



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**DETERMINACION DE LA FORMULACION OPTIMA DE UN RECUBRIMIENTO
EPOXICO CON PIGMENTOS DE OXIDOS METALICOS LAMINARES
Y FOSFATO DE ZINC DE GRAN RESISTENCIA A LA RADIACION UV**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

MECANICA – METALMECANICA

P R E S E N T A :

ING. VICENTE VAZQUEZ SUAREZ



**UNAM
CUAUTITLÁN**

TUTOR:
DR. ARMANDO AGUILAR MARQUEZ

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **UNAM** y a la **DGEP (Dirección General de Estudios de Posgrado)** por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de investigación, a sus instalaciones y a todo el personal que se vio involucrado. Destaco a la **DGEP**, el apoyo económico proporcionado, sin el cual difícilmente hubiera culminado esta parte de mi vida profesional, y por la cual estoy sumamente agradecido.

Se agradece el material de óxido metálico laminar aportado por la empresa “**Moca y Compañía S.A. de C.V.**” y al Sr. **J. Manuel Castellanos** por el gran interés mostrado en el desarrollo de esta investigación y el tiempo tomado.

Un agradecimiento muy especial al **Dr. Armando Aguilar Márquez**, por apoyar mi trabajo y el de muchos otros profesionistas e impulsar de esta forma el nivel educativo en nuestro país, donde falta mucho camino por recorrer. Agradezco a los ingenieros **Juan José García Ruíz y Noé Cortés Guerrero**, por la asesoría y el uso del laboratorio de “Degradación de Materiales”, ubicado en el Centro de Asimilación Tecnológica de FES-Cuautitlán.

Agradezco nuevamente a mis padres, **Vicente Vázquez López y María de Jesús Suárez Martínez y a mis hermanos** por el apoyo que me han dado en todo lo que realizo y por darme la oportunidad de llegar hasta donde me encuentro en esta parte de mi vida, en especial a mi madre que siempre le lucho, a sus sacrificios por darnos una educación y mientras estuvo al pendiente, le correspondí con un excelente desempeño y destacando de entre todos.

A mis compañeros y Amigos, por el alentarme durante toda mi carrera, especialmente a **Raymundo**, quién ha mostrado una verdadera amistad, y a quién considero realmente como mi mejor amigo.

A **Celeste Torres Garduño**, persona invaluable en mi vida, quién siempre me ha guiado e impulsado, quién me alienta a desarrollar siempre las habilidades que ve en mí, y me encaminó a tener un nivel profesional diferente y a generar un amor por todo lo que hago, me ha forjado y pulido y que sin ella seguramente mi vida sería totalmente diferente y por eso y muchas cosas más que no cabrían en papel le agradezco infinitamente.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	
1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Consideraciones generales.....	1
1.2 Los recubrimientos y pinturas.....	4
1.3 Los óxidos de hierro.....	6
1.3.1 Los óxidos de hierro naturales y sintéticos.....	7
1.3.2 Los óxidos metálicos laminares.....	9
1.4 Las resinas.....	13
1.5 Los disolventes.....	15
1.6 Métodos de aplicación.....	19
1.7 Antecedentes históricos.....	23
2. OBJETIVOS GENERALES E HIPÓTESIS	29
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
3.1 Diseño del experimento y de las mezclas.....	31
3.1.1 Obtención del fosfato de zinc.....	36
3.1.2 Preparación del disolvente.....	38
3.1.3 Elaboración de las mezclas.....	40
3.2 Preparación de los especímenes de prueba.....	44
3.3 Aplicación de los recubrimientos.....	48

3.4 Métodos de evaluación.....	51
3.4.1 Prueba de colorimetría.....	51
3.4.2 Prueba de intemperismo acelerado	53
3.4.3 Prueba de adherencia.....	56
3.4.4 Prueba de potencióstato.....	58
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	61
4.1 Prueba de intemperismo acelerado.....	61
4.2 Prueba de colorimetría.....	66
4.3 Prueba de potencióstato.....	73
4.4 Prueba de adherencia.....	78
4.5 Región óptima.....	78
5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA.....	88

RESUMEN

La principal función de las pinturas y de los recubrimientos es la de proteger al material base de los agentes externos como es la intemperie, la contaminación y los agentes corrosivos principalmente; así como la de mantenerse estéticos durante su vida útil. El objetivo de esta investigación es determinar la eficacia de 12 recubrimientos basados en resina epóxica, mezclados con diversas cantidades de óxido metálico laminar y fosfato de zinc, en combinación con un disolvente oxigenado y poliamida como endurecedor. Se tiene como finalidad buscar un sustituto parcial o total del fosfato de zinc, que por cuestiones económicas y que por pronósticos de recursos, dejará de ser factible con los años. La visión ha sido puesta principalmente en el óxido metálico laminar de hierro, elemento mineral de mayor abundancia y por lo tanto de menor coste.

Las formulaciones de los 12 recubrimientos fueron obtenidas por un programa de mezclas llamado **Design Expert[®] 7.0***. Los recubrimientos se aplicaron en probetas planas y cilíndricas de acero al carbono tipo 1020 a 2 manos con aerógrafo. Pruebas de Potenciostato, Intemperismo Acelerado, Colorimetría y Adhesión fueron realizadas. Con los resultados de todas estas pruebas y siguiendo un diseño óptimo tipo "D" por computadora, se generaron superficies de respuesta, que al sobreponerse una con otra, mostraron una región limitada con las mejores composiciones, denominada la región óptima.

(*) Design Expert[®] 7.0, Software desarrollado por Stat-Ease, E.U.A en su versión de prueba.

Se concluye que los recubrimientos con mejor comportamiento, tanto en resistencia a la corrosión, aspecto, brillo y adherencia, la obtuvieron las mezclas con cantidades mínimas de fosfato de zinc y grandes cantidades de óxido metálico laminar.

Esta investigación nos aporta 3 aspectos de suma importancia que son: el posible desplazamiento del fosfato de zinc usando óxido metálico laminar, segundo, el uso de un disolvente mucho más ecológico y por último y sobretodo, una metodología en la elaboración de un producto formado por mezclas según las variables de respuesta que tengamos disponibles.

INTRODUCCIÓN

La industria requiere proteger de la corrosión los metales que produce, aunque existen actualmente diversas formas de protegerlos, la forma más económica ha sido el uso de recubrimientos y pinturas, que tienen como principales objetivos proteger y dar una apariencia estética mediante el uso de pigmentos. La incorporación de otros elementos extras, conocidos como aditivos, proporcionan diversas características al recubrimiento y pintura tales como el efecto anticorrosivo.

Actualmente existe una gran diversidad de pinturas y recubrimientos, catalogadas principalmente por el ligante utilizado, teniendo como principales exponentes las elaboradas con resinas vinílicas, acrílicas, alquílicas, esmaltes, epóxicas, de base poliuretano, entre otras. Como es de esperarse, existe una pintura y un recubrimiento para cada ambiente. Las hay desde uso interior, así como para exteriores, ambientes corrosivos, marinos, entre otros. Hablando específicamente de pinturas y recubrimientos anticorrosivos, tema a tratar en este trabajo, se destaca que independientemente del ligante con que se elaboren, el elemento principal ha sido el zinc y sus compuestos.

El zinc es el 23º elemento más abundante en la corteza terrestre, por lo tanto no es muy abundante, sin embargo una vez encontrado su extracción es relativamente fácil, el problema radica en que hay que utilizar una serie de procesos para separarlo, pues es un elemento muy reactivo. Es un metal de color blanco azulado, y cerca del 50% de este elemento es utilizado para galvanizar el acero, el otro porcentaje restante se destina en la metalurgia del plomo, para la fabricación de pinturas anticorrosivas y en la fabricación de baterías principalmente.

Se estima una reserva de 27 años para el zinc, esto aunado a la fuerte demanda que tiene China por este elemento, han hecho que su precio supere al precio del aluminio, rompiendo record en el año 2006, y desbancando al aluminio que permaneció 13 años más caro con respecto a este mismo. El zinc resulta ser imprescindible para evitar la corrosión en los recubrimientos al actuar como ánodo de sacrificio, sin él, el ligante únicamente aislaría al sustrato del ambiente, y al fisurarse sería susceptible de corrosión, ya que la humedad y los agentes corrosivos tendrían contacto directo con este.

Los óxidos metálicos laminares son óxidos metálicos cuya principal característica es la forma laminar de su partícula, aspecto que los diferencia de los óxidos metálicos sencillos cuya estructura es generalmente cúbica bajo el microscopio. El descubrimiento de estos tipos de óxidos se remonta a los años de 1850, pero no se les ha dado prácticamente utilidad. La extracción es la misma que para cualquier otro mineral. Los óxidos metálicos laminares son mucho más económicos que el zinc, presentan un color gris metálico que le otorgan un gran poder reflejante de los rayos ultravioleta e Infrarrojo, estas características los hacen ser capaces de embellecer y de proteger al mismo tiempo, además la estructura en forma de lámina crea un efecto de teja o barrera que al empalmarse las partículas, obstaculizan el paso de humedad y de los agentes atmosféricos.

Existe algunos estudios relacionados al uso de recubrimientos epóxicos, óxidos metálicos laminares y de fosfato de zinc; sin embargo sólo se han estudiado por separado.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos por una serie de formulaciones de recubrimientos obtenidas a partir de un modelo de diseño óptimo tipo “D”, calculado mediante el software de diseño de experimentos “Design Expert[®] 7.0”; empleando resina epóxica, fosfato de zinc y óxidos metálicos laminares en superficies de acero al carbono 1020, y evaluadas mediante pruebas de intemperismo acelerado, colorimetría, adhesión y potencioestáticas de acuerdo a normas ASTM.

Los recubrimientos epóxicos con altos contenidos de sólidos se han utilizado de manera restringida debido a la falta de información. El recubrimiento epóxico es en sí mismo, una capa de resina de carácter plástico, a la cual se le adicionan sólidos y cargas que le confieren diversas propiedades. El simple hecho de ser epóxica asegura una buena adherencia al sustrato. Una ventaja del uso de este tipo de recubrimientos es que pueden aplicarse directamente sobre estructuras oxidadas, pero de preferencia se recomienda eliminar el óxido para mejorar la adherencia.

La incorporación de grandes cantidades de sólidos en los recubrimientos les otorgan una alta viscosidad que los hacen capaces de aplicarse en casi cualquier ángulo, además de incrementar el espesor protector y de otorgar demás propiedades de acuerdo a los elementos adicionados. Entre más sólidos se tengan, se cree en el mercado, que tendrán un mejor comportamiento. Sin embargo, como en todo, debe existir una cantidad óptima que asegure esas propiedades y que evite sobrecargar de sólidos al recubrimiento. Al encontrar la cantidad óptima, se repercutirá en varios aspectos, entre los que destacan el aspecto económico y el ambiental al mejorarse el aprovechamiento de los recursos.

Se cree que el óxido metálico laminar en conjunto con el fosfato de zinc, ayudarán en gran medida a combatir la corrosión, pero sobretodo, si se llega a sustituir parcialmente el elemento de zinc, se reducirá por consiguiente el costo en la fabricación para este tipo de recubrimientos imprescindibles en la protección de los metales.

Con los datos obtenidos y mediante el apoyo bibliográfico se hará posible la culminación de este trabajo de investigación, formulando nuestras propias conclusiones, y juzgaremos si la introducción de los óxidos metálicos laminares en la formulación de resina epóxica con fosfato de zinc, tuvo ó no efecto en la protección anticorrosiva y duración de los recubrimientos ante la exposición de rayos ultravioleta.

1. ANTECEDENTES

1.1 Consideraciones generales

Aún en nuestros tiempos, el fenómeno de la corrosión sigue y seguirá haciendo estragos con los productos metálicos que elaboramos debido a la naturaleza con la que actúa. Este proceso de degradación es irremediable; sin embargo, puede aminorarse mediante el uso adecuado de diversas técnicas de protección anticorrosiva disponibles, que se seleccionan de acuerdo a la severidad del problema.

Los recubrimientos y pinturas son por estadística los más consumidos, se estima que el mercado consume cerca del 90% de estos productos, usándolos sobretodo para la protección de estructuras y productos metálicos; el porcentaje restante es consumido en forma de recubrimientos metálicos principalmente.

En el cuadro 1, se presenta las dos principales técnicas de protección comúnmente usadas, consideradas como protección por barrera física, ya que impiden directamente el contacto de la humedad y de los agentes atmosféricos con los metales, y se evita el proceso de corrosión.

Técnicas de Protección	
Metálicas	Recubrimiento de metal con metal (de acuerdo a la forma en que protejan, actúan como ánodo ó cátodo de sacrificio).
No Metálicas	Orgánicas: Recubrimientos, lacas, barnices, pinturas. Inorgánicas: Esmaltes Vítreos, recubrimientos de cerámica, recubrimientos protectores obtenidos por transformación química por ejemplo el fosfatizado.

Cuadro 1. Técnicas de protección por barrera física.

Recordemos que la corrosión sólo puede darse por forma seca y por forma húmeda; estas formas de corrosión son conocidas con el nombre de **oxidación y herrumbre** respectivamente. La más difícil de controlar ha sido siempre la corrosión húmeda. La **corrosión húmeda** necesitan de tres factores: la presencia de un ánodo, de un cátodo, y de un electrolito conductor que a veces es corrosivo y que conecta a estos metales de alguna forma. La corrosión es un proceso electroquímico, ya que se ven involucradas la transferencia de electrones, así también como se llevan a cabo reacciones químicas.

Cada elemento metálico tiene un número de electrones de valencia dispuestos a cederse. Al entrar en contacto dos tipos de metales en un ambiente húmedo, se crea una diferencia, lo que provoca un movimiento de electrones y de material (iones) de un elemento al otro, uno de ellos tenderá a perder electrones mientras que el otro tenderá a captar esos electrones libres, creándose una reacción de oxidación por parte del elemento metálico corroído y una reacción de reducción ó de ganancia de electrones por parte del otro elemento metálico. A través del electrolito fluye la corriente iónica (iones cargados positivamente), la corriente de electrones sólo es posible por un contacto directo entre los metales. Este movimiento de electrones y de iones ocasiona deterioro por parte de uno de los metales (metal activo – ánodo), mientras uno de ellos permanece relativamente inerte (metal pasivo - cátodo). No es necesario tener 2 metales diferentes para llevar a cabo el proceso de corrosión, basta con tener un único metal sumergido en un electrolito, que por cuestiones de heterogeneidad, impurezas, y otros factores, proporciona de alguna forma este elemento faltante para que se realice el proceso. Estos 3 elementos mencionados, el ánodo, el cátodo y electrolito forman lo que se conoce como la **celda de corrosión**.

Cuando un metal protege a otro, se le conoce como **protección catódica**. La protección catódica ocurre cuando un metal es forzado a ser el cátodo de la celda corrosiva que se forma. Esto se obtiene recubriendo al metal que se quiere proteger con un metal que se corroe más fácil y que no se proteja adecuadamente. Una forma conocida de protección catódica es la galvanización, que consiste en recubrir el acero con una capa fina de zinc. Lo que se hace es convertir al zinc en un **ánodo de sacrificio**, desgastándose este y protegiendo al acero, es decir sacrificándose a costa de protección.

La **protección anódica** es un método similar que consiste en recubrir el metal con una fina capa de óxido para que este no se corra. Existen metales como el aluminio que al contacto con el aire son capaces de generar espontáneamente esta capa de óxido y por lo tanto, se hacen resistentes a la corrosión. Aún así, la capa de óxido que recubre al metal no puede ser cualquiera, tiene que ser adherente y muy firme, ya que de lo contrario no serviría de nada. Por ejemplo, el óxido de hierro no es capaz de proteger al hierro, porque no se adhiere a él en la forma requerida, es poroso, no tiene consistencia, además de ser excesivamente denso, esto mismo hace que se desprendan prácticamente sólo.

1.2 Los recubrimientos y pinturas

En el ramo de la protección por barrera física tenemos los recubrimientos y pinturas. Un **recubrimiento** es una suspensión homogénea de partículas en una base o resina que se extiende gracias a un disolvente, las partículas de acuerdo a sus propiedades aportan diversas características como pudieran ser efectos anticorrosivos, antiespumantes, fungicidas, entre otros. Al evaporarse el disolvente, se solidifica la base y se crea una capa ó película generalmente homogénea según la técnica de aplicación; dicha capa protege la superficie, la aísla, es impermeable, posee buena adherencia y en varios casos es flexible. La diferencia existente entre ellos es que en el recubrimiento no necesariamente se debe tener una buena apariencia, mientras que en la **pintura** esto es fundamental, por lo que se le agregan pigmentos colorantes. El recubrimiento es una forma de protección no metálica de tipo orgánico. Estas formas de protección tan básicas se han utilizado desde que el hombre se dió cuenta de la corrosión a principios del siglo XIX, sus costes son relativamente bajos y son eficientes.

