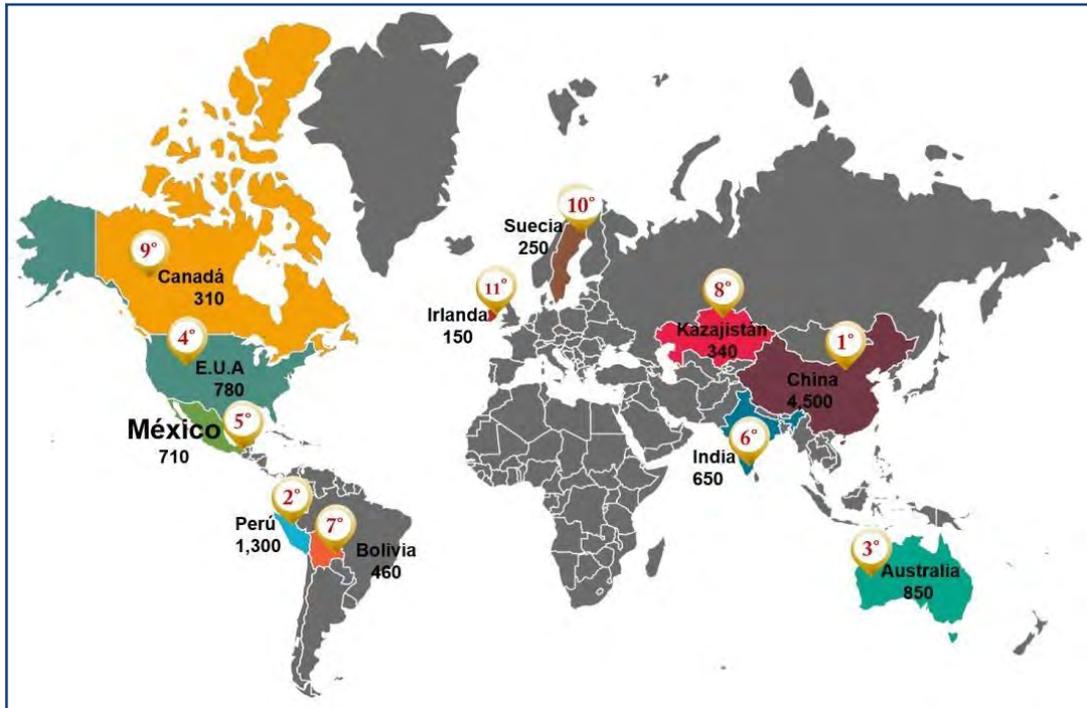


Figura 2. Producción de zinc a nivel mundial. USGS (2016)

### 1.2.1. Definición y propiedades

El galvanizado por inmersión en caliente se obtiene por inmersión de las piezas a proteger en un baño de zinc fundido. En este proceso tiene lugar la interdifusión de ambos elementos, formándose varias capas aleadas y una capa externa de zinc de la misma composición que el baño de galvanizado. (J. Eijnsvergen, 1994). La figura 3 muestra una micrografía de las capas formadas al solidificar el recubrimiento de galvanizado, mientras que la tabla 1 nos brinda las características más relevantes de cada capa. Los parámetros que van a caracterizar el recubrimiento del galvanizado son: la temperatura del baño del zinc fundido, el tiempo de inmersión, la velocidad con la que se retira el material y la composición del baño (S. Shibli, 2015). Por otro lado, el galvanizado en continuo o en línea, es un proceso derivado del galvanizado por inmersión en caliente. Este proceso es aplicado generalmente para láminas de acero, las cuales son continuamente inmersas en el baño fundido. La diferencia metalúrgica de ambos procesos es que en el galvanizado en continuo hay poca presencia de aleación hierro/zinc (C. Munger, 1999).



Figura 3. Micrografía de las capas intermetálicas de un convencional acero galvanizado obtenido por inmersión en caliente. Adaptado de GAA (2012).

Tabla 1. Características de las capas intermetálicas de Fe-Zn del galvanizado por inmersión en caliente. Adaptado de S. Shibli (2015).

Variables	Fase			
	$\eta$ -eta	$\zeta$ -zeta	$\delta$ -delta	$\gamma$ -gamma
Estequiometría	Zn	FeZn <sub>13</sub>	FeZn <sub>10</sub>	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>
% en peso de hierro	0	5-6	7-11,5	23,5-28
Estructura cristalina	HCP	Monoclínico	Hexagonal	BCC
Átomos/Celda unitaria	6	28	555	52
Dureza (DPN)	70	179	244	250

El acero galvanizado es el método de protección principalmente utilizado en el sector de construcción (A. Nazarov, 2012). También es usado en la industria automovilística, y para la protección de puentes, oleoductos, torres de refrigeración, así como para aumentar la vida útil de electrodomésticos, ferrocarriles, obras de electrificación, entre otros (A. Simões, 2011). Esta técnica genera una alta demanda mundial, ya que brinda una excelente resistencia a la corrosión y puede ser aplicado a distintas formas de piezas. Además, posee una baja densidad, bajo costo y puede ser reciclado (S. Shibli, 2015).

#### 1.2.2. Mecanismo de protección del acero galvanizado

La efectividad del acero galvanizado, se debe a la combinación de tres distintos mecanismos: 1) el efecto barrera debido a la capa de zinc; 2) el efecto barrera de la capa

formada por los productos de corrosión del zinc; 3) la acción catódica que otorga la interacción galvánica del zinc con el acero (V. Padilla, 2014). A continuación se detallará brevemente los mecanismos de protección.

#### 1.2.2.1. Protección barrera

Se basa en el aislamiento del acero con el ambiente y los electrolitos, el sistema barrera será eficiente mientras que el recubrimiento de zinc permanezca intacto e impenetrable (C. Soriano, 2016)

#### 1.2.2.2. Protección barrera debido a los productos de corrosión de zinc

La reacción del recubrimiento de zinc con la atmosfera forma una capa de productos de corrosión, entre ellos la pátina de zinc, que impermeabiliza el metal a proteger de los agentes externos (C. Soriano, 2016).

#### 1.2.2.3. Protección catódica

El mecanismo por protección catódica, también es conocido como protección por sacrificio, y es presentado en la [figura 4](#). El zinc por ser un metal más activo que el hierro actúa como ánodo y el hierro por ser más noble actúa como cátodo. Por tal motivo, al estar conectados eléctricamente el zinc y acero, y en presencia de un electrolito el zinc empieza a consumirse (corroerse), mientras que el acero es protegido (F. Porter, 1994). Debido a la protección catódica, el galvanizado será capaz de proteger al acero cuando este es expuesto a la atmósfera, por posibles arañazos, cortes, entre otros (AGA, 2012).

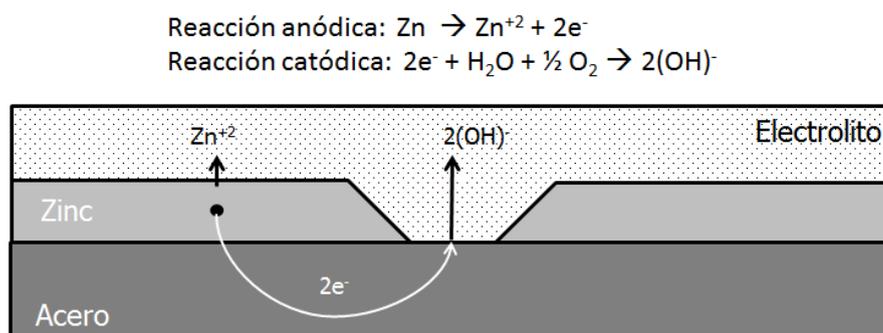


Figura 4. *Esquema de protección catódica del recubrimiento del zinc sobre el acero.*  
*Adaptado de F. Porter (1994)*

### 1.2.3. Proceso de corrosión del acero galvanizado

El proceso de corrosión del acero galvanizado es complejo (V. Padilla, 2014) y ha sido descrito en 3 etapas. La [figura 5](#), esquematiza tales etapas. En la primera etapa, toma lugar la disolución de la capa de zinc, la cual es remplazada progresivamente por la formación de productos de corrosión del zinc, principalmente del óxido de zinc, la cual forma una capa adherente, porosa, de color blanco. Además, en esta etapa, la protección galvánica que el zinc otorga al acero ocurre cuando pequeñas áreas del acero son expuestas al medio ambiente debido a rasguños u otras imperfecciones. En la segunda etapa, se evidencia un incremento en el espesor de la capa de productos de corrosión, mientras que el zinc se agota. Durante esta etapa, el frente de corrosión alcanza la capa de aleación de Zn-Fe y el acero galvanizado experimenta un cambio de su potencial de corrosión a valores más nobles (C. Soriano, 2016). Por último, en la tercera fase, la velocidad de corrosión del hierro incrementa rápidamente, debido a la ausencia de la capa de zinc y sus óxidos correspondientes, que protegían al sustrato (C. Soriano, 2016).

Los productos de corrosión del zinc expuesto a la atmósfera, son influenciados por la presencia de los constituyentes del aire, tales como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{Cl}^-$  y por la humedad presente (F. Mansfeld, 1987). Los productos de reacción más frecuentes son presentados en la [tabla 2](#). De los productos generados, resalta la pátina de zinc, compuesta por el hidróxido de zinc (producto de la reacción entre el zinc y la humedad), y las sales básicas de zinc formadas (F. Mansfeld, 1987). Por consiguiente, la composición de la pátina de zinc, dependerá del medio de exposición, así como también del tiempo a la cual estará expuesto el material (F. Porter, 1994). Entre ellas, la pátina de zinc compuesta por una película básica de carbonato de zinc (formada por el  $\text{CO}_2$  del medio) se caracteriza por ser una capa muy adherente, relativamente insoluble y responsable de la protección tipo barrera contra la corrosión (X. Suárez, 2014).

En un ambiente marino, que es húmedo y salobre, tienden a formarse en la superficie cloruros de zinc y oxiclорuros, que junto a las partículas de sales precipitadas aceleran la corrosión del sustrato. Por otro lado, en una atmósfera ácida, generada en una zona industrial, la capa de zinc se disuelve relativamente de manera rápida formando sulfato de zinc. Este compuesto se hidroliza con la humedad del ambiente, reduciendo rápidamente la capa protectora de galvanizado (J. Eijnsvergen, 1994).

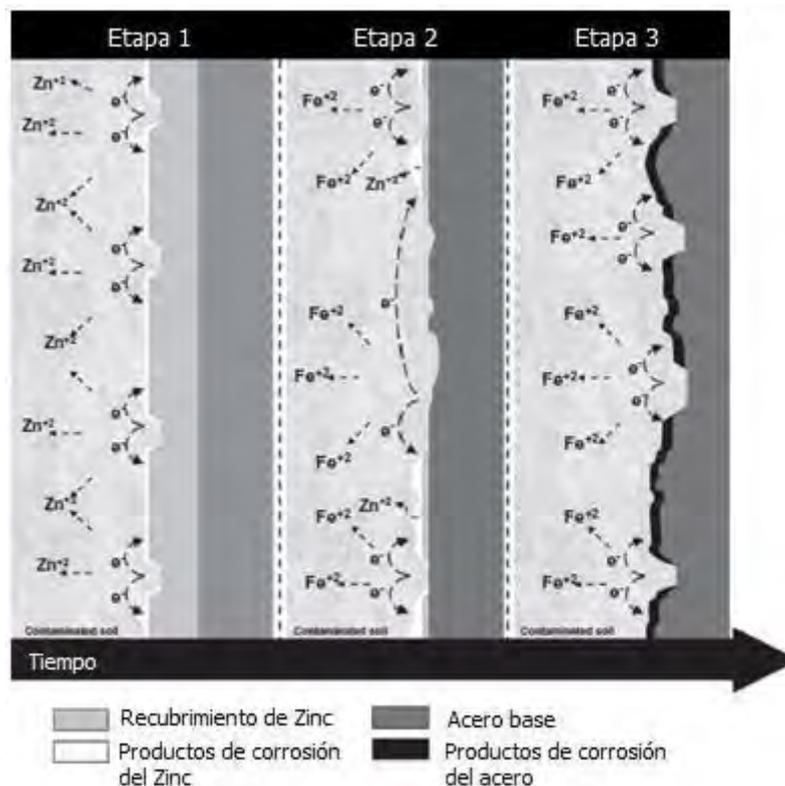


Figura 5. Representación esquemática de las etapas de corrosión del acero galvanizado. Adaptado de V. Padilla, 2014.

Tabla 2. Productos formados por la exposición del zinc en diferentes medios. Adaptado de J. Eijnsvergen (1994).

Principales reacciones en medio urbano	
Formación de óxido de zinc:	$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$
Formación de hidróxido de zinc:	$2Zn + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Zn(OH)_2$
Formación de la pátina de zinc:	$5Zn(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow 2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 + 2H_2O$
Principales reacciones en atmosfera salina y marina	
Formación de Cloruro de zinc	$2Zn + 2H_2O + O_2 + 2NaCl \rightarrow ZnCl_2 + Zn(OH)_2 + 2NaOH$
Formación de Oxicloruro de zinc	$2Zn + 2H_2O + 4NaCl + 3O_2 \rightarrow 2Zn(OCl)_2 + 4NaOH$
Bajo depósito de sales	$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$ (Incrustación de sales en la superficie)
Principales reacciones en atmosfera industrial	
Formación de Sulfato de zinc	$Zn + O_2 + SO_2 \rightarrow ZnSO_4$
Disolución de la pátina de zinc	$2Zn(HCO_3)_2 + O_2 + 2SO_2 \rightarrow 2ZnSO_4 + 4CO_2 + 2H_2O$
Hidrólisis del sulfato de zinc	$2ZnSO_4 + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2ZnSO_4 + 4CO_2 + 2H_2O$

### 1.3. Recubrimientos orgánicos

#### 1.3.1. Generalidades

Los recubrimientos orgánicos (las pinturas) son ampliamente usados para proteger superficies metálicas de la corrosión. Se estima que alrededor de un 85% de estructuras expuestas a medios corrosivos son protegidos con un recubrimiento orgánico (M. Bethencourt, 2003). Según la norma DIN 55945 (1996) las pinturas se definen como: **“Materiales de revestimiento líquido, pastoso o en polvo que permiten producir recubrimientos ópticamente opacos con propiedades decorativas, protectoras y propiedades técnicas específicas”**. Otros autores definen las pinturas como mezclas líquidas que se esparcen sobre una superficie formando una capa fina, húmeda y uniforme que al secarse forma una película dura y adherente (V. Mannari, 2015).

Los recubrimientos orgánicos son métodos de protección económicos y brindan versatilidad (R. Naderi, 2009), aportando distintas funciones. Entre ellas destacan la resistencia a la corrosión y al desgaste; además, las pinturas otorgan buena apariencia estética (E. Huttunen-Saarivirta, 2011). Las pinturas son consideradas productos semi-terminados (intermedios), ya que no pueden ser utilizadas de manera aislada. Estos medios de protección siempre son aplicados sobre superficies para mejorar su durabilidad, volverlas más atractivas, seguras y elevar su precio final. En pocas palabras, las pinturas aportan un valor agregado a los productos (V. Mannari, 2015).

Las pinturas son usualmente aplicadas sobre las superficies por brocha, rodillo o rociado. Estas mezclas son suministradas como base-agua, base-solvente, con baja viscosidad o de consistencia pastosa (V. Mannari, 2015).

#### 1.3.2. Composición básica de una pintura

Los recubrimientos orgánicos son mezclas complejas de sustancias químicas, las cuales son agrupadas en 4 categorías: (1) resinas, (2) componentes volátiles (solventes), (3) pigmentos, y (4) aditivos. (Z. Wicks, 2007) La combinación de estos elementos proporciona una alta eficiencia de protección anticorrosiva (D. El-Hamid, 2011). A continuación se describirán brevemente cada componente.

### 1.3.2.1. Resina

También denominado aglutinante, es el componente principal de las pinturas, y proporciona la mayoría de las propiedades químicas y físicas del recubrimiento. Estos materiales están compuestos de largas moléculas químicas (polímeros) (C. Hare, 1994). La resina es el material responsable de formar una película dura y continua, la cual se va a adherir al sustrato (superficie a ser recubierta) (Z. Wicks, 2007). Otra propiedad que aporta las resinas es la de unir o ligar las partículas de pigmentos en la película seca (V. Mannari, 2015).

#### 1.3.2.1.1. Mecanismos de formación de película

La formación de película, también denominado endurecimiento (P. Mischke, 2010), es la transición de la pintura aplicada desde el estado líquido hasta el estado sólido. Dos etapas ocurren simultáneamente o una después de la otra, ellos son: el secado (proceso físico) el cual consiste básicamente en la evaporación de solvente (incluyendo el agua) y el curado (proceso químico), donde el peso molecular y entrecruzamiento de cadenas poliméricas incrementa, (B. Müller, 2006) (Figura 6). Sin embargo, puede darse la ausencia de reacción química, cuando la formación de película se da solo por evaporación de solvente (polímeros termoplásticos), como son las resinas acrílicas, de cloro caucho, entre otras (P. Mischke, 2010). Las pinturas suelen clasificarse según el método de formación de película, la tabla 3 detalla algunos ejemplos representativos de cada clase de pintura.

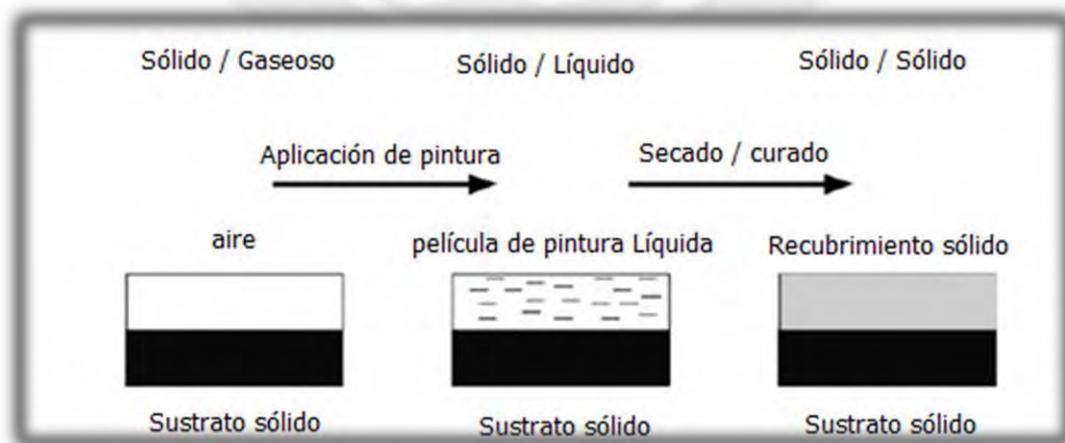


Figura 6. Representación de la formación de película de pintura sobre sustrato. Adaptado de B. Müller (2006).

Tabla 3. *Clasificación de pinturas según el método de formación de película, adaptado de G. Abarca, (2003)*

Método de formación de película	Ejemplos de pinturas
Secado por evaporación de solvente	Acrílicas, Vinílicas, caucho clorado, bituminosas
Secado por evaporación más oxidación	Alquídicas puras, alquídicas modificadas, siliconas
Secado por evaporación más reacción química	Epóxicas, poliuretanos, poliésteres, siliconas con secado al horno

### 1.3.2.2. Pigmentos

De acuerdo a la DIN 55 943, los pigmentos son partículas finamente divididas, insolubles en el medio de aplicación y pueden ser empleados ya sea para impartir color o como agentes anticorrosivos. Generalmente son componentes inorgánicos tales como óxidos o silicatos, aunque también existe un amplio rango de pigmentos orgánicos. (C. Hare, 1994)

Los pigmentos pueden ser clasificados de acuerdo a la función que cumplen en la pintura. Los pigmentos primarios tienen como finalidad dar color y opacidad a la película formada. (Z. Wicks, 2007). Los pigmentos funcionales aportan características específicas como: resistencia a la corrosión, resistencia a la luz ultravioleta, propiedades anticrustantes, entre otras (V. Mannari, 2015). Y un último grupo denominado cargas, los cuales agregan resistencia mecánica a la película, reducen y controlan el brillo y, bajo ciertas circunstancias, reducen la permeabilidad. (C. Hare, 1994)

La morfología de las partículas, ha sido clasificada por la norma DIN EN ISO 18451-1. Según este modelo, existen 3 clases de partículas presentes en el pigmento en polvo, estas son: partículas primarias, agregados y aglomerados. Las 3 clases de partículas son esquematizadas en la [figura 7](#).

Las partículas primarias son cristales individuales tal y cual fueron formados durante el proceso de fabricación; tal proceso es el responsable de controlar el tamaño de partícula (A. Tracton, 2007). Su morfología relativamente simple puede variar dentro de

una amplia gama de formas (isométrico, cúbico, acicular, romboidal, irregular, etc.) (J. Oyarzún, 2015).



Figura 7. Clasificación de pigmentos de acuerdo a su morfología y agrupación. Adaptado de A. Goldschmidt, 2007.

Las partículas agregadas son acumulaciones de partículas primarias unidas entre ellas a través de la superficie y muestran una estructura empaquetada. Los agregados se forman durante el periodo de precipitación (A. Tracton, 2007). Debido a su alta fuerza de adhesión entre los cristales, los agregados no pueden dividirse en sus componentes por trituración y no tienen superficie interna de adsorción (J. Oyarzún, 2015).

Por otro lado, las partículas aglomeradas son formadas por la coalescencia de partículas primarias, unidas por los bordes y esquinas. Su área superficial es ligeramente menor que la suma de sus componentes y son accesibles a la adsorción. (J. Oyarzún, 2015). Dichos aglomerados frecuentemente son formados durante el secado de la torta (precipitación de pigmentos) y la posterior molienda en seco de los grumos (A. Tracton, 2007).

#### 1.3.2.2.1. Pigmentos anticorrosivos

##### a. Definición y propiedades

Son pigmentos que dan protección contra la corrosión. Principalmente actúan de dos formas: Por interacción electroquímica con la superficie metálica (protección activa) y como efecto barrera (protección pasiva) (U. Poth, 2008). El valor comercial de los pigmentos inhibidores de la corrosión depende básicamente de la toxicidad, eficiencia inhibidora y precio. Su vasta compatibilidad con todos los tipos de pintura y buen

desempeño en la mayoría de los sustratos metálicos, definen su eficiencia (J. Sinko, 2001). Además, el poder inhibitor de los pigmentos anticorrosivos depende de variables como la solubilidad del pigmento, el pH, propiedades del sustrato y composición de la solución (A. Bastos, 2005).

b. Antecedentes

Los pigmentos anticorrosivos que contienen plomo y cromo, como el minio de plomo, cromato de plomo, cromato de zinc, entre otros, conocidos como convencionales, han sido usados por varios años para mejorar la durabilidad de las pinturas y, así, proteger a las superficies metálicas (U. Poth, 2008). En el caso de los pigmentos a base de cromo, el efecto perjudicial que produce el Cr<sup>+6</sup> al medio ambiente y a la salud, debido a su toxicidad, ha sido motivo de incontables estudios para encontrar nuevos pigmentos ecológicos que reemplacen a los pigmentos convencionales (J. Sinko, 2001). La *tabla 4*, presenta algunos de los pigmentos anticorrosivos comerciales a base de cromato y sin cromo.

Tabla 4. *Lista de pigmentos anticorrosivos comerciales. Adaptado de J. Sinko (2001).*

Pigmentos a base de cromato	Pigmentos anticorrosivos (sin cromo)
$A_m^{n+} B_n$	$A_m^{n+} B_n$
CaCrO <sub>4</sub>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ).2.H <sub>2</sub> O
SrCrO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .3ZnCrO <sub>4</sub> .Zn(OH) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	SrHPO <sub>4</sub> .0.5H <sub>2</sub> O
BaCrO <sub>4</sub>	MgHPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O
Zn <sub>5</sub> CrO <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <sup>a</sup>	ZnMoO <sub>4</sub>
PbCrO <sub>4</sub>	CaMoO <sub>4</sub>
	Ba(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
	CaSiO <sub>3</sub>
	ZnHPO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O
	NaNO <sub>2</sub>
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>

<sup>a</sup> Cromato de zinc básico

Pigmentos a base de fosfato de zinc, han sido usados por muchos años como reemplazo de los pigmentos a base de cromato, ya que son 50 veces menos tóxicos que los cromatos, no son demasiado costosos (M. Bethencourt, 2003). Los pigmentos de

fosfato de zinc muestran buena efectividad en áreas industriales (D. El-Hamid, 2011); sin embargo, algunos investigadores consideran que el efecto inhibidor está muy por debajo de la que proporciona el cromato de zinc (C. Deyá, 2010; R. Naderi, 2013).

Modificaciones de los fosfatos de zinc han sido tema de investigaciones, con la finalidad de mejorar la efectividad de inhibición (A. Bastos, 2005). Según Naderi y col. (2009), los fosfosilicatos de zinc y aluminio brindaron una mejor inhibición contra la corrosión en comparación con los fosfatos no modificados. Similarmente, D. El-Hamid y col. (2011) estudiaron y compararon el comportamiento de fosfosilicatos hidratados de calcio y aluminio como pigmentos en pinturas alquídicas y epóxicas en medios agresivos, obteniendo resultados aceptables. Estos últimos estudios han utilizado fosfatos de segunda generación; no obstante, hoy en día, los poli fosfatos de aluminio-zinc o aluminio-estroncio, fosfatos de tercera generación, son también utilizados (R. Naderi, 2013).

En recientes investigaciones, M. Fedel y col. (2012) estudiaron el uso de óxido de tierras raras; el óxido de cerio junto a la sílice demostró dar buenas propiedades a la pintura sobre el acero galvanizado, brindando protección anticorrosiva y buena adhesión. Por otro lado, en otro estudio, el uso de iones de lantano (III) mezclados con zeolita y bentonita ha demostrado proporcionar un eficiente efecto inhibidor de corrosión, mediante un mecanismo de operación basado en la modificación cinética de la reducción catódica del oxígeno (S. Roselli, 2014). Además, pigmentos con componentes orgánicos, como el benzoato básico de zinc, estudiados por G. Blustein y col. (2006) actuaron de forma satisfactoriamente cuando han sido formulados en pinturas epóxicas.

Otro pigmento de fuente natural (orgánico) que brinda excelentes propiedades inhibidora de corrosión es el tanato de zinc. Tal pigmento es un compuesto organometálico sintetizado por el catión metálico zinc y taninos. Estos últimos son polifenoles, compuestos obtenidos de diferentes plantas como el Quebracho (*Schinopsis*). (N. Bellotti, 2012). J. Amalvy y col. estudiaron el comportamiento anticorrosivo del tanato de zinc, donde los taninos fueron obtenidos del Quebracho (procedencia del tipo condensado), compuestos naturales, no tóxicos y biodegradables. Tales pigmentos demostraron aceptable protección anticorrosiva en comparación con el tetroxicromato de Zinc (pigmento convencional, pero tóxico).

A continuación se detallará las principales características del tanato de zinc, pigmento en estudio en la presente investigación.

### 1.3.2.2.2. Tanato de zinc

Los tanatos de zinc que se utilizarán en el presente estudio fueron sintetizados por A. Hadzich (2016). Estos pigmentos se prepararon a partir de la Tara (*Caesalpinia spinoasa*), una fuente de taninos hidrolizables, y una sal de iones zinc; sus principales características físico-químicas se encuentran en la tabla 5. A. Hadzich (2016) comparó su comportamiento inhibitor con dos pigmentos comerciales: fosfato de zinc modificado con molibdato y cromato de zinc, mediante ensayos electroquímicos y de corrosión acelerada (pinturas preparadas con los tanatos de zinc). Dicho estudio demostró que el comportamiento anticorrosivo de los tanatos de zinc es similar al de un fosfato de zinc comercial, y que, además, la presencia de estos pigmentos anticorrosivos en pinturas alquídicas y wash primers aplicadas sobre acero mejora la adhesión de la película protectora.

Tabla 5. *Ficha técnica de los tanatos de zinc sintetizados por A. Hadzich (2016).*

Característica	Tanato de zinc		Método de análisis
	T3	T4	
Absorción de aceite (Spatula Rub-Out)	74.4	55.8	ASTM D281
Residuo en malla, 45 $\mu$ (%)	24.9	0	ASTM D185A
pH extracto acuoso, 25°C	6.99	7.07	ISO 787/9
Gravedad específica	2.93	2.89	ASTM D153
Cloruros (Cl <sup>-</sup> ), 25°C (% m/m)	<0.01	<0.01	ISO 787/8 - EPA 300.0
Cloruros (Cl <sup>-</sup> ), $\geq 100^\circ\text{C}$ (% m/m)	0.013	0.01	ISO 787/3 - EPA 300.0
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), 25°C (% m/m)	<0.01	<0.01	ISO 787/8 - EPA 300.0
Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), $\geq 100^\circ\text{C}$ (% m/m)	0.03	0.028	ISO 787/3 - EPA 300.0
Solubilidad en agua, 25°C (% g/g)	2.83	2.72	ISO 787/8
<b>Solubilidad en agua , <math>\geq 100^\circ\text{C}</math> (% g/g)</b>	4.88	4.53	ISO 787/3
Pérdida por ignición (% m/m)	49.7	38.6	ISO 6745/7
Contenido de zinc (% m/m)	38.6	47.13	ISO 6745/8 - EPA 200.7

### 1.3.2.3. Aditivos

Los aditivos son compuestos que se agregan en pequeñas cantidades a la formulación de la pintura (hasta 5% en peso), para mejorar o modificar las propiedades de la misma. Las cantidades y el tipo de aditivos deben ser seleccionados

cuidadosamente, ya que de no ser usados adecuadamente podrían traer resultados no favorables (V. Mannari, 2015).

Entre los aditivos de mayor importancia en la industria de las pinturas, están aquellos que controlan la estabilidad del pigmento dentro del vehículo, y mejoran la resistencia a la sedimentación. Otros aditivos de gran interés son los plastificantes los cuales proporcionan flexibilidad al recubrimiento, modificando al vehículo. Adicional a ello, agentes secantes y catalizadores son empleados para acelerar el proceso de curado de la película de pintura. (C. Hare, 1994)

#### 1.3.2.4. Solventes

Los solventes son esencialmente compuestos volátiles que se evaporan después de aplicar la película de pintura. Su función primordial es controlar la viscosidad (V. Mannari, 2015), permitiendo el fácil manejo del recubrimiento durante su aplicación. (Z. Wicks, 2007). La elección del solvente influye en la viscosidad, propiedades de flujo, velocidad de secado, brillo, entre otros (C. Munger, 1999). El volumen de solvente es el responsable del control de la reactividad en sistemas de curado químico, ya que impide que componentes químicos reactivos entre sí se mezclen antes y durante el proceso de aplicación (C. Hare, 1994).