Los **recubrimientos anticorrosivos**, son aquellos que protegen el sustrato o superficie metálica del fenómeno de la corrosión, que principalmente se inicializa cuando se rompe la película protectora y entra en contacto el sustrato del metal con la humedad u otros agentes externos. Los recubrimientos anticorrosivos encontrados en el mercado se elaboran con compuestos obtenidos a partir del zinc, utilizándose sólo los óxidos, fosfatos, y el mismo elemento como polvo. De entre ellos, el más costoso y efectivo sigue siendo el zinc en polvo, pues es puro y al incorporarse en la pintura ó recubrimiento actúa como ánodo de sacrificio; debido al costo, usualmente no es factible y se prefiere el uso de este en su forma de óxido y fosfatos cuyos precios son más baratos.

Se ha demostrado que el óxido de zinc es menos eficaz que el fosfato de zinc como anticorrosivo. La reacción para que se desprenda el zinc del óxido es lenta, mientras que con el uso del fosfato de zinc esta reacción es más rápida; el zinc se separa y el fosfato se une con el hierro de la superficie, formando fosfato de hierro de baja expansión. Antes del uso del zinc y sus demás compuestos, se utilizaba los elementos de plomo, seguidos de cromo hexavalente, que contaminaron por varias décadas el ambiente, principalmente las aguas.

El alto uso del zinc ha creado una gran dependencia. La escasez y alta demanda del elemento han incrementado su costo, superando el precio del aluminio y estando cerca del costo del plomo. Para enero de 2008, el precio de este metal es aproximadamente de US\$238.19 dólares por kilogramo.

Los recubrimientos y pinturas están constituidos por las siguientes partes: **ligante** (Aglomera los demás componentes y crea la película), **disolvente** (reduce la viscosidad y ayuda en la aplicación), **pigmentos** (otorgan generalmente color) y **aditivos** (proporcionan características muy especiales, por ejemplo efectos fungicidas, ignífugas, etc).



Figura 1. Partes que constituyen un recubrimiento y pintura.

1.3 Los óxidos de hierro

Los óxidos de hierro proceden de la forma oxidada del elemento hierro, es decir cuando se expone al oxígeno. Químicamente el hierro es un metal activo y forma fácilmente óxidos, se tienen detectados hasta ahora 16 tipos, siendo sólo 3 los más abundantes que son: el **óxido de hierro (II) u óxido ferroso (FeO)**, el primer óxido que se forma y que en presencia de combustión se quema fácilmente, **el óxido de hierro (III) u óxido férrico (Fe₂O₃)** también conocido como “hematita”, cuyo color es rojo pardo encontrado en estructuras oxidadas; y el **óxido de hierro (II, III) u óxido ferroso férrico (Fe₃O₄)** llamado magnetita de color negro, encontrado en ambientes donde hay contrastes de humedad y aire seco.

Cuando el hierro se expone a condiciones totalmente húmedas, es decir en presencia de agua, forma herrumbre, que no son más que óxidos hidratados como son el **Hidróxido de hierro (II) Fe(OH)₂** de color verduzco, el **Hidróxido de hierro (III) Fe(OH)₃** de color marrón oscuro y el **Oxihidróxido de hierro (III) FeO(OH)** que en su estado natural se conoce como goetita y es de color rojo claro.

Los óxidos mencionados, son llamados óxidos de hierro naturales, tienen aplicaciones industriales no siderúrgicas, particularmente como pigmentos de alta densidad para pinturas, pero también en la fabricación de cementos, morteros, vidrio y, en menor medida para esmaltes, cerámicos y electrodos para soldaduras.

1.3.1 Los óxidos de hierro naturales y sintéticos

Los **óxidos de hierro naturales** posiblemente se formaron hace millones de años a causa de los movimientos de la tierra, chocando las placas tectónicas y sacando a la superficie el mineral de hierro incandescente procedente del interior de la tierra, reaccionando con el oxígeno de la superficie. Posteriormente y con un nuevo movimiento, el mineral regreso y quedo aprisionado entre varias capas de piedra. Se piensa que según la velocidad en su enfriado y la naturaleza del mineral, se fueron adquiriendo diferentes tonalidades, desde tonos amarillos u ocre hasta tonalidades negras, pasando por diferentes tonos como son los rojos, marrones y anaranjados. El óxido de hierro natural se extrae de minas, algunas de ellas fáciles de explotar pues están a cielo abierto, y otras necesitan de excavación. Al igual que todos los minerales, pasan por un proceso de selección y clasificado por tamizado o malla, molido y por último el empaclado.

Los óxidos de hierro pueden ser también producidos de forma artificial, **óxidos de hierro sintéticos**. Los óxidos de hierro sintéticos se crean por la reacción química que se produce al añadir determinados ácidos a la chatarra, sometida a ciertas temperaturas y presión. Así se crea una pasta que obtendrá una u otra tonalidad dependiendo del ácido y la temperatura empleada. Esta pasta se seca y se muele, para su posterior envasado y comercialización.

La diferencia existente entre el óxido de hierro natural y el óxido de hierro sintético radica esencialmente en el proceso de fabricación. El óxido de hierro sintético tiene más poder de pigmentación que el óxido de hierro natural; sin embargo, el óxido de hierro

natural posee un alto poder antioxidante, ya que no contiene absolutamente ningún residuo ácido, incrementando la eficacia en la protección por barrera física.

Los óxidos de hierro sintéticos son más difíciles de producir, ya que hay que controlar bien la reacción química a la cual se somete el hierro y los ácidos, pues de no ser así nos puede llevar a producir una pintura oxidante. Sólo con unos exigentes controles de calidad, se pueden obtener óptimos resultados en estas reacciones químicas. Los óxidos de hierro sintéticos compiten ventajosamente y de forma creciente con los óxidos de hierro naturales, su mayor precio puede ser compensado por sus mejores prestaciones tales como una mayor uniformidad y pureza del color y menor contenido de metales pesados, que cobran mayor importancia en las aplicaciones cosméticas y farmacológicas.

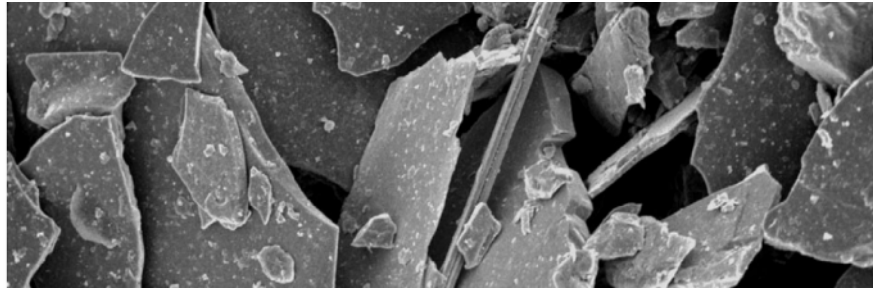
Los pigmentos a base de óxidos de hierro naturales y sintéticos son generalmente no tóxicos, si se han procesado adecuadamente; son relativamente inertes, resisten el desgaste por agentes atmosféricos, algunos son opacos, otros brillantes e inalterables a la luz. Los inconvenientes que se debe tener en cuenta son principalmente una mayor absorción (influye en el consumo del aglomerante), y un mayor espesor del recubrimiento, que depende de la forma y tamaño de la partícula, en algunos casos, como en la industria automotriz, se requiere que el espesor de la pintura sea muy fina y por lo tanto no son recomendados.

1.3.2 Los óxidos metálicos laminares

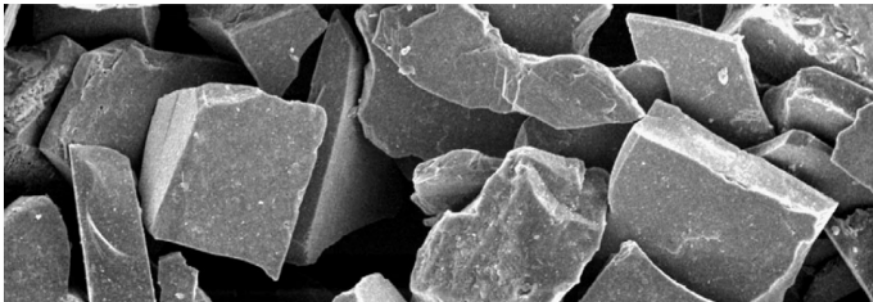
Los óxidos metálicos laminares son de origen natural, tienen como peculiar característica su forma y un tamaño fino de partícula; además de ser altamente reflectivos por su brillo metálico. Estos óxidos proceden principalmente del aluminio, hierro y magnesio.

La forma de la partícula que presentan los óxidos metálicos laminares es de mica ó de lámina, algunas veces se les llama óxidos metálicos lamelares ó laminares. Presentan una granulometría ó tamaño de grano variado, las más finas son del orden de 2.5 μm . Existen otros tamaños de partícula como son de 5, 7.5, 10, 15 y 20 μm . Tamaños muy finos de partícula los hacen adecuados para ser usados en recubrimientos y pinturas, proporcionando espesores medios. Retomando el óxido de hierro natural, la forma de sus partículas es cúbica, una característica que los hace inferior al compararse con estos óxidos, ya que casi no obstaculizan el paso de humedad ni de los agentes atmosféricos y contaminantes.

En la figura 2, se presentan unas imágenes de microscopio electrónico tomadas a 1000x que muestran la diferencia de estructura entre un óxido de hierro laminar y un óxido de hierro cúbico.



(a)



(b)

Figura 2. Forma de la partícula, (a) óxido de hierro laminar, (b) óxido de hierro cúbico. (Cortesía **Mocayco**).

Debido a que son óxidos metálicos, su procedencia es inorgánica. Son usados como pigmentos decorativos y en algunos casos, como aislantes de la humedad por las características de sus partículas; también se les ha visto ser usados como aislantes térmicos, debido al brillo metálico que presentan reflejando los rayos ultravioleta e impidiendo el paso de los rayos Infrarrojos y manteniendo fresco el sustrato.

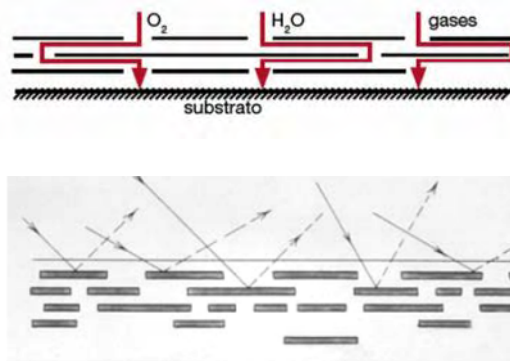


Figura 3. Efecto de barrera y reflexión de los rayos UV e Infrarrojo en un óxido metálico laminar. (Cortesía **Mocayco**).

Aunque el zinc ha sido un componente eficaz para combatir la corrosión, por su costo se han buscado alternativas. Se vislumbra la utilización de los óxidos metálicos laminares, que aunque no actuarán como elemento de sacrificio, lo harán obstaculizando el paso de la humedad, los agentes atmosféricos y contaminantes por efecto barrera.



Figura 4. Óxido laminar de hierro, (Cortesía **Mocayco**).

Al incorporar el óxido metálico laminar en el recubrimiento se incrementa la efectividad del mismo, creando una protección tipo escama ó teja a nivel microscópico, puesto que las laminillas de mineral tienden a alinearse en forma paralela al sustrato. En la figura 5, se muestra el corte de un metal que recibió un recubrimiento compuesto por este tipo de óxidos, obsérvese la alineación de las partículas.

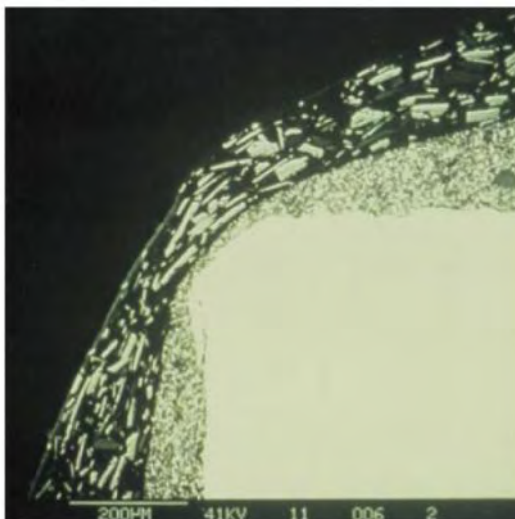


Figura 5. Alineación del óxido metálico laminar, (Cortesía **Mocayco**).

El óxido metálico laminar fue proporcionado por la empresa “**Moca y Compañía S.A de C.V.**”. Este óxido es distribuido con el nombre de MIOX[®]SG, su densidad es alta como puede apreciarse en el siguiente Cuadro, esta propiedad hace que el mineral se asiente cerca del sustrato.

Propiedad	Valor
Color	Gris metálico
Forma de la partícula	Laminar
Tamaño	10 μm
Contenido de hierro	>85%
Índice de aceite grs/100 grs	18
Densidad grs/cm ³	4.8
pH	9
Porcentaje de partículas laminares	90%

Cuadro 2. Propiedades del óxido metálico laminar MIOX[®]SG.

1.4 Las resinas

Todo recubrimiento y pintura necesita de una sustancia que junte ó aglomere los componentes con que se formuló, y que al solidificar cree una película durable y aislante del exterior. Esta sustancia es llamada **ligante** y tiene como característica, no modificar significativamente las propiedades de los componentes.

Los ligantes que comúnmente se usan son: resinas vinílicas, resinas de poliuretano, resinas acrílicas, resinas epóxicas, nitrocelulosa, aceites , esmaltes, entre otras.

A pesar de que los recubrimientos y pinturas formuladas con estos ligantes son relativamente económicos y presentan buenos resultados, no son perfectos. Las películas obtenidas dejan pasar hasta cierto grado la humedad y el oxígeno, la elección del grado de permeabilidad esta en función del ligante seleccionado. Para facilitar la dispersión es necesario reducir la viscosidad del ligante mediante el uso de disolventes. La unión del ligante con el disolvente se conoce como **vehículo**.

Para nuestro caso, el ligante seleccionado fue la **resina epóxica** también llamada poliepoxido, que es un polímero termoestable que se endurece principalmente bajo la acción de una poliamida. Las resinas epóxicas proceden de la reacción de dos sustancias llamadas epoclorohidrina y el bisfenol-A. Se comercializan con su endurecedor por separado, y comúnmente a la resina se le asigna la letra A, y al endurecedor la B.

Las resinas epóxicas son muy confiables, se diferencian de las demás resinas principalmente porque no cambian con el calor, tienen baja contracción térmica y su fuerte poder adhesivo sobre numerosos materiales, incluyendo metales sin preparación de su superficie, vidrio, cerámicos, varios plásticos, etc. Presentan excelente resistencia química y resisten a una gran variedad de disolventes tanto orgánicos como inorgánicos, así también como a varios ácidos y álcalis conservando sus propiedades hasta temperaturas del orden de los 200°C. Su resistencia eléctrica es alta, la permeabilidad al agua es casi nula y no son tan inflamables comparadas con otras resinas.

Las únicas desventajas que presentan son las siguientes: un costo levemente mayor comparado con las demás resinas, alta dureza, y una alta viscosidad; además que al intemperie sufren de degradación por el espectro ultravioleta de los rayos solares, por lo que no se recomiendan para exteriores, fuera de ello resultan ser impecables.

1.5 Los disolventes

Un **disolvente** es aquella sustancia que permite la dispersión de otra, al incorporarse en pequeñas cantidades ayudan a bajar la viscosidad y en varios casos mejoran el brillo. Por este motivo, como sólo ayudan a que se disperse mejor el recubrimiento y al hecho de que se evaporan rápidamente, no se involucran sus proporciones en los cálculos.

Los disolventes utilizados en el sector de recubrimientos se clasifican en tres grandes grupos:

- **Hidrocarburos** (white spirit, tolueno, xileno, metil-ciclohexano...)
- **Disolventes oxigenados** (acetona, alcoholes, etilglicol, butilglicol,...)
- **Agua.**

Los hidrocarburos (sustancias formadas por carbono e hidrógeno) han sido los más utilizados por mucho tiempo, principalmente por lo económicos que son y por su baja velocidad de evaporación, sin embargo se han dejado a un lado por ser muy tóxicos además de que se ha demostrado que son altamente cancerígenos. Con respecto a los disolventes oxigenados (sustancias formadas por carbono, hidrógeno y oxígeno) tales como los alcoholes, se han caracterizado por su alto poder disolvente y relativamente agradable olor y son productos menos dañinos para la salud; sin embargo, sus velocidades de evaporación son altas por lo que han tenido usos restringidos. Por último, las pinturas y recubrimientos basados en agua son difíciles de encontrar, ya que depende la compatibilidad de la resina con este disolvente.