Existen en la actualidad diversidades tipo de solventes, siendo los de tipo orgánicos los más utilizados, por ejemplo, el xilol, butanol, acetona, etc. Cabe resaltar que cada tipo de resina es compatible con ciertos solventes; de no seleccionarse el adecuado podría traer consecuencias no deseadas después de la aplicación. (C. Munger, 1999). Sin embargo, muchos de estos solventes son compuestos orgánicos volátiles (COV), que generan un efecto dañino en la salud humana y el medio ambiente (Z. Wicks, 2007). Como alternativa para reducir el impacto ambiental que producen los COV, las pinturas a base agua pueden ser una práctica y efectiva solución, además estas pinturas son de fácil aplicación y a la vez económicas (Y. Nakayama, 1998).

#### 1.3.3. Sistema de multicapas

Debido a que las propiedades requeridas de un recubrimiento no pueden ser alcanzadas con una simple capa de pintura, un sistema de multicapas es necesario para alcanzar la protección solicitada (B. Müller, 2006). Cabe resaltar que el número de capas dependerá del tipo de sustrato al cual se aplicará el recubrimiento. (R. Lambourne, 1999).

Un sistema común de multicapas está conformado, normalmente, por el imprimante, capa intermedia y la capa superior, (figura 8).

El imprimante o *primer* tiene como función actuar como base del sistema multicapas, generar adhesión sobre el sustrato metálico y la capa intermedia, además de inhibir la corrosión del metal base por diferentes mecanismos (U. Poth, 2008). Para tal finalidad, esta primera capa de recubrimiento debe contener los pigmentos inhibidores de corrosión (C. Munger, 1999). En particular, el imprimante es considerado el elemento crítico en sustratos como el acero galvanizado, porque es el principal responsable de la unión entre el sustrato y el recubrimiento (B. del Amo, 2004).

La capa intermedia tiene la finalidad de mejorar la protección por efecto barrera del sustrato, crear una óptima superficie para la capa de acabado (R. Lambourne, 1999). Entre otras importantes propiedades están las de mejorar la resistencia mecánica, así como la absorción de las cargas mecánicas ante impactos (B. Müller, 2006), mejorar la resistencia química, reducir la velocidad de transferencia de humedad, entre otras. Estas propiedades están directamente relacionadas con el incremento de espesor de esta capa y del sistema en general (C. Munger, 1999).

Por último, la capa superior o de acabado es considerada la primera línea de defensa contra agentes agresivos del entorno como compuestos químicos, humedad, etc. Por ende, se encarga de extender la protección del sistema multicapas (C. Munger, 1999). Las propiedades más relevantes son: la resistencia a la intemperie (rayos UV, lluvia, humedad, etc), resistencia química, resistencia a la abrasión, resistencia a petróleo, etc. (B. Müller, 2006). Además, proporciona características estéticas como color, textura y brillo. (R. Lambourne, 1999).

#### 1.3.4. Mecanismo de protección de las pinturas

Una de las funciones principales de las pinturas es de proteger a las superficies de los daños por el entorno exterior (V. Mannari, 2015). Para lo cual, se consideran 3 mecanismos de protección importantes: la protección por efecto barrera, inhibición y la protección catódica.

##### 1.3.4.1. Protección por efecto barrera

La protección barrera tiene como fundamento minimizar el acceso de agentes externos, como son el oxígeno y humedad, hacia la superficie. Es por ello que para

asegurar una efectiva protección barrera, variables como la selección de resina, tipo y concentración de pigmentos son algunos de los aspectos a considerar en la formulación. (C. Hare, 2001). La pigmentación toma un significativo efecto en la retención de agentes externos, siendo más eficaz la protección cuando mayor sea su concentración en la pintura. Sin embargo, un aumento excesivo en la concentración de pigmentos puede originar vacíos y con ello aumentar el pasaje de contaminantes (Z. Wicks, 2007). Ejemplos de pigmentos que mejoran la protección barrera son los pigmentos de morfología laminar (como las escamas de Aluminio) (A. Tracton, 2007). Adicionalmente, un sistema multicapas proporciona la ventaja de mejorar la protección barrera, siendo la capa intermedia y la superior las que dan mayor permeabilidad, ello en relación con el aumento de espesor de cada capa (Z. Wicks, 2007).

#### 1.3.4.2. Protección por inhibición

El mecanismo de protección por inhibición, frecuentemente involucra agentes inhibidores, capaces de reaccionar con la humedad absorbida dentro del recubrimiento y pasivar al sustrato metálico (figura 8). Los compuestos inhibidores son pigmentos, los cuales generalmente están formulados en el imprimante (C. Munger, 1999). La pasivación es la reducción de reactividad de un metal con el entorno bajo específicas condiciones electrolíticas (C. Hare, 2001). La insolubilización o fijación de compuestos solubles, como son las sustancias compuestas por iones agresivos, tales como los sulfatos y cloruros (iones agresivos), es otro mecanismo de inhibición. Este último mecanismo consiste en la precipitación de una sal, formada por el catión del pigmento inhibidor y el anión estimulador de la corrosión; el precipitado formado debe ser estable, insoluble e inerte (O. Knudsen, 2006). La protección por inhibición también puede llevarse a cabo por modificación del pH del medio. Por ejemplo, el uso de minio de plomo ( $Pb_3O_4$ ) formulado en imprimantes alquídicos incrementan el pH y neutraliza los ácidos grasos generados por la resina; ello es atribuido por la acción de un compuesto soluble de óxido de plomo (II) ( $PbO$ ), el cual está presente entre 2 a 15% en el minio de plomo (Z. Wicks, 2007). Caso particular de inhibición presentan los pigmentos a base de fosfatos de zinc, los cuales se hidrolizan al reaccionar con la humedad que penetra a través del recubrimiento, formando hidróxido de zinc e iones de fosfato secundarios. Tales iones de fosfato forman una capa protectora con el sustrato de hierro, la cual previene la corrosión (O. Knudsen, 2006).

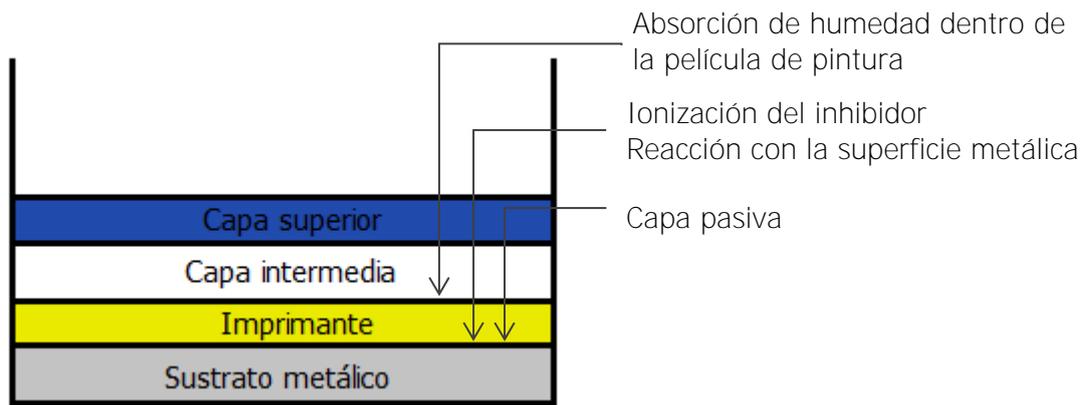


Figura 8. *Sistema de multicapas y su mecanismo de protección por inhibición. Adaptado de C. Munger, (1999).*

#### 1.3.4.3. Protección catódica

La protección catódica de los recubrimientos orgánicos tiene como mecanismo de defensa la acción anódica, generalmente, del zinc metálico como pigmento en los imprimantes. Cuando el acero queda expuesto a la atmosfera, producto de daños o rasguños de un recubrimiento orgánico o inorgánico, el zinc del imprimante actúa como ánodo de sacrificio y protege al acero base (C. Munger, 1999). La composición de las pinturas ricas en zinc es de aproximadamente 85% en peso de polvo de zinc y 15% de resina (A. Tracton, 2007).

#### 1.3.5. Formulación de pinturas anticorrosivas

El proceso de formulación de recubrimientos orgánicos se fundamenta en la mezcla y dispersión homogénea de materias primas (solventes, pigmentos, resinas, etc.) para dar como resultado un producto capaz de cumplir con ciertos requerimientos de aplicación. Algunos de dichos requerimientos que influyen la formulación de pintura son: el propósito de servicio (protección, decoración), calidad (brillo, resistencia a la atmosfera), ecoeficiencia, entre otros (A. Goldschmidt, 2007). El ciclo de desarrollo inicial de las pinturas generalmente se realiza en laboratorios (B. Müller, 2006), el cual es esquematizado en la [figura 9](#).

El producto de repetidas pruebas de ensayo es una receta que contiene toda la información de los componentes de la pintura. Generalmente se detallan las materias primas, sus cantidades y el orden en la que serán agregadas, también puede contener información adicional como: ciertos parámetros físicos, razón pigmento/resina, entre otros (B. Müller, 2006).

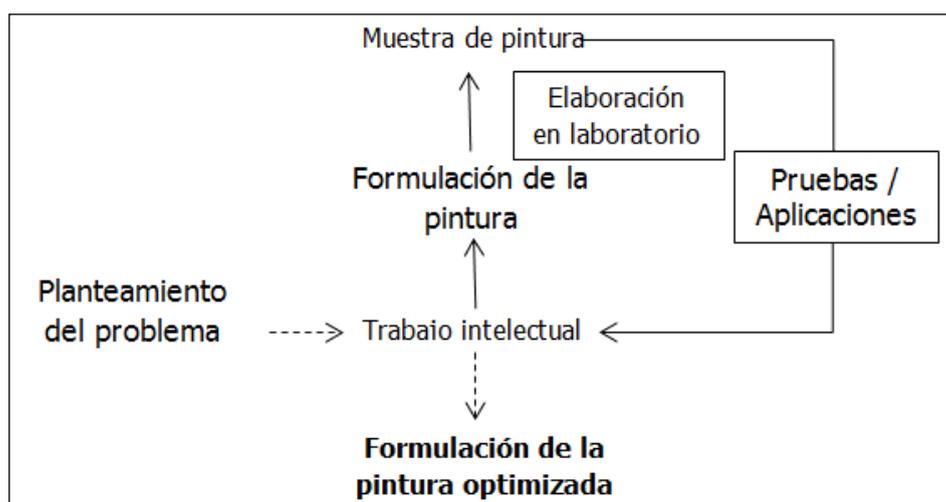


Figura 9. Ciclo de elaboración de pintura. Adaptado de B. Müller, 2006.

La concentración de volumen de pigmento, PVC (*Pigment volumen concentration*) es uno de los principales factores que determina las propiedades mecánicas y tecnológicas del recubrimiento (A. Goldschmidt, 2007). Matemáticamente el PVC es la relación volumétrica de los pigmentos presentes con relación al total de sólidos totales de un sistema de pintura (W. Asbeck, 1949), denotada por la ecuación 1, en donde  $V_P$ ,  $V_F$  y  $V_R$  son los volúmenes de todos los pigmentos, cargas y resinas, respectivamente.

$$\text{PVC} = \frac{V_P + V_F}{V_P + V_F + V_R} \times 100 \% \quad (\text{Ecuación 1})$$

Otro parámetro a considerar en la formulación de una pintura es la concentración de volumen crítico del pigmento, CPVC (*Critical pigment volumen concentration*). Dicho valor es el PVC, en el cual la concentración de aglutinante es apenas suficiente para humectar completamente los pigmentos (B. Müller, 2006). Otros autores lo definen como aquella concentración en la cual el vehículo de la pintura llena los espacios libres entre las partículas de pigmentos (J. Eijnsvergen, 1994).

La figura 10 esquematiza la influencia del PVC sobre las propiedades de la película de pintura. La intersección de las líneas indica el CPVC. Por encima del CPVC, la porosidad del recubrimiento incrementa rápidamente. El valor del CPVC está también relacionado con el tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula y la forma de los pigmentos. (B. Müller, 2006).

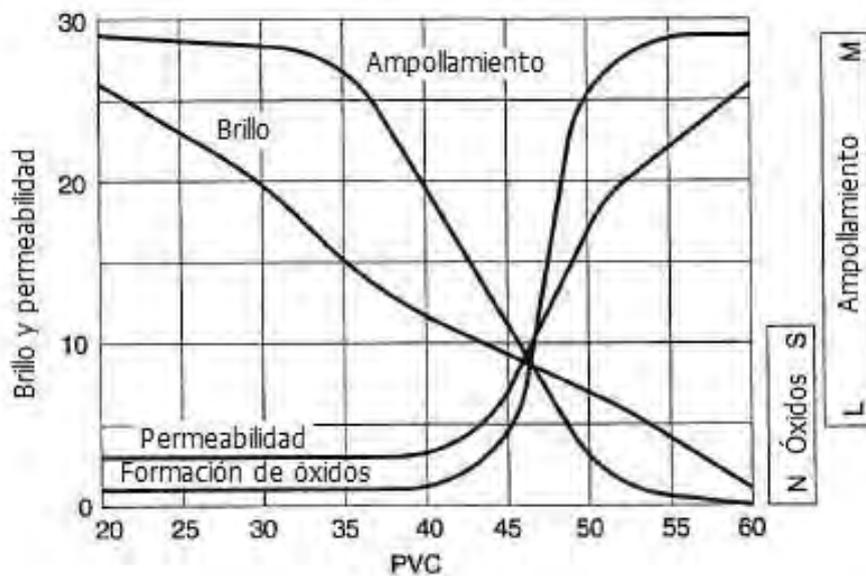


Figura 10. *Influencia del PVC sobre las propiedades de la pintura. Adaptado de J. Eijnsvergen (1994).*

Fundamentalmente, la elaboración de pinturas tiene la finalidad de alcanzar una mezcla y dispersión homogénea e irreversible, en la cual se alcance una completa humectación, distribución, estabilidad y uniformidad de las partículas de pigmentos en el medio (solución de resina). Estos requerimientos de operación son alcanzados generalmente con equipos dispersores, siendo los más importantes los dispersores - **mezcladores, conocidos como "Dissolvers"** (figura 11) o agitadores de disco (D. Stoyer, 1998). Estos equipos permiten transmitir fuerzas de corte a los pigmentos aglomerados por flujo laminar de fluidos viscosos (figura 12); además, son muy útiles para pigmentos fácilmente dispersables.

El efecto dispersante está influenciado por el diseño de los discos agitadores (figura 11), los cuales son similares a las cuchillas de una cierra circular, equipados con dientes que se ajustan a 90°. Las características geométricas del equipo recomendadas para alcanzar un flujo laminar son esquematizadas en la figura 12, en donde también se puede visualizar el sentido del flujo durante la agitación, denominado efecto *doughnut* (A. Goldschmidt, 2007). A continuación se describirán los aspectos más importantes durante la elaboración de pinturas.



Figura 11. Representación de un equipo "Dissolver" y del disco agitador. Adaptado de A. Goldschmidt, (2007)

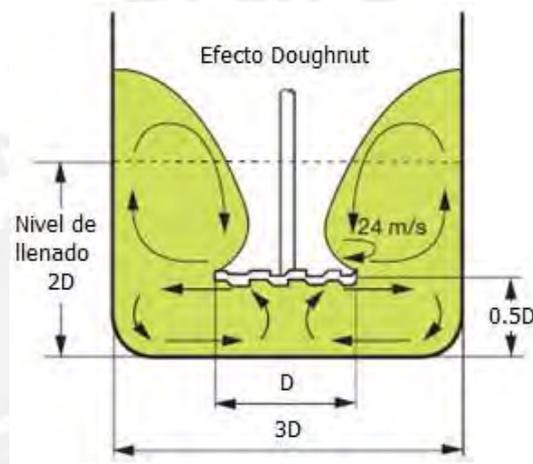


Figura 12. Representación de las dimensiones y de flujo de la mezcla dentro del dissolver. Adaptado de A. Goldschmidt, (2007).

#### 1.3.5.1. Humectación del pigmento.

La etapa de humectación implica la eliminación de moléculas adsorbidas de gas, líquido y otros materiales de la superficie de los pigmentos, y su sustitución con moléculas del aglutinante o resina. La humectación de los pigmentos es un proceso de energía superficial, que toma lugar si la energía obtenida de la interacción del fluido y el pigmento es mucho mayor que el trabajo realizado para incrementar el área superficial del líquido. Esta etapa está influenciada por la relación resina/solvente. Una solución de resina con tensión superficial más baja se esparcirá mejor sobre la superficie de los pigmentos (A. Tracton, 2007).

Existe una velocidad de penetración de la solución de resina dentro de las cavidades de los aglomerados, la cual incrementa con el aumento de tensión superficial del medio y

disminuye con una mayor viscosidad. Una alta humectación y una alta penetración son necesarios, por lo que es necesario optimizar el contenido de sólidos de resina. Por otro lado, las características que influyen la humectación y dispersión de los pigmentos son: el índice de absorción de aceite, forma y tamaño de las partículas, el carácter químico de la superficie, entre otras (A. Goldschmidt, 2007).

#### 1.3.5.2. Dispersión.

El proceso de dispersión tiene como objetivo el rompimiento y separación de las partículas unidas y aglomeradas a su forma normal, después de su fabricación. Cabe señalar que la dispersión no es un proceso de pulverización, más bien es un proceso de separación de partículas, alcanzando una distribución homogénea de estas en el medio y estabilizándolos para prevenir la reaglomeración, floculación y asentamiento. (A. Tracton, 2007).

Sólo parte de los pigmentos pueden ser separados por interacciones fisicoquímicas, por lo que usualmente es necesaria la transmisión de fuerzas mecánicas hacia las partículas (A. Goldschmidt, 2007). La formación de nuevas partículas y el incremento del área superficial requieren que sean nuevamente humectadas, por ende se consume mayor cantidad de resina (resina libre). La disminución del vehículo produce un incremento de viscosidad, la cual se traduce en un incremento de las fuerzas de corte y por lo tanto la separación de partículas empieza a ser más eficiente (A. Tracton, 2007).

#### 1.3.5.3. Estabilización de los pigmentos dispersados

Un óptimo proceso de dispersión será llevado a cabo si se mantiene una uniforme distribución de partículas durante la formulación, almacenamiento, procesamiento y formación de película. Si la dispersión no se ha estabilizado, puede producirse nuevamente aglomeración, dando como resultado pérdida de brillo y color, presencia de manchas y sedimentación (A. Goldschmidt, 2007).

Los mecanismos de estabilización generalmente son: estabilización electrostática, estabilización estérica o estabilización mixta (mezcla de ambas). La estabilización electrostática se basa en la doble capa electrostática (nube iónica), en donde se produce la repulsión electrostática de cargas similares. La estabilización estérica consiste en mantener los pigmentos separados por fuerzas de repulsión en solventes orgánicos (A. Goldschmidt, 2007). Con la finalidad de mejorar la dispersión y estabilidad de los

pigmentos en el vehículo se adicionan agentes dispersantes, compuestos poliméricos que estabilizan las partículas por el mecanismo estérico (D. Stoyer, 1998). Los agentes dispersantes son adsorbidos sobre la superficie de las partículas dispersas, reduciendo su movilidad (B. Müller, 2006). Dichos aditivos se pueden usar directamente durante la fabricación del pigmento, o pueden venir incorporados en el vehículo (A. Tracton, 2007).

#### 1.4. Sistema Dúplex (Galvanizado – Pintura).

##### 1.4.1. Definición de un sistema dúplex

Como se ha discutido en los capítulos anteriores, el galvanizado y los recubrimientos orgánicos son muy utilizados para la protección del acero; no obstante, existen atmósferas corrosivas en donde el zinc del galvanizado se corroe rápidamente como las zonas costeras-marinas y las zonas industriales de carácter ácido por la presencia de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) (L. Veleva, 2009). Por lo tanto, cuando las condiciones a la que está expuesto el material son altamente agresivas es recomendable pintar el acero galvanizado (I. Cabanelas, 2007).

**Un sistema "dúplex" sobre la superficie del acero es definido como la combinación** de un recubrimiento metálico (zinc, zinc-aluminio o aleaciones de zinc y hierro), seguido por una o más capas de pintura (J. Eijnsvergen, 1994). El empleo de los dos recubrimientos tanto metálico como orgánico, aportan una mayor control contra la corrosión (C. Pérez, 2002; F. Deflorian, 2005; B. del Amo, 2004) en comparación con la protección que brinda cada elemento por separado.

Esta combinación ofrece un efecto de sinergismo, ya que cada componente refuerza al otro (I. Zin, 2005). La pintura retarda el contacto entre contaminantes y humedad con la superficie de zinc, mientras que la capa de zinc aleada a la superficie de acero previene la formación de óxidos de hierro y brinda un efecto barrera contra agentes nocivos por la acumulación de productos de corrosión del zinc (C. Pérez, 2002; R. Vera, 2005). Cuando se produzcan fallos en la película de pintura, por envejecimiento o por daño mecánico, el recubrimiento de zinc protegerá por protección catódica, por lo que el zinc se consumirá gradualmente a una velocidad que dependerá de las condiciones ambientales (A. Collazo, 2003). Dicho efecto sinérgico, se puede expresar matemáticamente por la siguiente ecuación (J. Eijnsvergen, 1994), donde  $K$  es una constante, y  $D$  es la duración del método de protección:  $D_{Dúplex} = K (D_{zinc} + D_{pintura})$  (Ecuación 2)

Se puede cuantificar el efecto sinérgico (valor de la constante  $K$ ) entre 1,3 y 2,7, dependiendo del sistema de pintura y de las condiciones ambientales a las que está expuesto el sistema. En ambientes agresivos como son las zonas industriales, el factor es considerado entre 1,8 – 2,0, en ambientes marinos el factor es 1,3 – 1,66, mientras que en climas no agresivos como las zonas rurales y urbanas el factor es considerado entre 2,0 – 2,7 (M. Puig, 2014).

#### 1.4.2. Ventajas del sistema dúplex

Además de extender la resistencia a la corrosión, que se traduce en una mayor vida útil **de la estructura metálica, existen otras ventajas por utilizar un sistema "dúplex"** (AGA, 2012):

- El pintado del acero galvanizado logra proporcionar un aspecto más estético, sin quedar limitado al gris metálico propio del acero galvanizado.
- Contribuye en la codificación de colores para temas de seguridad.
- Se extiende el ciclo de mantenimiento.
- Brinda un beneficio económico a lo largo del tiempo de servicio del material. La [tabla 6](#) compara el costo inicial y el costo de ciclo de vida del acero pintado con respecto al acero galvanizado pintado. Cabe resaltar, que si bien es cierto, que el costo inicial para un sistema dúplex es mayor, se observa una reducción de costo con respecto al ciclo total de servicio.
- Se amplía su campo de aplicación, como ejemplo: obras públicas y viales, torres de transmisión y comunicación y estructuras en áreas químicas, de construcción, marinas, agrícolas, mineras, etc.

Tabla 6. *Comparación económica de protección de pintura sobre acero y sobre galvanizado. Adaptado de AGA (2012).*

Sistema de protección	Costo inicial	Costo de ciclo de vida
Pintura sobre acero	\$ 1,60/pie <sup>2</sup>	\$ 801 000 <sup>A</sup>
Sistema dúplex	\$ 3,68/pie <sup>2</sup>	\$ 493 000 <sup>B</sup>

A: Ciclo de mantenimiento - años 11,14,20,31,34,40,51,54 (8 repintados)

B: Ciclo de mantenimiento - años 19,24,35,54,59 (5 repintados)

### 1.4.3. Pretratamiento del acero galvanizado

La resistencia y durabilidad del sistema dúplex depende de un apropiado método de preparación superficial y la selección adecuada de un sistema de pintura (B. Bieganska, 1982). La efectividad de dicho sistema es sólo posible si el recubrimiento orgánico logra enlazarse óptimamente sobre el galvanizado durante la vida útil del material (M. Puig, 2014). El tipo de enlace depende de la naturaleza y el grado de fuerza intermolecular del polímero de la pintura con el tipo de sustrato metálico, así como también de su tratamiento superficial (P. Seré, 2014). Sin embargo, la deslaminación del recubrimiento **orgánico es una de las fallas más comunes en los sistemas "dúplex"** (I. Cabanelas, 2007; P. Seré, 2015).

Para seleccionar el método adecuado de preparación de la superficie del acero galvanizado (A.G.), es necesario determinar la condición inicial de la superficie del galvanizado. Dichas condiciones superficiales se pueden clasificar como: 1) recientemente galvanizado; 2) parcialmente envejecido; 3) totalmente envejecido. La identificación permitirá seleccionar el método más óptimo de limpieza (ASTM D6386).

- 1) A.G. recientemente galvanizado.- La superficie muestra características brillantes y lisas, lo que indica una capa externa intacta de zinc. La ausencia o pocas cantidades de productos de zinc simplifican la limpieza del galvanizado (ASTM D6386); sin embargo, la superficie lisa del acero galvanizado nuevo puede conducir a una pobre adherencia de la pintura (A. Collazo, 2003).
- 2) A.G. parcialmente envejecido.- El envejecimiento natural es el deterioro del material cuando ha sido expuesto a la atmosfera por un determinado tiempo (J. Koleske, 1995). En estas condiciones la superficie galvanizada presenta productos de corrosión de zinc, entre óxidos e hidróxidos de zinc con trazas de carbonato de zinc (ASTM D6386). Autores aseguran que un cierto grado de envejecimiento del zinc mejora la adhesión de la pintura, debido a un aumento en el grado de rugosidad, por ende, un incremento de los puntos de anclaje (A. Collazo, 2003).
- 3) A.G. Totalmente envejecido.- En esta condición superficial, los productos de corrosión del zinc abarcan totalmente la superficie, siendo el principal componente la pátina de zinc. La superficie totalmente envejecida suele ser considerada cuando

el tiempo a la que ha estado expuesta el material excede a los 2 años (K. Dunham, 2002).

Como se ha discutido líneas arriba el envejecimiento del acero galvanizado tiene una significativa ventaja para mejorar la capacidad de pintado. Sin embargo, para lograr un envejecimiento óptimo y uniforme, las condiciones ambientales y el tiempo de exposición deben ser controlados (I. Cabanelas, 2007). Para estudiar el envejecimiento del acero galvanizado, diferentes ensayos acelerados como las cámaras con ciclos de humedad y secado, o con ciclos de oscuridad y radiación ultra violeta han sido empleados (A. Collazo, 2003).

#### 1.4.3.1. Limpieza y desengrase

El objetivo de la limpieza, previo al pintado, de una superficie galvanizada consiste en retirar contaminantes como polvo, grasas, aceites, depósitos de sales, entre otros. No obstante, se debe tener cuidado de no dañar la superficie galvanizada (T. Langill, 2016). Entre los agentes desengrasantes, usualmente se utilizan soluciones alcalinas como el hidróxido de sodio, metasilicato de sodio, entre otros. Estos permiten retirar aceite, grasa o suciedad, pero difícilmente pueden retirar los óxidos de zinc (J. Eijnsvergen, 1994). Se recomienda que la solución deba tener una alcalinidad de pH entre 11 a 12, (no debe exceder a 13) y puede ser aplicada mediante inmersión, rociado o cepillado con cepillo de cerdas suaves, usualmente de nylon (ASTM D 6386).

Adicionalmente, a los agentes alcalinos se hace uso de solventes orgánicos como como aguarras, tolueno, xilol (ASTM D 6386) y emulsiones desengrasantes (B. Bieganska, 1982). Los procedimientos especificados en el SSPC, *Surface Preparation Specification 1*, recomiendan trapos o cepillos adecuados que se debe utilizar para limpiar las piezas galvanizadas (ASTM D 6386).

#### 1.4.3.2. Preparación mecánica

El acero recientemente galvanizado requiere de poca limpieza superficial, generalmente un lijado ligero (K. Dunham, 2002). Por otro lado, para retirar los óxidos e hidróxidos de la superficie parcialmente galvanizada el chorreado con abrasivos, es uno de los métodos más utilizados. Entre los abrasivos que han dado mejores resultados está el Vasilgrit Z. Dicho material está compuesto por finas partículas con diámetros entre 200-500  $\mu\text{m}$ , de óxidos de silicio, aluminio, hierro, calcio y trazas de óxidos de magnesio y potasio, con una dureza de 7 mohs (J. Eijnsvergen, 1994). Otro tipo de partículas de

origen mineral empleados son la piedra caliza y arena con una dureza no mayor a 5 mohs (T. Langill, 2016). Por último, para superficies totalmente envejecidas, se usa frecuentemente el lavado con agua a presión no mayor a 10 MPa, con la finalidad de no dañar la capa protectora de zinc (ASTM D 6386). Adicionalmente, para retirar cualquier contaminante perceptible a la vista tales como protuberancias de zinc, productos de corrosión de zinc formados, remantes de recubrimiento de superficies ya pintadas, se hace uso de herramientas manuales o eléctricas (ASTM D 6386).

#### 1.4.3.3. Tratamientos químicos

Los tratamientos químicos, tradicionales, utilizados sobre la superficie de acero galvanizado son el fosfatado y el cromatado (J. Bajat, 2007). Tales métodos, también conocidos como tratamientos de conversión, tienen como objetivo mejorar la adhesión de la pintura y la resistencia a la corrosión (B. Bieganska, 1982). Además, el fosfatado reduce el desgaste, mejora la resistencia eléctrica y otorga características estéticas, por lo cual es usado en diversas industrias (B. Lin, 2008).

El tratamiento de fosfatado sobre la superficie de zinc radica en la formación de una película insoluble y protectora, con estructura cristalina. La composición del recubrimiento formado está influenciado por diversos factores, tales como, el método de aplicación (rociado o inmersión), por los compuestos químicos del baño, el tipo y cantidad de aceleradores adicionados, entre otros (S. Narayanan, 2005). Generalmente, el medio químico de conversión más utilizado para piezas galvanizadas consiste en una solución de fosfato ácido de zinc ( $Zn(H_2PO_4)_2$ ) junto con compuestos oxidantes, aceleradores, por ejemplo el nitrato, nitrito, clorato, etc (S. Maeda, 1996).

Similarmente, el proceso de cromatado forma una película protectora sobre el sustrato metálico, dicha película es producto de la reacción entre los iones del metal base con compuestos químicos a base de cromo, entre ellos el ácido crómico ( $H_2CrO_4$ ), como compuesto principal (P. Pokorny, 2016). Sin embargo, el uso de cromatos ha sido extensamente restringido, debido a que el  $Cr^{+6}$  es altamente tóxico y cancerígeno para la salud (F. Deflorian, 2005; J. Bajat, 2007) y también generan un impacto negativo para el medio ambiente (P. Seré, 2015).

#### 1.4.3.4. *Wash primers*

El pretratamiento denominado *wash primer* (WP) es un recubrimiento orgánico, el cual al ser aplicado sobre el metal reacciona y al mismo tiempo forma una película vinílica (C. Munger, 1999). Tal tratamiento tiene como finalidad proveer resistencia a la corrosión del sustrato y dar una adhesión base para el recubrimiento posterior (R. Joseph, 1997). Los recubrimientos más aplicados sobre los WP son las pinturas alquídicas y epóxicas (C. Munger, 1999).

Tradicionalmente el *wash primer* está compuesto por resina de poli vinil butiral, pigmentada con tetroxicromato de zinc (pigmento anticorrosivo), ácido fosfórico (S. Sathiyarayanan, 2009) y como solventes orgánicos más empleados se utilizan el alcohol isobutílico, alcohol isopropílico, xileno, entre otros. Estos recubrimientos normalmente son aplicados mediante pistola atomizadora (R. Joseph, 1997). Además, el espesor de película seca recomendado oscila entre 10-15  $\mu\text{m}$  (S. Sathiyarayanan, 2009). Sin embargo, debido al bajo contenido de sólido (aproximadamente, 12% en peso) los *wash primers* tienen un impacto negativo hacia el medio ambiente por su alto contenido de compuestos orgánicos volátiles. (R. Joseph, 1997).

#### 1.4.3.5. Promotores de adhesión

Hoy en día, el uso de promotores de adhesión preparados con silanos, funcionalizados con grupos orgánicos, son una ecológica alternativa para mejorar la protección y adhesión de la superficie metálica (P. Seré, 2016). La estructura química del silano organofuncional generalmente es  $(\text{RO})_3\text{-Si-Y}$ , donde -OR es un grupo alcoxi hidrolizable y -Y es un grupo organo-funcional tales como grupos epoxi, aminas tiol, etc (S. Bera, 2016). La selección del grupo R depende de su compatibilidad con la resina de la pintura, la cual podría reaccionar con la resina formando otros enlaces covalentes (C. Deyá, 2016).

El mecanismo de adhesión de los grupos funcionalizados del silano (Figura 13) inicia **con la hidrolisis del silano para formar el grupo "Silanol", el cual se adhiere** a la superficie por enlaces covalentes. Dicha unión es más eficiente si existe la presencia de óxidos e hidróxidos sobre el sustrato formando un enlace: Si-O-Metal (P. Seré, 2014) Los silanos pueden ser incorporados como un pretratamiento al sustrato metálico (acero galvanizado, acero, aluminio, cobre) o en la formulación de pinturas tales como pinturas epóxicas y de poliuretano (C. Deyá, 2016).

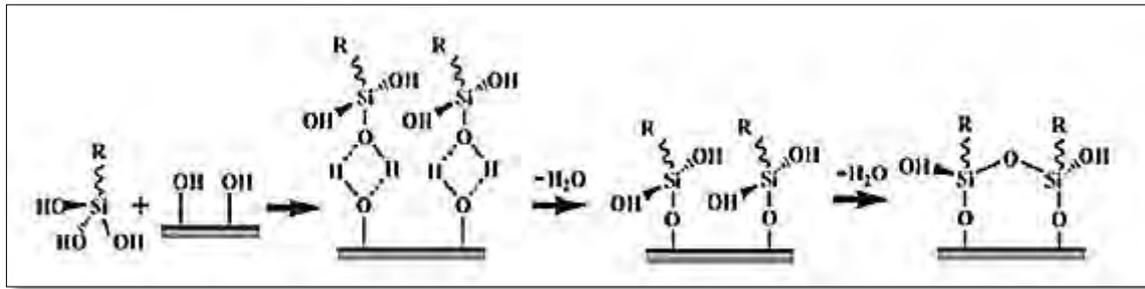


Figura 13. *Mecanismo de adhesión del silano hacia el sustrato metálico. Adaptado de P. Seré (2016).*

#### 1.4.4. Selección de pintura.

La selección adecuada del recubrimiento orgánico dependerá de las condiciones en **servicio a las cuales el sistema "dúplex" estará sometido, así como también del** pretratamiento realizado (T. Langill, 2016). Se recomienda que las pinturas sean aplicadas sobre la superficie galvanizada tan pronto estas han sido pre-tratadas. (AGA, 2011). J. Eijnsvergen, (1994), considera 4 factores importantes para la selección adecuada de la pintura:

- La necesidad para incrementar la resistencia a la intemperie; la máxima duración de protección de un objeto en la atmósfera.
- Los métodos de aplicación de pintura que serán usados sobre el material.
- Leyes medioambientales y restricciones sobre la composición de las pinturas.
- Consideraciones sobre el transporte o ensamble de las partes pre-pintadas hacia o en la obra.

Otro factor importante a considerar en la elección del tipo de pintura es la compatibilidad del recubrimiento sobre el galvanizado, ello se ejemplifica en la [tabla 7](#).

Tabla 7. *Compatibilidad de las pinturas sobre el acero galvanizado. Adaptado de AGA (2012).*

Tipo de pintura	Compatibilidad	Comentarios
Acrílica	A veces	Si el pH de la pintura es alto, pueden producirse problemas debido a que el amoníaco reacciona con zinc
Poliuretano Alifático	Si	Si se utiliza como capa superior para una imprimación epoxi / poliamida, se considera un sistema dúplex superior

Continuación Tabla 7.

Tipo de pintura	Compatibilidad	Comentarios
Bituminosa	Si	Usado para piezas que se van a enterrar en el suelo
Coal Tar Epoxies	A veces	Usado solo si la pieza será enterrada bajo el suelo
Epoxi-poliamida	Si	Presenta superior adherencia sobre el acero galvanizado
Latex-Acrílico	Si	Tiene la ventaja de ser amigable al medio ambiente (base agua).
Vinílicas	Si	El alto contenido de COV ha limitado severamente su disponibilidad
Siliconas	No	No se debe usar directamente sobre el A.G.

Con respecto al acero galvanizado envejecido, existen numerosas superficies de dicho material que han sido expuestas por muchos años sin ninguna otra protección a ciertas atmosferas agresivas, como son los ambientes marinos e industriales. Como resultado, estas superficies presentan un gran deterioro de la capa de zinc y corrosión del acero base. Por ende, el comportamiento de la pintura con la superficie dependerá del estado actual del recubrimiento de zinc, los productos de corrosión del zinc y del acero influenciados por el medio agresivo, así como también la presencia de sales solubles (cloruros, sulfatos, etc.) (D. de la Fuente, 2002).

#### 1.4.4.1. Pinturas epóxicas

Entre los recubrimientos mencionadas en la [tabla 7](#), el uso de imprimantes epóxicos han sido ampliamente usados y estudiados sobre el acero galvanizado (I. Zin, 2005; S. González, 2001). Ello se debe a sus buenas propiedades protectoras y su función como promotor de adherencia, brindando unión entre el sustrato metálico y la capa superior de pintura (I. Zin, 1998).

El compuesto epóxico químicamente está representado por grupos orgánicos de éteres cíclicos, también denominados oxiranos (según IUPAC). Entre las más importante resinas epóxicas, en el sentido comercial, son aquellas que derivan de (clorometil) oxirano, más conocido como epiclorhidrina. Este compuesto se polimeriza con el bisfenol A, monómero con 2 grupos funcionales fenol, dándose la reacción en medio básico (Z. Wicks, 2007). La síntesis de tal resina está representada en la siguiente reacción:



que favorecen la corrosión en ambientes exteriores acelerando el proceso de corrosión y/o degradación. Estos ensayos consideran las condiciones medioambientales (temperatura, radiación UV, humedad, ciclos de mojado y secado, etc.) y aumentan su incidencia acelerando la corrosión y degradación (M. Fedel, 2013).

Los ensayos acelerados son comúnmente usados para evaluar y comparar las propiedades anticorrosivas de formulaciones de recubrimiento orgánico y pretratamientos desarrollados por la industria (L. Fedrizzi, 2006). Puede que en muchos casos, la correlación entre los métodos de ensayo y el comportamiento de los recubrimientos bajo condiciones de servicio reales no sea la esperada por la simplificación de los parámetros. Sin embargo, el desarrollo de cámaras que combinan diferentes ciclos (S. Lee, 2007), y condiciones reducen la diferencia con los escenarios reales (R. Lambourne, 1999).

Ensayos de ambientes de cloruro de sodio, tales como las cámaras de niebla salina (norma ASTM B117), que simulan ambientes marinos, han sido métodos utilizados para **estudiar los mecanismos de corrosión de acero galvanizado y sistemas "dúplex"** (C. Pérez, 2002; S. Lee, 2007). El progreso de corrosión de acero galvanizado en el ensayo de niebla salina procede por la degradación del recubrimiento de zinc, formando un óxido blanco que depende temporalmente de la fracción de área de la capa de recubrimiento (S. Lee, 2007).

Así mismo, se utilizan cámaras de dióxido de azufre que simulan una atmósfera corrosiva (medio ácido) presente en zonas urbanas e industriales (A. Fernández, 2014). A pesar de que las concentraciones de SO<sub>2</sub> inyectado o generado dentro de la cámara de corrosión acelerada son mucho mayores a las encontradas en la atmósfera, este ensayo permite estudiar el comportamiento esperado de recubrimientos cerca a las salidas de chimeneas, calderas, ductos de gases de combustión, etc. (M. Özcan, 2002). Otros ensayos acelerados utilizados para propósitos específicos son los ensayos de resistencia a la humedad bajo continua condensación, ensayo de cámara de intemperismo, etc.

#### 1.5.2. Ensayos de superficies y recubrimientos

En la evaluación del comportamiento de los recubrimientos de pintura en los ensayos de exposición natural y corrosión acelerada, el grado de ampollamiento (ASTM D 714), el grado de oxidación (ASTM D 610), la pérdida de adhesión de la película de pintura (ASTM D3359) son las propiedades más comúnmente evaluadas.

La formación de ampollas sobre la pintura es generalmente la primera señal visible de deterioro que se traduce en una insuficiente protección al sustrato. El ampollamiento de una pintura puede tener diversas causas; una causa común en sustratos contaminados puede ser la presencia de agua en la interface sustrato/pintura (E. Schachinger, 2015). Este último fenómeno se origina, generalmente, por la presencia de contaminantes solubles, por ejemplo cloruros y sulfatos (D. de la Fuente, 2007). La contaminación con sales solubles sobre la superficie puede deberse a una insuficiente limpieza del sustrato o por difusión de iones del medio ambiente hacia la interfase (E. Schachinger, 2015). Las concentraciones de sales en la interfase influyen al efecto osmótico, facilitando la permeación de agua hacia el sustrato metálico, ver figura 14. Siendo la tasa de permeación directamente proporcional a las concentraciones de sales (M. Morcillo, 1999).

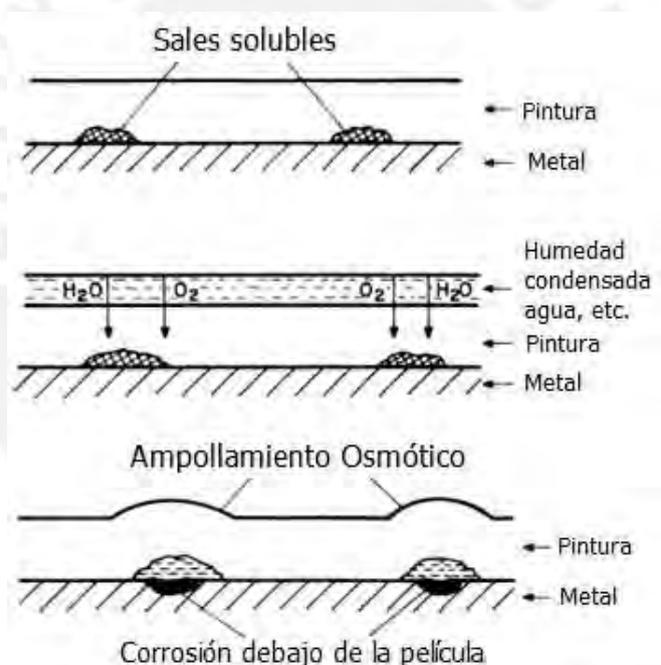


Figura 14. *Proceso de ampollamiento osmótico de la pintura influenciado por la presencia de sales solubles en la interface metal/pintura. Adaptado de M. Morcillo (1999).*

D. la fuente y col. (2001) evaluaron el comportamiento superficies de zinc contaminadas con sales de cloruros y sulfatos encontrando que la presencia de sales en la interface, pintura/metal, aceleran el fenómeno de corrosión de la base de zinc. De acuerdo a sus resultados, la formación de ampollas es dependiente del espesor de película, originándose primero en las zonas de más bajo espesor. Además, los

investigadores concluyeron que existen niveles críticos de concentración de sales, por encima de los cuales es probable detectar la presencia de ampollas.

### 1.5.3. Ensayos electroquímicos

Estos ensayos se basan en el mecanismo electroquímico del proceso de corrosión que involucran a los metales y aleaciones, expuestos a medios acuosos o cualquier medio iónico conductor (L. Yang, 2008). Una de sus principales ventajas se debe a que estas técnicas presentan buena sensibilidad para bajas velocidades de corrosión (F. Kuang, 2010).

El efecto inhibitor de los pigmentos puede ser evaluado mediante técnicas electroquímicas de medición del potencial de corrosión y determinación de la resistencia a la polarización (C. Deyá, 2010). Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) puede ser utilizada para evaluar las propiedades anticorrosivas de sustratos metálicos pintados (A. Bergo, 2005).

El potencial de corrosión ( $E_{cor}$ ) es definido como el potencial del electrodo adquirido espontáneamente por un material en un entorno específico (K. Heusleri, 1989). Para los ensayos de potencial de corrosión, los sustratos metálicos (electrodos de trabajo) son inmersos en suspensiones del pigmento en estudio, frecuentemente en soluciones de cloruro de sodio (electrolito conductor) a diferentes concentraciones (G. Blustein, 2007).

I. kartsonakis y col. (2016) evaluaron el efecto inhibitor de la corrosión de seis tipos diferentes de inhibidores, entre orgánicos e inorgánicos, en acero galvanizado, usando curvas de potencial de corrosión. Se utilizaron diferentes tiempos de exposición en NaCl 0,05M. Los resultados mostraron que cada inhibidor desplaza el potencial a valores más positivos con respecto al potencial de la probeta libre de pigmento, lo que implica una efectiva disminución de velocidad de corrosión del material. Por otro lado, C. Deyá y col. (2010) indicaron que también valores del potencial pueden alcanzar, también, valores más negativos o similares con respecto a la muestra control; sin embargo, no se evidenció signos de corrosión. Los autores concluyeron que la presencia de pigmentos induce a la formación de una película protectora y la superficie alcanza una actividad electroquímica similar al sustrato metálico.

La medida del potencial con respecto al tiempo de inmersión es de gran utilidad para determinar el tiempo en donde el sistema se estabiliza. Una vez alcanzado la

estabilidad del potencial, distintas técnicas de polarización (entre otras técnicas electroquímicas) pueden ser efectuadas (I. Kartsonakis, 2016).

Las técnicas de polarización más empleadas son la resistencia a la polarización, la extrapolación de Tafel, polarización potencioestática, entre otros. El método de resistencia a la polarización (RP) permite obtener como respuesta la corriente después de aplicar un barrido de potencial eléctrico a un electrodo. Este método considera una relación lineal de pequeños **cambios de potencial ( $\Delta V$ ) o polarización con la variación de la corriente ( $\Delta I$ )**, de dicho cociente se obtiene el valor de  $R_p$ , el cual es definido matemáticamente por la ecuación 4 (L. Yang, 2008). Dicho valor de resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión instantánea, por consiguiente, a mayor valor del  $R_p$  la tasa de corrosión en un determinado tiempo es menor (J. Scully, 2000).

$$R_p = \left(\frac{\Delta V}{\Delta I}\right)_{E_{cor}} \quad (\text{Ecuación 4})$$



## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Estudiar la efectividad de protección contra la corrosión de pinturas pigmentadas con tanato de zinc sobre acero galvanizado nuevo y envejecido.

### 2.2. Objetivos específicos

- 1) Envejecer probetas galvanizadas mediante ensayos de corrosión acelerada y exposición natural.
- 2) Formular recubrimientos orgánicos para acero galvanizado conteniendo los pigmentos tanato de zinc y pigmentos anticorrosivos convencionales.
- 3) Acondicionar las superficies galvanizadas nuevas y envejecidas, pintarlas y evaluar la adherencia de los recubrimientos.
- 4) Comparar el efecto inhibitor de los pigmentos tanato de zinc con los pigmentos de cromato de zinc y fosfato de zinc (pigmentos convencionales) sobre el acero galvanizado, mediante ensayos de corrosión acelerada.
- 5) Evaluar, mediante ensayos electroquímicos, el comportamiento del acero galvanizado inmerso en suspensiones acuosas (solución de NaCl) de los pigmentos anticorrosivos en estudio.

### 3. Materiales

#### 3.1. Solventes y reactivos

Instituto de Corrosión y Protección, ICP-PUCP (Lima, Perú).

- Agua destilada, grado: tipo I - ASTM D1193\_

J&S FERRETERÍA INDUSTRIAL S.A.C. (Callao, Perú)

- UNISOL - solvente para pinturas epóxicas
- Xilol, grado industrial
- Butil Glicol, grado industrial
- Butanol, grado industrial
- Bentone SD-2 / Espesante
- Disperbik 108 / Dispersante
- Óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), grado industrial
- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), grado industrial
- Talco
- Pigmento primario (inorgánico), color: Amarillo Limón.
- Pigmento primario (inorgánico), color: Amarillo Ocre
- Cromato de zinc, amarillo ( $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), grado industrial
- Nubirox 106® (Fosfato de zinc, modificado)
- Solución Flowtone (cera de amida modificada) /Espesante
- Cabosil Ms /Antisedimentante
- Resina Mowital® (Resina de polivinilbutiral)
- Resina epóxica
- Catalizador epóxico (Universal Color).

SILVATEAM Perú S.A.C. (Callao, Perú)

- Polvo de Tara (Spinosa Caesalpinia).

Merck (Darmstadt, Alemania)

- 2-Propanol ( $\geq 99,9\%$ , HPLC)
- Etanol (ACS)
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-97%, ACS)

- Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ , 85%, ACS e ISO)
- Cloruro de Sodio (NaCl, ACS e ISO)
- Sulfito de sodio ( $Na_2SO_3$ , ACS e ISO)

IEOSA (Callao, Perú)

- Óxido de zinc (ZnO, 99,9%)

Dow Corning (Michigan, Estados Unidos)

- Resina 3055 - Promotor de adherencia

CHEMIFABRIK PERU SAC (Lima, Perú)

- Diluyente acrílico, marca: REX\_

Industrias Vencedor S.A. (Lima, Perú)

- Esmalte sintético Vencenamel

3.2. Equipos

BYK-CHEMIE GMBH (Westfalia, Alemania)

- Cuchilla multi corte (6 cuchillas de 1mm de espaciado).
- Cuchilla multi corte (6 cuchillas de 2mm de espaciado).

Elcometer Inc. (Michigan, Estados Unidos)

- Higrómetro Digital 309 Delta T
- Medidor de perfil de superficie, modelo 123.

ERICHSEN GmbH & Co. (Hemer, Alemania)

- Herramienta manual de trazado con punta de corte de carburo de 1mm de ancho.
- Grindómetro Hegman, modelo 232.

FEI Corporation (Oregon, EE.UU.)

- SEM FEI Quanta 650 equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (Marca: EDAX).

Fischer Technology, Inc. (Connecticut, EE.UU.)

- Equipo Deltascope MP30.

Methrom AG (Herisau, Suiza)

- Electrodo de referencia Ag/AgCl Ag/AgCl/KCl 3M
- Contraelectrodo de Pt
- Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT204
- NOVA 1.10. Methrom Autolab. B.V.

Q-Lab Corporation (Ohio, EE.UU.)

- Cámara de corrosión cíclica, modelo: Q-FOG CCT 600.

Sartorius (Goettingen, Alemania)

- Balanza Sartorius BP211D.
- Balanza ACCULAB, VA-4000.

ThermoScientific – CIMAREC (Massachusetts, EE.UU.)

- Plancha, modelo: SP 131320-33

VMA-GETZMANN GMBH (Reichshof, Alemania)

- Turbo dispersor DISPERMAT® TU.

VLM GMBH (Bielefeld, Alemania)

- Cámara de ensayo de corrosión Kesternich, atmósfera de SO<sub>2</sub>.  
modelo: CON 300-FL AIR CWC KES

Truper® (Estado de México, México)

- Pistola de gravedad , modelo: AVBP

#### 4. Parte experimental

En el presente capítulo, se detallarán las técnicas y ensayos utilizados para evaluar y comparar la efectividad de protección contra la corrosión de imprimantes epóxicos y *wash primers* pigmentadas con tanato de zinc y pigmentos convencionales (cromato de zinc y fosfato de zinc) sobre el acero galvanizado. Primero, se explicará el acondicionamiento de las superficies de acero galvanizado nuevo y envejecido. Seguido, se detallará el procedimiento para la formulación de las pinturas. Por último, se evaluarán los sistemas con diferentes tipos de ensayos acelerados (en cámaras de niebla salina y SO<sub>2</sub>) y ensayos electroquímicos (potencial de corrosión y resistencia a la polarización)

##### 4.1. Caracterización del espesor del acero galvanizado

Para el presente estudio, se utilizaron planchas de acero galvanizado comercial de dimensiones 10 x 15 x 0,08 cm (figura 15). Para determinar el espesor promedio de la capa de galvanizado, se escogieron 20 planchas al azar (de un total de 360), y se determinó el espesor por ambas caras con un equipo Deltascope MP30, marca Fischer, según la norma ASTM D-1186. El equipo fue operado posterior a la calibración del mismo en 2 puntos, con los siguientes estándares: 0 µm (acero base) y una película polimérica de 11,9 ± 0,5 µm sobre el primer estándar. Este procedimiento permitió evaluar la uniformidad del espesor de la capa de galvanizado en todas las probetas.



Figura 15. *Planchas de acero galvanizado comercial utilizadas en esta investigación.*

Adicionalmente, se realizó un análisis metalográfico con la finalidad de distinguir las capas aleadas (Fe/Zn) y la capa superior de zinc del galvanizado. Para el ensayo, se seleccionó una probeta de acero galvanizado y se analizó una sección transversal. La muestra fue preparada mecánicamente (desbaste y pulido) para su observación metalográfica, según la norma ASTM E 3 - 11: "Métodos estandarizados para preparación

de especímenes metalográficos". El ataque de la sección analizada fue realizado empleando una solución de HF al 0,5%, durante 5 segundos, según la norma ASTM E 407 - 07: "Métodos estandarizados para microataque de metales y aleaciones". La observación y toma de micrografías fueron efectuadas en un microscopio de reflexión Zeiss-Axioskop con iluminación DIC, según la norma ASTM E 883 - 11: "Guía estandarizada para la microfotografía metalográfica".

Para la presente investigación se pintaron probetas de acero galvanizado nuevo y envejecido en diferentes condiciones

#### 4.2. Acondicionamiento de la superficie del acero galvanizado nuevo

Las probetas de acero galvanizado nuevo se dividieron en 2 grupos. Al primero sólo se realizó una limpieza con acetona (codificación: SI), solvente usado para retirar los residuos de grasa sobre la superficie (M. Fedel, 2012). El siguiente grupo de muestra de acero galvanizado nuevo, fueron lijadas con papel abrasivo (lija de fierro grano N° 120, marca ASA) (codificación: Li), técnica de lijado manual, también desarrollado por F. Fragata y col., (2007), el cual tiene la finalidad de aumentar el perfil de rugosidad de la superficie. Se realizó un lijado ligero mediante único raspado en una sola dirección. Seguidamente las probetas lijadas fueron limpiadas con acetona para retirar las partículas remanentes en la superficie. Adicionalmente, una breve inspección visual permitió determinar algunas protuberancias o zonas rugosas que tuvieron que ser homogenizados para evitar zonas con discontinuidad de película de pintura (ASTM D 6386).

##### 4.2.1. Ensayo de envejecimiento mediante exposición natural

Codificación del ensayo: Ena. Con la finalidad de generar un ligero grado de rugosidad para mejorar el anclaje de la pintura sobre el substrato galvanizado (A. Collazo, 2003), un grupo de muestras, desengrasadas previamente con acetona, fueron expuestas alrededor de 90 días a un medio urbano. La estación de ensayo estuvo ubicada en la azotea del Instituto de Corrosión y Protección de la Universidad Católica del Perú, situado aproximadamente a 2,3 km de la zona costera de Lima, ver [figura 16](#). Dicha estación presenta una categoría de corrosividad C3 de acuerdo con la norma ISO 9223, según ha sido determinado por estudios previos. Culminado el tiempo de exposición, las muestras fueron limpiadas con acetona, para retirar las trazas de polvo y grasa de la superficie, luego fueron lijadas y limpiadas nuevamente con acetona para eliminar los residuos adheridos.



Figura 16. *Inicio del ensayo de envejecimiento natural en el ICP-PUCP.*

#### 4.2.2. Ensayo de envejecimiento en cámara de niebla salina

Codificación del ensayo: Ens. Probetas de acero galvanizado, fueron expuestas a un ensayo de envejecimiento dentro de la cámara de niebla salina, de acuerdo a la norma ASTM B117 (figura 17). Los parámetros para el ensayo acelerado de niebla salina se muestran en la tabla 8. Las probetas fueron inspeccionadas periódicamente para monitorear el grado de corrosión del acero galvanizado (V. Padilla, 2014) hasta observar signos de herrumbre, (W. Ruiz, (1999).

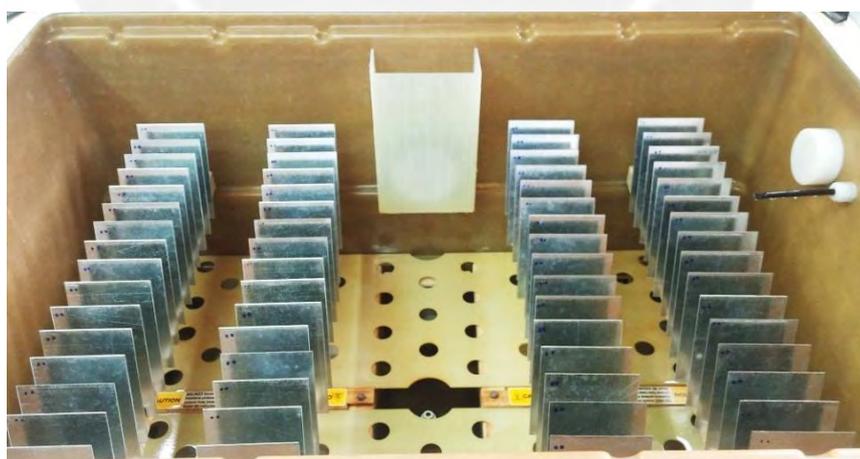


Figura 17. *Ensayo de envejecimiento en progreso en la cámara de niebla salina.*

Finalizado el envejecimiento en las cámaras de niebla salina las probetas fueron lavadas con abundante agua, secadas y lijadas ligeramente con papel abrasivo (lija de

fierro N°120) para retirar los óxidos no adherentes. Por último, las probetas fueron lavadas con abundante agua destilada, secadas y almacenadas para su posterior pintado.

Tabla 8. *Condiciones de ensayo, según norma ASTM B117, para el envejecimiento acelerado en la cámara de niebla salina.*

Condiciones	Valor
Temperatura	35 ± 1.7 °C
Reactivo	Cloruro de sodio
Concentración	5 ± 1 % en peso
Periodo de exposición diaria	24 h (exposición continua)
Presión	10 PSI
Volumen de niebla	Volumen de niebla: 1 a 2 mL por hora en 80 cm <sup>2</sup>

#### 4.2.3. Ensayo de envejecimiento en cámara de SO<sub>2</sub> húmedo

Codificación del ensayo: Eda. Probetas de acero galvanizado, fueron expuestas a un ensayo de envejecimiento acelerado dentro de una cámara de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), de acuerdo a la norma ASTM G-87, método B (exposición alternada), (figura 18). Los parámetros para el ensayo acelerado en SO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 9. Las probetas fueron inspeccionadas durante el ensayo, con el objetivo de evaluar el grado de corrosión del galvanizado (V. Padilla, 2014). El ensayo se detuvo cuando fueron observados signos de herrumbre sobre la superficie (W. Ruiz, (1999). De manera similar a las probetas envejecidas en la cámara de niebla salina, las probetas fueron postratadas con la finalidad de retirar los óxidos no adherentes y disminuir contaminantes, como son las sales.

El SO<sub>2</sub> fue generado mediante la reacción de una solución de sulfito de sodio anhidro (5,25g en 50 mL de agua destilada) con una solución de ácido sulfúrico concentrado (2,3 mL del ácido en 10 mL de agua destilada), tal como se detalla en la siguiente reacción:

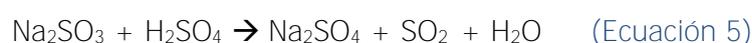




Figura 18. Ensayo de envejecimiento en progreso en la cámara de  $SO_2$ .

Tabla 9. Condiciones de ensayo, según norma ASTM G87, para el envejecimiento acelerado en la cámara de  $SO_2$ .

Variables	ASTM G87
Temperatura de exposición	$40 \pm 3^\circ\text{C}$
Temperatura de secado	20 a $30^\circ\text{C}$
Reactivo	Dióxido de azufre
Concentración de $SO_2$ dentro de la cámara	1 L de $SO_2$ / $2 \pm 0.2$ L de agua
Ciclo de 24 h	8 h de humectación / 16 h de secado

#### 4.3. Análisis superficial del acero galvanizado nuevo y envejecido.

Se determinó el perfil de rugosidad de todas las probetas de acero galvanizado nuevo y envejecido según la norma ASTM: D 4417-B. Se seleccionó una muestra por cada tipo de acondicionamiento superficial descritos en el acápite 4.2. y se realizaron 10 mediciones en la superficie con un equipo medidor de perfil de superficie Elcometer 123. La determinación del perfil de rugosidad tuvo como objetivo comparar el grado de acabado superficial obtenido de los distintos pretratamiento realizados a las probetas galvanizadas.

Para las muestras envejecidas en la cámara de niebla salina y SO<sub>2</sub>, se determinaron nuevamente el espesor superior, la cual contenía productos de corrosión y restos de capa de galvanizado. El nuevo espesor determinado fue comparado con el espesor de galvanizado nuevo, además permitió identificar el espesor de pintura aplicada.

#### 4.3.1. Determinación de sales adherentes sobre el acero galvanizado envejecido

Fue analizada la presencia de cloruros (Cl<sup>-</sup>) y sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) en la superficie de probetas de acero galvanizado envejecidas mediante exposición atmosférica, y envejecidas mediante ensayos acelerados en cámara de niebla salina y SO<sub>2</sub>, ensayos detallados en la sección 4.2.

Primero, se lixiviaron las sales solubles presentes sobre la superficie de los especímenes, para lo cual las probetas contaminadas fueron inmersas en un baño de agua destilada. El sistema se calentó hasta alcanzar la temperatura de ebullición del agua, manteniéndose inmersas durante alrededor de 30 minutos (J. Mayne, 1959). Posteriormente, al lixiviado obtenido de cada probeta se determinó la cantidad de cloruros, utilizándose el método volumétrico, según la norma ASTM D1411, mientras que para la determinación de sulfatos se empleó el método turbidimétrico, según la norma HACH 8051.