En el cuadro 3 se presenta la velocidad de evaporación para algunos disolventes, nótese la alta velocidad de los disolventes oxigenados.

Disolvente	Velocidad de Evaporación (Butil Acetato = 1)
Acetona	3.3
Alcohol Isopropílico	2.83
Tolueno	2.1
Xileno	0.7
Thinner	0.1

Cuadro 3. Velocidades de evaporación para algunos disolventes.

Los disolventes generalmente se escogen según 2 parámetros, el primero es la solubilidad que tienen, y el segundo es la velocidad de evaporación de la cual ya se citó. Con respecto al parámetro de solubilidad este tiene que ser lo más parecido al material a disolver; mientras que con lo referente a la velocidad de evaporación se prefiere una velocidad media a baja, para evitar la aparición de fisuras en capas gruesas de recubrimiento durante el secado.

Durante el proceso de secado, las etapas de secado al tacto y posteriormente el secado a profundidad, son las más afectadas por la velocidad de evaporación de los disolventes. Sin embargo, debido a que la resina epóxica en estudio requiere de un endurecedor de poliamida (sin este jamás endurecería), la reacción química producida es sólo cuestión de tiempo, teniendo una vida útil no mayor a 1 hora (depende de la cantidad de endurecedor aportada). Es aquí donde interviene el disolvente elegido, dispersando al recubrimiento y evaporándose antes que lo haga la capa superior para no quedar atrapado, evitando la aparición de huecos y porosidades. La necesidad de utilizar un disolvente con velocidad rápida de evaporación y que este no sea tan dañino para la persona que lo aplica, influyó en el uso de un disolvente oxigenado.

Los disolventes tienen un **parámetro de solubilidad** denominado por (σ) , de igual forma, las resinas cuentan con este parámetro. El parámetro de solubilidad da idea de la facilidad que tienen para disolver ó ser disueltos, esto depende si es disolvente ó si es resina ó polímero. Entre más grande sea este parámetro, mayor poder de disolución tienen para el caso de disolventes, y para el caso de resinas ó polímeros se necesitará mayor energía para disolverlos. En el cuadro 4, se presentan algunos parámetros de solubilidad para ciertos disolventes, resinas y polímeros comúnmente usados.

Disolventes		Polímeros y Resinas	
Xileno	8.5	Poliestileno	7.9
Tolueno	8.9	Poliestireno	9.1
Acetato de Etilo	9.1	Polimetil – Metacrilato (Acrílico)	9.5
Metil Etil Cetona	9.3	Cloruro de Polivinilo (P.V.C)	9.7
Percloroetileno (Tricloroetano)	9.3	Resina Epóxica	10.9
Tricloroetileno	9.4	Nylon	13.6
Acetato de metilo	9.6		
Diclorometano (Cloruro de metileno)	9.7		
Dioxano (Cetona)	9.8		
Acetona	10.0		
Alcohol Isopropílico	11.5		
Ácido Acético	12.1		

Cuadro 4. Parámetros de solubilidad para varios disolventes y polímeros comunes.

Matemáticamente, se define el parámetro de solubilidad como la raíz cuadrada de la energía de cohesión por unidad de volumen de la sustancia: $\sigma = (E_{co}/V)^{1/2}$. Es decir, es la cantidad de energía requerida para vaporizar un centímetro cúbico del disolvente. Los polímeros y resinas son disueltos si el parámetro de solubilidad no difiere en más de 2 ó 3 unidades enteras. El siguiente cuadro muestra lo que pasa cuando se varía rotundamente este parámetro.

Parámetro	Efecto en Polímero ó Resina
Disolvente < Polímero	Hinchamiento
Disolvente = ó Polímero	Disolución
Disolvente > Polímero	Degradación

Cuadro 5. Efectos del parámetro de solubilidad en los polímeros y resinas.

Los polímeros y resinas son disueltos cuando el parámetro de solubilidad del disolvente es lo más cercanos al valor de los mismos. La siguiente ecuación es usada para encontrar el parámetro de solubilidad al mezclar dos tipos diferentes de disolventes.

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{A}{\varphi_A} + \frac{B}{\varphi_B}$$

Donde:

= parámetro final de solubilidad del disolvente obtenido

A= parámetro de solubilidad del disolvente A

B= parámetro de solubilidad del disolvente B

A = proporción del disolvente A (0.0 < A < 1.0)

B = proporción del disolvente B (0.0 < B < 1.0)

Es importante tener en cuenta que la temperatura del medio ambiente influye directamente en la evaporación y en el tiempo de curado del recubrimiento, generalmente el incremento de la temperatura acelerar á este proceso.

1.6 Métodos de aplicación

Consideraciones a priori

Se debe considerar la limpieza de la superficie, libre de grasa, óxidos, y materiales extraños antes de la aplicación de cualquier recubrimiento y pintura. El éxito de un recubrimiento y pintura consiste además de las características propias de la misma, en la preparación de la superficie, en la selección correcta del sistema de pintura a emplear, tales como la aplicación de primarios antes del acabado final, y sobretodo en la aplicación de la misma.

Para la limpieza de la superficie, en la mayoría de los casos se prepara esta de forma mecánica, es decir mediante lijado o abrasión. Puede hacerse uso de un cepillo con cerdas metálicas y provocar así un cardado en el material. Posteriormente la superficie debe limpiarse con algún disolvente, como pudiera ser alcohol isopropílico ó thinner, con el propósito de erradicar cualquier rastro de grasa.

Los métodos clásicos para la aplicación de recubrimientos y pinturas son los siguientes:

- Brocha
- Rodillo
- Pistola de aire comprimido
- Por aspersión sin aire “Airless”

Por brocha

El pintado por brocha consiste en remojar el sustrato y extender el recubrimiento de la forma más continua que se pueda, mediante la ayuda de una brocha. Tiene como ventaja que se pueden recubrir con facilidad una gran cantidad de poros gracias a las cerdas que forman la brocha; sin embargo, si los disolventes son muy volátiles, estos harán que pronto se espese el recubrimiento, dando una apariencia de superficie rayada, la finura de la cerda disminuye este efecto. Otra ventaja que presenta es que se obtienen mayores espesores que con cualquier otro método. A mayor espesor, generalmente es mejor la protección; es por eso que las estructuras metálicas generalmente se recubren de esta forma.

La aplicación por brocha, resulta ser la forma más lenta y por lo tanto es la más costosa tanto en términos de consumo de material como en mano de obra. Es efectiva para llegar a lugares inaccesibles, por ejemplo rincones en una estructura. Dada la irregularidad que deja una aplicación por brocha en cuanto a continuidad del espesor, este método no es muy preferido.

Por rodillo

La aplicación con rodillo es sólo recomendada para superficies planas y uniformes, posibilitando rapidez en la aplicación y un fácil acceso en paredes y techos. La longitud y el tipo del mango de un rodillo, puede afectar considerablemente la rapidez de la aplicación, así como a reducir el andamiaje y aumentar la producción que con brocha no es posible. Sin embargo su uso está limitado a superficies planas.

Por pistola de aire comprimido

Es el método más utilizado por su versatilidad en la aplicación. Aunque no es tan eficiente como el método de aspersión sin aire en términos del aprovechamiento del material y de energía, con una adecuada combinación de presiones y boquillas, pueden ser aplicados productos de alta densidad y de diferentes viscosidades. Entre las principales consideraciones al efectuar aplicaciones por este método, se encuentra la distancia entre la pistola y la superficie, la cual debe oscilar entre 15 y 20 centímetros. La pintura debe ser aplicada a una presión adecuada capaz de atomizarla de una manera uniforme. La pistola debe mantenerse siempre perpendicular a la superficie por pintar. La pérdida de material por el uso de pistola de aire comprimido ó aspersión con aire es de 25 al 35%.

Por aspersión sin aire

Este método utiliza una bomba de alta presión accionada por aire, electricidad ó de forma hidráulica, que impulsa la pintura o el recubrimiento a través de un orificio a muy alta presión e impactándolo con un pequeño cono metálico, pulverizando de esta forma la pintura. Se utiliza menos disolvente, proporciona películas un poco más gruesas, logra mayor cubrimiento y mejor aplicación en los rincones donde no es difícil llegar con otros métodos. El gasto de pintura se controla con el tamaño del orificio de la boquilla y por la capacidad de la bomba impulsora.

Las ventajas de la aspersion sin aire con respecto a la aplicación con aire son las siguientes: aplicación más rápida, menor pérdida de material (5 a 15%), eliminación de la contaminación en el envase por humedad obtenida del aire, ausencia de burbujas de aire en el recubrimiento o pintura puesto que no hace uso del mismo , mayores espesores con menos manos y mejor productividad en general.

Otros métodos

Existen también otros métodos tales como la aplicación por inmersión, electrodeposición, electrostática, etc., que tienen grandes aplicaciones en la Industria manufacturera, de línea Blanca, mueblera y automotriz, pero que son poco prácticos para ser usados en el mantenimiento industrial y en el ramo de la construcción.

1.7 Antecedentes históricos

A. Guenbour, A. Benbachir y A. Kacemi del Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de la Facultad de Ciencias de Marruecos, en su artículo publicado en mayo de 1998 titulado ***“Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel”*** reporta el efecto notorio de la concentración del pigmento anticorrosivo de fosfato de zinc en sus recubrimientos elaborados con resina epóxica.

Las pruebas de corrosión fueron aceleradas, usando cámara de niebla salina y cámara de cambio climático cíclico también conocida como intemperismo acelerado. Los recubrimientos que elaboró, fueron aplicados en acero al carbono. Sus resultados demostraron que la resistencia a la corrosión está vinculada con la concentración de pigmento usado, existiendo un valor crítico de este, obtenido por prueba y error, arriba de este valor, los resultados cambiaron abruptamente. Los productos de corrosión obtenidos fueron observados bajo microscopio electrónico y por espectroscopia de rayos X, encontrando óxidos de hierro y óxidos de zinc a los cuales se les atribuye esta protección.

C. A. Borrás, R. Romagnoli y R.O. Lezna, del Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica de la Habana, Cuba, en su investigación de septiembre de 1999 titulada ***“In-situ spectroelectrochemistry (UV-visible and infrared) of anodic films on iron in neutral phosphate solutions”*** realizaron un experimento en el que un disco de acero policristalino de gran pureza certificada y pulido a calidad espejo, es sumergido en una solución inhibidora de fosfatos no tóxicos. Se explica la reacción desarrollada en la superficie en la que se forman principalmente 2 tipos de fosfatos de hierro (Fe II y Fe III) además de magnetita (Fe_3O_4), que mostraron incrementar la protección anticorrosiva del

acero al ser expuesto a un electrolito de perclorato de sodio a 1.3 M, mediante pruebas de espectroelectroquímica con rayos UV e Infrarrojos y curvas de polarización.

J. J. Suay, M. T. Rodríguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio and J. J. Saura del Departamento de Tecnología, Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Jaime I. en España, en su publicación de enero de 2003 llamada ***“The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy”***, realizaron una serie de primarios epóxicos mezclados con partículas de óxido de Aluminio, Hierro y Plomo para la industria automotriz.

Los metales sobre los que se depositaron estos primarios fueron chapas de acero sencillo, acero fosfatizado y acero fosfatizado – electrozincado. Se prepararon dos primarios, el primero formulado con óxido de plomo, y el segundo basado en pigmentos no tóxicos de óxido de aluminio y hierro. Los primarios fueron curados a una temperatura de 160 y 180°C.

Esta investigación dio a conocer que los mejores resultados se obtuvieron con los primarios no tóxicos en acero fosfatizado, se muestra que el plomo sigue siendo efectivo sólo cuando se protege acero sencillo. El efecto de la temperatura ayuda a mejorar la adherencia de los primarios exceptuando a los que contenían plomo, cuyo mejor resultado se obtuvo cuando se curaron a 160°C. La adherencia resultó mayor en la chapa de acero fosfatizada.

C. I. Elsner, E. Cavalcanti, O. Ferraz y A. R. Di Sarli del Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET) de Argentina, en su investigación publicada en septiembre de 2003 con título ***“Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel”***, realizaron experimentos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y cámara de niebla salina en recubrimientos aplicados en aceros al carbono, basadas en resina epóxica y poliamidas como endurecedor.

Se expresa que las muestras de acero al carbono utilizadas recibieron 2 tipos de tratamiento superficial a priori al recubrimiento, el primero de ellos fue una remoción de óxidos por arenado a presión; y para el segundo tipo, las probetas fueron impregnadas con un inhibidor y estando húmedas se limpiaron mediante el arenado a presión. Las pruebas en cámara de niebla salina fueron llevadas por un periodo de 261 días con Na Cl al 3.5% disuelto. Finalizado este período de tiempo, se evaluó la apariencia y el desprendimiento por medio de la prueba de adhesión con cinta.

Los 5 tipos de recubrimientos aplicados tuvieron las siguientes características:

- Resina epóxica con partículas de plomo rojo y óxido férrico
- Resina alquídica y plomo rojo
- Resina epóxica con zinc-aluminio
- Resina epóxica con zinc-etilsilicato
- Resina epóxica con fosfato de zinc

Los resultados de sus investigaciones demostraron que el mejor comportamiento frente a la corrosión la obtuvo el recubrimiento de resina epóxica con partículas de plomo rojo y óxido férrico, con ó sin tratamiento de superficie. En los demás recubrimientos existieron mejoras al hacer uso de una superficie tratada con inhibidor, mejorando principalmente la adherencia.

R.M. Souto, Y. González-García, S. González and G.T. Burstein del Departamento de Física Química de la Universidad de Laguna en España, y de la Universidad de Cambridge en Inglaterra, en su investigación de junio de 2004 titulada ***“Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy”***, demuestran el gran de daño que sufren varios tipos de pinturas y recubrimientos al ser expuestos a soluciones corrosivas cloridas y soluciones de sulfato, al ser observadas mediante un microscopio de escaneo electroquímico (SECM). En esta investigación, se reporta que los iones cloridos son mucho más agresivos que los de sulfato, causando degradación y levantamientos imperceptibles por técnicas electroquímicas y de inspección visual.

Restrepo, O.J. de la Universidad de Antioquia, Colombia. En su artículo titulado ***“Caracterización del óxido de hierro micáceo natural y su utilización en la fabricación de pinturas anticorrosivos”***, de Diciembre de 2004; formula un recubrimiento con óxido metálico laminar donde el espesor es un aspecto importante para la protección anticorrosiva.

Sharif Ahmad, A.P. Gupta, Eram Sharmin, Manawwer Alam y S.K. Pandey, del Departamento de Investigación de Materiales de la India, es su investigación de marzo de 2005, titulada ***“Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints”*** reportan el uso de resinas epóxicas mezcladas con dimetil-siloxano en combinación con poliamidas como endurecedor. Estas resinas epóxicas diluidas con dimetil-siloxano (disolvente orgánico) y endurecidas por poliamidas fueron mezcladas con pigmentos de óxido de titanio TiO_2 , óxido de hierro Fe_2O_3 y cromo verde. Se les aplicaron pruebas físico–mecánicas y de corrosión. En cuanto a las pruebas físico–mecánicas no se reportan cambios significativos, sin embargo se mencionan buenos términos de resistencia a la corrosión.

L.H. Yang, F.C., Liu and E.H., procedentes del Centro de Corrosión Ambiental del Instituto de Investigaciones de Metales de la Academia China de Ciencias, publicaron en mayo de 2005 con título ***“Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size”*** la relación existente entre el tamaño de partícula de los pigmentos usados (P de Pigments) y la cantidad de resina usada (B – Binder – Resina). Sus experimentos se realizaron usando resina de poliuretano y pigmentos de óxido de zinc (ZnO) y nano óxido de zinc.

La prueba a la que se sometieron sus recubrimientos fue la impedancia electroquímica en electrolito de NaCl al 3.5%. Los resultados demostraron que la resistencia a la corrosión es afectada por la relación de P/B, tomando como base el óxido de zinc ($P/B=1$), la relación usando nano óxido de zinc fue ($P/B=0.3$). La mayor resistencia a la corrosión fue alcanzada cuando las partículas de pigmento fueron finas .

Fatma Kandemirli, y Seda Sagdinc del Departamento de Química de la Universidad de Kocaeli de Turquía, en su artículo publicado en Octubre de 2005 con título ***“Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones”***, propone que la inhibición a la corrosión puede darse por amidas.