Se determinó la presencia de cloruros en las probetas envejecidas por exposición natural (2 probetas) y en la cámara de niebla salina (4 probetas). Los sulfatos, en las muestras expuestas en atmosfera natural (2 probetas) y en la cámara de dióxido de azufre (4). Para las probetas envejecidas naturalmente se evaluaron las muestras posteriores al tratamiento superficial (lijado ligero y lavado con acetona). Mientras que las muestras envejecidas en la cámara de niebla salina y SO<sub>2</sub>, se realizó el análisis de cuatro probetas; la mitad sin ningún tratamiento de limpieza posterior al proceso de envejecimiento, y las demás, luego de atravesar el tratamiento de limpieza respectivo.

#### 4.4. Formulación de pinturas

Se prepararon dos tipos de pinturas: *wash primers*, pretratamientos preparados para ser aplicados solamente sobre acero galvanizado nuevo, e imprimantes epóxicos, con o sin promotor de adherencia. Las pinturas se formularon con los tanatos de zinc como pigmentos anticorrosivos en estudio y pigmentos inhibidores convencionales, tales

como cromato de zinc y fosfato de zinc, los cuales fueron empleados con fines comparativos.

Los pigmentos tanatos de zinc, fueron preparados según el método de síntesis reportado por A. Hadzich (2016), con polvo de Tara como fuente de taninos y óxido de zinc como fuente de iones metálicos. Se trabajó con dos tipos de pigmento tanato (T3 y T4) de zinc, siendo el T4, pigmento con mayor porcentaje de zinc con respecto al T3. La [tabla 5, página 14](#) muestra los resultados de caracterización físico-química investigados por A. Hadzich (2016). Así mismo, los pigmentos Cromato de zinc (Cr) y Nubirox 106® (Fo) (Fosfato de zinc, modificado), fueron proporcionados por la empresa J&S FERRETERÍA INDUSTRIAL S.A.C.

#### 4.4.1. Preparación de *wash primers*

Se formularon 4 diferentes *wash primers* (WP), pigmentados con cromato de zinc (Cr), fosfato de zinc (Fo) y los dos tipos de tanato de zinc mencionados (T3) y (T4) según metodología investigada por A. Hadzich, (2016). Los *wash primers* se prepararon en base al porcentaje en volumen del cromato de zinc. Es decir, el cromato de zinc fue reemplazado en las demás formulaciones por volúmenes iguales de fosfato de zinc, Tanato 3 y tanato4, para mantener la misma relación de pigmento en volumen en todas las pinturas. Los insumos y cantidades especificadas para la formulación del *wash primer* pigmentado con cromato de zinc (WP-Cr) son resumidos en la [tabla 10](#). La [tabla 11](#) muestra los porcentajes en peso para la preparación del catalizador de *wash primers*.

Tabla 10. *Cantidades en peso de los componentes de la parte A del wash primer de cromato de zinc.*

Solventes		Resina, pigmentos y aditivos	
Componente	Peso (g)	Componente	Peso (g)
Isopropanol	173,1	Bentone SD-1	1,0
Etanol	61,5	Resina Mowital	25,8
Agua	7,2	Disperbik	1,0
		Cromato de zinc	13,2
		Óxido de hierro	4,8
		Dióxido de titanio	9,9
		Talco	3,0

Tabla 11. *Porcentaje en peso de los componentes de la parte B (Catalizador de wash primer).*

Componente	Porcentaje (%)
Isopropanol	62,5
Agua	16,5
Ácido fosfórico	21,0

Se instaló el equipo de dispersión, DISPERMAT® TU, para lo cual se tomó como referencia la disposición de sus componentes (agitador de disco, eje concéntrico, etc) según la [figura 12](#) (página 21). Por otro lado, se mezclaron los solventes mostrados en la [tabla 10](#).

Para comenzar con la formulación, en primer lugar, se agregó 1g de Bentone SD-1, modificador reológico, junto con 91 gramos de mezcla de solventes, manteniéndose una velocidad de agitación entre 600 y 700 rpm, ([figura 19-a](#)). La temperatura inicial de la mezcla fue de 22°C, la cual se monitoreo durante el proceso de formulación

Seguido, se redujo la velocidad de agitación aproximadamente a 400 rpm para agregar 25,8 gramos de resina Mowital B 60 H, resina de polivinil butiral, junto con 30 gramos de la mezcla de solventes, manteniéndose el efecto denominado *doughnut*, forma que adopta la mezcla y que asegura una buena dispersión y molienda de los sólidos en la mezcla ([figura 19-b](#)). Posteriormente, se elevó la velocidad de agitación aproximadamente a 1500 rpm y se añadió el Disperbik, dispersante, disuelto en 5,0 mL de la mezcla de solventes. A la misma velocidad, se agregó secuencialmente: el cromato de zinc, pigmento anticorrosivo, con 6,0 g de la mezcla de solvente, el óxido de hierro con 2,1 g de mezcla de solvente, el dióxido de titanio con 5,4 g de la mezcla de solvente y por último, el talco con 13,3g de la mezcla de solvente ([figura 19-c](#)). Cabe resaltar que en todo momento de la formulación, se procuró mantener cuidadosamente el efecto *doughnut*, mencionado anteriormente, y se mantuvo un control periódico de la temperatura, que alcanzó aproximadamente 26°C.

Finalmente, se redujo la velocidad de agitación a alrededor de 500 rpm, y se agregó en 4 partes aproximadamente iguales de mezcla de solvente restante en intervalos de 10 minutos. El *wash primers* se vertió en un frasco de polietileno, el cual se almacenó herméticamente en un ambiente seco, para su posterior uso en el pintado.

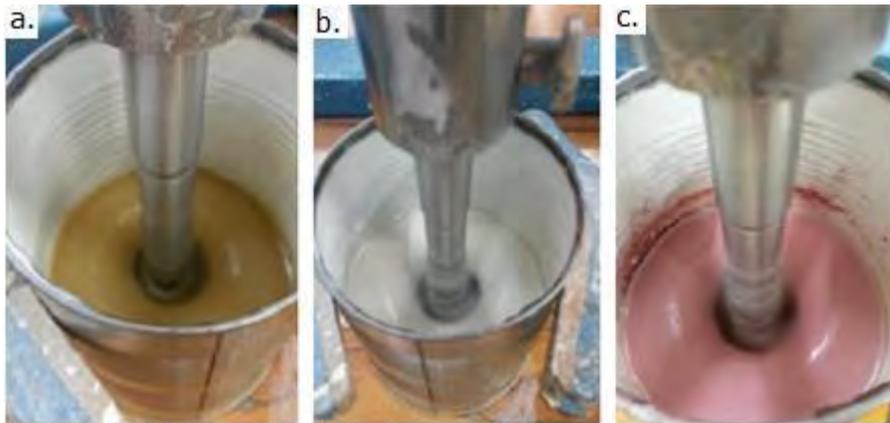


Figura 19. *Etapas del Proceso de formulación del wash primer.*

*a. Mezcla inicial, b. Adición de la resina Mowital c. Adición de los pigmentos restantes.*

En la [tabla 12](#) se detalla los pesos (para un mismo volumen de cromato de zinc) de los pigmentos de fosfato de zinc y de los tanatos de zinc (T3 y T4) para la formulación de los otros 3 *wash primers* restantes, siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito. La [figura 20](#), muestra el efecto doughnut de la dispersión de cada pigmento anticorrosivo.

Tabla 12. *Peso equivalente de los pigmentos empleados en las formulaciones.*

Codificación del <i>wash primer</i>	Pigmento	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Peso equivalente (g)
WP - Cr	Cromato de zinc*	2.86	13.2
WP - Fo	Nubirox 106	3.2	14.8
WP - T3	Tanato de zinc (T3)	2.92	13.5
WP - T4	Tanato de zinc (T4)	2.89	13.3

\* Volumen utilizado en la formulación: 4.62 cm<sup>3</sup>

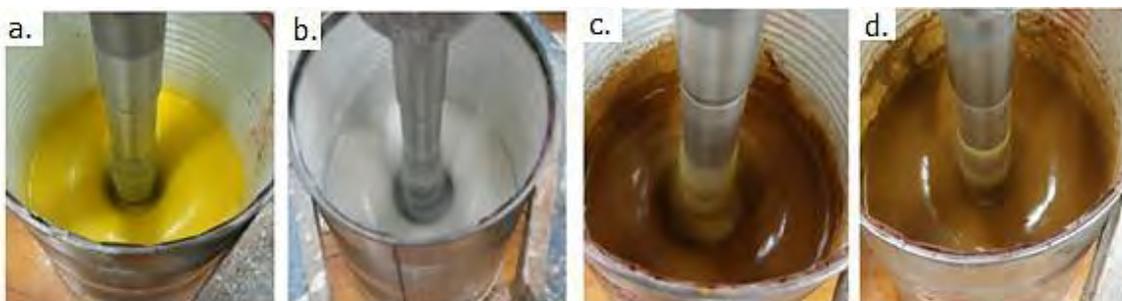


Figura 20. *Efecto doughnut, durante la etapa de dispersión de cada pigmentos anticorrosivo.*

*a. WP-Cr, b. WP-Fo, c. WP-T3, d. WP-T4.*

#### 4.4.2. Preparación de imprimante epóxico.

Fueron elaborados en laboratorio dos imprimantes epóxicos, cada uno con diferente método de formulación. El imprimante epóxico obtenido por el método 1 fue elaborado tomando como guía la formulación de un producto comercial denominando Metal Primer (Pintura epóxica convencional con alto rendimiento para superficie de galvanizado que contiene pigmento anticorrosivo de cromato de zinc). Por otro lado, el imprimante epóxico formulado con el método 2 tomó como referencia la formulación de un imprimante epóxico denominado Unipox Eco-Primer. En este último método, la resina y el pigmento anticorrosivo fueron dispersados separadamente, seguido, el producto fue agregado a otra mezcla, la cual contenía los otros componentes previamente dispersados.

Cada imprimante de ambos métodos fue formulado con el pigmento T3 y se comparó la finura de las pinturas medidas en un grindómetro, marca ERICHSEN, de acuerdo a la norma ASTM D 1210. Para poder justificar la calidad de un recubrimiento, se requiere que el mismo alcance un nivel de finura máximo (J. calvo, 2014). Previo al ensayo de finura, los imprimantes fueron disueltos en solvente Unisol más la adición de catalizador epóxico de (agente de curado de poliamida) en la relación 3:1:1 en volumen. Se utilizó una resina epóxica derivada de la epiclorhidrina y el bisfenol A, la cual fue diluida en xilol al 60% en peso.

##### a. Primer epóxico (EP-T3-Método1)

Todos los insumos y cantidades se detallan en la [tabla 13](#) para la preparación de un imprimante epóxico pigmentado con cromato de zinc. Cabe resaltar que para la formulación del imprimante epóxico con pigmentos de tanato de zinc, se mantuvo el valor de porcentaje en volumen de cromato de zinc para los pigmentos en estudio, siendo la cantidad calculada: T3 (36.44g) y T4 (35.94g).

La formulación se realizó en un mezclador que contenía 200g de bolas de cerámica. Se mezclaron los solventes (xilol, butil glicol, butanol y la solución *flowtone*) junto con la solución epóxica. Seguido, se adicionó el pigmento anticorrosivo tanato T3 y el agente dispersante con agitación constante. Luego, se agregaron los demás pigmentos, aditivos (espesante y antisedimentante) y, por último, las cargas (dióxido de titanio y talco). La velocidad de agitación se mantuvo constante hasta alcanzar una óptima dispersión y molienda de los sólidos en la mezcla

Tabla 13. *Lista de insumos y pesos para la formulación de imprimante epóxico pigmentado con cromato de zinc (método 1).*

Componentes	Peso (g)	Componentes	Peso (g)
Óxido de zinc	8,13	Xilol	40,63
Oxido de titanio	20,32	Butil glicol	22,35
Tanato de zinc T3	42,67	Butanol	10,56
Amarillo limón	12,19	Talco blanco	142,22
Amarillo ocre	1,63	Solución epóxica (60%)	186,92
Solución flowtone	2,84	Dispersante	1,02
Espesante	8,13	Antisedimentante	0,41

b. Imprimante epóxico (EP-T3-Método2)

El imprimante epóxico obtenido por este segundo método fue preparado en 2 partes, los insumos y cantidades son descritos en la [tabla 14](#). La parte A consistió en una mezcla del pigmento anticorrosivo (T3), la solución epóxica y el dispersante, los cuales fueron agitados por alrededor de 30 minutos. A esta mezcla se agregó 50 ml de xilol para ajustar la viscosidad. La mezcla B, estuvo constituida por una mezcla, en donde primero se añadieron los solventes (xilol, butil glicol y butanol), luego, se le adicionó la solución de resina epóxica, seguido de los aditivos (dispersante, espesante, antisedimentante) y las cargas (dióxido de titanio y talco). Las partes A y B fueron mezcladas y agitadas brevemente hasta obtener un producto totalmente homogenizado. La [figura 21](#) muestra el esquema general para la preparación del imprimante epóxico mediante el presente método.

Cabe señalar que para la formulación del imprimante epóxico formulado por el método 2 con tanato T4 y fosfato de zinc, se mantuvo el valor del porcentaje en volumen de tanato T3, siendo la cantidad calculada: T4 (54 g) y Fo (60 g). Además, para el imprimante epóxico con fosfato de zinc (método 2) no fue necesario diluir la parte B con xilol, ya que su viscosidad no necesitaba ser ajustada.

Tabla 14. Lista de insumos y pesos para la formulación de imprimante epóxico pigmentado con tanto T3 (método 2).

Parte A		Parte B	
Componentes	Peso(g)	Componentes	Peso(g)
Solución epóxica (60%)	105	Xilol	77,4
Tanato de zinc 3.0 (T3)	54,6	Butil Glicol	24
Dispersante	1,5	Butanol	30
Xilol	50	Solución Epóxica (60%)	105
		Oxido de Titanio	60
		Dispersante	1,5
		Espesante	6
		Talco	132
		Antisedimentante	3

(\*): Xilol solamente agregado para los imprimantes con tanato de zinc T3 y T4.

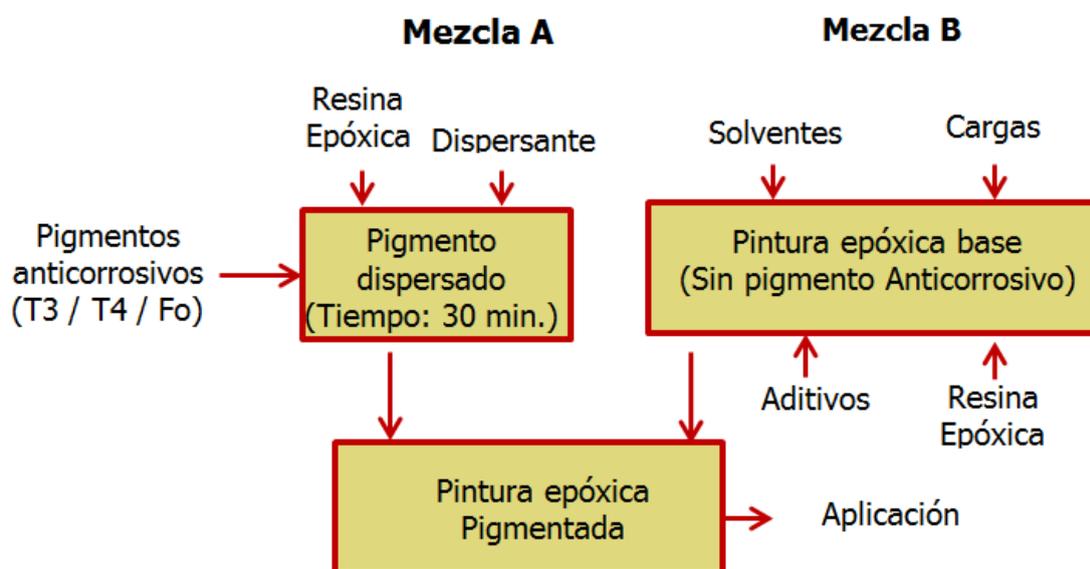


Figura 21. Esquema del proceso para la formulación de imprimantes epóxicos obtenidos por el método 2.

La comparación de los 2 métodos permitió seleccionar al imprimante epóxico con mayor grado de finura. Se formularon los recubrimientos con el método seleccionado, identificándolos de la siguiente manera: imprimante epóxico pigmentado con fosfato de zinc, EP-Fo ; imprimante epóxico pigmentado con tanato T3, EP-T3; e imprimante epóxico pigmentado con tanato T4, EP-T4. Se separaron 300 g de cada pintura descrita, a las cuales se le adicionó resina 3055 Dow Corning®, promotor de adherencia (entre 3.5-3.8 g). Las pinturas epóxicas obtenidas con promotor de adherencia (EPA), fueron codificadas como se menciona a continuación: EPA-Fo (fosfato de zinc), EPA-T3 (tanato T3) y EPA - T4 (tanato T4).

#### 4.5. Aplicación de recubrimientos

La aplicación de la pintura se realizó por la técnica de atomizado convencional con aire con una pistola de gravedad TRUPER, modelo AVBP (figura 22). Las condiciones climáticas fueron registradas con el equipo Positector DPM acoplado a un higrómetro, estas últimas se especifican en la tabla 15.

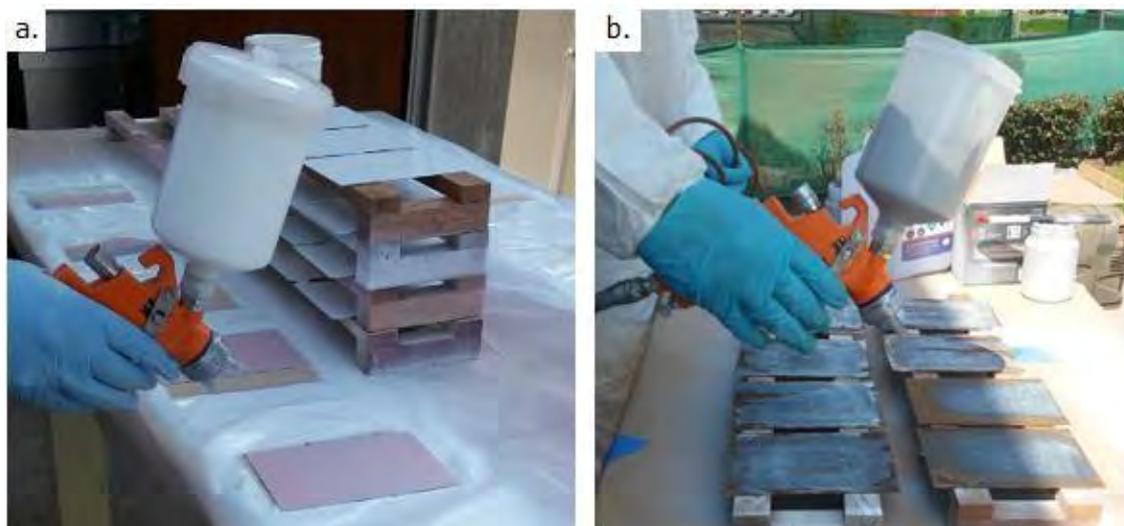


Figura 22. Pintado por atomización con aire.

a. Pintado de esmalte alquídico sobre acero galvanizado con 1 capa de wash primer.

b. Pintado de imprimante epóxico sobre acero galvanizado envejecido.

Tabla 15. Condiciones climáticas promedio para el pintado de probetas.

Condiciones atmosféricas	Valores
Humedad relativa	70.40%
Temperatura ambiente	21.5 °C
Temperatura de superficie	19.9°C
Temperatura de rocío	15.8°C
Punto de rocío	4.1

Para generar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas; es decir, para que los imprimantes curen adecuadamente, se adicionaron catalizadores en todos los casos, y se controló la viscosidad de las mezclas finales adicionando una cantidad adecuada de solventes.

En el caso de los *wash primers*, se mezclaron 68,8 % de la parte A con 15.2 % de parte B (catalizador) (ver tabla 11) y 17 % de solvente UNISOL (disolvente epóxico). A la mitad de las probetas pintadas en este último caso, se les aplicó una capa superior de

esmalte alquídico comercial. La relación de dilución fue de 9 partes en volumen de esmalte alquídico con 1 de diluyente comercial.

Para aplicar los imprimantes de naturaleza epóxica, con o sin promotores de adherencia, fueron mezcladas 3 partes en volumen de los mismos con 1 parte de catalizador epóxico marca Universal colors (poliamida), y se dejó reaccionar entre 10 y 20 min. Seguido, fue adicionada 1 parte de solvente UNISOL para su aplicación.

Cada imprimante fue aplicado en probetas de acero galvanizado nuevo con previo tratamiento superficial o sobre probetas envejecidas de acero galvanizado (ver sección 4.2.). El esquema de pintado se encuentra en la tabla 16. Una vez pintadas todas las probetas se dejaron secar y curar en ambientes libres de contaminación, para su posterior ensayo.

Tabla 16. *Esquema de pintado.*

Pintura / Sistema de pintura			Acero galvanizado				
Descripción	Codificación	Pigmento anticorrosivo	SI	Li	Ena	Ens	Eda
<i>Wash Primer</i>	WP	Cr	X	X			
		Fo	X	X			
		T3	X	X			
		T4	X	X			
Capa1: <i>Wash primer I</i> Capa 2: Esmalte alquídico	WP/AQ	Cr	X	X			
		Fo	X	X			
		T3	X	X			
		T4	X	X			
Imprimante Epóxico	EP	Fo		X	X	X	X
		T3		X	X	X	X
		T4		X	X	X	X
Imprimante Epóxico con promotor de adherencia	EPA	Fo		X	X	X	X
		T3		X	X	X	X
		T4		X	X	X	X

*Acero galvanizado: (SI) nuevo; (Li) nuevo y lijado; (Ena) Envejecido en atmosfera natural; (Ens) envejecido en cámara de niebla salina; (Eda) envejecido en cámara de SO<sub>2</sub>.*

#### 4.6. Determinación del espesor y la adherencia de probetas pintadas.

Después de 7 días de curado, se determinaron los espesores de las capas de pintura con el equipo Deltascop MP30, marca Fischer. El equipo fue operado posterior a su calibración en 2 puntos, dicha calibración varió de acuerdo al tipo de pintura empleada. Para los *wash primers* los 2 puntos de calibración fueron la probeta de acero galvanizado, cuyo espesor fue determinado en la sección 4.1., como valor cero y una película polimérica de  $23,6 \pm 1,0 \mu\text{m}$  sobre la misma probeta. De manera similar, para los sistemas de pintura WP/AQ y los imprimantes epóxicos el equipo fue calibrado sobre el acero galvanizado, valor cero y una película de  $49,3 \pm 1,5 \mu\text{m}$  sobre la probeta galvanizada. Así mismo, para las probetas envejecidas en ambiente de niebla salina y  $\text{SO}_2$ , se consideró como valor cero, el espesor determinado en la sección 4.3., consecuencia de los productos de corrosión formados y el remanente de galvanizado.

Se reportó el espesor promedio en 5 puntos de la probeta, así como, la desviación estándar, y los valores mínimos y máximos. Este procedimiento se realizó con la finalidad de ensayar las probetas con similares espesores para comparar eficientemente el comportamiento de los pigmentos en estudio frente a los pigmentos convencionales.

Para analizar la pérdida de adhesión de la pintura sobre el substrato galvanizado con diferentes características superficiales, discutidas en la sección 4.2., se utilizó la norma ASTM D3359, método B (*cross-cut tape test*). El método consistió en realizar un corte del tipo rejilla (figura 23) sobre la película de pintura, luego se cubrió dicha área con una cinta adhesiva, la cual después de aproximadamente 90 segundos se retiró, por último se clasificó el grado de adherencia según el área removida de pintura.

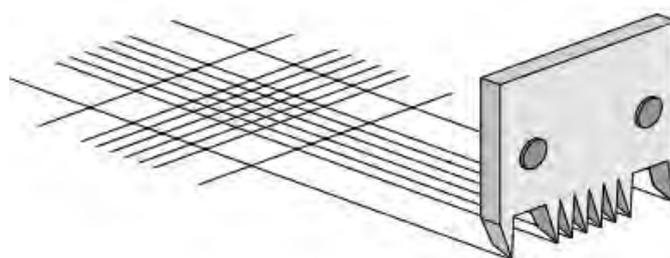


Figura 23. Modelo de corte en rejilla para ensayo de adherencia ASTM D3359, método B. BYK, Instruments (2017)

La relación entre el grado de adherencia y el área removida, conforme a la norma, es mostrada en la sección 1 de anexos. Para el trazado de la rejilla se utilizaron cuchillas multi cortes, marca BYK, de 1mm y 2mm de espaciado para espesores de pintura menor a 50  $\mu\text{m}$  y mayor a 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### 4.7. Ensayos de corrosión acelerada

Para validar la capacidad inhibidora de formulaciones de pinturas que contienen en su composición los pigmentos en estudio y pigmentos convencionales se realizaron ensayos de corrosión acelerada: (1) Ensayo de niebla salina neutra y (2) ensayo de dióxido de azufre. Las condiciones de cada ensayo se detallan en la [tabla 8](#) y [tabla 9](#), respectivamente. El tiempo de ensayo para las probetas pintadas sobre acero galvanizado totalmente envejecido fue de aproximadamente 1440 horas, mientras que las probetas pintadas sobre superficie galvanizada nueva y envejecida mediante exposición natural fueron ensayadas hasta 3000 horas. Las muestras fueron ensayadas por triplicados y además fueron protegidas por los bordes con cinta plateada alrededor de 1 cm de ancho aproximadamente ([figura 24](#)).

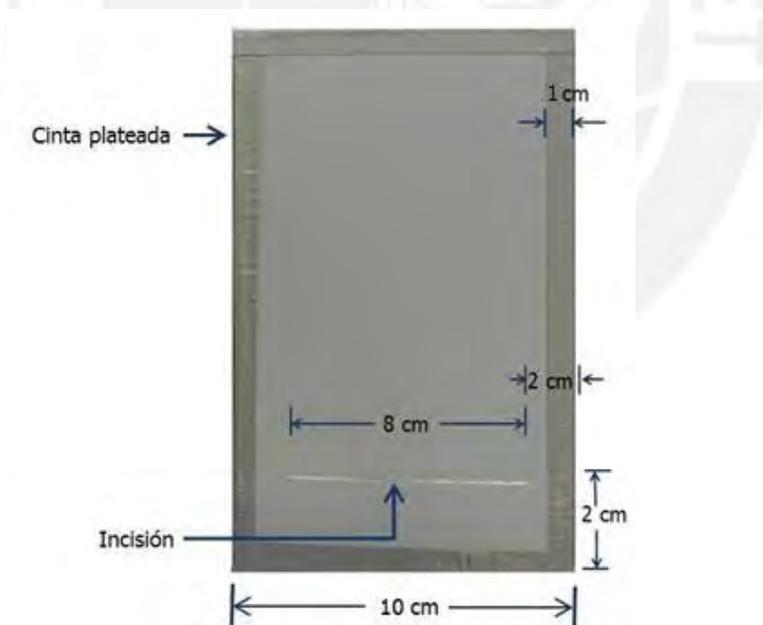


Figura 24. *Modelo de probeta de acero galvanizado pintado, recubierto por los bordes y con incisión.*

El grado de ampollamiento (ASTM D714) y el grado de oxidación (ASTM D610) de las muestras ensayadas fue evaluado periódicamente utilizando los respectivos estándares

visuales. Tales registros se realizaron en las primeras 24, 48, 96 horas, y posteriormente, cada semana.

Finalizado el periodo de exposición, se evaluó el comportamiento en la zona de incisión (ASTM D1654, procedimiento A, método 2), este método tiene como finalidad evaluar la pérdida de adhesión en la zona de discontinuidad de la película. Cabe resaltar que previo a la introducción de las muestras en las cámaras de corrosión acelerada, una de cada tres muestras se le marcó una incisión lineal con una herramienta de trazado marca Erichsen, las dimensiones y ubicación de la incisión se detallan en la [figura 24](#).

#### 4.8. Ensayos electroquímicos

##### 4.8.1. Preparación de las probetas y suspensiones

Se prepararon 2 tipos de los electrodos de trabajo, para lo cual se cortaron probetas de acero galvanizado: nuevo (SI) y envejecido en niebla salina (Ens), este último tomado del ensayo de envejecimiento acelerado, acápite 4.2.2. (Página 42). Las dimensiones de estas probetas fueron 6 x 2 cm y 6 x 3 cm para las probetas de acero galvanizado (SI) y (Ens), respectivamente. La probeta de acero galvanizado nuevo fue previamente desengrasada con acetona y seguido se delimitó un área de 1cm<sup>2</sup> con parafina, tal y como se observa en la [figura 25-a](#). El segundo electrodo, de acero galvanizado Ens, fue previamente lijado y lavado con abundante agua y posteriormente fue delimitado un área de 4 cm<sup>2</sup> con parafina, tal y como se muestra en la [figura 25-b](#).

Las suspensiones saturadas fueron preparadas con 1 gramo de pigmento anticorrosivo en 100 mL de solución de NaCl 0,1M (electrolito soporte). Estas fueron agitadas alrededor de 24 horas, antes de cada ensayo electroquímico. Los pigmentos anticorrosivos ensayados fueron el tanato de zinc (T3) y (T4), el fosfato de zinc (Fo).

##### 4.8.2. Determinación del potencial de corrosión

Se midió el potencial de corrosión del acero galvanizado nuevo (electrodo de trabajo) inmerso en suspensiones, de pigmento y en muestras control (electrolito soporte) con el Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT204, *software* NOVA 1.10. Se usó una celda de dos electrodos, electrodo de trabajo y electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl 3M), bajo agitación constante. Curvas de potencial de corrosión del acero galvanizado versus el tiempo fueron obtenidas para cada suspensión de pigmento.

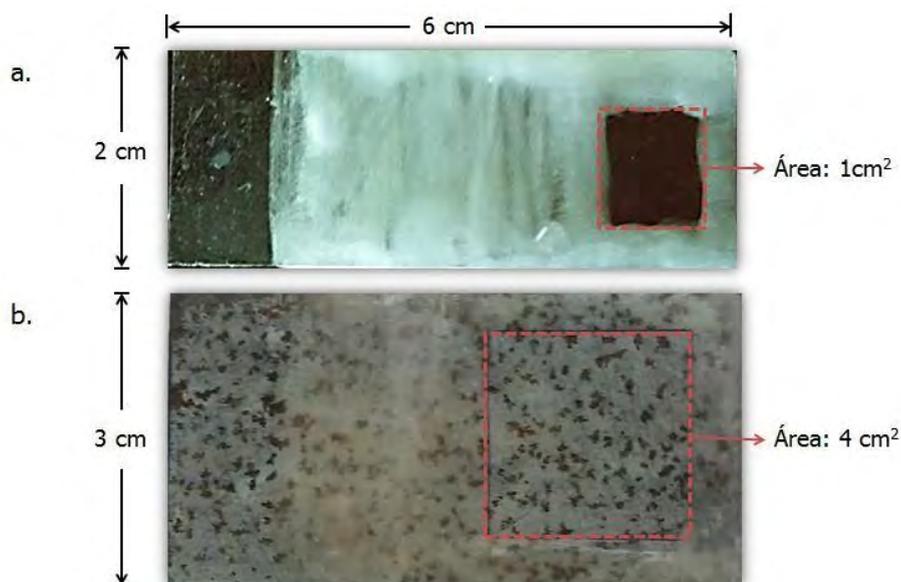


Figura 25. *Electrodos de trabajo preparados para los ensayos electroquímicos.*  
*a. Probeta de acero galvanizado nuevo;*  
*b. Probeta de acero galvanizado envejecido en la cámara de niebla salina.*

#### 4.8.3. Determinación de la resistencia a la polarización

Se determinó la resistencia a la polarización (RP) del acero galvanizado: nuevo y envejecido en niebla salina, dichas probetas fueron inmersas en suspensiones de pigmento y electrolito soporte. Se utilizó una celda con 3 electrodos: electrodo de trabajo (sección 4.8.1.), electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl 3M) y un contra electrodo de platino (0,8 x 0,8 cm de dimensiones). La ubicación de los electrodos dentro de la celda se puede observar en la [figura 26](#).

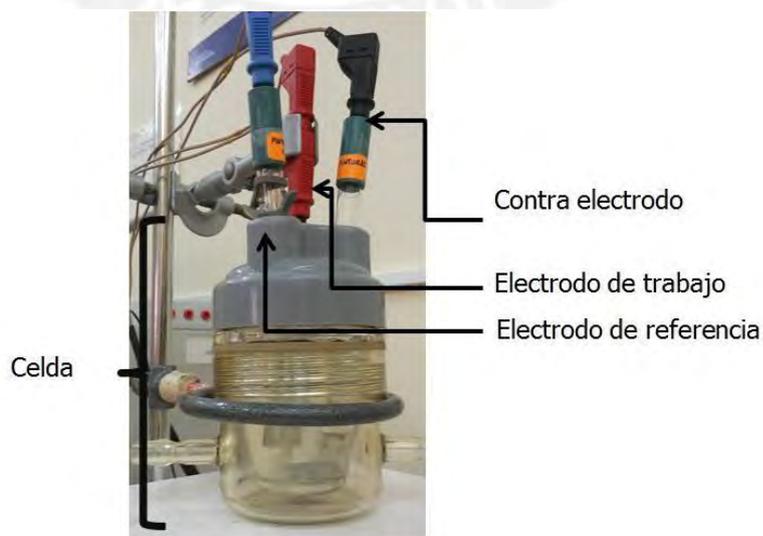
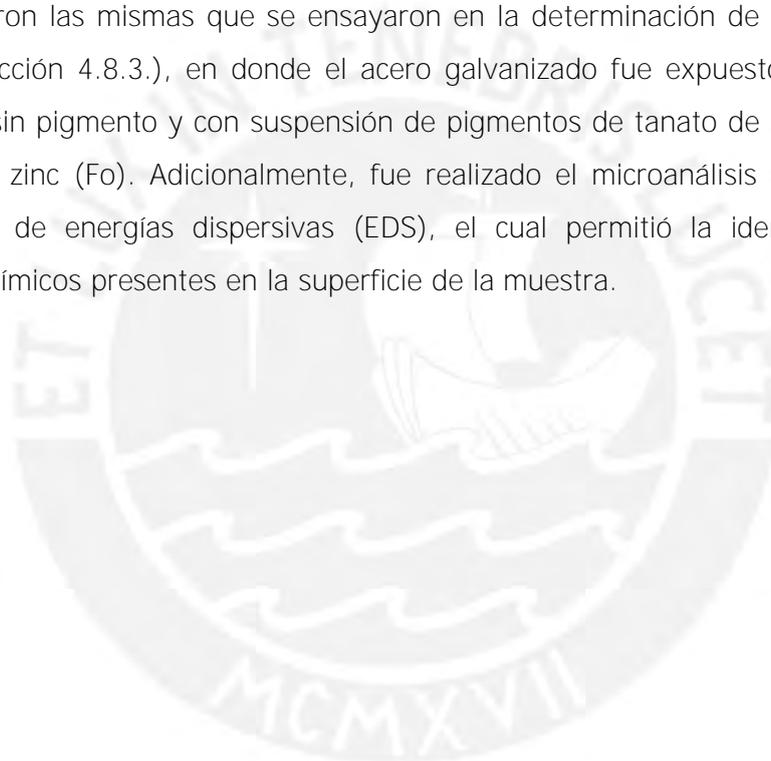


Figura 26. *Celda y electrodos utilizados para el ensayo de resistencia a la polarización*

Se realizaron lecturas de  $R_p$  después de 24 y 48 horas de inmersión de las probetas en las suspensiones. El barrido de potencial se realizó a una velocidad de 1mV/s, en un rango de  $\pm 25$ mV con respecto al potencial de corrosión obtenido en cada tiempo.

#### 4.9. Ensayo de microscopía electrónica

Fueron obtenidas imágenes por microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo SEM FEI Quanta 650, de probetas de acero galvanizado nuevo e inmersas por 48 horas en diferentes soluciones de pigmentos. Se utilizó una fuente con filamento de tungsteno, una alta tensión (HV) de 30.00 kV y operándose en alto vacío. Las probetas inmersas fueron las mismas que se ensayaron en la determinación de la resistencia a la corrosión (sección 4.8.3.), en donde el acero galvanizado fue expuesto a soluciones de NaCl 0.1 M, sin pigmento y con suspensión de pigmentos de tanato de zinc (T3) y (T4) y el fosfato de zinc (Fo). Adicionalmente, fue realizado el microanálisis de algunas zonas con detector de energías dispersivas (EDS), el cual permitió la identificación de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1. Caracterización del recubrimiento del acero galvanizado

Se midió el espesor de 20 probetas de acero galvanizado, 5 lecturas por cada lado. El espesor promedio de las muestras fue de  $7,5 \pm 0,56 \mu\text{m}$ . La baja desviación estándar mostro una aceptable uniformidad en todas las placas y por ambas caras. Por lo tanto, se consideró un espesor homogéneo para todas las probetas.

Por otro lado, el análisis metalográfico de la sección transversal de las probetas de acero galvanizado utilizadas (figura 27) reveló la presencia de una capa exterior de zinc y, debajo de ella, una segunda capa de aleación de zinc, adyacente al metal base (acero). Se pudo corroborar que la morfología de la capa de zinc aplicada sobre la lámina de acero corresponde a un galvanizado en caliente por el proceso en continuo (C. Munger, 1999).

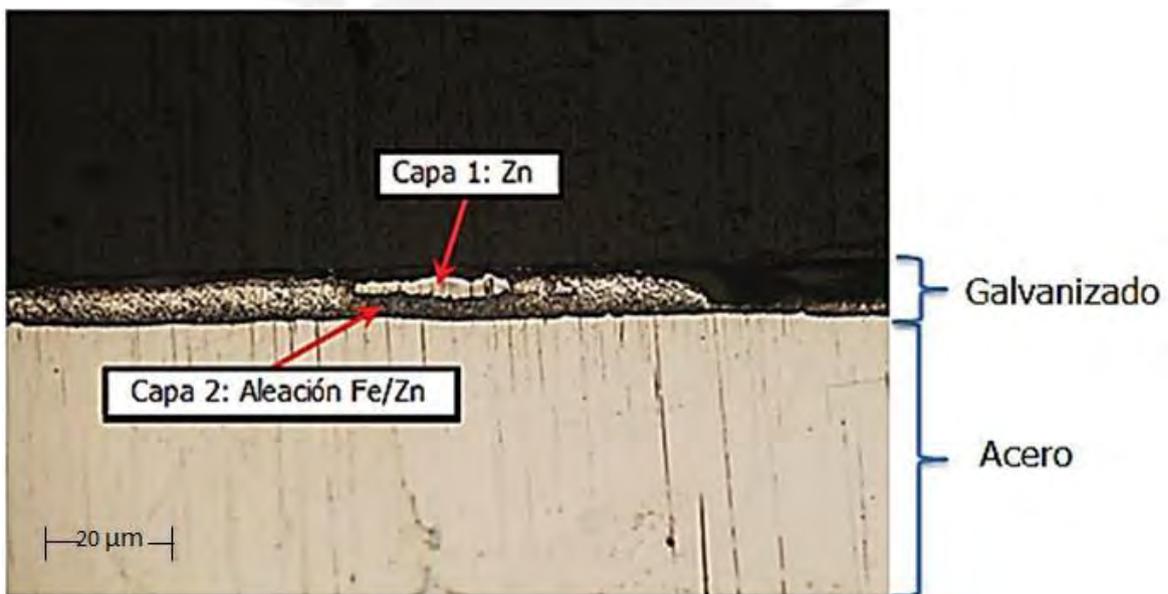


Figura 27. *Análisis metalográfico de la sección transversal del acero galvanizado (Aumento: 200X)*

La micrografía electrónica de barrido (SEM) y el análisis químico de la superficie galvanizada nueva (SI), son mostradas en las figura 28. La micrografía de la superficie nueva (SI) (figura 28) muestra una composición uniforme en toda el área, en donde predomina el zinc y poco porcentaje de hierro, este último debido a las capas de aleadas de hierro y zinc, observadas en el análisis metalográfico (figura 27). Además, se fue observada mínima presencia de oxígeno, lo cual podría deberse al inicio de un proceso de oxidación.

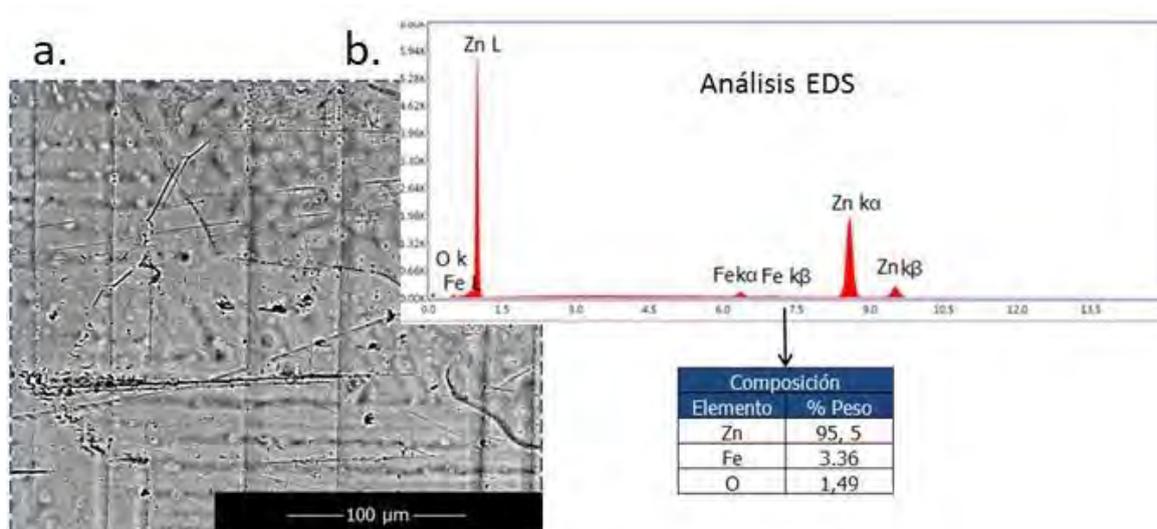


Figura 28. a. *Micrografía SEM a 30.0 Kv de la probeta de acero galvanizado nueva y b. análisis de composición realizado por SEM-EDS.*

## 5.2. Análisis de muestras de acero galvanizado envejecidas

El aspecto superficial de las probetas de acero galvanizado nuevo y envejecido son ilustrados en la figura 29. En las probetas nuevas de acero galvanizado fue observada una superficie con un brillo característico (figura 29.a). En cambio, en las muestras envejecidas (figura 29.b), luego de 90 días de exposición natural, fue observada una tenue pérdida de brillo y presencia de ligeras manchas, las cuales evidencian la formación de productos de corrosión del zinc (principalmente óxido de zinc e hidróxido de zinc), tal y como lo reporta C. Soriano (2016).

Por otro lado, las probetas envejecidas en la cámara de niebla salina (60 días /1440 horas) (figura 29.c) y en la de dióxido de azufre (40 días o 40 ciclos) (figura 29.e) mostraron un área con 10-25 % de herrumbre (productos de corrosión del hierro). Posterior al lijado y lavado de dichas probetas (figura 29.d, figura 29.f, respectivamente), se observó una reducción de óxidos de hasta 50 % aprox. y una superficie más lisa. La herrumbre visible fue un indicador de que el recubrimiento de zinc se consumió dando paso a la corrosión del acero base. (V. Padilla, 2014). Por lo tanto, según la norma ASTM 6386 las superficies pudieron ser catalogadas como acero galvanizado completamente envejecido.

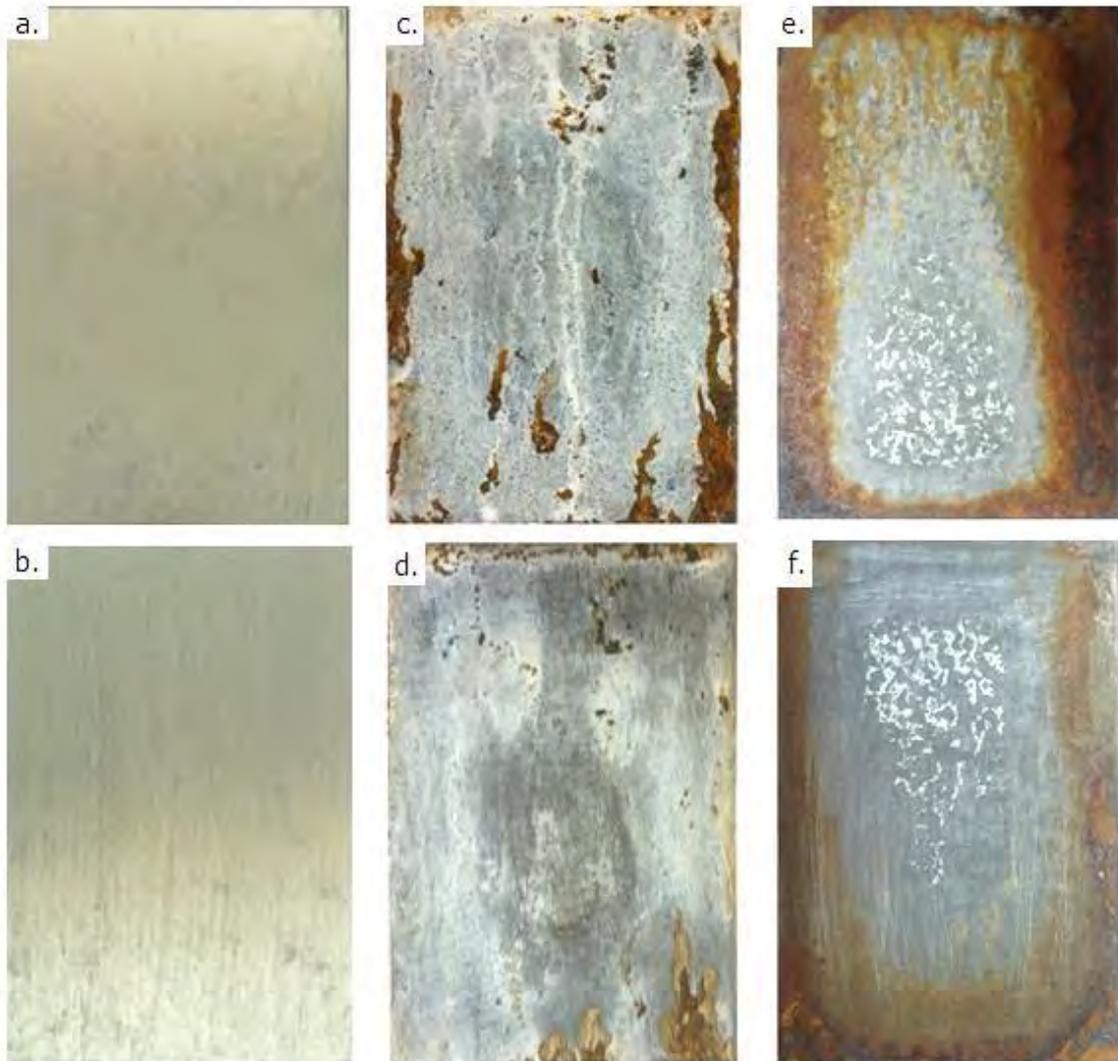


Figura 29. Aspectos de las probetas de acero galvanizado nuevas y envejecidas en diferentes medios corrosivos.

- a. A.G. nuevo (SI);
- b. A.G. envejecido por Ena;
- c. A.G. envejecido por Ens;
- d. A.G. envejecido por Ens, lijado y lavado;
- e. A.G. envejecido por Eda;
- f. A.G. envejecido por Eda, lijado y lavado.

#### 5.2.1. Determinación de sales sobre la superficie envejecida

Se determinó la presencia de cloruros y sulfatos adheridos a la superficie de las probetas de acero galvanizado envejecidas, ya que durante los ensayos de envejecimiento, las muestras fueron expuestas a distintos medios con dichos agentes contaminantes. Los niveles de cloruros y sulfatos para cada tipo de superficie son detallados en la [tabla 17](#).

Las muestras envejecidas, parcialmente, mediante exposición natural (durante 90 días) presentaron bajos niveles de cloruros y sulfatos, ello en relación a los niveles críticos estudiados por De la fuente y col. (2001). Dichos valores corresponden a 100 mg/m<sup>2</sup> de cloruros y 200 mg/m<sup>2</sup> de sulfatos sobre la superficie de zinc, en donde los autores detallan que por debajo de tales concentraciones no se evidencia un efecto negativo en el recubrimiento orgánico a causa de las sales presentes.

Por otro lado, las probetas envejecidas en ensayos acelerados revelaron una alta concentración de sales; ello se debió al tiempo prolongado de exposición dentro de las cámaras a la cual estuvieron sometidas dichas muestras (60 días en cámara de niebla salina y 40 días en la de SO<sub>2</sub>). Sin embargo, el postratamiento aplicado para cada tipo de muestra envejecida, lijado y lavado con abundante agua, presentó una reducción notable en los niveles de cloruros y sulfatos, eliminándose aproximadamente un 80 % de cloruros y 72% de sulfatos.

Tabla 17. *Niveles de cloruros (norma: ASTM D1411) y sulfatos (norma: HACH 8051) sobre el acero galvanizado envejecido parcialmente en atmósfera natural y cámaras de corrosión acelerada*

Medio de envejecimiento	Postratamiento superficial	Cloruros mg (Cl <sup>-</sup> )/ m <sup>2</sup>	Sulfatos mg ((SO <sub>4</sub> ) <sup>-2</sup> )/ m <sup>2</sup>
Exposición natural	Lijado ligero y lavado con acetona	24,1	3
Cámara de niebla salina	Ninguno	5478,9	-
	Lijado y lavado con agua destilada	1121,3	-
Cámara de dióxido de azufre	Ninguno	-	1750,0
	Lijado y lavado con agua destilada	-	500,0

#### 5.2.2. Determinación de espesores del acero galvanizado envejecido.

La superficie de las probetas después del proceso de envejecimiento mediante ensayos acelerados, mostró irregularidades en referencia a la presencia de óxidos (figura

29 c-f). El espesor promedio de las probetas envejecidas fue de  $11,95 \pm 4,5 \mu\text{m}$  y  $5,9 \pm 4,5 \mu\text{m}$  para las muestras expuestas en cámara de niebla salina y dióxido de azufre, respectivamente; cabe resaltar que la medición se realizó posterior a la etapa de lijado y lavado.

El espesor promedio de las probetas envejecidas en la cámara de niebla salina es mayor en 60% en comparación con el acero galvanizado nuevo ( $7,5 \mu\text{m}$ ), ya que los productos de corrosión remanentes y adheridos después del lijado fueron poco solubles en agua (L. Veleva, 2009). Caso contrario, las probetas envejecidas en la cámara de  $\text{SO}_2$  mostraron un 20% menor de espesor, debido a la solubilidad de sus productos de corrosión, tal como el sulfato de zinc (L. Veleva, 2009).

### 5.2.3. Determinación del perfil de rugosidad

Las lecturas del perfil de rugosidad de probetas de acero galvanizado nuevo, envejecido y lijado se encuentran detalladas en la tabla 18. Estos valores variaron conforme al grado de preparación y envejecimiento de la superficie galvanizada.

Tabla 18. Perfil de rugosidad en probetas de acero galvanizado nuevo, envejecido y lijado.

Probetas Lecturas	Nuevas			Envejecidas			
	SI ( $\mu\text{m}$ )	Li ( $\mu\text{m}$ )	Ena ( $\mu\text{m}$ )	Ens ( $\mu\text{m}$ )		Eda ( $\mu\text{m}$ )	
				Etapa 1	Etapa 2	Etapa 1	Etapa 2
1	6	14	22	136	34	122	22
2	8	14	30	96	24	40	33
3	8	10	24	76	38	36	22
4	4	10	28	196	72	34	22
5	6	12	20	96	49	36	24
6	5	14	20	116	21	46	40
7	6	16	14	96	24	48	32
8	5	16	20	246	31	38	28
9	6	18	30	266	41	142	18
10	8	20	14	150	42	94	18
Promedio	6,2	14,4	22,2	147,4	37,6	63,6	25,9
Desviación estándar	1,4	3,2	5,9	66,9	15,1	40,3	7,2

Etapa 1: Probetas envejecidas sin ninguna limpieza superficial.

Etapa 2: Probetas envejecidas lijadas y lavadas.

El perfil de rugosidad se incrementó en aproximadamente 4 veces sobre la superficie de acero galvanizado atmosféricamente envejecido y lijado (A.G. - Ena), en comparación con el acero galvanizado nuevo sin lijar (A.G. - SI). Similar factor de

incremento fue observado por A. Collazos y col. (2003), quienes envejecieron probetas de acero galvanizado en una atmósfera rural, con una categoría de corrosividad C2. Los autores agregan que el cambio de perfil de rugosidad está relacionado con la presencia de productos de corrosión, lo cual induce a desniveles sobre la superficie.

Por otra parte, las probetas completamente envejecidas en ensayos acelerados (A.G. - Ens y A.G. - Eda), etapa 1 (sin postratamiento), exhibieron un incremento notorio en el perfil de rugosidad, debido a la herrumbre presente en la superficie. Sin embargo, después de lavar y lijar las probetas completamente envejecidas, etapa 2, el perfil de rugosidad disminuyó a valores mucho más bajos puesto que se eliminaron los óxidos poco adherentes, causantes de desniveles. Cabe señalar que sólo las probetas de esta etapa (2) fueron pintadas

### 5.3. Preparación del recubrimiento

#### 5.3.1. Síntesis de pigmentos de tanato de zinc

Se obtuvieron los pigmentos tanato de zinc (T3/T4), los cuales fueron tamizados por malla 325 (45  $\mu\text{m}$ ), como método de control de calidad, ya que tamaño de partículas mayor a 45  $\mu\text{m}$  dificulta el proceso de dispersión de la pintura (ASTM D185). El pigmento T4 pasó totalmente por malla 325, lo que indica partículas pequeñas (menores a 45  $\mu\text{m}$ ) y probablemente uniformes. Por otro lado, el pigmento T3 retuvo un 25% de partículas (por encima de 45  $\mu\text{m}$ ). El residuo fue molido con la ayuda de un mortero para luego ser nuevamente tamizado y lograr un máximo porcentaje de partículas menores a 45  $\mu\text{m}$ . El **aspecto y clasificación de los pigmentos conforme a la escala de colores "MUNSELL"**, fue determinado visualmente conforme la norma ASTM D1535, estos resultados son mostrados en la [figura 30](#); en donde el T4 es más claro que el T3, debido a que el primero fue sintetizado con mayor cantidad de óxido de zinc (blanco).

Posterior a la formulación de los recubrimientos, los resultados del grado de finura ([tabla 19](#)) revelaron que entre los *wash primers*, los pigmentados con cromato de zinc (WP-Cr) alcanzaron el mejor grado de finura (5,0 escala Hegman), mientras que el valor promedio de finura de los demás *wash primers* fue de aproximadamente 4,0 (escala Hegman).



Figura 30. Aspecto y color de los pigmentos sintetizados de tanato de zinc.

Asimismo, entre los imprimantes epóxicos, el de mayor fineza fue el que contenía en su formulación el fosfato de zinc (EP-Fo) (6,0 escala Hegman). Aquellos preparados con los tanatos de zinc mantuvieron un valor de finura cercano a 4,0 (escala Hegman). De manera general, los valores de finura de las pinturas preparadas con los pigmentos en estudio se encuentran cercanos al rango recomendado por J. Calvo (2014), para imprimantes, el cual varía de 4,0 a 6,0.

Tabla 19. Valores de finura de los recubrimientos formulados según la norma ASTM 1210.

Tipo de recubrimiento	Pigmento	Valor de finura (Escala Hegman)
WP	Cr	5,0
WP	Fo	4,0
WP	T3	3,5
WP	T4	4,0
EP	Fo	6,0
EP	T3	4,3
EP	T4	3,8

#### 5.4. Caracterización de las pinturas aplicadas sobre probetas galvanizadas

##### 5.4.1. Resultado del espesor de pintura seca

Los valores de espesor de la capas de pintura de todas las probetas en estudio son presentados en la sección 1 de anexos, mientras que la [tabla 20](#) muestra el espesor promedio para cada tipo de pintura utilizados para los ensayos de corrosión acelerada. Los resultados muestran que el espesor de los *wash primers* se aproxima a los valores recomendados, entre 10-15  $\mu\text{m}$  (S. Sathiyarayanan, 2009). De manera general, se pudo observar una aceptable desviación estándar en los espesores de pintura seca, lo que constata la eficiencia de pintar por atomizado convencional, obteniéndose espesores uniformes (C. Munger, 1999).

Tabla 20. *Espesores promedios de cada recubrimiento para los ensayos de corrosión acelerada.*

Recubrimiento	Espesor de pintura ( $\mu\text{m}$ )			
	Ensayo en cámara de niebla salina		Ensayo en cámara de $\text{SO}_2$	
	Capa 1	Capa 2	Capa 1	Capa 2
WP	15,8 $\pm$ 1,2	-	16,7 $\pm$ 2,5	-
WP/AQ	15,8 $\pm$ 1,2	32,7 $\pm$ 2,9	16,7 $\pm$ 2,5	32,5 $\pm$ 5,7
EP	53,4 $\pm$ 13,6	-	51,1 $\pm$ 12,0	-
EPA	48,8 $\pm$ 4,1	-	53,8 $\pm$ 9,4	-

##### 5.4.2. Prueba de adherencia

Se clasificó la fuerza de adherencia, según la norma ASTM D3359, método B, de las películas de pintura secas y curadas aplicadas sobre planchas de acero galvanizado nuevo y envejecido previamente tratado. Se analizaron las siguientes superficies de acero galvanizado: nuevo (SI), nuevo y lijado (Li), envejecido por exposición natural (Ena), envejecido en cámara de niebla salina (Ens) y envejecido en cámara de  $\text{SO}_2$  (Eda).

Los resultados de adherencia de las pinturas aplicadas sobre los sustratos como imprimantes solos (WP, EP, EPA) y en un sistema (WP/AQ) se detallan en la [tabla 21](#). La norma ASTM D3359 establece un rango de 0B al 5B de adherencia, en donde el grado 5B indica 0% de área removida y el grado 0B representa una área removida mayor a 65% después de retirar la cinta sobre el corte en rejilla de la película de pintura.

Tabla 21. *Grado de adherencia de recubrimientos sobre probetas de acero galvanizado nuevo y envejecido en diferentes condiciones, según la norma ASTM D3359 (método B).*

Pintura	Acero galvanizado				
	Sl	Li	Ena	Ens	Eda
WP-Cr	2B	3B	-	-	-
WP-Fo	0B	0B	-	-	-
WP-T3	0B	1B	-	-	-
WP-T4	1B	1B	-	-	-
WP/AQ-Cr	3B	4B	-	-	-
WP/AQ-Fo	F	1B	-	-	-
WP/AQ-T3	F	F	-	-	-
WP/AQ-T4	F	1B	-	-	-
EP-Fo	-	4B	2B	F	1B
EP-T3	-	3B	3B	F	1B
EP-T4	-	3B	3B	F	1B
EPA-Fo	-	4B	4B	3B	2B
EPA-T3	-	4B	3B	1B	1B
EPA-T4	-	4B	3B	3B	1B

(F) Falla del ensayo (película de pintura no adherente).

(-) Los recubrimientos no fueron aplicados sobre dichas probetas de A.G.

#### 5.4.2.1. Adherencia del pretratamiento Wash primer

De los resultados de adherencia, se pudo observar una relativa baja adhesión para el pretratamiento *wash primer* (WP) sobre el acero galvanizado nuevo (Sl). El WP pigmentado con Cr (WP-Cr) alcanzó una relativa mejor adherencia (2B), [tabla 21](#), en dicho grupo, seguido del T4 (WP-T4); mientras que el pigmento T3 (WP-T3) y Fo (WP-Fo) mostraron los valores más bajos. No obstante, la superficie lijada incrementa los puntos de anclaje de la pintura y, con ello, mejoró ligeramente el grado de adherencia para los WP pigmentados con Cr y T3. El sistema WP/AQ-Cr mostró un apreciable grado de adherencia (3B y 4B, para superficie sin lijar y lijada, respectivamente). Sin embargo, los demás recubrimientos formulados con los pigmentos Fo, T3 y T4 fallaron durante la aplicación de la prueba correspondiente, deslaminándose la capa de pintura e indicando una muy pobre adherencia.

#### 5.4.2.2. Efecto del estado de la superficie galvanizada sobre la adherencia de los imprimantes epóxicos.

Los imprimantes epóxicos alcanzaron un grado de adherencia entre 2B a 4B sobre la superficie de A.G. lijado (Li) y envejecido por exposición natural (Ena). El recubrimiento

epóxico (EP) con mayor grado de adhesión sobre la superficie de acero galvanizado nuevo lijado fue aquel pigmentado con fosfato de zinc. Sin embargo, los imprimantes pigmentados con tanato de zinc (T3 y T4) presentaron mejor grado de adherencia (3B) que el recubrimiento epóxico con fosfato de zinc (2B) sobre la superficie envejecida por exposición natural (Ena).