L.K. Aggarwal, P.C. Thapliyal y S.R. Karade, de la India, reportan en su artículo titulado ***“Anticorrosive properties of the epoxy–cardanol resin based paints”*** de sept. de 2006, la mejora sustancial de las propiedades de la resina epóxica cuando esta es usada como base para pintura y recubrimiento, al adicionarle como disolvente cardanol también conocido como fenol.

Reportan que el cardanol ó fenol, procedente de la familia de los disolventes oxigenados, mejora las propiedades de resistencia a la tensión, incrementa la adherencia de la resina con la superficie del acero en el proceso de anclaje, y baja la transmisión del vapor de agua comparado con resinas epóxicas comúnmente endurecidas con poliaminas y en las cuales, no hacen uso de disolventes oxigenados para dispersarlas. Estas investigaciones dieron lugar a una serie de pruebas con pinturas formuladas con base a resina epóxica y cardanol, mezcladas con partículas de zinc, óxido de hierro micáceo, fosfato de zinc, aditivos y óxido de hierro sintético como colorante. A la serie de pinturas, se les aplicaron pruebas físico–mecánicas, de resistencia química y de corrosión. Demuestran que sobretodo la resistencia a la corrosión es mayor en las pinturas formuladas con cardanol y óxido de hierro micáceo, seguidas de las formuladas con fosfato de zinc. Concluyen su investigación, con los buenos resultados obtenidos por estas pinturas, superando incluso las elaboradas con puro zinc.

2. OBJETIVOS GENERALES E HIPÓTESIS

OBJETIVOS GENERALES

Determinar el comportamiento para una serie de probetas planas y cilíndricas de acero al carbono 1020, a las que se les aplicaran 12 diferentes tipos de recubrimiento, formuladas con resina epóxica, endurecidas por poliamida alifática y mezcladas con partículas de fosfato de zinc y óxido metálico laminar. Evaluando las siguientes características:

1.- Apariencia visual para las probetas planas recubiertas con los 12 tipos de recubrimientos, al inicio y después de 100 y 200 horas de Intemperismo Acelerado.

2.- Pérdida de luminancia e índice de amarillamiento para las probetas planas recubiertas con los 12 tipos de recubrimientos al inicio, y después de 100 y 200 horas de Intemperismo Acelerado.

3.- Pérdida de adhesión para las probetas planas recubiertas con los 12 tipos de recubrimientos al inicio y después de 200 horas de Intemperismo Acelerado, mediante el adhesímetro.

4.- Velocidad de corrosión mostrada por las probetas cilíndricas que recibieron los 12 tipos de recubrimientos al inicio, mediante el uso del potencióstato en la modalidad de curvas de Tafel.

5.- Obtención de la región óptima procedente de las pruebas de intemperismo acelerado, colorimetría, adhesión y potencióstato.

HIPÓTESIS

Desarrollar una serie de recubrimientos anticorrosivos eficaces y resistentes a la radiación ultravioleta, elaborados a partir de resina epóxica, fosfato de zinc y óxido metálico laminar, evaluadas por normas ASTM para pruebas de intemperismo acelerado, colorimetría, adhesión y potencióstato, y obtener así, una región óptima para la formulación de futuras mezclas; buscando disminuir el consumo de fosfato de zinc y que actúe en el mejor de los casos el óxido metálico laminar como sustituto.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

La elaboración de las diversas formulaciones del recubrimiento, así como las pruebas realizadas a las mismas, se desarrollaron en el Centro de Asimilación Tecnológica (CAT), de la FES-Cuautitlán.

A continuación se presentan los materiales y métodos utilizados.

3.1 DISEÑO DEL EXPERIMENTO Y DE LAS MEZCLAS

El diseño del experimento constó de 12 diferentes recubrimientos generados por un modelo computacional especializado en mezclas del cual se detalla más adelante. Se programaron un total de 3 series como réplicas y 4 series como testigo, obteniéndose un total de 84 probetas, las 3 réplicas (36 probetas planas) fueron destinadas a los ensayos de Colorimetría, Intemperismo Acelerado y pruebas de Adherencia; y de las 4 series testigo (48 probetas), 12 probetas planas se destinaron a pruebas de Colorimetría y Adherencia, y con las 36 probetas restantes se desarrollaron pruebas de Potenciostato.

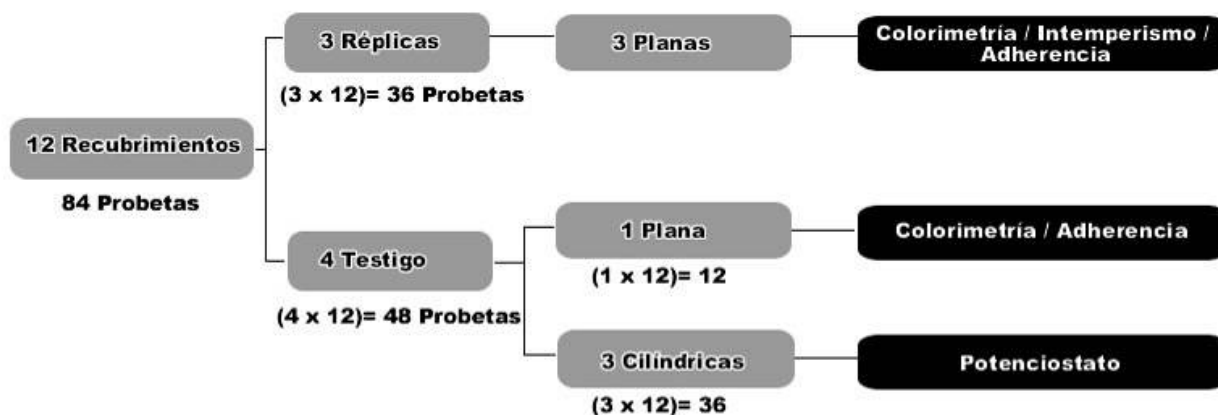


Figura 6. Diseño del experimento.

El diseño de las mezclas fue realizado mediante el software “Design Expert® 7.0” creado por la empresa stat-ease con sede en Estados Unidos, usándose un modelo óptimo tipo “D” para mezclas.

Los componentes con los que se formularon los recubrimientos fueron **resina epóxica, fosfato de zinc y óxido metálico laminar**. Las restricciones que se consideraron para los componentes de las mezclas se muestran en el siguiente cuadro.

Restricciones (porcentaje en peso)			
30.0	Resina	54.0	
0.0	Fosfato de zinc	70.0	
0.0	Óxido metálico laminar	70.0	

Cuadro 6. Restricciones para los componentes.

Se pretendió elaborar desde sus inicios un recubrimiento óptimo de altos sólidos, que pudiera incorporar desde un 46 hasta un 70% en peso, por lo tanto, la cantidad de resina va desde un 30 hasta un 54%. La cantidad de fosfato de zinc y de óxido metálico laminar es obviamente desconocida, sin embargo se requería conocer el comportamiento cuando uno de estos componentes es único y cuando es nula su presencia en la formulación. El límite máximo de los componentes sólidos es dado por la cantidad de resina; si la resina (parte líquida) constituye 30%, la cantidad máxima de sólidos, ya sea con uno ó dos componentes serán por mucho 70%.

Debido a que las restricciones consideradas presentan una serie de limitantes en las composiciones tanto inferiores como superiores, ya no es posible resolver este tipo de mezclas mediante un diseño “reticular simplex”. Para ello se hace uso de un **diseño óptimo tipo D**, comúnmente conocido como “**Optimal D**”, con el objeto de encontrar la región óptima a partir de una serie de puntos de prueba ó formulaciones experimentales. La región óptima se genera mediante la sobreposición de una serie de superficies de respuesta, calculadas por aproximación cuadrática.

En la figura 7, se presenta una ventana del software para el diseño de mezclas óptimo tipo D. Como se puede observar, es necesario proporcionar el número de componentes, el nombre de los mismos, sus restricciones, la cantidad total de recubrimiento a calcular y sus unidades.

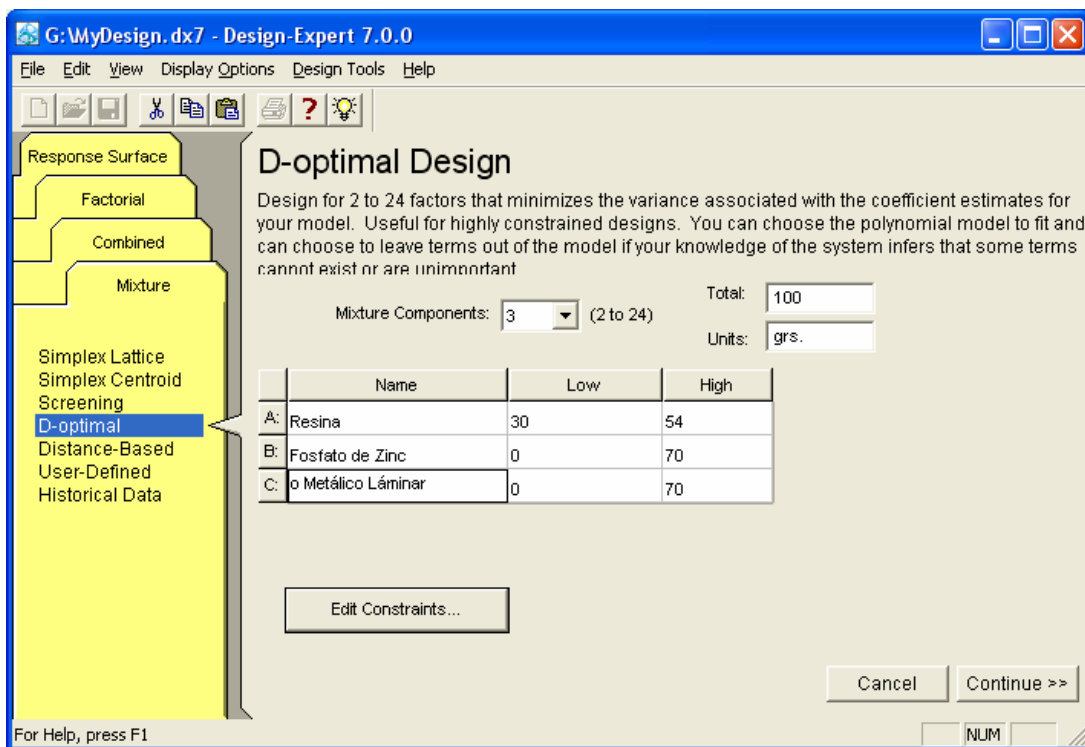


Figura 7. Ventana para el diseño óptimo tipo D, “Design Expert® 7.0”.

En la figura 8, se muestra el **triángulo de mezclas** obtenida por el programa. Se puede observar que casi todas las formulaciones calculadas se encuentran en la parte inferior del triángulo, se realizó una formulación completamente pura de resina con el propósito de comparación; sin embargo, por restricción las formulaciones van desde un 30 a no más del 54% de resina.

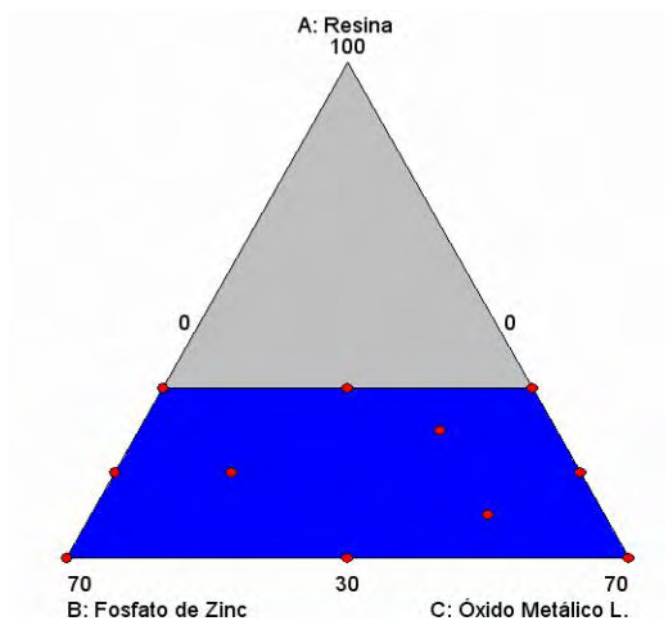


Figura 8. Puntos de formulación obtenidos.

La imagen representa el **triángulo de mezclas** usado para las formulaciones de los recubrimientos, cada extremo es un componente, en nuestro caso: resina epóxica, fosfato de zinc y óxido metálico laminar. La composición mínima de cada componente esta dado por la cantidad mostrada en el lado opuesto al extremo del componente y la máxima es alcanzada en el extremo; por ejemplo, para el caso de la resina epóxica cuya cúspide se encuentra en el extremo superior del triángulo, se presenta una cantidad mínima de 30 y una máxima de 100, sin embargo, por restricciones superiores impuestas por nosotros, la resina sólo puede alcanzar hasta un 54%, línea central que cruza el triángulo.

Nótese que aunque aparentemente el 54% no está exactamente a la mitad, esto se debe a que la resina también está acotada en su parte inferior, y realmente falta la parte del triángulo que va de 0 al 30%. Como no se usa esa zona se desecha, al igual que la parte superior mostrada en gris, que sólo quedó como referencia.

Cuando en un triángulo de mezclas sucede lo comentado, es decir, algún componente sufre de una restricción tanto inferior como superior, la región estudiada ya no es generalmente un polígono regular, sobretodo si sucede lo mismo con varios componentes a la vez y se restringen de la misma forma. Al polígono irregular resultante se le llama **politopo**. El politopo obtenido para la investigación, resulta ser la región mostrada en color azul. Este polígono resulta tener simetría, pero no es regular, recordemos que para que un polígono sea regular, debe tener mínimo 4 lados de igual magnitud, así como sus ángulos.

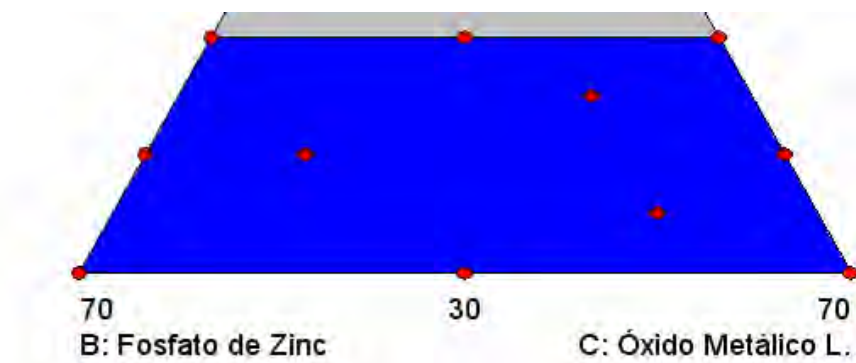


Figura 9. Politopo obtenido por las restricciones de las mezclas .

3.1.1 OBTENCIÓN DEL FOSFATO DE ZINC

El uso del fosfato de zinc en recubrimientos es de lo más usual, ya que este compuesto es más económico comparado con el zinc puro, sin embargo, su eficacia es menor en términos de resistencia a la corrosión. El fosfato de zinc $Zn_3(PO_4)_2$ es difícil de encontrarse ya elaborado por lo que tuvo que obtenerse mediante reacciones químicas. Para obtenerlo se usaron los compuestos mostrados en el cuadro 7.

Fórmula	Nombre	Cantidad
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de Zinc	1.3 M
H_3PO_4	Ácido fosfórico	1.4 M
KOH ó NAOH	Hidróxido de Potasio (Potasa cáustica) ó bien Hidróxido de Sodio (Sosa cáustica)	200-400 grs

Cuadro. 7. Compuestos usados para la elaboración del fosfato de zinc.

Se prepararon 500 ml de solución de $Zn(NO_3)_2$ 1.3 M, disolviendo para ello 193.36 grs de este compuesto en agua destilada. Posteriormente se prepararon 500 ml de H_3PO_4 1.4 M, diluyendo 42.06 ml de este ácido en agua destilada.

Una vez obtenidas las soluciones en las concentraciones mencionadas, se procedió a vaciarlas lentamente en un vaso de precipitado de forma simultánea, la mezcla obtenida fue exotérmica. Figura 10.



Figura 10. Incorporación del nitrato de zinc y del ácido fosfórico.

Al la sustancia resultante se le añadió hidróxido de potasio o bien, hidróxido de sodio, con el fin de modificar el **pH** de la solución, llevándolo de un pH inicial de 1.7 hasta un valor de 5.7. A este pH precipita el fosfato de zinc. El hidróxido de sodio se fue incorporando de forma gradual y con recesos; durante estos recesos se fue disolviendo con la ayuda de un agitador de vidrio y una vez disuelto se midió el pH, si el pH se encontraba por debajo de 5.7, se continuó incorporando mayor cantidad de hidróxido de sodio y se repite el proceso hasta llegar al pH indicado. El pH de la solución se controló con un pH-metro digital previamente calibrado.