Por otro lado, los imprimantes epóxicos pintados sobre superficies envejecidas, en cámara de niebla salina (Ens) y SO<sub>2</sub> (Eda), mostraron un menor grado de adherencia en comparación con la superficie de galvanizado nuevo y lijado. Además la prueba de adherencia fallo para las probetas envejecidas en la cámara de niebla salina (Ens). Este efecto se debería a la presencia de contaminantes remanentes (óxidos y sales) acumulados durante el proceso de envejecimiento, impidiendo una óptima formación de película de la pintura (B. Ellis, 1993).

#### 5.4.2.3. Efecto del promotor de adherencia sobre la adherencia de los imprimantes epóxicos

La adición de promotor de adherencia en los imprimantes epóxicos mejoró ligeramente el anclaje de la pintura sobre el sustrato galvanizado, estos resultados son observados en la [tabla 21](#). Sobre una superficie galvanizada nueva y lijada, los imprimantes epóxicos pigmentados con tanatos de zinc (T3 y T4) alcanzaron un grado de adherencia de 4B, similar al obtenido con el imprimante pigmentado con fosfato de zinc. Con referencia a los sustratos de acero galvanizado envejecidos en cámara de niebla salina y SO<sub>2</sub> se pudo observar un mejor grado de adherencia del recubrimiento en comparación al sistema dúplex que no contenía el promotor de adherencia, los cuales revelaron un grado de adherencia mínimo.

#### 5.5. Validación de ensayos de corrosión acelerada.

Los sistemas Dúplex (acero galvanizado + pintura) fueron ensayados en cámara de niebla salina (ASTM B-117) y dióxido de azufre (ASTM G-87). Durante el transcurso de los ensayos el grado de ampollamiento (ASTM D714) y el grado de oxidación (ASTM D610) de las muestras fueron examinadas. Finalizado el periodo de exposición de cada sistema, se evaluó la degradación en la zona de incisión (ASTM D1654).

Se denominó sistema Dúplex (pintura /acero galvanizado), al recubrimiento (WP, WP/AQ, EP y EPA), formulado con el pigmento anticorrosivo (Cr, Fo, T3 y T4) pintado sobre el acero galvanizado en diferentes condiciones superficiales (Sl, Li, Ena, Ens, Eda).

Por consiguiente, la codificación general se ejemplifica de la siguiente manera: *EP – Fo – Ena* (Imprimantes epóxico pigmentado con fosfato de zinc y pintado sobre acero galvanizado envejecido mediante exposición natural).

#### 5.5.1. Evaluación del grado de oxidación de las probetas pintadas.

Los distintos sistemas Dúplex ensayados fueron agrupados de acuerdo al ensayo de corrosión acelerada utilizado. Tales sistemas fueron clasificados conforme al recubrimiento aplicado y al tipo de sustrato galvanizado anteriormente detallado. La [tabla 22](#) indica los valores de grado de oxidación conforme a la norma ASTM D 610.

Tabla 22. *Valores de grado de oxidación según norma ASTM D610*

Grado de oxidación (ASTM D 610)										
Grado de herrumbre	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Área herrumbra (%)	Sin óxidos	0,03	0,1	0,3	1	3	10	16	33	50

##### 5.5.1.1. Grado de oxidación de probetas ensayadas en la cámara de niebla salina

Los sistemas Dúplex que contenían el pretratamiento *wash primers* (WP) fueron expuestos a ensayos acelerados en niebla salina, los cuales fallaron en su totalidad alrededor de las 2184 horas. La [figura 31](#) muestra la variación del grado de oxidación (ASTM D610) con respecto al tiempo de exposición, de los WP sobre sustratos de acero galvanizado (A.G.) nuevo, sin lijar (SI) y lijado (Li).

Los sistemas dúplex con recubrimiento pigmentado con fosfato de zinc y el pigmento en estudio de tanato de zinc (T3) mostraron un aumento similar en el porcentaje de oxidación, mientras que aquel sistema dúplex pigmentado con T4 mostró el peor desempeño inhibitor. Por otro lado, el WP pigmentado con cromato de zinc (Cr) mostró el mejor comportamiento frente a la corrosión para ambas superficies (acero galvanizado sin lijar y lijada). Cabe señalar que el comportamiento de los WP pigmentados con T4, T3 y Fo tiende a mejorar respecto al cromato cuando la superficie del acero galvanizado esta lijada.

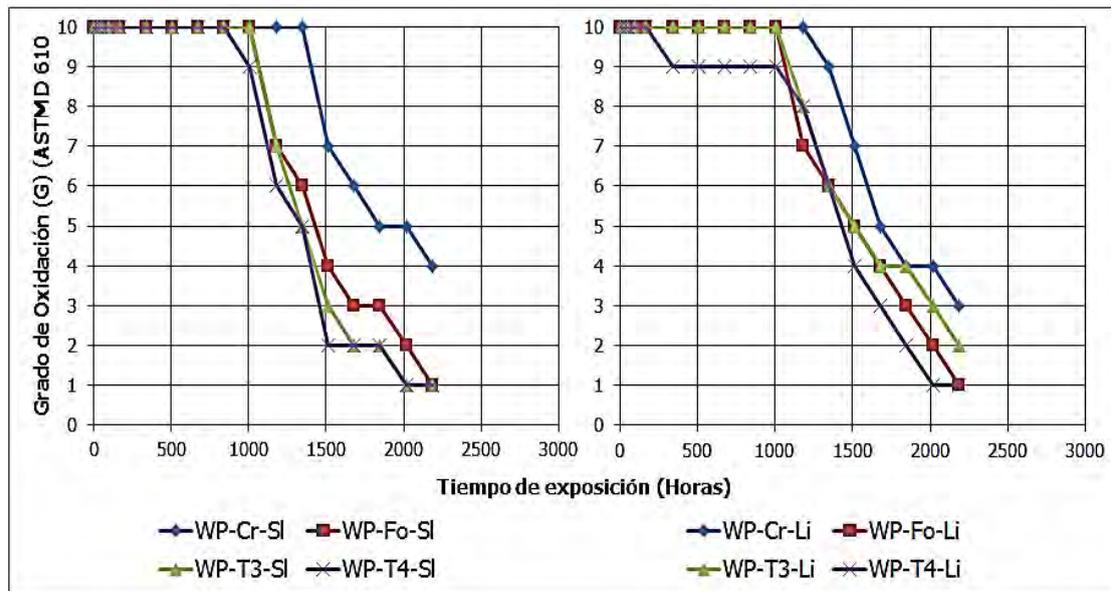


Figura 31. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G. - SI y A.G. - Li pintadas con WP expuestas en la cámara de niebla salina.

En cuanto a los sistemas de pintura WP/AQ sobre sustratos de A.G. – SI y A.G. – Li (figura 32), se pudo observar que el grado de oxidación de los recubrimientos pigmentados con tanato de zinc (T3 y T4) presentaron un comportamiento intermedio, menor que cromato de zinc pero mayor que el fosfato de zinc. Además, se alcanzó un mejor desempeño inhibitor para los WP/AQ con tanato de zinc sobre la superficie lijada, alcanzándose un comportamiento similar para ambos pigmentos, pigmento T3 y el cromato de zinc, hasta antes de las 2500 horas. Por otra parte, la alta efectividad del cromato de zinc para proteger contra la corrosión en un medio de cloruro de sodio sobre superficies de zinc fueron investigados por A. Bastos (2005), en donde se demostró su superioridad con respecto al fosfato de zinc.

En la tabla 23 se muestra la variación del grado de oxidación durante el tiempo de ensayo de probetas pintadas con imprimantes epóxicos, con y sin promotor de adherencia (EP y EPA) sobre acero galvanizado nuevo lijado (Li) y envejecidas parcialmente en una atmósfera natural (Ena). Los imprimantes epóxicos sin promotor de adherencia (probetas Li y Ena) se mantuvieron inmunes a la corrosión hasta las 3000 horas de ensayo, salvo el sistema EP-T3-Li, que mostró un grado 9G de oxidación (0,03 % de área herrumbrosa). Sin embargo, los imprimantes con promotor de adherencia (EPA) revelaron un performance menor a los recubrimientos epóxicos sin este aditivo. Caso similar fue reportado por C. Deyá (2016), en donde resalta que los silanos (compuesto químico principal del promotor de adherencia) no brinda propiedades inhibitoras adicionales. Se

concluye pues, que los pigmentos tanatos de zinc, T3 y T4 mostraron comportamiento equivalente que el pigmento fosfato de zinc. Para las formulaciones epóxicas con promotor de adherencia (EPA), se puede apreciar en la [tabla 23](#) que los pigmentos a base de tanato de zinc, T3 y T4, ofrecieron comportamiento equivalente (T3) o mejor (T4) que el pigmento fosfato de zinc.

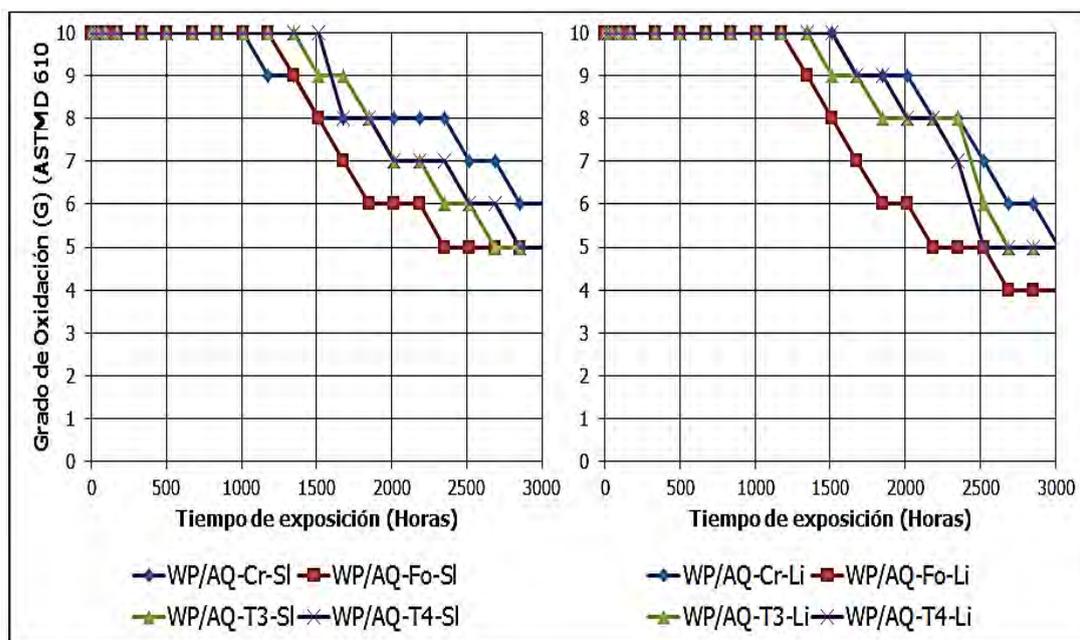


Figura 32. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G. - Si y A.G. - Li pintadas con el sistema WP/ AQ expuestas en la cámara de niebla salina.

Tabla 23. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G. - Li y A.G. - Ena pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de niebla salina.

Sistema (Pintura/Sustrato)	504h	1008h	1512h	2016h	2520h	3000h
EP-Fo-Li	10	10	10	10	10	10
EP-T3-Li	10	10	10	10	10	9G
EP-T4-Li	10	10	10	10	10	10
EPA-Fo-Li	10	10	10	10	9G	7G
EPA-T3-Li	10	10	10	10	9G	8G
EPA-T4-Li	10	10	10	10	10	9G
EP-Fo-Ena	10	10	10	10	10	10
EP-T3-Ena	10	10	10	10	10	10
EP-T4-Ena	10	10	10	10	10	10
EPA-Fo-Ena	10	10	10	8G	7G	6G
EPA-T3-Ena	10	10	10	8G	8G	8G
EPA-T4-Ena	10	10	10	10	10	9G

La variación del grado de oxidación de probetas pintadas con EP y EPA sobre superficie galvanizada envejecidas en cámara de niebla salina (Ens) y SO<sub>2</sub> (Eda) se muestra en la [figura 33](#) y [figura 34](#), respectivamente. Luego de las primeras 24 horas de exposición, todos los imprimantes mostraron indicios de corrosión, siendo los pigmentados con Fo los que mostraron mayor grado de oxidación, tanto al inicio como al final del ensayo.

Sobre la superficie de A.G.-Ens, los imprimantes preparados con los tanatos de zinc T3 y T4 revelaron un mejor desempeño inhibitor que el fosfato de zinc. El imprimante con T4 mostró tener un mejor grado de protección en comparación con el que contenía el pigmento T3, mientras que para el recubrimiento EPA ambos pigmentos evidenciaron similar comportamiento al finalizar el ensayo. Además, se observó un incremento en la resistencia a la corrosión para el recubrimiento EPA-T4 en relación al EP-T4 (sin promotor de adherencia) sobre A.G.-Ens y A.G.-Eda, hasta antes de las 750 horas.

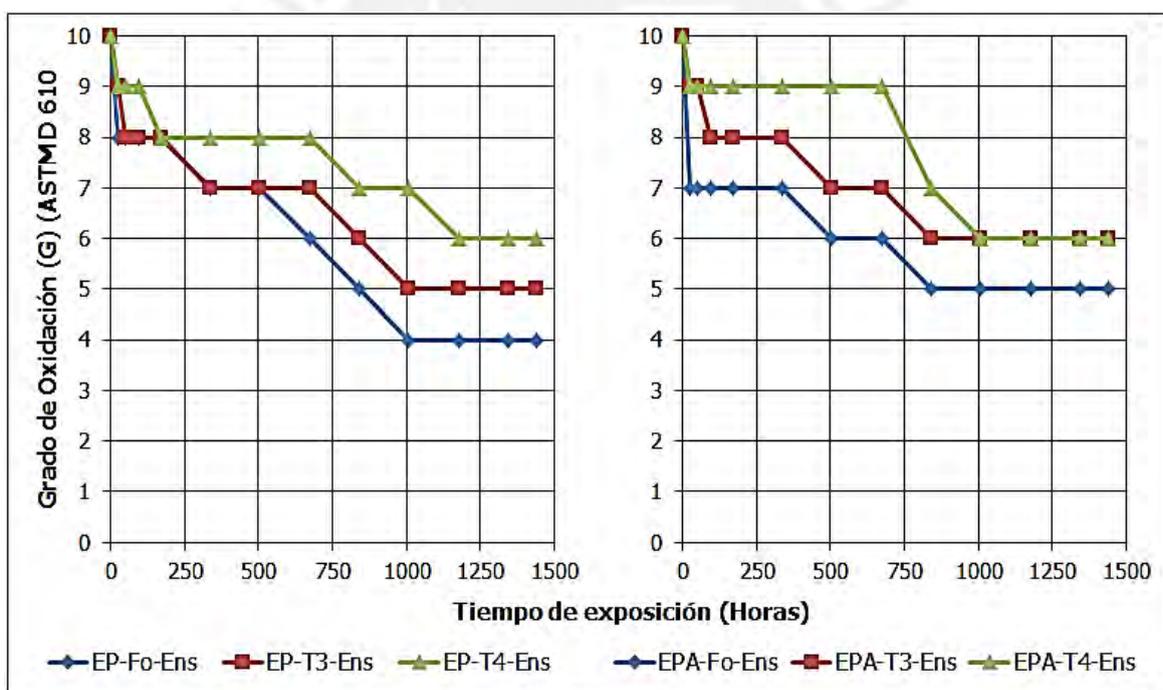


Figura 33. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.- Ens pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de niebla salina.

En relación a los sistemas Dúplex EP y EPA sobre A.G.- Eda ([figura 34](#)), se puede comentar que los imprimantes pigmentados con Fo, T3 y T4 mostraron un similar grado de corrosión a las 1440 horas. Cabe señalar que para esta última superficie envejecida A.G.-Eda, la adición de promotor de adherencia proporciona un efecto beneficioso para todos los imprimantes, mejorando la protección en contraste con el recubrimiento sin este aditivo.

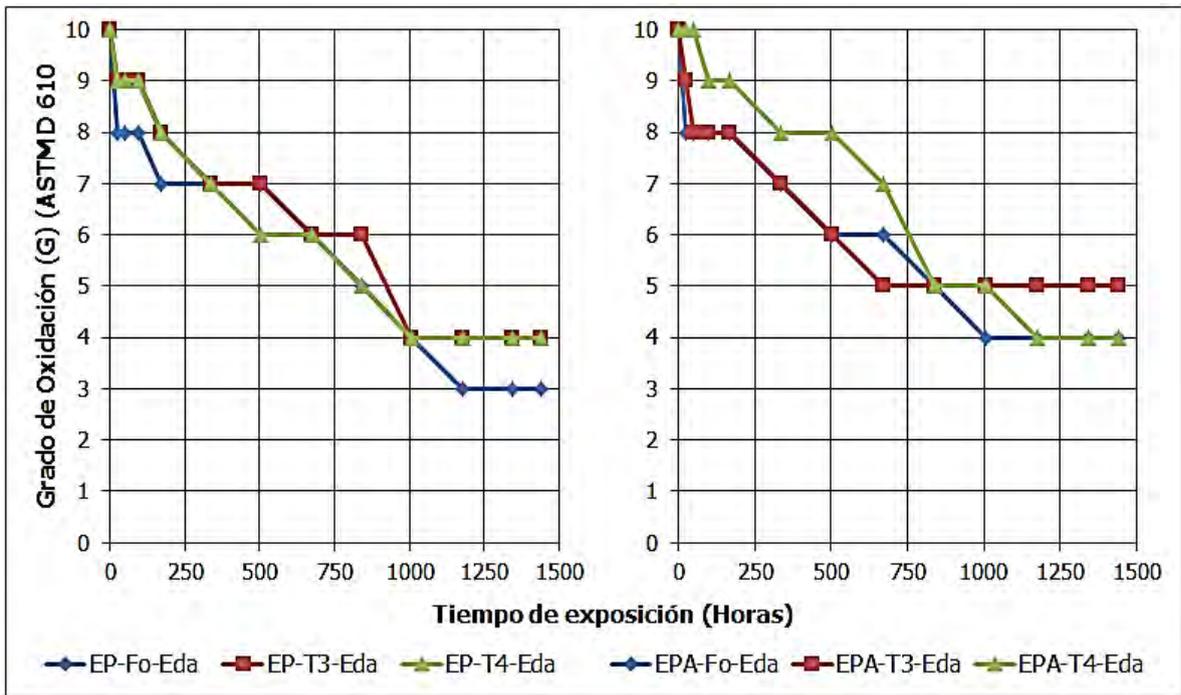


Figura 34. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G. - Eda pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de niebla salina.

De los resultados obtenidos, se resalta que los tanatos de zinc inhiben contra la corrosión mejor que el fosfato de zinc, sobre la superficie galvanizada envejecida, observándose una notoria diferencia en el sustrato envejecido en medio salino (Ens). Este efecto beneficioso para los pigmentos con tanato de zinc se pudo deber al mecanismo de protección del ion tanato sobre superficies que contienen óxidos e hidróxidos de hierro, como los sustratos envejecidos evaluados, en donde tienden a formar una capa barrera de tanato de hierro, sustentado por A. Rahim y col. (2008).

En general sobre las superficies envejecidas, el promotor de adherencia incrementó la protección del recubrimiento epóxico, caso contrario que se observó en las superficies de galvanizado nuevo (A.G. - Li), en donde el desempeño inhibitor se redujo. La superior protección que se alcanzó para los recubrimientos EPA sobre el galvanizado envejecido se debió a que los silanos presentes en estos aditivos tienden a formar enlaces covalentes con los grupos óxidos e hidróxidos presentes en la superficie envejecida del acero galvanizado (P. Seré, 2016). Estos enlaces permiten formar una densa capa de compuestos silanos sobre el sustrato, la cual le da protección por efecto barrera contra la corrosión (G. Kong, 2009).

### 5.5.1.2. Grado de oxidación de probetas ensayadas en la cámara de SO<sub>2</sub>

Entre las muestras ensayadas en la cámara de SO<sub>2</sub>, las de menor rendimiento anticorrosivo fueron las pintadas con WP, con una duración de ensayo de 56 ciclos o 1344 horas (figura 35). Las primeras fallas notorias fueron observadas en las muestras WP -T4 -SI y WP -T4 -Li después de 28 ciclos de ensayo (672 h). Tales recubrimientos (WP-T4) aumentaron progresivamente su grado de corrosión con el transcurso del ensayo, siendo las de peor desempeño. La figura 36 muestra la ruptura y deslaminación prematura del recubrimiento, la cual estaría relacionada con la poca adherencia de la película sobre el sustrato. Este comportamiento puede deberse a la suma de varios factores: bajo espesor de película seca del WP, teniendo en cuenta que el *wash primer*, es usualmente utilizado en un sistema de pintura (con capas de recubrimiento superior); asimismo, por la baja adhesión que presentó el WP sobre el acero galvanizado (Tabla 21).

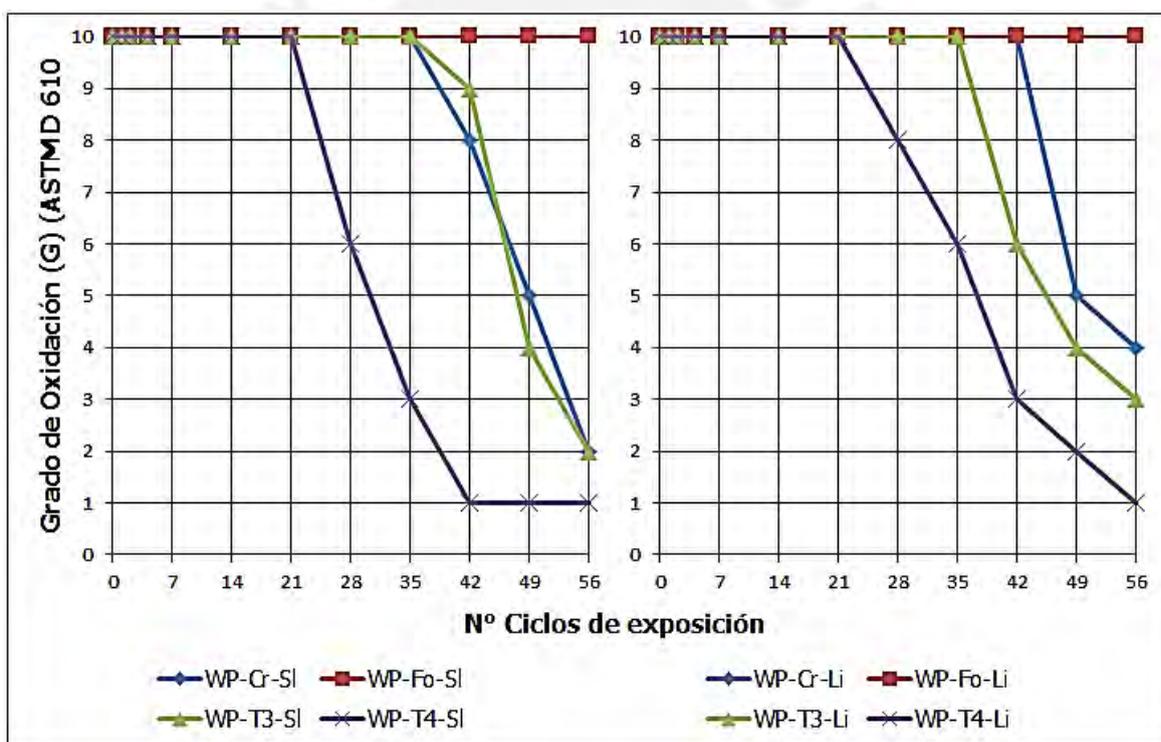


Figura 35. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G. -SI y A.G. -Li pintadas con WP expuestas en la cámara de SO<sub>2</sub>.

Por otro lado, los WP pigmentados con fosfato de zinc (WP-Fo) brindaron mejor protección inhibitora en este medio. Cabe resaltar que el destacado rendimiento inhibitor del fosfato de zinc se debe la formación de una película pasiva sobre el sustrato metálico, establecida en medio ácido como un ambiente de SO<sub>2</sub> o zonas industriales (P. Sorensen, 2009). Además, los WP pigmentados con cromato de zinc y tanato de zinc, T3,

presentaron similar comportamiento frente a la corrosión durante el periodo de exposición. De lo cual se puede concluir que el pigmento en estudio, tanato de zinc T3, alcanzó similar protección inhibitoria que el pigmento convencional cromato de zinc, a pesar de no alcanzar un buen grado de adherencia. Por último, la superficie de acero galvanizado lijada (A.G.-Li), favoreció una mejora en la resistencia a la corrosión en el tiempo de los 03 recubrimientos. Se puede afirmar que el pretratamiento de lijado puede incrementar el tiempo de vida, ya que mejoró el anclaje de la pintura sobre el sustrato.

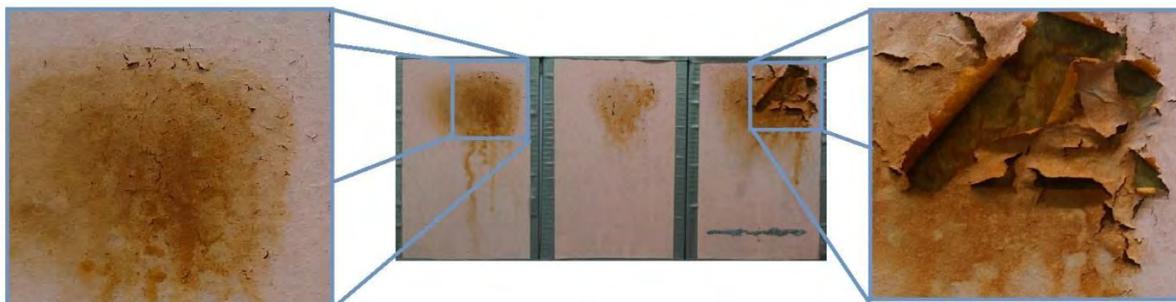


Figura 36. *Falla prematura para el sistema: WP-T4-SI en cámara de SO<sub>2</sub> (35 ciclos de exposición).*

Para el caso de los sistemas de pintura WP/AQ, se observó que la aplicación de una capa superior evita la formación de óxidos (tabla 24), tanto para el recubrimiento sobre acero galvanizado sin lijar y lijado. De manera similar, los imprimantes epóxicos finalizaron el ensayo sin presencia de óxidos (tabla 24). En estas muestras se corroboró notablemente la eficiencia del sistema dúplex, ya que la duración de protección de 40 ciclos para recubrimiento de galvanizado fue triplicada hasta 120 ciclos (2880 h) para el recubrimiento pintura/galvanizado, expuestas en medio ácido conteniendo SO<sub>2</sub>.

Tabla 24. *Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G. - SI y A.G.- Li pintadas con WP/AQ, EP y EPA expuestas en la cámara de SO<sub>2</sub>*

Sistema (Pintura/Sustrato)	35 Ciclos	70 Ciclos	105 Ciclos	120 Ciclos
WP/AQ-Cr-SI	10	10	10	10
WP/AQ-Fo-SI	10	10	10	10
WP/AQ-T3-SI	10	10	10	10
WP/AQ-T4-SI	10	10	10	10
WP/AQ-Cr-Li	10	10	10	10
WP/AQ-Fo-Li	10	10	10	10
WP/AQ-T3-Li	10	10	10	10
WP/AQ-T4-Li	10	10	10	10

Continuación Tabla 24.

Sistema (Pintura/Sustrato)	35 Ciclos	70 Ciclos	105 Ciclos	120 Ciclos
EP-Fo-Li	10	10	10	10
EP-T3-Li	10	10	10	10
EP-T4-Li	10	10	10	10
EPA-Fo-Li	10	10	10	10
EPA-T3-Li	10	10	10	10
EPA-T4-Li	10	10	10	10

Con referencia a la variación del grado de oxidación en el tiempo de los imprimantes EP y EPA sobre superficies galvanizadas Ens (figura 37) y Eda (figura 38), se observó lo siguiente: Al igual que en el ensayo de niebla salina, los sistemas presentaron indicios de oxidación a las primeras 24 horas de ensayo. Posteriormente, los imprimantes pigmentados con Fo, exhibieron el peor desempeño inhibitor, a excepción para el recubrimiento EPA-Fo-Eda (figura 38), el cual mostró un similar comportamiento al recubrimiento pigmentado con T4. Las tendencias de inhibición de los pigmentos, tanatos de zinc, T4 y T3, fueron similares para los recubrimientos EP y EPA sobre superficie de A.G.–Ens (figura 37); no obstante, el pigmento T3 mostró una destacable protección sobre las pinturas en A.G.–Eda (figura 38).

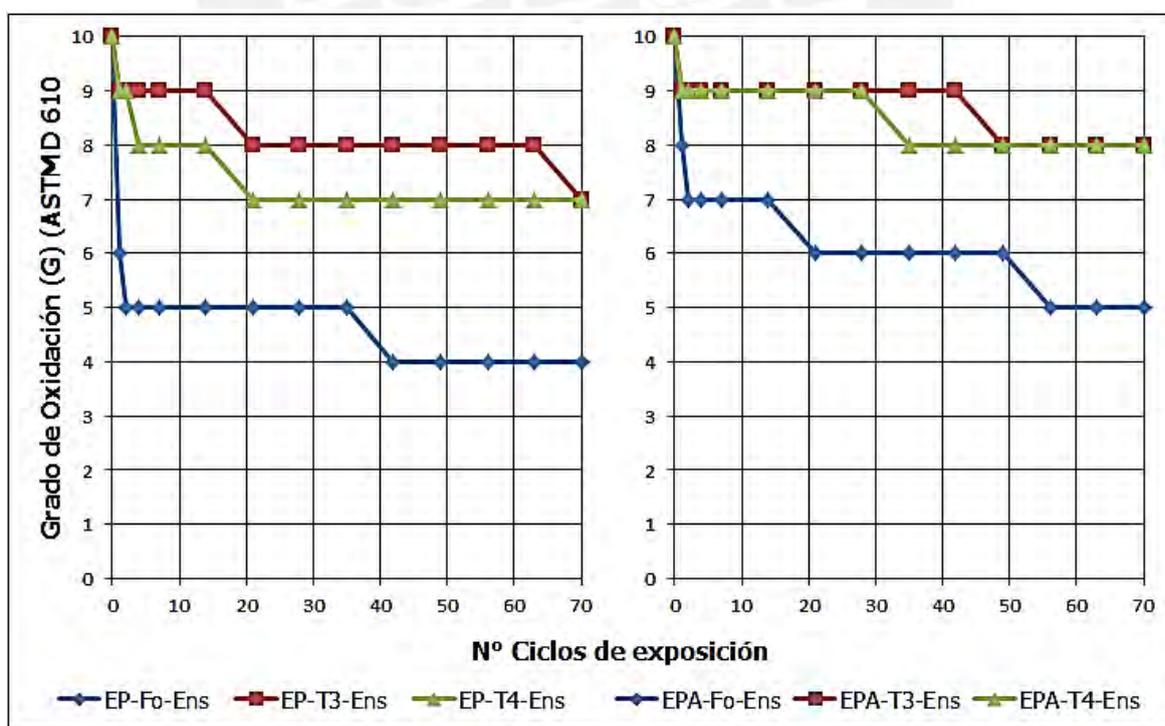


Figura 37. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.-Ens pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de  $SO_2$

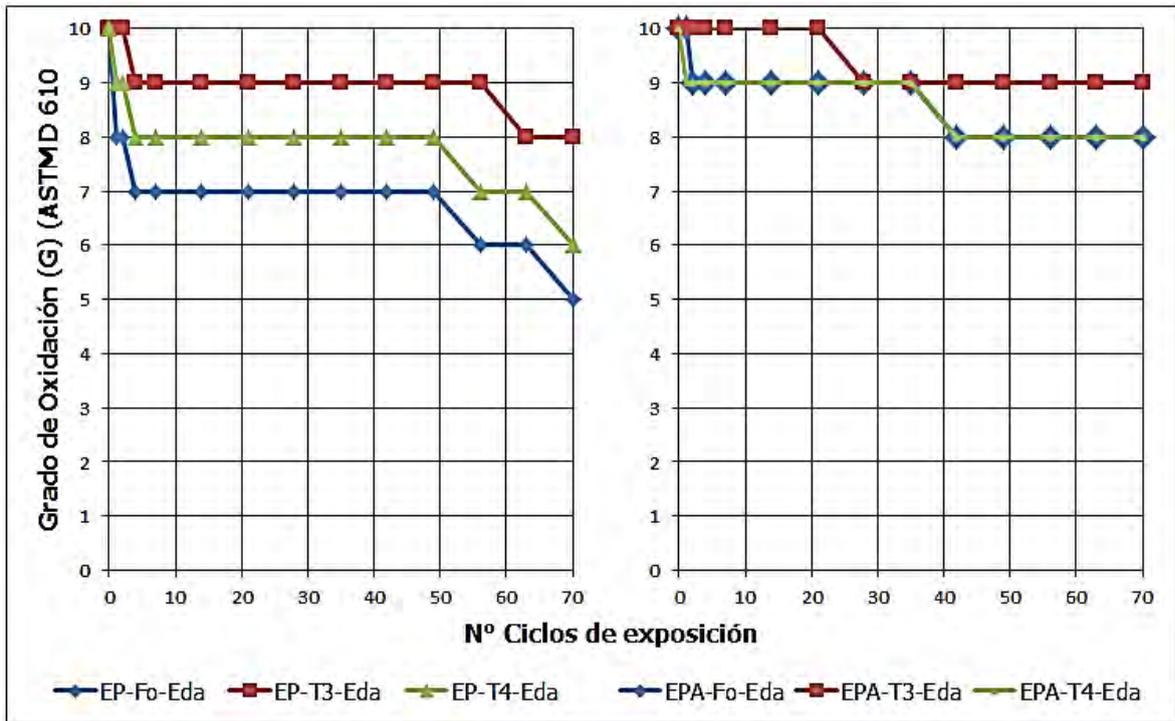


Figura 38. Variación del grado de oxidación en el tiempo de probetas de A.G.-Eda pintadas con EP y EPA expuestas en la cámara de SO<sub>2</sub>.

Para el ensayo de la cámara de SO<sub>2</sub>, al igual que en el ensayo de niebla salina, la adición de promotor de adherencia en el imprimante epóxico mejoró notablemente la protección contra la corrosión para dichos recubrimientos sobre superficies envejecidas. Por lo tanto, se confirmó un efecto favorable en la adición de promotor de adherencia para extender la protección del sistema dúplex sobre superficies envejecidas.

Asimismo, durante el ensayo de corrosión acelerada en SO<sub>2</sub>, se observó un gradual incremento de manchas azuladas en la superficie de todas las probetas pintadas con EP y EPA pigmentado con los tanatos de zinc (T3 y T4). Estas manchas son ejemplificadas en la figura 38, para el sistema EPA-T3-Eda, después de 120 ciclos de ensayo (grado de corrosión: 9G). Las manchas azuladas fueron el resultado de la reacción en medio húmedo de los taninos presentes en el pigmento y los óxidos e hidróxidos de hierro (A. Rahim, 2008), estos últimos presentes después del proceso de envejecimiento, formando tanato de hierro. En trabajos previos, A. Hadzich (2016) también distinguió la formación de este producto en pinturas pigmentadas con los tanatos de zinc; siendo este el mecanismo de inhibición de los tanatos, que disminuye la proliferación de la herrumbre por debajo de la capa de pintura.

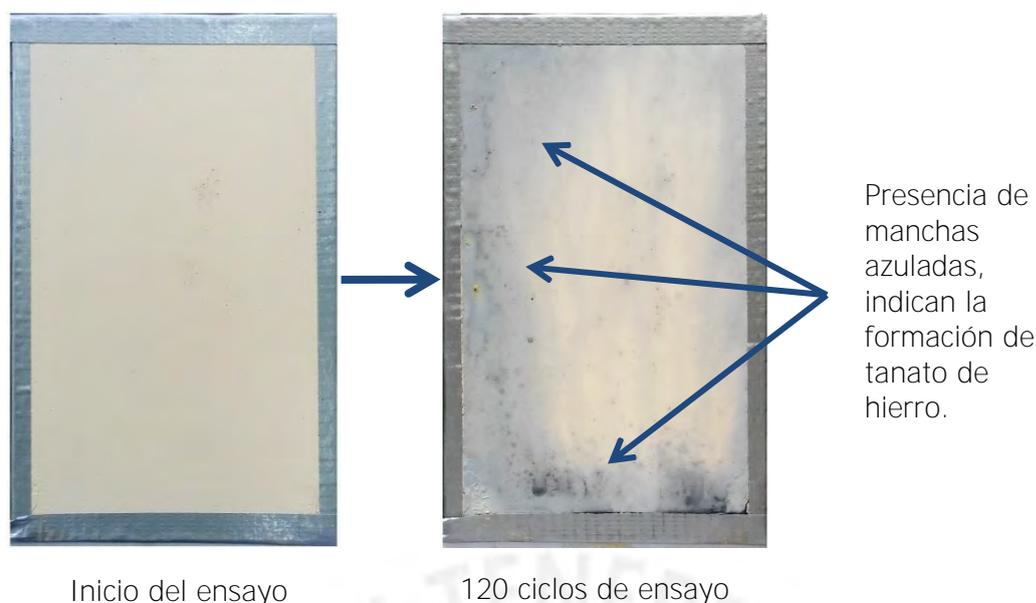


Figura 39. *Formación de tanato de hierro, para el sistema EPA-T3-Eda, durante el ensayo de corrosión acelerada en SO<sub>2</sub>.*

#### 5.5.2. Evaluación del grado de ampollamiento de las probetas pintadas.

Los resultados del grado de ampollamiento fueron reportados según el tamaño y frecuencia de ampollas conforme a la norma ASTM D714. El tamaño de las ampollas es clasificado en valores de 10, 8, 6, 4 y 2, en donde la clasificación 10 indica ausencia de ampollas, el valor de 8 representa pequeñas ampollas fácilmente observables, y así progresivamente hasta la clasificación 2 (ampollas grandes). La frecuencia de ampollas es clasificada como: Denso (D), medio denso (MD), medio (M) y poco (F).

Los grados de ampollamiento de los sistemas Dúplex ensayados en la cámara de niebla salina están registrados en la [tabla 25](#). En relación a los sistemas con recubrimiento WP, la presencia de ampollas fue visible a las primeras 24 horas de ensayo para el recubrimiento WP-T3 (8F) sobre superficies de A.G.-SI y A.G-Li. Posteriormente, la probetas con pintura WP-T4 mostraron, también, ligeras trazas de ampollas (8F). Si bien, estos sistemas mostraron mínimas ampollas inicialmente, no hubo un progreso notorio de estas sobre los especímenes WP-T3 y WP-T4, durante el tiempo de ensayo, a excepción de un ligero incremento en la densidad de ampollas (8F a 8M) sobre la muestra WP-T3-Li. A pesar de que la muestra WP-T3-Li presento mínimas ampollas, esta mostró mejor comportamiento inhibitor con respecto al WP-Fo-Li, figura 31 ([página 70](#)), muestra con ausencia de ampollas. La presencia de ampollas de los recubrimientos WP-T3 y WP-T4 sobre el sustrato de A.G. nuevo sin lijar y lijado, estaría relacionada con su parcial

solubilidad de los tanatos de zinc en agua, ver [tabla 5 \(página 14\)](#) ). La solubilidad de los pigmentos en agua y la baja adherencia son uno de las principales causas que favorecen la presencia de ampollas sobre el recubrimiento (C. Munger, 1999). Como comportamiento general los WP con cromato y fosfato presentaron el mejor comportamiento en este grupo.

Con respecto a los sistemas WP/AQ, estos exhibieron elevada tendencia al ampollamiento. En este grupo el WP con cromato es el que presentó el mejor comportamiento, mientras que los WP conteniendo tanatos de zinc presentaron un comportamiento similar al WP con fosfato de zinc. El alto grado de ampollamiento para estos recubrimientos estaría influenciado por la susceptibilidad de las resinas alquídicas a absorber el agua del entorno, esto último puede deberse al probable exceso de alcohol utilizado en la síntesis, el cual es soluble en agua (Ll. Smith, 1996).

Las probetas galvanizadas envejecidas en exposición natural y lijadas protegidas con los sistemas epóxicos EP y EPA presentaron similar resistencia al ampollamiento en el ensayo de niebla salina. Asimismo, fue observado un ligero aumento de la resistencia al ampollamiento debido al promotor de adherencia en el caso de las probetas lijadas.

Para los sistemas Dúplex con recubrimiento epóxicos sobre superficies envejecidas (A.G.-Ens y A.G.-Eda), los pigmentos tanatos de zinc, T3 y T4, presentaron equivalente o mejor resistencia al ampollamiento comparados con el fosfato de zinc. Esto confirma lo observado para el caso del grado de oxidación (acápites 5.5.1.1., figuras 33 y 34).

Los grados de ampollamiento para los sistemas ensayados en la cámara de SO<sub>2</sub> son reportados en la [Tabla 26](#). Los recubrimientos *wash primer* pigmentados con tanato de zinc (T3 y T4) y cromato de zinc (Cr) manifestaron mayor grado de ampollamiento que las muestras WP-Fo, tanto para el sustrato galvanizado sin lijar (Sl) y lijado (Li). El bajo grado de ampollamiento del WP-Fo se debería a la baja solubilidad del fosfato de zinc, lo cual estaría relacionado con su mejor desempeño inhibitor en esta atmósfera artificial de SO<sub>2</sub>, [Figura 35 \(página 74\)](#). Se observó en las muestras WP la presencia de discontinuidades, las cuales son ejemplificadas en la [figura 40](#). Aparentemente estos defectos fueron producidos por las rupturas de las ampollas, dejando el sustrato expuesto y acelerando el proceso corrosivo.

Tabla 25. Grado de ampollamiento de probetas pintadas expuestas en la cámara de niebla salina

Sistema	24h	168h	504h	1008h	1440h	1512h	2184h	2520h	Sistema	24h	168h	504h	1008h	1512h	2016h	2520h	3000h
WP-Cr-SI	10	10	10	10	10	10	10	-	WP/AQ-Cr-SI	10	10	10	6M	4F	2M	2M	2MD
WP-Fo-SI	10	10	10	10	10	10	10	-	WP/AQ-Fo-SI	8F	8F	8M	6MD	2MD	2D	>2D	>2D
WP-T3-SI	8F	8F	8F	8F	8F	8F	8F	-	WP/AQ-T3-SI	8F	8M	6M	6MD	2M	2MD	2MD	>2D
WP-T4-SI	10	8F	8F	8F	8F	8F	8F	-	WP/AQ-T4-SI	8F	8M	6M	6M	2M	2MD	2MD	>2D
WP-Cr-Li	10	10	10	10	8F	8F	8F	-	WP/AQ-Cr-Li	10	10	8F	6F	4M	2M	2M	2MD
WP-Fo-Li	10	10	10	10	10	10	10	-	WP/AQ-Fo-Li	8F	8M	8M	6MD	2MD	>2D	>2D	>2D
WP-T3-Li	8F	8F	8M	8M	8M	8M	8M	-	WP/AQ-T3-Li	10	8F	6F	6M	2M	2MD	>2D	>2D
WP-T4-Li	10	10	10	8F	8F	8F	8F	-	WP/AQ-T4-Li	8F	8M	6M	6M	2M	2MD	>2D	>2D
EP-Fo-Ens	10	8F	8M	6M	6M	-	-	-	EP-Fo-Li	10	10	10	6F	4F	4F	2F	2F
EP-T3-Ens	10	8F	6F	6M	6M	-	-	-	EP-T3-Li	10	8F	6F	6F	4M	2M	2M	2M
EP-T4-Ens	10	10	8F	8M	8M	-	-	-	EP-T4-Li	10	8F	8F	6M	4M	2M	2M	2M
EPA-Fo-Ens	10	6M	6MD	6MD	6MD	-	-	-	EPA-Fo-Li	10	10	6F	4F	2M	2M	2M	2M
EPA-T3-Ens	10	10	8F	8F	8F	-	-	-	EPA-T3-Li	10	10	8F	6F	2F	2F	2M	2M
EPA-T4-Ens	10	8F	8M	8M	6M	-	-	-	EPA-T4-Li	10	10	8F	4M	2F	2M	2M	2M
EP-Fo-Eda	10	4F	4M	4M	4M	-	-	-	EP-Fo-Ena	10	10	10	8F	6F	6F	4F	4F
EP-T3-Eda	10	6F	2MD	2MD	2MD	-	-	-	EP-T3-Ena	10	10	8F	6F	4F	2F	2F	2F
EP-T4-Eda	10	6M	4MD	2MD	2MD	-	-	-	EP-T4-Ena	10	10	6F	6F	2M	2M	2M	2M
EPA-Fo-Eda	10	6M	4MD	4MD	4MD	-	-	-	EPA-Fo-Ena	10	10	6F	4F	2F	2F	2M	2M
EPA-T3-Eda	10	8F	6M	4MD	4MD	-	-	-	EPA-T3-Ena	10	6M	6M	2F	2F	2F	2F	2F
EPA-T4-Eda	10	6F	6M	6M	6M	-	-	-	EPA-T4-Ena	10	8F	6F	4M	2F	2F	2F	2F

(-) Ensayo finalizado

Los sistemas WP/AQ sobre sustratos de A.G.-SI y A.G.-Li, presentaron pequeñas ampollas, de tamaño 8 (ASTM D714) y una frecuencia de ampollamiento entre medio (M) y medio denso (MD). De manera general, el comportamiento de todos los pigmentos fue similar. Además, se pudo resaltar un descenso en la densidad de ampollas para aquellos sistemas pigmentados con tanato de zinc, de 8MD para una superficie sin lijar hasta 8M para la superficie lijada, lo que nuevamente confirma que un lijado previo optimiza la protección del sistema dúplex.

Tabla 26. Grado de ampollamiento de probetas pintadas expuestas en la cámara de SO<sub>2</sub>.

Sistema	Ciclos de exposición					Sistema	Ciclos de exposición				
	1	14	56	70	120		1	14	56	70	120
WP-Cr-SI	10	10	6M	-	-	EP-Fo-Li	10	10	10	10	10
WP-Fo-SI	10	10	6F	-	-	EP-T3-Li	10	10	10	10	10
WP-T3-SI	10	10	6M	-	-	EP-T4-Li	10	10	10	10	10
WP-T4-SI	10	10	6M	-	-	EPA-Fo-Li	10	10	10	10	10
WP-Cr-Li	10	10	6M	-	-	EPA-T3-Li	10	10	10	10	10
WP-Fo-Li	10	10	8F	-	-	EPA-T4-Li	10	10	10	10	10
WP-T3-Li	10	10	6M	-	-	EP-Fo-Ens	10	10	6MD	6MD	-
WP-T4-Li	10	10	6M	-	-	EP-T3-Ens	10	10	6F	6F	-
						EP-T4-Ens	10	10	8F	8F	-
						EPA-Fo-Ens	10	10	6M	6MD	-
WP/AQ-Cr-SI	8F	8F	8MD	8MD	8MD	EPA-T3-Ens	10	10	8F	6F	-
WP/AQ-Fo-SI	8F	8M	8MD	8M	8M	EPA-T4-Ens	10	10	8F	8M	-
WP/AQ-T3-SI	8F	8M	8MD	8M	8MD	EP-Fo-Eda	10	10	6M	6MD	-
WP/AQ-T4-SI	8M	8M	8MD	8M	8MD	EP-T3-Eda	10	10	8F	8M	-
WP/AQ-Cr-Li	10	10	8MD	8MD	8MD	EP-T4-Eda	10	10	8F	8M	-
WP/AQ-Fo-Li	8M	8MD	8MD	8MD	8MD	EPA-Fo-Eda	10	10	8F	8F	-
WP/AQ-T3-Li	8F	8M	8M	8M	8M	EPA-T3-Eda	10	10	8F	8F	-
WP/AQ-T4-Li	8F	8F	8M	8M	8M	EPA-T4-Eda	10	10	8M	8M	-

(-) *Ensayo finalizado*

Por otro lado, los imprimantes epóxicos (EP) sobre acero galvanizado nuevo y lijado (A.G.-Li), finalizaron el ensayo (120 ciclos o 2880 h) con ausencia de ampollas. Caso contrario aconteció con la superficie galvanizadas envejecidas, Ens y Eda, en donde la superficie contaminada con sales de cloruro y sulfatos, respectivamente, promovieron la formación de ampollas. Sobre la superficie de A.G.-Ens, los imprimantes EP y EPA pigmentadas con T4 exhibieron menor tamaño de ampollas, mientras que las que contenían el pigmento de fosfato de zinc alcanzaron mayor densidad de ampollamiento. De igual manera, sobre las superficies de A.G.-Eda, el imprimante EP-Fo presentó mayor

susceptibilidad al ampollamiento; mientras que los tanatos de zinc, T3 y T4, mostraron similar o mejor comportamiento.

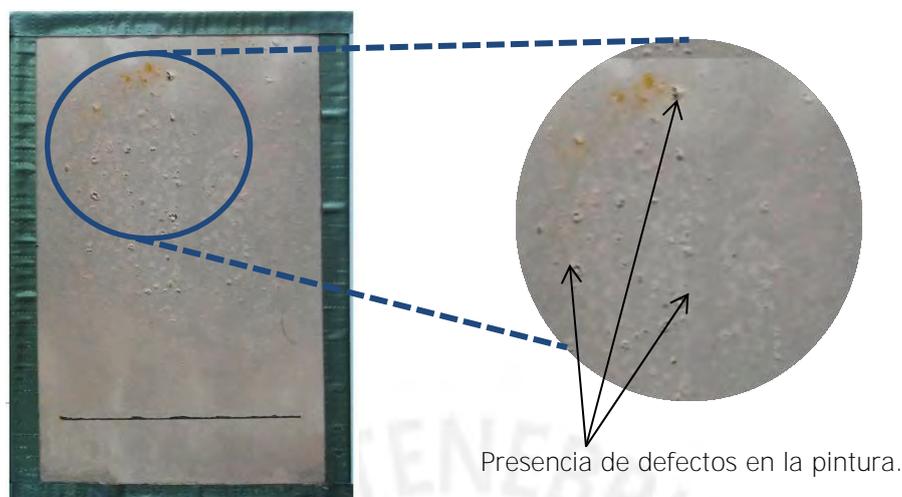


Figura 40. *Muestra modelo con presencia de defectos en el recubrimiento (WP-Cr-SI), después de 49 ciclos de ensayo en cámara de SO<sub>2</sub>.*

### 5.5.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión en la zona de incisión.

Se evaluó la resistencia a la corrosión en la zona de incisión, aplicada en todos los sistemas Dúplex al finalizar el ensayo de corrosión acelerada en cámaras de niebla salina y SO<sub>2</sub>. La finalidad de este ensayo fue evaluar el comportamiento frente a la corrosión en una zona de discontinuidad de la película. El procedimiento aplicado correspondió a la norma ASTM D1654, procedimiento A, método 2, y los resultados se muestran en la [tabla 27](#). El valor reportado, de acuerdo al método mencionado, consiste en determinar la distancia promedio entre la línea de incisión y la zona remante de recubrimiento, después de aplicar un raspado uniforme sobre la zona de corte, dicha distancia es clasificada del 10 al 0, siendo este último la más baja clasificación.

Los recubrimientos WP tienen un promedio de 4 para las muestras ensayadas en la cámara de niebla salina; no obstante, el tratamiento de lijado mejoró el comportamiento del WP-T4, observándose un mejor desempeño sobre los otros pigmentos. De manera general, las muestras ensayadas en la cámara de SO<sub>2</sub> manifestaron un mejor comportamiento para los WP sobre superficies lijadas con respecto a las no lijadas, resaltando una resistencia similar en la zona de incisión para el pigmento T3 con el pigmento convencional de cromato de zinc.

Los sistemas de pintura WP/AQ, mostraron un parejo comportamiento (clasificación 3) para todos los pigmentos ensayados en la cámara de niebla salina. En el medio de SO<sub>2</sub> las probetas manifestaron una clasificación más baja (entre 0 a 2) para la superficie galvanizada sin lijar, mientras que para la superficie lijada mejoró su resistencia a 3 para todos los sistemas WP/AQ, a excepción del recubrimiento pigmentado con fosfato de zinc, la cual presentó la más baja clasificación (0) para ambos tipos de superficie.

Resumiendo, para los sistemas Dúplex WP y WP/AQ aplicados sobre acero galvanizado nuevos y lijados y ensayados en cámara de niebla salina, el comportamiento de los 4 pigmentos frente a la degradación en la zona de incisión fue similar. Para el ensayo de dióxido de azufre se observó un ligero mejor comportamiento en el caso del cromato de zinc cuando el acero galvanizado está nuevo. Sin embargo, los comportamientos tienden a ser similares en el caso de las probetas lijadas. Cabe señalar que el lijado promueve un mejor comportamiento frente a la degradación en la zona incisión, evidenciado en el ensayo de dióxido de azufre.

Con relación a las superficies galvanizadas protegidas con los recubrimientos epóxicos EP y EPA y ensayados en cámara de niebla salina, los pigmentos tanatos de zinc, T3 y T4, presentaron comportamiento similar o mejor frente a la degradación en la zona de incisión. En el caso de los mismos sistemas Dúplex ensayados en cámara de dióxido de azufre el comportamiento en la zona de incisión tiende a ser equivalente. Cabe señalar que en ambos ensayos de corrosión acelerada, la presencia de productos de corrosión del hierro y zinc y las sales solubles presentes sobre las superficies envejecidas de acero galvanizado promueve un mejor comportamiento en la zona de incisión frente al acero galvanizado nuevo o lijado. En la [figura 41](#), es mostrado como ejemplo el excelente comportamiento en la zona de incisión del pigmento tanato de zinc, T4, para las probetas de A.G. - Ens expuestas en niebla salina.

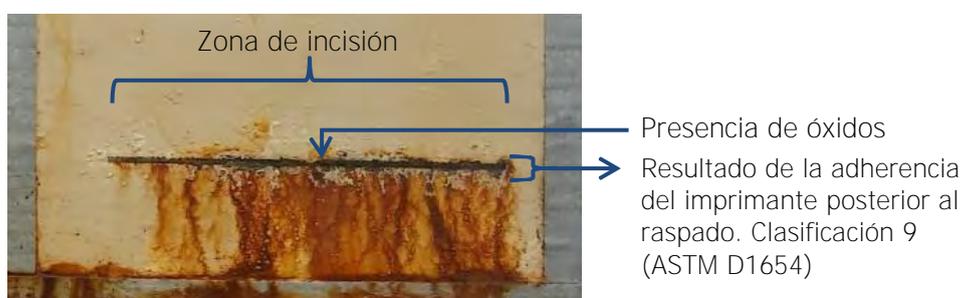


Figura 41. *Resultado del comportamiento a la corrosión en la zona de incisión del imprimante muestra: EP-T4-Ens.*

Tabla 27. Resultados del comportamiento en la zona de incisión de probetas pintadas de acero galvanizado nuevo y envejecido, sometidos a ensayos de corrosión acelerada en niebla salina y SO<sub>2</sub>, según norma ASTM D1654.

Pintura	Ensayo de corrosión acelerada en cámara de niebla salina (ASTM B 117)						Ensayo de corrosión acelerada en cámara de dióxido de azufre (ASTM B 117)											
	Acero galvanizado						Acero galvanizado											
	SI	Li	Ena	Ens	Eda	SI	Li	Ena	Ens	Eda	SI	Li	Ena	Ens	Eda			
Periodo de exposición:	2184 horas						56 ciclos (1344h)											
WP-Cr	4	4	-	-	-	5	6	-	-	-	5	6	-	-	-			
WP-Fo	4	4	-	-	-	4	5	-	-	-	4	5	-	-	-			
WP-T3	4	4	-	-	-	2	6	-	-	-	2	6	-	-	-			
WP-T4	3	5	-	-	-	1	3	-	-	-	1	3	-	-	-			
Periodo de exposición:	3000 horas						120 ciclos (2880h)											
WP/AQ-Cr	3	3	-	-	-	2	3	-	-	-	2	3	-	-	-			
WP/AQ-Fo	2	3	-	-	-	0	0	-	-	-	0	0	-	-	-			
WP/AQ-T3	3	3	-	-	-	1	3	-	-	-	1	3	-	-	-			
WP/AQ-T4	3	3	-	-	-	0	3	-	-	-	0	3	-	-	-			
Periodo de exposición:	3000 horas						1440 horas						120 ciclos (2880 h)					
EP-Fo	-	3	4	8	6	-	3	-	-	-	-	3	-	6	7			
EP-T3	-	4	5	8	5	-	3	-	-	-	-	3	-	6	7			
EP-T4	-	5	4	9	6	-	3	-	-	-	-	3	-	8	7			
EPA-Fo	-	4	3	8	6	-	2	-	-	-	-	2	-	6	5			
EPA-T3	-	5	4	8	6	-	1	-	-	-	-	1	-	6	9			
EPA-T4	-	5	5	6	6	-	2	-	-	-	-	2	-	4	9			
Periodo de exposición:	3000 horas						1440 horas						70 ciclos (1680h)					

## 5.6. Ensayos electroquímicos

### 5.6.1. Resultados de potencial de corrosión

Se determinó el potencial de corrosión de probetas de acero galvanizadas nuevas (electrodos de trabajo) en soluciones de NaCl 0,1 M (control) y en suspensiones saturadas de pigmentos (T3, T4 y Fo) en el mismo medio. La figura 42 muestra la relación potencial de corrosión versus el tiempo, en donde se puede observar que el potencial se estabilizó entre 2 y 4 horas.

El potencial de corrosión a las 24 horas para la solución control fue de -0,980 V, los pigmentos T3 y T4 presentaron un potencial ligeramente mayor de -0,977 V y -0,972 V, respectivamente. Estos valores, experimentalmente similares, indicarían que después de 24 horas los pigmentos de tanato de zinc no presentan una acción inhibitoria resaltante sobre la superficie de zinc. Por otro lado, el pigmento de fosfato de zinc (Fo) incrementó el potencial de corrosión de la superficie galvanizada a -0,942V, lo cual indicaría que tal pigmento podría reducir la velocidad de corrosión (I. kartsonakis, 2016).

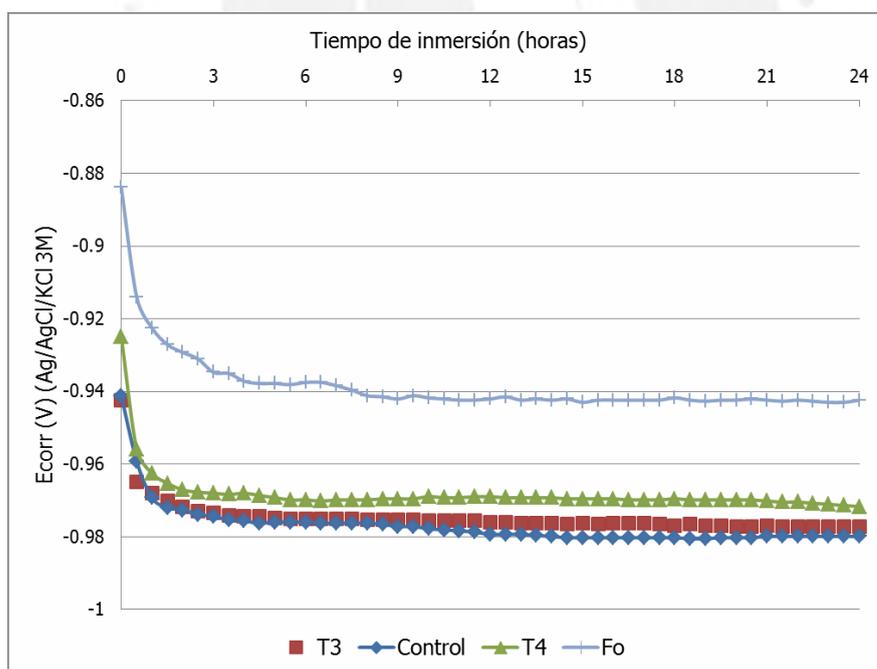


Figura 42. Variación en el tiempo de potenciales de corrosión de probetas de acero galvanizado en soluciones saturadas de pigmento en electrolito soporte de NaCl 0,1M.

### 5.6.2. Resultados de Resistencia a la polarización

Se determinó la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) a las 24 y 48 horas del acero galvanizado, nuevo y envejecido en la cámara niebla salina (Ens), inmersos en solución

de NaCl 0,1M (control) y en la misma solución con presencia de pigmentos T3, T4 y Fo en suspensión.

La [tabla 28](#) muestra los resultados de Rp para las probetas de acero galvanizado nuevo. Los resultados indicaron que los pigmentos revelaron un incremento de Rp con respecto a la solución control a las 24 y 48 horas, esto indicaría (si se cumple el supuesto de que el sistema se corroe por transferencia de carga) que los pigmentos ensayados redujeron la velocidad de corrosión. Se obtuvo un valor de Rp similar al tanato de zinc T3 y al pigmento convencional de fosfato de zinc a las 24 horas, mientras que para las 48 horas de inmersión, el pigmento T3 reveló una mayor Rp en comparación con el pigmento Fo. Por otro lado, el pigmento T4 mostró el valor de Rp más bajo en ambos instantes de tiempos.

Se calculó la relación Rp pigmento/Rp control con el fin de comparar la eficiencia inhibidora de cada pigmento, los cuales son mostrados en la [tabla 28](#). La relación obtenida para el pigmento tanato de zinc, T3, para las 24 y 48 horas es próxima a 7, valor para el cual C. Deya y Col. (2010) sustentan que el pigmento anticorrosivo reduce lo suficiente la tasa de corrosión como para ser considerado un efecto inhibidor del pigmento. Adicional a ello, la comparación de los valores de la relación Rp pigmento/Rp control para las 24 y 48 horas indicaron un incremento para los pigmentos T3 y T4 en 21% y 33% respectivamente, mientras que para el pigmento fosfato de zinc la relación se redujo en un 17%.