El fosfato de zinc se separó de la solución por decantación. El fosfato de zinc obtenido se enjuagó con agua destilada por 4 veces y posteriormente se filtró mediante un embudo bucher. Se obtuvieron cerca de 200 grs de fosfato de zinc.



Figura 11. Embudo bucher filtrando fosfato de zinc.

3.1.2 PREPARACIÓN DEL DISOLVENTE

El disolvente es aquella sustancia que permite la dispersión de otra, a yuda a bajar la viscosidad y en muchos casos proporciona brillo, se evapora rápidamente por lo que no se involucran sus proporciones en el cálculo. El disolvente seleccionado para la resina epóxica es un **disolvente oxigenado** formado por **acetona y alcohol isopropílico**.

La resina epóxica presenta un parámetro de solubilidad = 10.9. El disolvente usado tuvo un parámetro de solubilidad = 10.84. El parámetro de solubilidad del disolvente, fue obtenido mediante la ecuación para mezclas con 2 disolventes, citada en el capítulo 1, sección disolventes.

$$\underline{1} = \frac{A}{A} + \frac{B}{B}$$

Donde:

= parámetro de solubilidad del disolvente final

A= parámetro de solubilidad del disolvente A (Alcohol isopropílico = 11.5)

B= parámetro de solubilidad del disolvente B (Acetona = 10.0)

A = proporción del Alcohol Isopropílico (60%= 0.6)

B = proporción de la Acetona (40%= 0.4)

Para nuestro caso, el cálculo fue el siguiente:

$$\underline{1} = \frac{0.6}{11.5} + \frac{0.4}{10.0}$$

Obteniéndose

= 10.84

Se preparó la cantidad de 1 litro de disolvente, mezclando 600 ml de Acetona de grado reactivo con 400 ml de Alcohol Isopropílico de igual grado. El disolvente se guardó en un recipiente de cristal, ya que la acetona reacciona con muchos plásticos degradándolos rápidamente.

3.1.3 ELABORACIÓN DE LAS MEZCLAS

Las formulaciones obtenidas por el programa de mezclas “Design Expert[®] 7.0”, son expresadas como porcentaje en peso y se presentan en el cuadro 8. Nótese que para una cantidad de resina del 30% habría un 70% de componentes sólidos; mientras que para una cantidad de resina del 54% se incorpora un 46% de sólidos.

Recubrimiento	Resina Epóxica % Peso (grs)	Fosfato de zinc % Peso (grs)	Óxido metálico laminar % Peso (grs)
1	54.0	23.0	23.0
2	36.0	14.5	49.5
3	42.0	43.5	14.5
4	42.0	0.0	58.0
5	42.0	58.0	0.0
6	54.0	46.0	0.0
7	30.0	35.0	35.0
8	30.0	70.0	0.0
9	54.0	0.0	46.0
10	48.0	14.5	37.5
11	30.0	0.0	70.0
12	100	0.0	0.0

Cuadro 8. Composiciones porcentuales en peso de los recubrimientos.

A continuación se muestra una lista completa de los materiales y equipos usados en la elaboración de las mezclas.

- Taladro vertical de banco con velocidad controlable
- Aspas para el mezclado de pintura
- Recipientes plásticos de Polietileno de Alta Densidad (PEAD o HDPE, 2)
- Óxido metálico laminar
- Fosfato de Zinc
- Resina epóxica
- Endurecedor de Poliamida
- Disolvente (Mezcla de Alcohol isopropílico y Acetona)

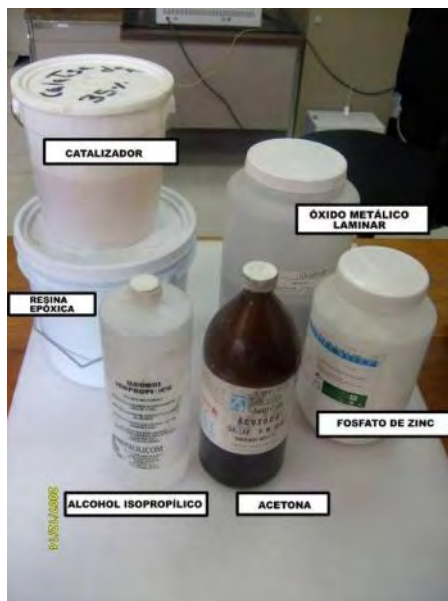


Figura 12. Componentes usados en la formulación de los recubrimientos .

Se elaboraron mezclas de 100 grs por recubrimiento, haciendo uso de la balanza analítica con precisión centesimal para el pesado de cada componente. Debido a la alta viscosidad que por naturaleza presenta la resina epóxica y al hecho de incorporar sólidos, se adicionó un disolvente oxigenado de acetona con alcohol isopropílico en las proporciones 40-60 ,que se incorporó en una cantidad no mayor a 25 ml, por cada 100 grs de recubrimiento.

Para la elaboración de los recubrimientos, se procede a incorporar la resina (parte líquida) en un recipiente plástico de espesor adecuado, seguida del ingreso gradual de los componentes sólidos, así como del disolvente hasta preparar 100 grs de mezcla. La mezcla resultó ser muy viscosa, por lo que fue necesario el uso de una paleta metálica para la incorporación de los componentes. Para este tipo de mezclas extremadamente viscosas, se usan paletas planas perforadas.

Por las cantidades tan pequeñas utilizadas, tuvo que fabricarse una paleta como la mencionada haciendo uso de aluminio, para evitar contaminar del recubrimiento elaborado. Para facilitar el proceso de mezclado, se usó un taladro de banco a bajas revoluciones (90 rpm/min). Estas bajas revoluciones tienen como objeto evitar encapsular burbujas de aire y evitar la futura porosidad en la aplicación del recubrimiento. Esta paleta se instaló en el cabezal del taladro como se ilustra en la figura 13.

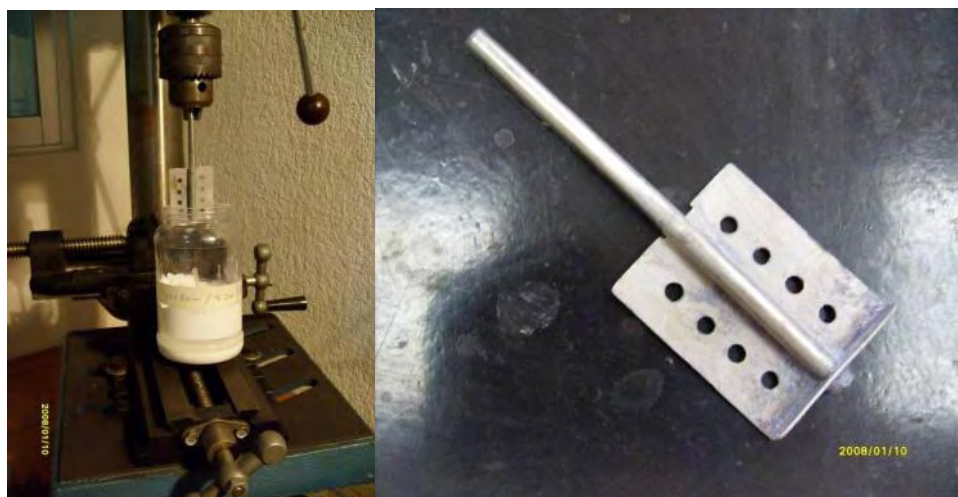


Figura 13. Mezclado del recubrimiento y aspecto de la paleta mezcladora.



Figura 14. Recubrimiento preparado.

Una vez elaboradas las mezclas se envasaron en recipientes plásticos para su posterior utilización. Los recubrimientos presentaron en su formulación mezclas bicomponentes formadas por resina-óxido metálico laminar, resina-fosfato de zinc, hasta mezclas tricomponentes de los mismos. Se realizó una formulación con resina pura con motivos de comparación.



Figura 15. Recubrimientos preparados y envasados.

3.2 PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES DE PRUEBA

Las probetas tanto planas como cilíndricas, se fabricaron con acero al carbono 1020 sin tratamiento térmico alguno. Las dimensiones de las probetas así como las normas en las que se basaron se muestran en el siguiente cuadro.

Tipo de probetas	Normas	Dimensiones
Planas	ASTM D4329-05 "Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics"	5 pulg de largo X 3 pulg de ancho x $\frac{1}{8}$ pulg de espesor
Cilíndricas	ASTM F746-04 "Standard Test Method for pitting or crevice corrosion of metallic surgical implant materials".	20 mm de largo X 6.35 mm de diámetro, 0.25 de paso y rosca fina

Cuadro 9. Normas ASTM para la fabricación de las probetas.

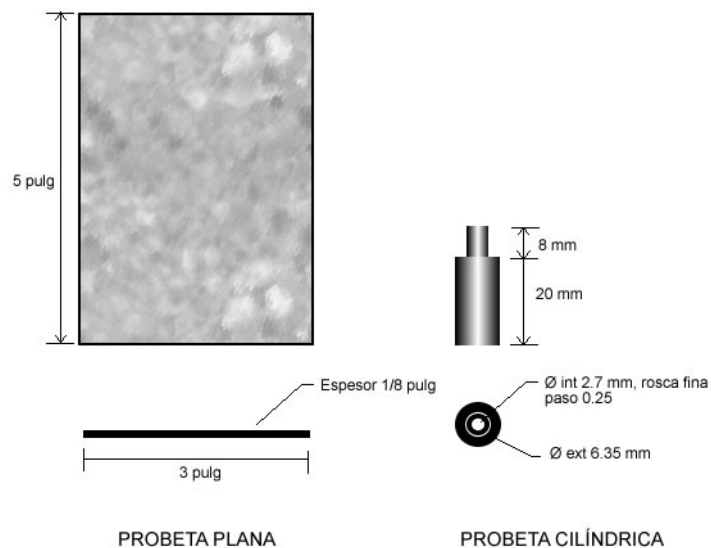


Figura 16. Dimensiones para probetas planas y cilíndricas.

Las probetas planas se obtuvieron a partir de una placa de acero al carbono de $\frac{1}{8}$ de pulgada de espesor. La placa de 3.0 metros de largo X 1.2 metros de ancho se seccionó de manera eficiente y ordenada para obtener más de 300 probetas. La placa fue cortada con cizalla semiautomática, procurando no exceder por más de 3.0 mm las dimensiones citadas en el cuadro 9. Una vez obtenidas las piezas de metal a dimensiones ligeramente mayores, se agruparon en paquetes de 50, y se maquinaron los costados con una fresadora para obtener las dimensiones requeridas por la norma ASTM D4329-05.



Figura 17. Proceso de fresado.

Las probetas cilíndricas se fabricaron a partir de un redondo de acero al carbono 1020 de $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro. Con un torno horizontal se desbastó el material hasta llegar al diámetro principal requerido, posteriormente se desbastó el diámetro menor y se cortaron; finalmente fueron roscadas en uno de sus extremos con un machuelo de 3.0mm y paso de 0.25 mm.



Figura 18. Desbaste del material en el torno.

Todas las probetas pasaron por un proceso de limpieza por arenado a presión para la remoción de la capa de óxido, conocido como “**sandblasting**”, utilizándose óxido de aluminio como material de la limpieza. Este proceso consiste en proyectar partículas abrasivas contra el metal mediante un flujo de aire comprimido, desprendiendo el óxido y mostrando el verdadero sustrato del metal y de esta forma, proporcionar una superficie de anclaje para el recubrimiento.



Figura 19. Vista interior del equipo de limpieza de arenado a presión.

Posteriormente, las probetas pasaron por un lavado con agua destilada, secado y limpieza con alcohol isopropílico para eliminar la grasa procedente de la manipulación de las mismas. Por último, fueron marcadas en su parte trasera con un número, mediante un rayador de lápiz con punta carburada para su posterior identificación.



(a)



(b)

Figura 20. (a) Desengrasado de las probetas. (b) Probetas marcadas .



Figura 21. Probetas planas y cilíndricas listas para el recubrimiento .

3.3 APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se preparó en primera instancia sólo la mitad de cada recubrimiento (50 grs), con objeto de aplicar la primera mano e incorporando el endurecedor de poliamida en la proporción citada por el fabricante de 3 partes de resina por 1 en volumen. Esta cantidad de endurecedor fue convertida a peso mediante la densidad de la resina ya que todos los cálculos se elaboraron en base a este.



Figura 22. Incorporación del endurecedor de poliamida.

Cada probeta, tanto plana como cilíndrica recibieron 2 capas de recubrimiento aplicado con aerógrafo a una presión de 4 kg/cm^2 , el cual fue alimentado por una compresora. La distancia de disparo fue de aproximadamente 15 cm, en trazos horizontales con velocidad constante, cubriendo siempre media parte del abanico, hasta que se recubrió por completo la probeta y se obtiene de esta forma la primera mano. En el caso de las probetas cilíndricas, únicamente se fueron girando y finalmente se recubrió la parte superior. La segunda mano para ambos tipos de probetas se aplicó 1 hora después, siguiendo el mismo procedimiento.

El proceso de pintado se realizó en una pequeña cabina con dimensiones de 1.2 m de largo x 1.0 m de ancho x 1.0 m de altura. Se requiere de una buena ventilación para la extracción de los vapores de alcohol y acetona, ya que provocan irritación.



Figura 23. Cabina de pintado y equipo usado.

La mezcla de resina epóxica y endurecedor crea calor pues la reacción es exotérmica, por lo que debe tenerse cuidado. Una vez llegados a este punto, y preparada la cantidad para ser utilizada en la primera mano, se tiene cerca de 1 hora para aplicarla, ya que la mezcla se va haciendo mas viscosa con el tiempo hasta que endurece.



Figura 24. Aplicación del recubrimiento en probetas planas mediante el aerógrafo.

Las probetas recubiertas permanecieron curándose por un período de 1 semana en el laboratorio a una temperatura de 25° C antes de la realización de las pruebas. Este período se estableció para asegurar el perfecto endurecimiento del recubrimiento, aunque al cabo de 24 horas el recubrimiento estaba ya totalmente listo.

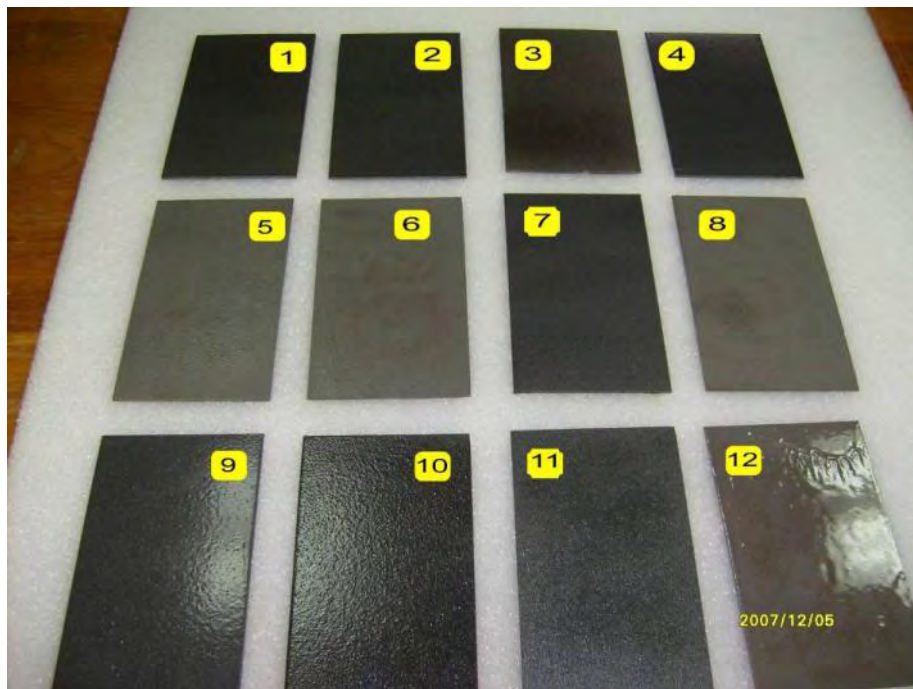


Figura 25. Probetas con su recubrimiento respectivo durante el proceso de curado.

3.4 MÉTODOS DE EVALUACIÓN

Una vez aplicados los recubrimientos sobre las probetas de acero y transcurrido el tiempo de curado, se procedió a realizar distintas pruebas para evaluar los recubrimientos que se realizaron de acuerdo a las normas ASTM indicadas en el cuadro 10.