Tabla 28. *Resultados de la resistencia a la polarización (RP) y relación (RP<sub>Pigmento</sub>/RP<sub>Control</sub>) del acero galvanizado nuevo en soluciones de NaCl 0,1M sin y con pigmentos anticorrosivos.*

Suspensión de pigmento en electrólito soporte (NaCl 0.1M)	RP (KΩ/cm <sup>2</sup> )		RP <sub>Pigmento</sub> /RP <sub>Control</sub>	
	24h	48h	24h	48h
Control	1.53	0.85	-	-
T3	9.98	6.68	6.5	7.85
T4	3.52	2.62	2.29	3.05
Fo	9.39	4.31	6.11	5.06

Por otro lado, la [tabla 29](#) muestra los resultados de Rp para las probetas envejecidas en la cámara de niebla salina (Ens). Los resultados revelaron un similar comportamiento para los pigmentos T3 y Fo, durante el ensayo a 48 horas, mientras que el pigmento T4 mostró el valor de Rp más alto. Este comportamiento de los pigmentos fue similar al obtenido al evaluar el grado de oxidación mediante el ensayo de corrosión

acelerada en niebla salina para superficies galvanizadas envejecidas en cámara de niebla salina (Ens), [Figura 33](#) (página 72). De lo cual se pudo concluir que el pigmento T4 brinda un buen desempeño inhibitor en un medio salino para superficies envejecidas en el mismo medio.

Tabla 29. *Resultados de la resistencia a la polarización del acero galvanizado (Ens) en soluciones de NaCl 0,1M sin y con pigmentos anticorrosivos.*

Suspensión de pigmento en electrólito soporte (NaCl 0.1M)	RP ( $K\Omega/cm^2$ )	
	24h	48h
Control	5.26	5.78
T3	5.15	6.63
T4	12.12	15.65
Fo	2.96	6.42

### 5.6.3. Caracterización superficial del acero galvanizado posterior a los ensayos electroquímicos.

Las probetas de acero galvanizado fueron caracterizadas superficialmente mediante micrografía electrónica de barrido (SEM) y análisis mediante energías dispersivas de rayos X, [figuras 43 \(a-d\)](#), luego de 48 horas de haber estado inmersas en de NaCl 0,1M, sin y en suspensiones de pigmentos (T3, T4 y Fo). El punto 1 indica la zona parcialmente intacta del galvanizado, el cual está compuesto generalmente de zinc y trazas de hierro (acápite 5.1, [figura 28](#)).

En la [figura 43-a](#), en donde el acero galvanizado fue expuesto en la solución de NaCl 0,1 M, la presencia detectada de Zn, Fe, O y Cl son evidencia de la formación de productos de corrosión de las capas aleadas de Zn-Fe y ataque localizado. Por otro lado, la superficie de las probetas del acero galvanizado en solución de NaCl con los pigmentos T3 y T4 en suspensión, [figura 43-b](#) y [figura 43-c](#) respectivamente, muestran diferentes morfologías superficiales causadas por la corrosión en dicho medio salino. En el medio agresivo con pigmento T3 ([figura 43-b](#)), se pudo observar una zona de corrosión localizada lado izquierdo superior de la imagen, incluyendo el punto 2) y zonas con ataque más localizado (punto 3), ambas con productos de corrosión de Zn y Fe conteniendo cloruros (punto 2). Para la probeta inmersa en pigmento T4 ([figura 43-c](#)) el frente de corrosión fue más heterogéneo, observándose la formación de picaduras en diferentes direcciones (puntos 2 y 3).

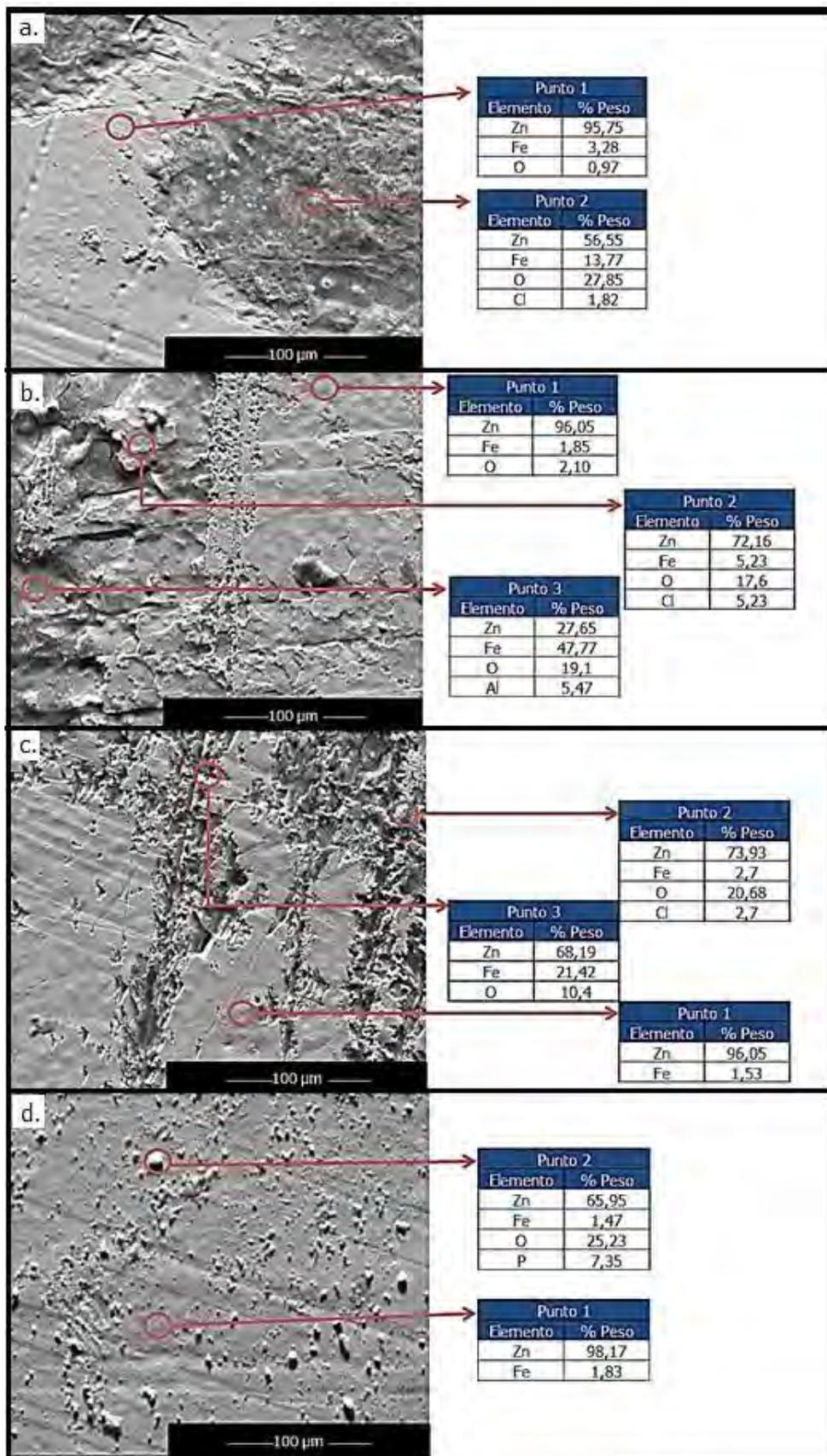


Figura 43. Imagen superficial obtenida por SEM y análisis químico de probeta de acero galvanizado posterior a las 48 horas de inmersión en:  
 a. NaCl; b. NaCl + T3; c. NaCl + T4; d. NaCl + Fo

Por otro lado, la probeta de acero galvanizado inmerso en solución de NaCl con el pigmento fosfato de zinc (figura 43-d), después de 48 horas, no mostró signos evidentes de corrosión localizada, lo que se podría indicar que en este caso, el fosfato de zinc conservó mejor la superficie del acero galvanizado. Además, se observaron partículas sobre la superficie que indicarían la formación de fosfatos cristalinos de zinc (punto 2). La protección brindada se debería al mecanismo de inhibición de los pigmentos a base de fosfato, la cual, sobre superficies galvanizadas, el fosfato reacciona con el zinc disuelto de los sitios anódicos en donde se forma un precipitado de fosfato de zinc, dicho precipitado forma una capa que inhibe la reacción anódica (A. Simões, 2009).



## 6. CONCLUSIONES

Se caracterizó la capa del recubrimiento del acero galvanizado, según lo cual se confirmó que el recubrimiento fue obtenido mediante el proceso de galvanizado en caliente por método en continuo con un espesor nominal de  $7,5 \pm 0,56 \mu\text{m}$ .

Se prepararon cinco tipos diferentes de superficie del acero galvanizado para contrastar el comportamiento de los recubrimientos orgánicos sobre ellos. Dos tipos de superficie consistieron en acero galvanizado nuevo sin lijar y lijado. Otro acondicionamiento consistió en envejecer planchas de acero galva nizado mediante exposición natural durante 90 días. Por último, se envejecieron probetas del material en estudio hasta obtener un área de óxidos de hierro entre 10 a 20 %. Este último proceso se realizó mediante ensayos de corrosión acelerada en cámaras de niebla salina y dióxido de azufre, los cuales permitieron simular el deterioro de este material expuesto en atmósferas costeras e industriales, respectivamente.

La determinación de sales solubles permitió evaluar el grado de contaminación de cloruros y sulfatos sobre las muestras envejecidas. El contenido de contaminantes salinos para la superficie envejecida mediante exposición natural fue menor en comparación con las envejecidas en ensayos de corrosión acelerada. Además, un pos tratamiento de lavado y lijado para las muestras envejecidas mediante ensayos acelerados, redujo hasta un 50% el porcentaje de área herrumbrosa y en 80% la contaminación salina.

Fueron sintetizados satisfactoriamente los pigmentos de tanato de zinc, conforme a lo investigado en estudios recientes. Además, se formularon pretratamientos denominados *wash primers* e imprimantes epóxicos, preparados con los pigmentos en estudio, tanatos de zinc (T3 y T4) y los pigmentos convencionales de cromato de zinc y fosfato de zinc. Se evaluó el grado de finura de la pintura, como un indicador de calidad, obteniéndose valores aceptables para los recubrimientos formulados con el método de dispersión inicial y separada del pigmento con la resina.

Los recubrimientos fueron pintados exitosamente y uniformemente mediante la técnica de atomizado convencional con aire sobre las superficies galvanizadas previamente acondicionadas. Posterior al curado, se evaluó la fuerza de adherencia de las pinturas sobre los sustratos. Un bajo grado de adherencia fue observado para los *wash primers* a excepción del pigmentado con cromato de zinc. Por otro lado, los imprimantes epóxicos alcanzaron una mejor adherencia, obteniéndose valores similares para aquellos

pigmentados con los tanatos de zinc y fosfato de zinc. Así mismo, la adición de promotor de adherencia a los imprimantes, mejoró la fuerza de adhesión sobre el sustrato de galvanizado nuevo. No obstante, la presencia de óxidos y contaminantes en las superficies envejecidas, redujo el desempeño adherente de la película formada.

Se comparó el efecto inhibitor de los pigmentos de tanato de zinc con los pigmentos convencionales mediante ensayos de corrosión acelerada en niebla salina y dióxido de azufre. Los pigmentos estudiados presentaron similar comportamiento al ser formulados en imprimantes epóxicos y en el sistema *wash primer* con una capa superior de esmalte alquídico, pintados sobre superficies de acero galvanizado nuevas y lijadas. No obstante, se obtuvo un desempeño superior para los imprimantes epóxicos pigmentados con los tanatos de zinc sobre los de fosfato de zinc, pintados sobre acero galvanizado envejecido. La protección superior de los imprimantes epóxicos con tanato de zinc se pudo deber a la reacción de los taninos, provenientes de los tanatos de zinc, sobre los óxidos de hierro, dando lugar a la formación de tanato de hierro, alcanzando una reducción en la velocidad de corrosión.

El promotor de adherencia mejoró la unión de la pintura con el sustrato envejecido, lo que prolongó la vida útil del sistema dúplex durante los ensayos efectuados.

En los ensayos electroquímicos, los valores de  $R_p$  del pigmento T3 sobre acero galvanizado nuevo y T4 sobre acero galvanizado envejecido fueron superiores a los obtenidos para el pigmento fosfato de zinc. Esto podría indicar una mejor eficiencia inhibitor por parte de los tanatos de zinc comparados con el fosfato de zinc comercial. Sin embargo, estos resultados no son congruentes con las medidas de potencial de corrosión y el análisis superficial (SEM / EDS), según lo cual las probetas de acero galvanizado nuevo inhibidas con fosfato de zinc fueron menos atacadas.

En conclusión, los pigmentos tanatos de zinc demostraron tener un desempeño equivalente al fosfato de zinc comercial cuando forman parte de recubrimientos (*wash primer* y epóxicos) aplicados sobre el acero galvanizado nuevo y envejecido. Este comportamiento mejora cuando los tanatos de zinc son utilizados para proteger el acero galvanizado con presencia de herrumbre y productos de corrosión del zinc, presentándose como una alternativa viable y ecológica para operaciones de mantenimiento de estructuras de acero galvanizadas envejecidas en condiciones en servicio.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- A. A. Tracton (2007). Coatings materials and surface coatings, Edit.: CRC Press. Florida, Estados Unidos.
- A. Bergo, L. Fedrizzi, (2005). Thermal aging of painted galvanized steel after mechanical deformation. Progress in Organic Coatings 52: 328-338.
- A. C. Bastos, M.G.S. Ferreira, A.M. Simoes (2005) . Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. Progress in Organic Coatings 52: 339-350.
- A. Collazo, C. Pérez , M. Izquierdo, P. Merino (2003). Evaluation of environmentally friendly paints over weathering galvanized steel. Progress in Organic Coatings 46: 197-210.
- A. Fernández García, R. Díaz Franco, L. Martínez, J. Wette (2014) . Study of the effect of acid atmospheres in solar reflectors durability under accelerated aging conditions. Energy Procedia 49: 1682 – 1691.
- A. Goldschmidt; H. J. Streitberger (2007). Basics of coating technology, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.
- A. Hadzich G. (2016) Síntesis y caracterización del Tanato de Zinc a partir del polvo de Tara (*Caesalpinia Spinosa*) y Óxido de Zinc como pigmento anticorrosivo para pinturas industriales. Pontificia universidad Católica del Perú, Lima, Tesis de maestría.
- A. Nazarov, M.-G. Olivier, D. Thierry (2012) . SKP and FT-IR microscopy study of the paint corrosion de-adhesion from the surface of galvanized steel. Progress in Organic Coatings 74: 356–364.
- A. Pritzel dos Santos, S.M. Manhobosco , J.S. Rodrigues (2015). Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. Surface & Coatings Technology 279: 150-160.
- A. Rahim, J. Kassim (2008). Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. Recent Patents on Materials Science 1: 223-231.
- A.M. Simões, J. Torres, R. Picciochi, J.C.S. Fernandes (2009) . Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments. Electrochimica Acta 54: 3857–3865.
- A.M. Simões, R.O. Carbonari, A.R. Di Sarli, B. del Amo, R. Romagnoli (2011). An environmentally acceptable primer for galvanized steel: Formulation and evaluation by SVET. Corrosion Science 53: 464–472.
- American Galvanizers Association (2011) Guide to preparing hot-dip galvanized steel for paint.

American Galvanizers Association (2012) Duplex system - Painting over hot dip galvanized steel.

American Galvanizers Association (2015) Revestimiento de Zinc, Análisis Comparativo de las Características de Proceso y Rendimiento.

American Galvanizers Association (2015) Revestimientos de Zinc.

ASTM B117-03. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

ASTM D1186-01. Standard Test Methods for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to a Ferrous Base .

ASTM D1193-06. Standard Specification for Reagent Water.

ASTM D1210-05. Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage.

ASTM D1535: 2014. Standard Practice for Specifying Color by the Munsell System.

ASTM D1654-05. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments.

ASTM D185-84. Standard Test Methods for Coarse Particles in Pigments, Pastes, and Paints.

ASTM D3359-09. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

ASTM D4417-03. Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel.

ASTM D610-01. Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces..

ASTM D6386-99. Standard Practice for Preparation of Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coated Iron and Steel Product and Hardware Surfaces for Painting.

ASTM D714-02. Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints.

ASTM E3-11. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.

ASTM E883-11. Standard Guide for Reflected-Light Photomicrography.

ASTM G87-02. Standard Practice for Conducting Moist SO<sub>2</sub> Tests.

B. Bieganska, E. Smieszek (1982). Coatings on non-ferrous metals - Al, Zn, Cu, Pb. Progress in Organic Coatings 10: 215-234.

- B. del Amo, L. Véleva, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner (2004). Performance of coated steel systems exposed to different media Part I. Painted galvanized steel. *Progress in Organic Coatings* 50: 179-192.
- B. Ellis (1993). *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Edit.: Springer science. Países bajos.
- B. Müller; U. Poth. (2006). *Coatings formulation*, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.
- Bi-Lan Lin, Jin-Tang Lu , Gang Kong (2008). Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. *Corrosion Science* 50: 962–967.
- C. Deyá (2016) . Silane as adhesion promoter in damaged areas. *Progress in Organic Coatings* 90: 28–33.
- C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli (2010) . Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions. *Progress in Organic Coatings* 69: 1–6.
- C. Giudice, A. Pereyra (2009). *Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y control de calidad*, Edit.: Edutecne. Buenos aires, Argentina.
- C. Giudice, A. Pereyra (2009). *Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y control de calidad*, Edit.: Edutecne. Buenos aires, Argentina.
- C. H. Hare (1994). *Protective Coatings, Fundamentals of chemistry and Compositions*, Edit.: Technology Publishing Company. Pensilvania, Estados unidos.
- C. H. Hare (2001). *Paint Film Degradation, Mechanisms and control*, Edit.: The society for protective coatings. Pensilvania, Estados unidos.
- C. Pérez, A. Collazo, M. izquierdo, P. Merino (2002). Comparative study between galvanised steel and three duplex systems submitted to a weathering cyclic test. *Corrosion Science* 44: 481-500.
- C. Soriano, A. Alfantazi (2016) . Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. *Construction and Building Materials* 102: 904–912.
- C.G. Munger, L. D. Vincent (1999). *Corrosion prevention by protective coatings*, Edit.: NACE. Texas, Estados unidos.
- D. de la Fuente, M. Bohm, C. Houyoux, M. Rohwerder, M. Morcillo (2007) . The settling of critical levels of soluble salts for painting. *Progress in Organic Coatings* 58: 23–32.
- D. de la Fuente, M. Morcillo, J. Simancas (2002). Atmospheric corrosion behavior of paint systems applied on weathered hot-dip galvanized steel. *Journal of Coatings Technology and Research* 74: 59-68.

- D. de la Fuente, S. Flores, M. Morcillo (2001) . Deterioration of paint systems applied on zinc substrates contaminated with soluble salts. *Progress in Organic Coatings* 41: 183–190.
- D. El-Hamid, G. Blustein, M. Deyá, B. del Amo, R. Romagnoli (2011). The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints. *Materials Chemistry and Physics* 127: 353-357.
- D. Stoyer, W. Freitag (1998 ). *Paint, Coatings and Solvents*, Edit.: Wiley. Baden-Württemberg, Alemania.
- E. D. Schachinger, R. Braidt, B. Strauß, A. W. Hassel (2015). EIS study of blister formation on coated galvanised steel in oxidising alkaline solutions. *Corrosion Science* 96: 6-13.
- E. Huttunen-Saarivirta, V.E. Yudin (2011). Corrosion protection of galvanized steel by polyimides coatings: EIS and SEM investigations. *Progress in Organic Coatings* 72: 269-278.
- E. Otero H. (2001). *Corrosión y degradación de materiales*, Edit.: Sintesis. Madrid, España.
- F. C. Porter (1994 ). *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys*, Edit.: Marcel Dekker. Nueva York, Estados Unidos.
- F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P.L. Bonora (2005). EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products. *Progress in Organic Coatings* 52: 271–279.
- F. Fragata, D. de la Fuente, E. Almeida, D. Santos, M. Morcillo (2007). Solventborne paint systems on carbon steel and hot-dip galvanized steel for a wide range of atmospheric exposures. *Journal of Coatings Technology and Research* 4(1): 75-87.
- F. Kuang, J. Zhang, C. Zou, T. Shi, Y. Wang, S. Zhang, H. Xu (2010). Electrochemical Methods for Corrosion Monitoring: A Survey of Recent Patents. *Recent Patents on Corrosion Science* 2: 34-39.
- F. Mansfeld (1987). *Corrosion mechanisms*, Edit.: Marcel Dekker. Nueva York, Estados Unidos.
- G. Blustein, A.R. Di Sarli, J.A. Jaén, R. Romagnoli, B. Del Amo (2007) . Study of iron benzoate as a novel steel corrosion inhibitor pigment for protective paint films. *Corrosion Science* 49: 4202–4231.
- G. Blustein, R. Romagnoli, J.A. Jaén, A.R. Di Sarli, B. del Amo (2006) . Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 290: 7–18.

G. J. Abarca (2003). Manual para el mantenimiento industrial: pinturas y revestimientos, Edit.: Editorama. San José, Costa Rica..

G. Kong, J. Lu, H. Wu (2009). Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. Journal of rare earths 27(1): 164-168.

Galvanizers association of Australia (2012) The Basics of Hot Dip Galvanized Steel.

H. Kaesche (2003). Corrosion of Metals, Physicochemical Principles and Current Problems, Edit.: Springer. Berlin, Alemania.

H. Kaesche (2003). Corrosion of Metals. Physicochemical Principles and Current Problems, Edit.: Springer. Berlin, Alemania.

I. Cabanelas, A. Collazo, M. Izquierdo, X.R. Noívoa, C. Pérez (2007). Influence of galvanised surface state on the duplex systems behaviour. Corrosion Science 49: 1816-1832.

I.A. Kartsonakis, S. G. Stanciu, A. A. Matei, R. Hristu, A. Karantonis, C.s A. Charitidis (2016) . A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. Corrosion Science 112: 289-307.

I.M. Zin, R.L. Howard, S.J. Badger, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon (1998). The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel. Progress in Organic Coatings 33: 203-210.

I.M. Zin, S.B. Lyon, A. Hussain (2005). Under-film corrosion of epoxy-coated galvanised steel an EIS and SVET study of the effect of inhibition at defects. Progress in Organic Coatings 52: 126-135.

ISO 18451-1: 2015. Pigments, dyestuffs and extenders -- Terminology -- Part 1: General terms.

ISO 8044: 1999. Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions.

ISO 9223: 2012. Corrosion of metals and alloys -- Corrosivity of atmospheres -- Classification, determination and estimation.

J. Calvo C. (2009). Pinturas y Barnices Tecnología básica, Edit.: Díaz de santos. Madrid, España.

J. M. Oyarzún (2015). Pigment Processing, Physico - Chemical Principles, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

J. Sander, L. Kirmaier, M. Manea, D. Shchukin, E. Skorb (2010). Anticorrosive Coatings, Fundamentals and New Concepts, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

J. Sinko (2001). Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. Progress in Organic Coatings 42: 267-282.

- J. V. Koleske (1995). Paint and Coating Testing Manual, Edit.: the Gardner-Sward Handbook. Pensilvania, Estados Unidos.
- J.B. Bajat, V.B. Miskovic-Stankovic, N. Bibic, D.M. Drazic (2007). The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings* 58: 323-330.
- J.E.O. Mayne (1959). The problem of painting rusty steel. *Journal of Applied Chemistry* 9: 673-680.
- J.F.H. Van Eijnsbergen (1994). Duplex Systems. Hot Dip Galvanising Plus Painting, Edit.: Elsevier. Amsterdam, Países Bajos.
- J.I. Amalvy, A.C. Aznar, O.R. Paridno, G.A. Gúzman (2002). Water-borne anticorrosive systems for steel protection—Part 1: formulation and testing. *Corrosion* 58: 871.
- J.R. Scully (2000). Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. *Corrosion Reviews* 56(2): 199-218.
- K. E. Heusleri, D. Landolt, S. Trasatti (1989). Electrochemical corrosion nomenclature. *Pure and Applied Chemistry* 61: 19-22.
- K. J. Dunham (2002). Preparing Hot-dip Galvanized Steel Surfaces for Painting or Powder Coating: A Primer. American Galvanizers Association: 20-25.
- L. Fedrizzi, A. Bergo, M. Fanicchia (2006). Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanized steels by EIS. *Electrochimica Acta* 51: 1864–1872.
- L. Veleva, M. Acosta, E. Meraz (2009). Atmospheric corrosion of zinc induced by runoff. *Corrosion Science* 51: 2055–2062.
- L. Yang (2008). Techniques for corrosion monitoring, Edit.: Woodhead Publishing Limited. Cambridge, Inglaterra.
- LI. M. Smith (1996). Generic Coatings Types. An introduction to industrial maintenance coating materials, Edit.: Technology Publishing Company. Pensilvania, Estados Unidos.
- M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya (2003). **Inhibitor properties of "green" pigments for paints. *Progress in Organic Coatings* 46: 280–287.**
- M. Fedel, F. Deflorian, S. Rossi, P. Kamarchik (2012). Study of the effect of mechanically treated CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> pigments on the corrosion protection of painted galvanized steel. *Progress in Organic Coatings* 74: 36–42.
- M. Fedel, S. Rossi, F. Deflorian. (2013). Comparison between natural and artificial weathering of e-coated galvanized steel panels. *Progress in Organic Coatings* 76: 194–203.

- M. Morcillo (1999) . Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints. *Progress in Organic Coatings* 36: 137 - 147.
- M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil (2002) . EIS study of the effect of high levels of SO<sub>2</sub> on the corrosion of polyester-coated galvanised steel at different relative humidities. *Progress in Organic Coatings* 44: 279–285.
- M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea, J.J. Suay (2014). Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques. *Progress in Organic Coatings* 77: 1993-1999.
- N. Bellotti, B. del Amo, R. Romagnoli (2012) . Tara tannin a natural product with antifouling coating application. *Progress in Organic Coatings* 74: 411– 417.
- National Association of Corrosion Engineers (NACE) (2016) International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study.
- O. Knudsen, A. Forsgren (2006 ). *Corrosion Control Through Organic Coatings*, Edit.: CRC Press. Florida, Estados Unidos.
- P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell (2009). Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* 6(2): 135–176.
- P. Mischke (2010). *Film Formation in Modern Paint systems*, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.
- P. Pokorny, P. Tej, P. Szelag (2016). Chromate conversion coatings and their current application. *Journal metalurgija* 55: 253-256.
- P.R. Seré, C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli (2015). Corrosion of painted galvanneal steel. *Procedia Materials Science* 8: 1-10.
- P.R. Seré, M. Banera, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deyá (2016). Effect on temporary protection and adhesion promoter of silane nanofilms applied on electro-galvanized steel. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 65: 88-95.
- P.R.Seré , C.Deyá , C.I.Elsner A.R.DiSarli (2014). Behavior of two eco-compatible duplex systems used in the construction industry against corrosion. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 50: 1-6.
- R. Joseph (1997). Environmental problems: Wash Primers. *Metal Finishing* : 73-74.
- R. Lambourne, T. A. Strivens (1999). *Paint and Surface Coating, Theory and practice*, Edit.: Woodhead Publishing Limited. Cambridge, Inglaterra.
- R. Naderi, M. Mahdavian, A. Darvishc (2013). Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment. *Progress in Organic Coatings* 76: 302– 306.

R. Naderi, M.M. Attar (2009) . Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations. *Progress in Organic Coatings* 66: 314–320.

R.M. Vera, F.J. Cañas (2005). Comportamiento Frente a la Corrosión en Ambiente Marino de Acero Galvanizado y Acero Galvanizado Pintado (Duplex). *Información Tecnológica* 16: 53-58.

S. Bera, T.K. Rout, G. Udayabhanu, R. Narayan (2016) . Water-based & eco-friendly epoxy-silane hybrid coating for enhanced corrosion protection & adhesion on galvanized steel. *Progress in Organic Coatings* 101: 24–44.

S. González, M.A. Gil, J.O. Hernández, V. Fox, R.M. Souto (2001) . Resistance to corrosion of galvanized steel covered with an epoxy-polyamide primer coating. *Progress in Organic Coatings* 41: 167–170.

S. Lee, S. Pyun (2007) . Assessment of corrosion resistance of surface-coated galvanized steel by analysis of the AC impedance spectra measured on the salt-spray-tested specimen. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11: 829–839.

S. Maeda (1996). Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance. *Progress in Organic Coatings* 28: 227-238.

S. Narayanan (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review. *Reviews on advanced materials science* 9: 130-177.

S. Roselli, N. Bellotti, C. Deyá, M. Revuelta, B. del Amo, R. Romagnoli (2014). Lanthanum-exchanged zeolite and clay as anticorrosive pigments for galvanized steel. *Journal of rare earths* 32: 352-359.

S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari (2009) . Corrosion protection of galvanized iron by polyaniline containing wash primer coating. *Progress in Organic Coatings* 65: 152–157.

S.M.A. Shibli, B.N.Meena, R. Remya (2015). A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. *Surface & Coatings Technology* 262: 210-215.

T. J. Langill (2016) . How to prepare Hot-Dip galvanized coating surfaces for painting. *American Galvanizers Association* : 24-33.

U. Poth (2008). *Automotive Coating Formulation*, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

United States Geological Survey (USGS) (2016) Disponible en: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccion-minera/zinc.html>. Fecha de consulta: 15 de marzo de 2017.

V. Mannari, C. J. Patel (2015). *Understanding Coatings Raw Materials*, Edit.: Vincentz. Hannover, Alemania.

- V. Padilla , A. Alfantazi (2014). Corrosion film breakdown of galvanized steel in sulphate–chloride solutions. *Construction and Building Materials* 66: 447-457.
- W. A. Ruiz C. (1999) Estudio de la durabilidad de sistemas dúplex (Galvanizado – Pintura). Pontificia universidad Católica del Perú, Lima, Tesis de maestría.
- W. K. Asbeck, M. Van Loo (1949). Critical Pigment Volume Relationships. *Industrial and Engineering Chemistry* 41: 1470–1475.
- X. Suárez, R. Villar, F. Corvo, R. Marrero (2014). Resistencia al clima tropical de aceros galvanizados con y sin recubrimiento. *Ingeniería Investigación y Tecnología* 15(1): 29-40.
- Y. Nakayama (1998). Polymer blend systems for water-borne paints. *Progress in Organic Coatings* 33: 108-116.
- Z. Ahmad (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control.*, Edit.: Elsevier. California, USA.
- Z. W. Wicks, F. N. Jones, P. Pappas, D. A. Wicks (2007). *Organic Coatings, Science and technology*, Edit.: Wiley. New Jersey, Estados Unidos.