Prueba	Norma ASTM
Colorimetría	E313-05, D3964-04
Intemperismo Acelerado	D4329-05, G53-95
Adhesión	D4541-95
Corrosión por potencióstato	G5-94

Cuadro 10. Pruebas y normas ASTM usadas.

3.4.1 PRUEBA DE COLORIMETRÍA

La prueba de colorimetría se realizó de acuerdo a la norma **ASTM E313-05** que refiere al cálculo del índice de amarillamiento y blanqueamiento, censadas a partir de instrumentos que midan el color por coordenadas (**Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates**). Se usa la escala CIELAB propuesta por la Comisión Internacional de Iluminación (**Commission Internationale d'Eclairage**) mediante la cual se censan las componentes de luminancia o brillo (L^*) así como los valores de los colores primarios detectados en términos de X, Y y Z para determinar el índice de amarillamiento y blanqueamiento en plásticos, pinturas y recubrimientos. La norma **ASTM D3964-04** (**Standard Practice for Selection of Coating Specimens for Appearance Measurements**) refiere a una correcta selección para los recubrimientos basadas en una inspección visual así de la conservación del brillo.

Para esta prueba se usa un instrumento electrónico que incorpora en su interior fotorreceptores, una fuente de luz definida ilumina la prueba y la luz reflejada por la superficie se censa de modo espectral y se presenta la lectura en pantalla. Se usó un colorímetro modelo CR-410 de Konica Minolta. El método para tomar las lecturas consiste en colocar el cabezal cilíndrico de 50 milímetros de diámetro sobre la muestra, evitando que este cabezal se levante para no censar la luz ambiental y así tener una cámara oscura. Una vez colocado correctamente se hace uso del gatillo y se obtiene la colorimetría.

Siguiendo este procedimiento se obtuvieron los datos de colorimetría para todos los recubrimientos elaborados, y de igual forma se tomaron lecturas después de 100 y 200 horas de Intemperismo Acelerado. Se hizo uso de la componente de luminancia para medir la pérdida de brillo, y se calculó únicamente el índice de amarillamiento, ya que es una característica en la degradación de polímeros y resinas; esta última mediante los componentes X,Y,Z de los tres colores primarios que percibe el aparato al incidir un rayo de luz . Destacamos que la conservación del brillo en los recubrimientos es un aspecto importante desde el punto de vista estético, así como un bajo índice de amarillamiento.

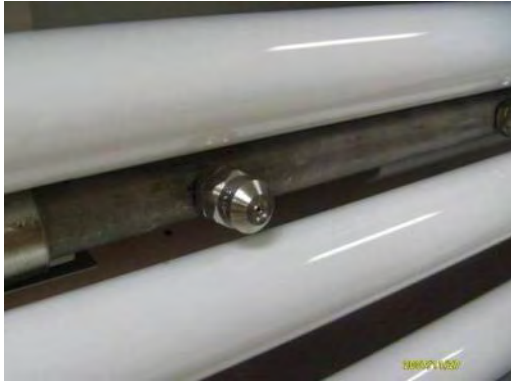


Figura 26. Uso del colorímetro y pantalla de lectura.

3.4.2 PRUEBA DE INTEMPERISMO ACELERADO

La prueba de Intemperismo Acelerado, basada en la norma **ASTM G53-95 (Operating Light and Water Exposure Apparatus – Fluorescent UV- Condensation Type – for exposure of Nonmetallic Materials)**, consiste en la exposición cíclica de materiales no metálicos a una fuente de iluminación de rayos ultravioleta, simulando la acción de la luz solar; ciclos de condensación simulan la condición nocturna y ciclos de rociado representan la lluvia. Estos ciclos pueden ser únicos o combinados y se programan en el equipo así como su duración. En cuanto a la norma **ASTM D4329-05 (Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics)**, esta hace referencia al uso de lámparas tipo “A” para evaluar los plásticos y recubrimientos, así como la necesidad de reposicionar los especímenes periódicamente durante el experimento.

Se usó una cámara de intemperismo acelerado marca Q-LAB modelo QUV. Esta máquina con forma de pirámide lleva en su interior un conjunto de 8 lámparas que emiten radiación **UV tipo A**, con un espectro de **315 a 400 nm** y una potencia individual de **40 Watts**. Estas lámparas están distribuidas en 2 grupos de 4, además posee un conjunto de 8 rociadores, 4 por lado, así como de varias resistencias que calientan el aire, y una serie de ventiladores que arrastran el aire frío y provocan la condensación. Los datos de la prueba y las horas transcurridas se muestran en un panel digital. Las probetas se colocaron boca abajo para que el recubrimiento estuvieran en contacto con la luz emitida por las lámparas UV, se fijaron mediante aros de acero inoxidable a una serie de canaletas o rieles de aluminio, con una superficie rectangular troquelada que permitió la exposición del material. La distribución de las probetas fue al azar.



Figuras 27 y 28. Rociadores para el ciclo de lluvia y cámara de Intemperismo.

Se mantuvieron las probetas en la cámara de intemperismo acelerado por 200 horas continuas, con un pequeño receso a las 100 horas, con objeto de realizar la inspección visual del deterioro de las probetas; el reposicionamiento de las mismas, así como para llevar a cabo las pruebas de colorimetría y el llenado de los tanques con agua destilada.

De acuerdo a la norma ASTM G53-95 no existe una cantidad fija de tiempo. Se realiza la prueba por un tiempo programado y se da un receso para observar el deterioro en el material, si se cree que es suficiente, se detiene la prueba y se reportan las horas transcurridas, así como el ciclo al que fueron sometidas las probetas de prueba. No existe todavía una correspondencia directa en años, pues se tienen estimadas un mínimo de 15 variables para determinar dicha correspondencia, además debe considerarse que no todos los lugares reciben la misma cantidad de luz y que el clima es diferente.

Ciclo	Duración (min)
Subciclo	
<i>Día normal con lluvia por la noche</i>	
UV (60°C, 1.55 w/m ²)	240
Condensación (50°C)	238
Rociado	2
Subciclo	
<i>Día y noche normal</i>	
UV (60°C, 1.55 w/m ²)	240
Condensación (50°C)	238
Subciclo	
<i>Día caluroso con lluvia antes de la noche</i>	
UV (60°C, 1.55 w/m ²)	240
Rociado	2
Condensación (50°C)	238
TOTAL	1440 min = 24 hrs

Cuadro 11. Ciclo de exposición para la prueba de Intemperismo Acelerado .

Se programó un ciclo que se repitiera cada 24 horas para tener un mejor control. Este ciclo esta compuesto por una serie de subciclos que son mostrados en el cuadro 11 . Cada subciclo representó aproximadamente la duración de un día en términos de luz recibida. La norma ASTM G53-95 considera un promedio de 4 horas de rayos UV por día, es decir 240 minutos, a una temperatura de 60°C y a una intensidad recibida en la superficie de 1.55 Watts / m²; nótese que la noche tiene aproximadamente la misma duración, que se simula con las lámparas apagadas a una temperatura de 50°C, provocándose de esta manera la condensación y rocío. Un minuto de rociado consume un promedio de 7 litros de agua destilada. De los 3 subciclos presentes en el ciclo, el subciclo de ***Día caluroso con lluvia antes de la noche*** resulta ser el más severo para los recubrimientos, pues el choque térmico causado por la lluvia pasa al material de una dilatación a una contracción instantánea. Para un total de 200 horas en la cámara de intemperismo acelerado, transcurrieron un total de **8.3 ciclos**.

3.4.3 PRUEBA DE ADHERENCIA

Para realizar esta prueba se hizo uso de un adhesímetro de la marca Politest, y se realizó conforme a la norma **ASTM D4541-95 (Standard Test Method for Pull-Off strength of Coatings using Portable Adhesion Testers)**, que hace referencia al método para evaluar la adhesión en recubrimientos haciendo uso de un equipo portátil. El adhesímetro consta de un pistón hidráulico que se fija al material de prueba mediante una pieza de sujeción (previamente pegada), este pistón se desplaza manualmente al hacer uso de una palanca hasta que la pieza se desprende trayendo parte del recubrimiento y censando la fuerza máxima soportada en términos de presión (psi), ya que esta involucrada una pequeña área. El resultado es mostrado en una pantalla digital.



Figura 29. Adhesímetro digital.

Se realizaron pruebas para medir la fuerza de adhesión de los recubrimientos al inicio y después de 200 horas de intemperismo acelerado. Para realizar esta prueba, las piezas metálicas de sujeción y la superficie del recubrimiento se tallaron ligeramente con una fibra proporcionada por el fabricante tipo “Scotch bright”, con el objeto de provocar un rayado superficial y facilitar la adhesión. Posteriormente se limpiaron las superficies de ambos con alcohol isopropílico.

A continuación se preparó un pegamento especial epóxico mezclando el contenido de dos jeringas (resina – endurecedor), y se procedió a pegar la pieza de sujeción con la superficie de la probeta. Se rodeó cada probeta y pieza de anclaje con algo de cinta adhesiva para evitar el desplazamiento y la entrada de aire al pegamento.

El tiempo de curado según el fabricante del pegamento epóxico es de 12 horas, pasado este tiempo se procede a preparar el área de corte, tomando una herramienta parecida a un sacabocado con dientes de cobalto de alta dureza y recortando el contorno de la pieza de sujeción. Se limpia con brocha los sobrantes y se procede a fijar la pieza de sujeción al cabezal del pistón hidráulico. Posteriormente, se va aplicando fuerza gradualmente al pistón mediante una palanca, hasta que la pieza de sujeción se desprende con el recubrimiento tomándose automáticamente la lectura de adhesión. Después de la prueba, las piezas de sujeción se sumergen en acetona para remover el pegamento, se secan y se almacenan para pruebas posteriores.



Figura 30. Sacabocado y cortado periférico.

3.4.4 PRUEBA DE POTENCIOSTATO

El potenciostato es un equipo que sirve para realizar pruebas electroquímicas, cuyo objetivo principal es evaluar la corrosión. Actualmente esta formado por tarjetas electrónicas controladas por una computadora. La prueba de potenciostato se realiza de acuerdo a la norma **ASTM G5-94 (Standard Referente Test Method for Making Potentiostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements)**, que hace referencia a la evaluación de la polarización anódica, tanto de forma potenciostática como potenciodinámica.

El potenciostato cuenta con una serie de cables de entrada y salida, cuya función es controlar y censar con gran precisión el voltaje y corriente. Es usado para simular corrosión en pequeñas muestras siempre y cuando la pieza se encuentre sumergida en un electrolito. El potenciostato esta formado por 3 elementos principales; el primero de ellos es el **electrodo de trabajo**, en el cual se monta el material metálico a estudiar, el siguiente elemento es el **electrodo auxiliar** que cierra el circuito y esta hecho generalmente de grafito el cual es inerte a la corrosión; y por último, tenemos al electrodo de referencia, encargado de censar el voltaje y la corriente y convertir las lecturas en una velocidad de corrosión usando el software acompañado con el equipo .

Para la investigación, se utilizó como electrodo de referencia, un electrodo de Hg_2Cl_2 , conocido como electrodo **calomel**. Se utilizó un potenciostato de la marca Gamry, así como del software que acompañó al equipo Gamry Framework[®] y Echem Analysis[®].

El recipiente usado para la celda del potencióstato esta hecho de vidrio Pyrex, cuya capacidad fue de 1000 mililitros. Este recipiente se llena con un electrolito capaz de conducir los iones pero a su vez inducir corrosión; al agregar los electrodos mencionados se forma la **Celda de Corrosión**. El electrolito usado fue NaCl al 3.56% en peso, es decir 35.9 grs de NaCl de grado reactivo diluido en 1 litro de agua destilada. Las pruebas se hicieron a 25°C, y el pH de la solución fue de 4.7.

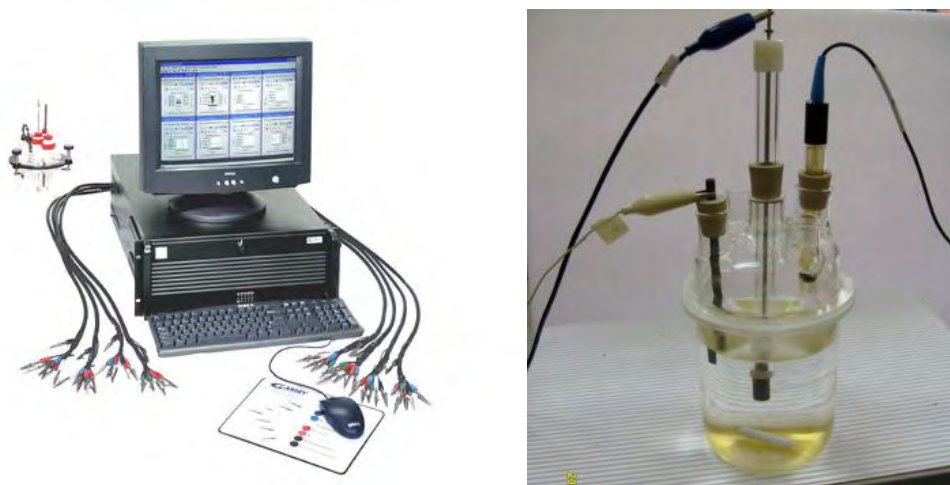


Figura 31. Potenciostato y celda de corrosión.

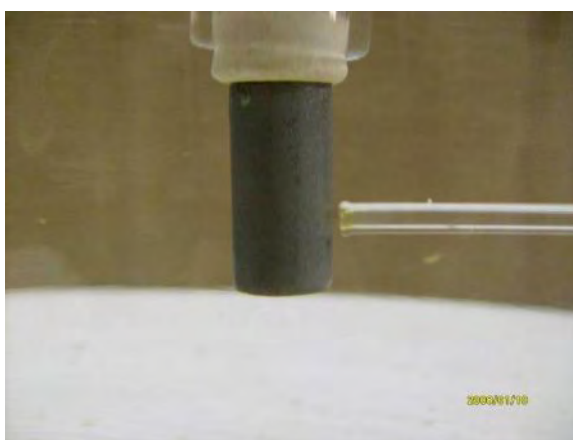
Se obtuvieron **curvas de Tafel** para encontrar la velocidad de corrosión cuyos resultados fueron dados en milipulgadas por año (mpa), proporcionados por el software del equipo. El software “Gamry Framework[®]” pone en operación la prueba de Tafel mientras que el software “Echem analysis[®]” se utiliza para analizar los datos y crear las gráficas. Para romper la polarización ocasionada por los productos de corrosión formados en la probeta, se usó un agitador magnético a baja velocidad.

Se utilizó un **tubo lugging** para disminuir los errores de lectura, provocada por las corrientes de agitación. La distancia a la que se colocó fue de 1 a 2 milímetros con respecto a la superficie de la probeta, de acuerdo a la norma ASTM G5-94.

El grafito, debe lavarse perfectamente para evitar que la porosidad del mismo aloje sales e interfiera en el movimiento de iones; así como el electrolito debe cambiarse por cada prueba.



(a)



(b)

Figura 32. Tubo lugging y distancia de aproximación.

Las 4 pruebas realizadas se usaron para evaluar los distintos recubrimientos y poder obtener así la región que optimiza las mejores propiedades observadas. A continuación se revisan los resultados, así como la obtención de la región óptima, según nuestras variables de respuesta.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Prueba de Intemperismo Acelerado

Todos los recubrimientos se probaron hasta un tiempo de 200 horas de Intemperismo acelerado siguiendo el ciclo mencionado en la sección “Materiales y Métodos” del cuadro 11.

El criterio particular para la evaluación por inspección visual califica como malo a los recubrimientos que no pasaron más de 100 horas por la cámara de Intemperismo acelerado, presentando tonos amarillos; y se toma por buena apariencia si el recubrimiento superó las 200 horas presentando cambios no muy significativos de tonalidad, particularmente obteniéndose a lo máximo tonos grises y gris-blancuzcos.

Los resultados de la inspección visual para los recubrimientos se muestran en el siguiente cuadro.

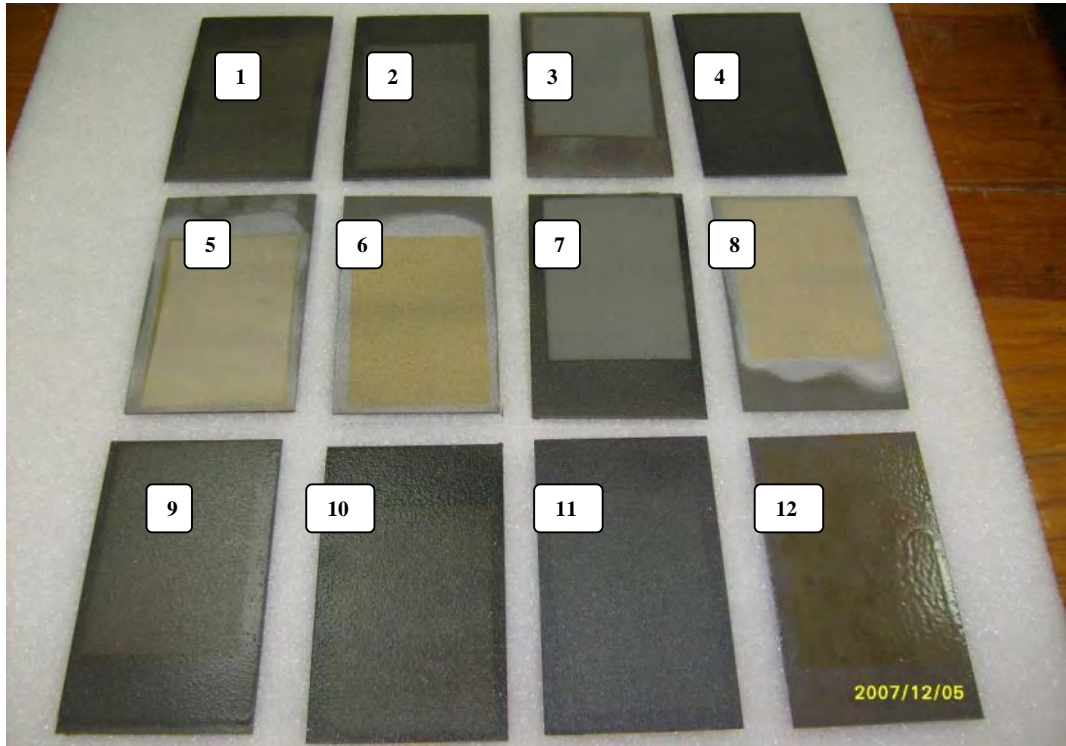
Recubrimiento	Resistencia QUV (hrs)	Recubrimiento	Resistencia QUV (hrs)
1	200	7	200
2	200	8	100
3	200	9	200
4	200	10	200
5	100	11	200
6	100	12	100

Cuadro 12. Resultados de la prueba de intemperismo Acelerado.

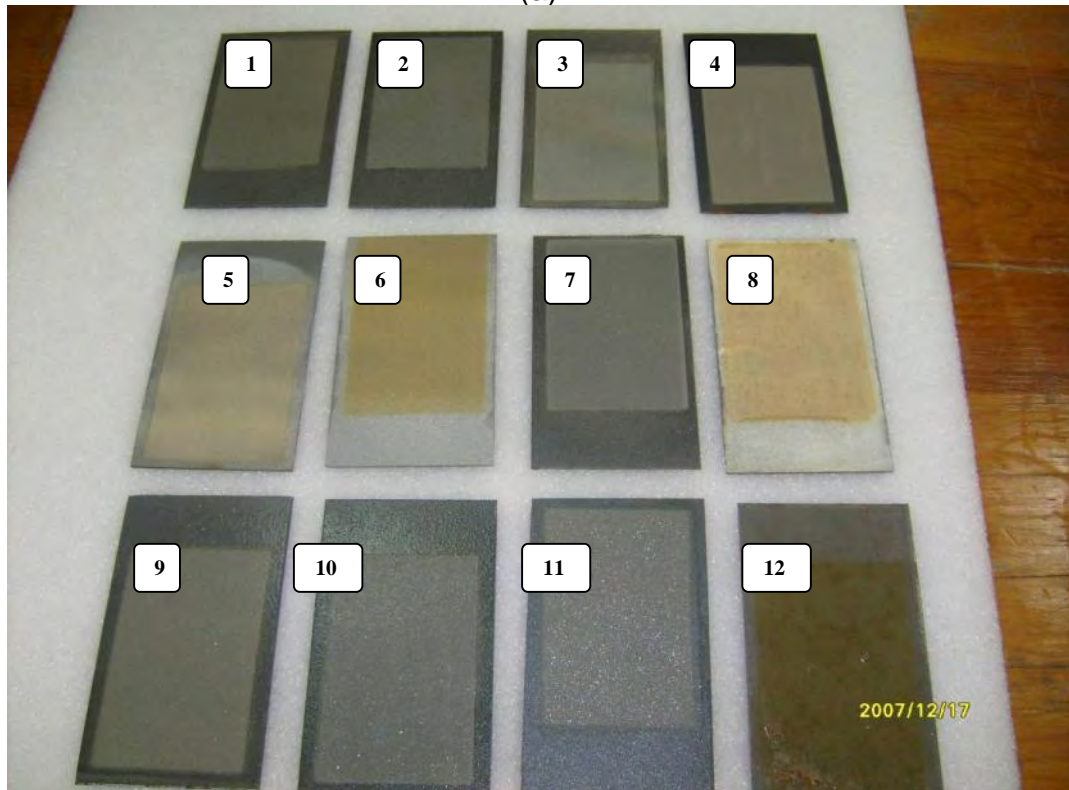
En la figura 33 se presenta las tonalidades obtenidas para los 12 recubrimientos después de 100 y 200 horas de intemperismo acelerado.

El recubrimiento número 12, formulado con sólo pura resina resulto muy afectado, no pasando ni las 100 horas bajo la cámara de intemperismo acelerado. Pa ra 100 horas de intemperismo acelerado, los recubrimientos 5, 6 y 8, se tornaron amarillentos, principalmente el recubrimiento número 6; se vieron seguidamente afectados los recubrimientos 3 y 7 mostrando tonalidades grises -blanquizas, los recubrimientos restantes permanecieron con buenas tonalidades.

Para 200 horas de intemperismo acelerado, el recubrimiento número 8 empeoró su condición, mostrando tonalidades de amarillo, café y blanco , recordemos que este recubrimiento fue formulado únicamente con una gran cantidad de anticorrosivo de fosfato de zinc. Los recubrimientos 5 y 6, conservaron su tonalidad blanca-amarillenta. De los recubrimientos 3 y 7, el recubrimiento número 3 tendió a amarillarse en mayor medida. El recubrimiento número 4 paso a una tonalidad aceptable de gris-blanquiza. De los recubrimientos restantes, los recubrimientos 10 y 11 p resentaron muy buena apariencia, presentando una cantidad extremadamente pequeña de fosfato de zinc (14.5%) y grandes cantidades de óxido metálico laminar (hasta 70%).



(a)



(b)

Figura 33. Recubrimientos e Intemperismo Acelerado. (a) 100 horas (b) 200 horas.

Con estos datos, se generó la superficie de respuesta mostrada en la figura 34.

Diversas regiones de colores son limitadas por isolíneas.

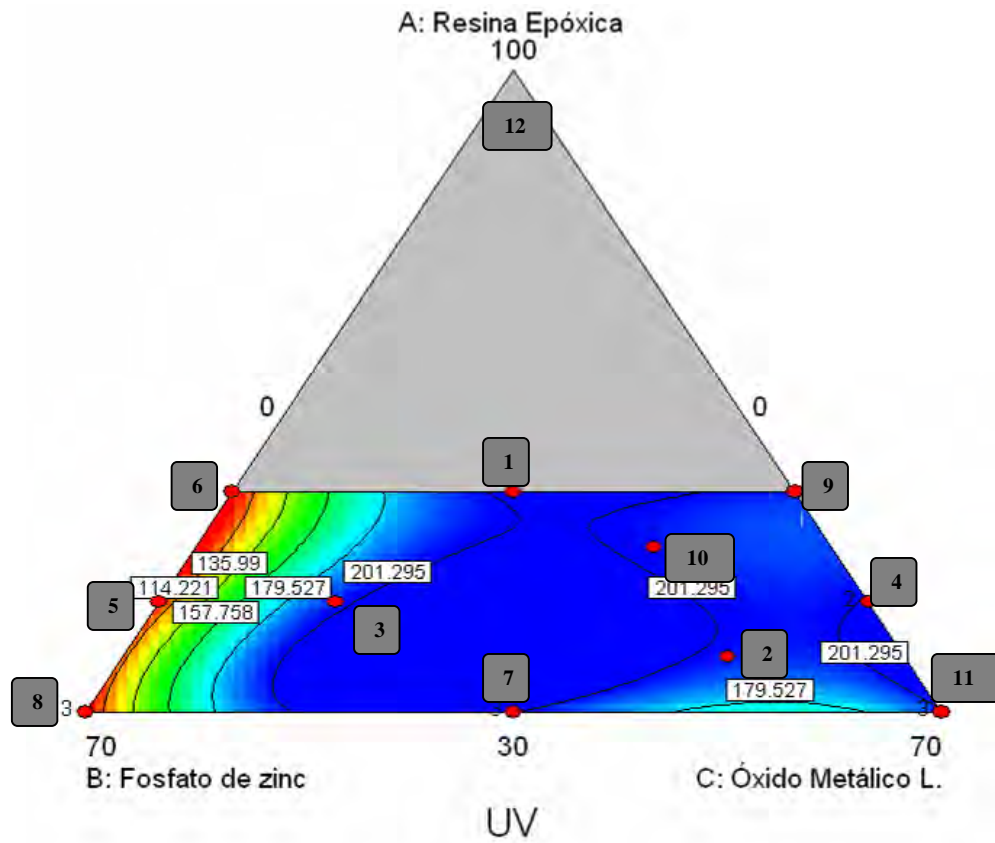


Figura 34. Superficie de respuesta, prueba de Intemperismo Acelerado.

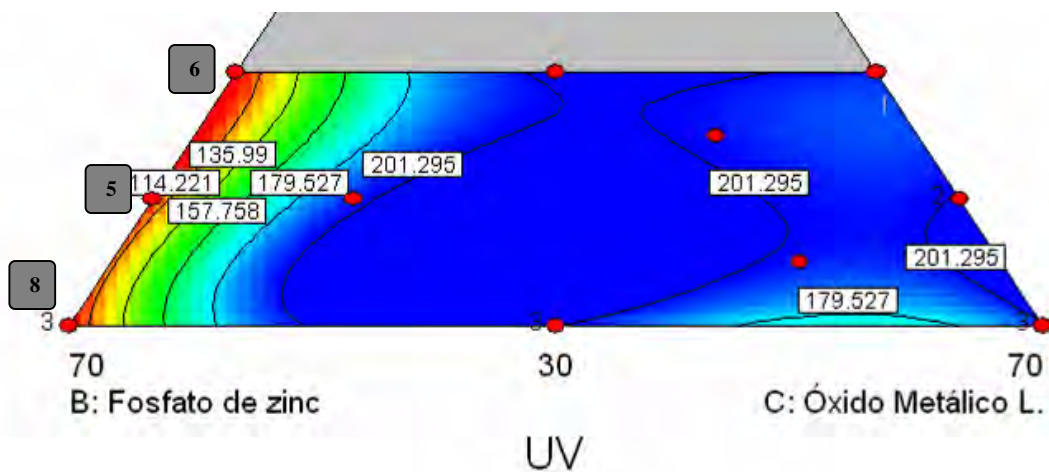


Figura 35. Acercamiento de la superficie de respuesta para Intemperismo Acelerado .

Los puntos de color rojo representan las formulaciones realizadas (recubrimientos) y están distribuidos en los extremos de la superficie de respuesta, así como en las partes medias de los lados y algunos de ellos por el centro. Las curvas en color negro, son isolíneas, es decir, son curvas que conectan los puntos con un mismo valor constante y son obtenidas por aproximación lineal, cuadrática ó cúbica a partir de los resultados experimentales por el programa de mezclas.

Nótense 5 regiones de color, que van desde el rojo al azul fuerte. La región en color rojo tiene como límite la isolínea con valor de 114.221 calculada, hasta esta isolínea se representan composiciones que soportaron menos de 100 horas en la cámara de intemperismo acelerado, lo cual fue malo desde el punto de vista estético, siendo los recubrimientos 5, 6 y 8. Estos recubrimientos llevaron en su formulación sólo fosfato de zinc y en las más altas cantidades (46, 58 y 70% respectivamente) con nula presencia de óxido metálico laminar.

Los recubrimientos restantes 1, 2, 3, 4, 7, 9, 10 y 11 se encuentran en la región azul fuerte, dicha región tiene como límite la isolínea con valor de 201.295. Estos recubrimientos llevaron en su composición cantidades medias, mínimas y nulas de fosfato de zinc (0.0 al 43.5%) y cantidades diversas de óxido metálico laminar.

El recubrimiento número 12 formulado con pura resina, solo sirvió como comparación y por lo tanto se excluyó del triángulo de mezclas.

4.2 Prueba de colorimetría

El brillo o luminancia en los recubrimientos es una propiedad estética importante y cuanto menos brillo se pierda, mejor. En el siguiente cuadro se presentan los resultados de la colorimetría.

Recubrimiento	Luminancia (cd/m ²)			
	Inicial	100 hrs.	200 hrs.	Cambio en la luminancia (%) Luminancia a 200 horas contra Luminancia Inicial
1	36.22	42.23	44.63	23.22
2	37.77	45.09	46.99	24.41
3	36.72	38.09	44.71	21.76
4	37.47	40.03	46.79	24.87
5	43.57	57.84	55.89	28.28
6	42.41	57.89	55.13	29.99
7	34.68	47.89	45.38	30.85
8	42.62	60.40	56.73	33.11
9	37.18	41.42	47.43	27.57
10	37.86	39.68	44.33	17.09
11	39.21	40.81	47.30	20.63
12	43.84	43.06	42.58	2.87

Cuadro 13. Valores de luminancia para la prueba de colorimetría.

Del cuadro anterior podemos observar que la luminancia en lugar de disminuir durante la prueba de intemperismo acelerado como generalmente ocurre con las pinturas y recubrimientos haciéndolos opacos, se comporta de forma contraria. Estos resultados se adjudican a la posible reducción del espesor del recubrimiento, causada por la erosión de la resina debida a los ciclos de lluvia y a la exposición casi directa del óxido metálico laminar en la superficie, reflejando gran cantidad de luz.

Los recubrimientos 5, 6 y 8, los cuales carecieron de óxido metálico laminar, muestran un brillo mayor a las 100 horas, y decae a las 200 horas, la pérdida de brillo se adjudica a la degradación de la resina.

Pese a que casi todos los recubrimientos finalizaron con una luminancia mayor que en sus inicios, se busca que esta sea prácticamente constante durante la vida útil del recubrimiento. El brillo vario en promedio un 25% con respecto al valor inicial, por lo que casi todos los recubrimientos presentaron buenos valores, exceptuando los recubrimientos 5, 6, 7, 8 y 9. Los recubrimientos restantes que se encontraron por debajo del 25%, fueron los recubrimientos 1, 2, 3, 4, 10 ,11 y 12; destacando los recubrimientos 10 y 11 por tener un cambio porcentual bajo. Nuevamente el recubrimiento 12 es meramente comparativo, ver figura 36.

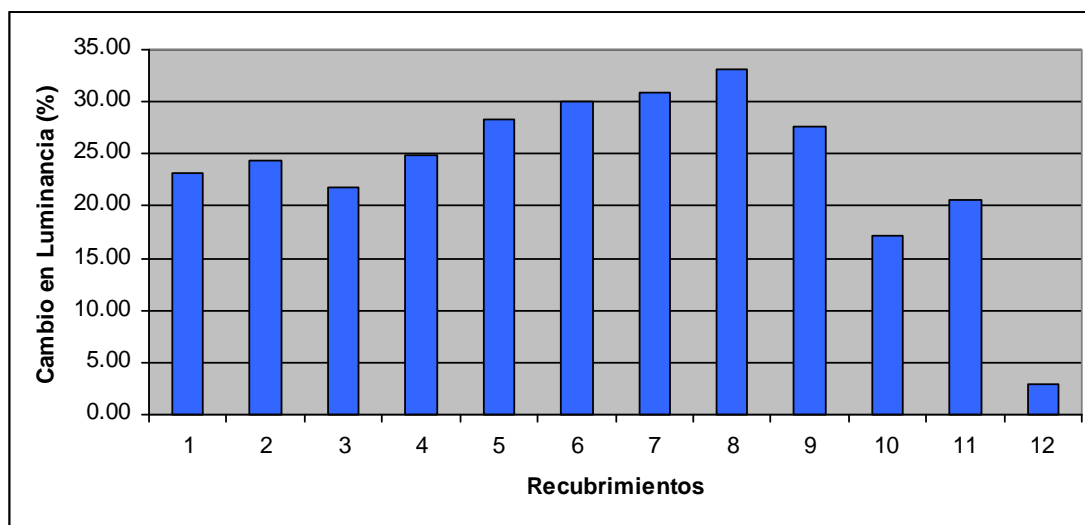


Figura 36. Cambio porcentual de luminancia.

A pesar de obtener buenos resultados en el cambio de luminancia, de acuerdo a la norma **ASTM E313-05** es necesario evaluar el índice de amarilleamiento presentado por los recubrimientos. Para ello se tomaron las lecturas de los componentes X, Y y Z del recubrimiento y se hizo uso de la siguiente ecuación referida en esta norma; donde YI (Yellowness Index), representa el índice de amarilleamiento.

$$YI = 100(1.28X - 1.06Z)/Y$$

Datos de Colorimetría para el cálculo del amarillamiento, con tres réplicas.

<i>Inicial</i>			
Rec.	X	Y	Z
1	9.44	9.47	11.16
1	9.08	9.11	10.72
1	8.74	8.79	10.56
2	9.99	10.14	12.46
2	9.72	9.87	12.13
2	9.76	9.88	12.05
3	9.39	9.42	11.05
3	9.51	9.53	11.19
3	9.2	9.22	10.89
4	9.47	9.63	12.07
4	9.73	9.89	12.38
4	9.68	9.86	12.37
5	13.23	13.38	15.44
5	14.13	14.28	16.28
5	12.88	13	14.8
6	12.73	12.86	14.56
6	12.64	12.77	14.51
6	12.55	12.66	14.37
7	8.4	8.48	10.47
7	8.41	8.5	10.54
7	7.96	8.04	9.93
8	13.01	13.13	14.67
8	12.85	12.97	14.72
8	12.54	12.63	14.23
9	9.52	9.59	11.53
9	9.56	9.62	11.48
9	9.58	9.69	11.73
10	9.88	10	12.35
10	9.86	9.97	12.31
10	9.94	10.05	12.42
11	11.05	11.26	14.17
11	10.97	11.16	13.99
11	9.79	9.96	12.51
12	14.41	14.54	16.47
12	12.8	12.86	14.33
12	13.71	13.83	15.66

(a)

<i>100 horas</i>			
Rec.	X	Y	Z
1	12.38	12.59	13.7
1	14.08	14.33	15.45
1	10.98	11.16	12.47
2	13.83	14.14	16.31
2	15.07	15.38	17.43
2	12.7	12.95	14.9
3	18.18	18.64	21.18
3	15.21	15.55	18.28
3	16.1	16.51	19.38
4	11.04	11.3	13.32
4	10.84	11.11	13.17
4	11.12	11.39	13.45
5	21.34	21.99	20.62
5	27.93	28.73	25.88
5	26.16	26.99	24.9
6	24.66	25.34	19
6	27.33	28.1	20.27
6	23.51	24.22	18.7
7	16.49	16.91	19.33
7	18.15	18.62	21.19
7	14.42	14.75	16.89
8	34.6	35.24	24.87
8	27.36	28.09	23.41
8	22.59	23.21	19.81
9	11.09	11.29	12.48
9	11.92	12.13	13.32
9	12.76	13	14.51
10	10.94	11.14	12.89
10	10.53	10.71	12.46
10	11.14	11.34	13.09
11	12.19	12.44	14.51
11	11.57	11.82	14.18
11	10.78	11	13.21
12	13.46	13.72	13.5
12	12.42	12.62	12.45
12	13	13.27	13.13

(b)

Cuadro 14. Componente X,Y y Z para los recubrientos. (a) Inicial , (b) 100 horas de Intemperismo Acelerado y (c) 200 horas de Intemperismo Acelerado.

Continuación...

200 horas			
Rec.	X	Y	Z
1	13.62	13.88	14.84
1	13.68	13.92	14.68
1	14.73	15.06	16.28
2	15.73	16.1	18.17
2	15.95	16.29	18.1
2	15.32	15.65	17.38
3	16.83	17.22	17.63
3	18.72	19.25	21.87
3	18.43	18.95	21.21
4	18.12	18.57	19.95
4	14.64	15.31	16.83
4	14.12	14.47	16.11
5	20.8	21.2	19.22
5	25.94	26.4	21.85
5	23.57	24	20.79
6	21.66	21.81	15.81
6	25.31	25.52	16.66
6	21.91	21.95	16.79
7	13.53	13.82	15.42
7	15.29	15.6	17.18
7	14.73	15.06	16.51
8	28.53	28.35	20.36
8	25.54	25.88	21.46
8	20.2	20.22	16.45
9	15.93	16.22	17.35
9	16.29	16.57	17.72
9	15.97	16.26	17.65
10	14.2	14.51	16.37
10	13.52	13.82	15.64
10	13.58	13.89	15.68
11	16.06	16.44	18.79
11	15.44	15.8	17.84
11	16.17	16.52	17.82
12	12.94	13.16	12.37
12	12.32	12.5	11.84
12	12.74	12.96	12.23

(c)

En el cuadro 15, se condensan los índices de amarilleamiento calculados a partir del cuadro 14, mediante el uso de la ecuación propuesta por la norma **ASTM E313-05**. Índices de amarilleamiento bajos y negativos indican conservación de las propiedades ópticas de la resina, por el contrario, altos valores positivos determinan un nivel alto de amarilleamiento.

	Recubrimientos					
	1	2	3	4	5	6
Inicial	0.3781	-5.2516	1.5931	-8.5915	4.0305	6.3108
100 hr	8.5484	2.5500	0.3846	-1.7338	25.7044	19.9736
200 hr	11.0577	5.5279	7.5372	6.6336	32.9308	24.9156

	7	8	9	10	11	12
Inicial	-5.8918	6.1889	-1.9514	-5.9120	-8.9639	5.1556
100 hr	2.4747	39.6864	7.1176	1.5889	-2.1027	44.5106
200 hr	6.9467	43.5324	10.5730	4.1241	5.4170	50.9844

Cuadro 15. Índice de amarillamiento presentado por los recubrimientos.

En la figura 37, se presenta la comparativa para los índices de amarilleamiento de los 12 recubrimientos elaborados. Puede observarse que las curvas que se encuentran arriba del recubrimiento número 6, presentan índices de amarillamiento altos, recubrimientos 5, 8 y 12. Los recubrimientos restantes estuvieron localizados entre un índice de -10.0 y 10.0 unidades, siendo estos valores bajos y adecuados de amarillamiento para la resina usada.

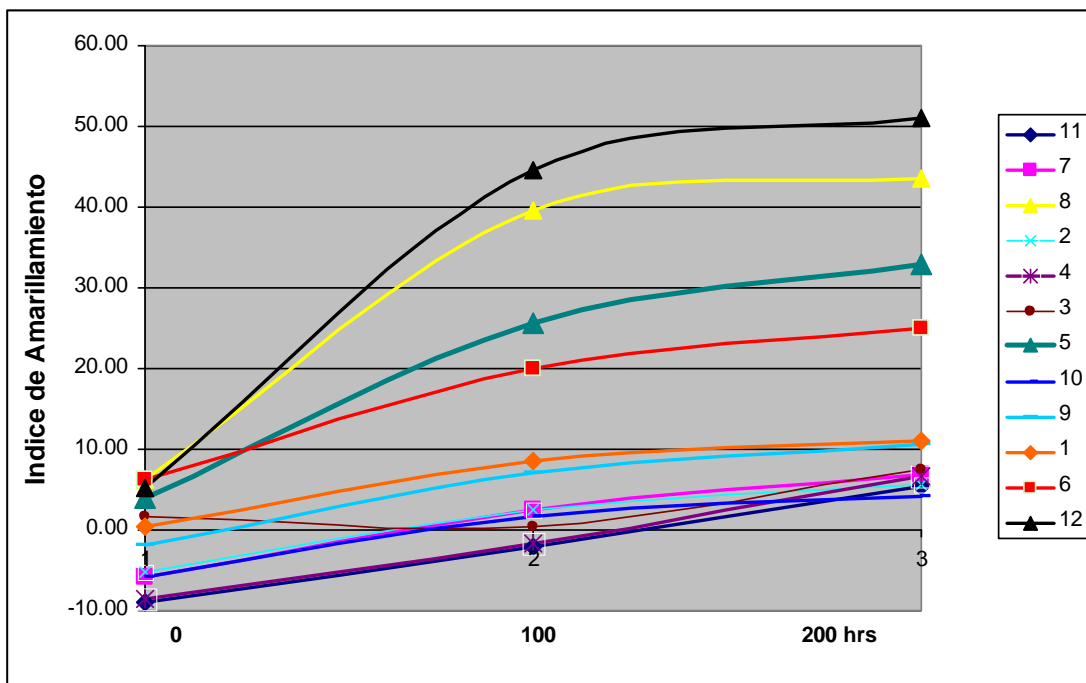


Figura 37. Comparativa para los índices de amarilleamiento obtenidos.

Los resultados obtenidos del índice de amarillamiento demuestran la degradación de la resina para los recubrimientos 5, 6, 8 y 12, que explican la pérdida de luminancia encontrada. El recubrimiento número 12, curva superior de la figura 37, presenta el mayor índice de amarillamiento característico de la resina epóxica al ser expuesta a la radiación UV.

La superficie de respuesta obtenida para la prueba de colorimetría se presenta en la figura 38. Las regiones cuya diferencia en luminancia fueron menores al 25% se encuentran en la región azul claro y azul fuerte, estos recubrimientos fueron los número 1, 2, 9, 10 y 11, con contenidos bajos de fosfato de zinc y altos de óxido metálico laminar. Los recubrimientos con valores medios son los encontrados en la región verde, recubrimientos 5, 6 y 4 cuyas cantidades de fosfato de zinc y óxido metálico fueron medias; los recubrimientos con grandes variaciones de luminancia se encontraron en la región amarilla y roja, recubrimientos 3, 7 y 8 con las más grandes cantidades de fosfato de zinc y poca o nula presencia de óxido metálico laminar.

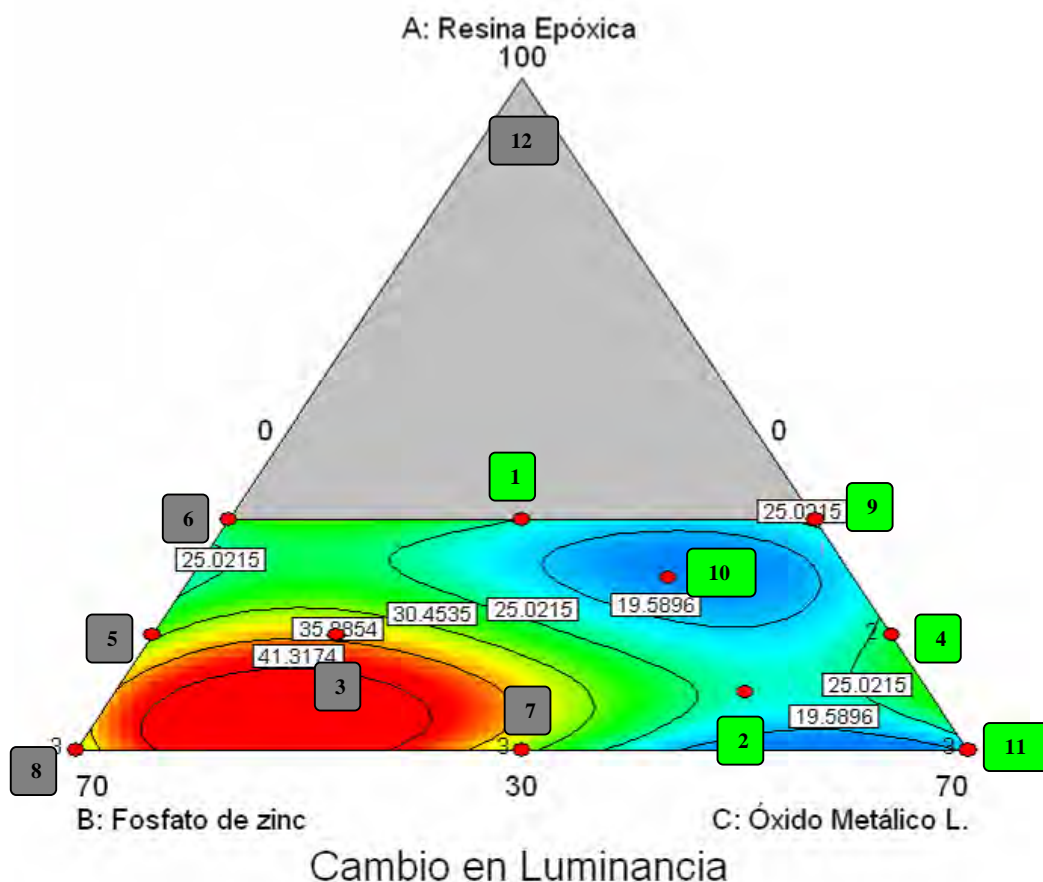


Figura 38. Diferencia en la luminancia para la prueba de colorimetría.

4.3 Prueba de Potenciostato

Las **curvas de Tafel** obtenidas por el equipo de potenciostato se presentan a continuación. Estas curvas se obtienen a partir de los voltajes de referencia y la corriente de corrosión censada, la intersección de las pendientes catódica y anódica de la curva tafel proporcionan el valor de la corriente de corrosión, posteriormente se calcula con base al tipo de material y al área, la velocidad de corrosión, cuyos datos son generados automáticamente por el programa. A medida que se desplazan los vértices de estas curvas a la izquierda, generalmente las pérdidas de material ocasionadas por la corrosión son menores.

La figura 39 presenta una curva de Tafel obtenida por pruebas de potenciostato para el recubrimiento número 8. Obsérvese que el vértice de la curva esta cerca de $1 \mu\text{A}$, de la escala logarítmica de la corriente censada.

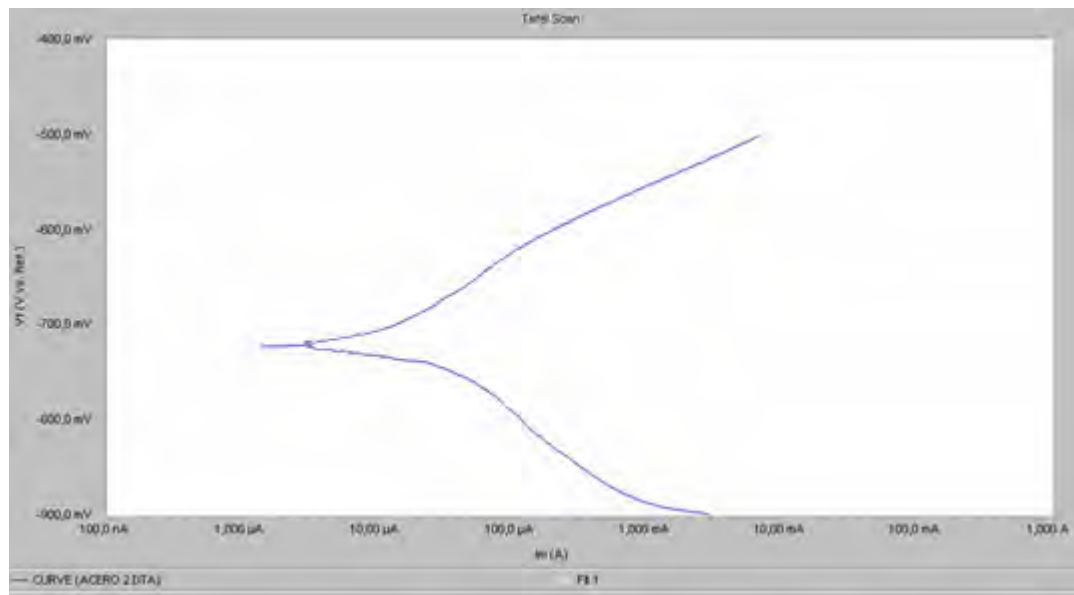


Figura 39. Curva de Tafel para el recubrimiento número 8 en acero 1020.

La figura 40 presenta las curvas de Tafel obtenidas para todos los recubrimientos. Los recubrimientos 2, 3, 4 y 10 se desplazaron ampliamente a la izquierda, mostrando los menores valores de **corriente de corrosión**, cercanos a 1nA. Los recubrimientos restantes, 1, 5, 6, 7, 9, 11 presentaron valores medios de velocidad de corrosión alrededor de 100nA; los recubrimientos 8 y 12 presentaron las tasas más alta de velocidad de corrosión superiores a 1µA. Cabe resaltar que los más bajos valores y por lo tanto los mejores resultados fueron obtenidos por los recubrimientos 2 y 4, el primero fue elaborado con un 36% de resina, 14.5 % de fosfato de zinc y 49.5% de óxido metálico; el recubrimiento 4, presentó una composición laminar del 42% de resina, 0 % de fosfato de zinc y 58% de óxido metálico laminar.

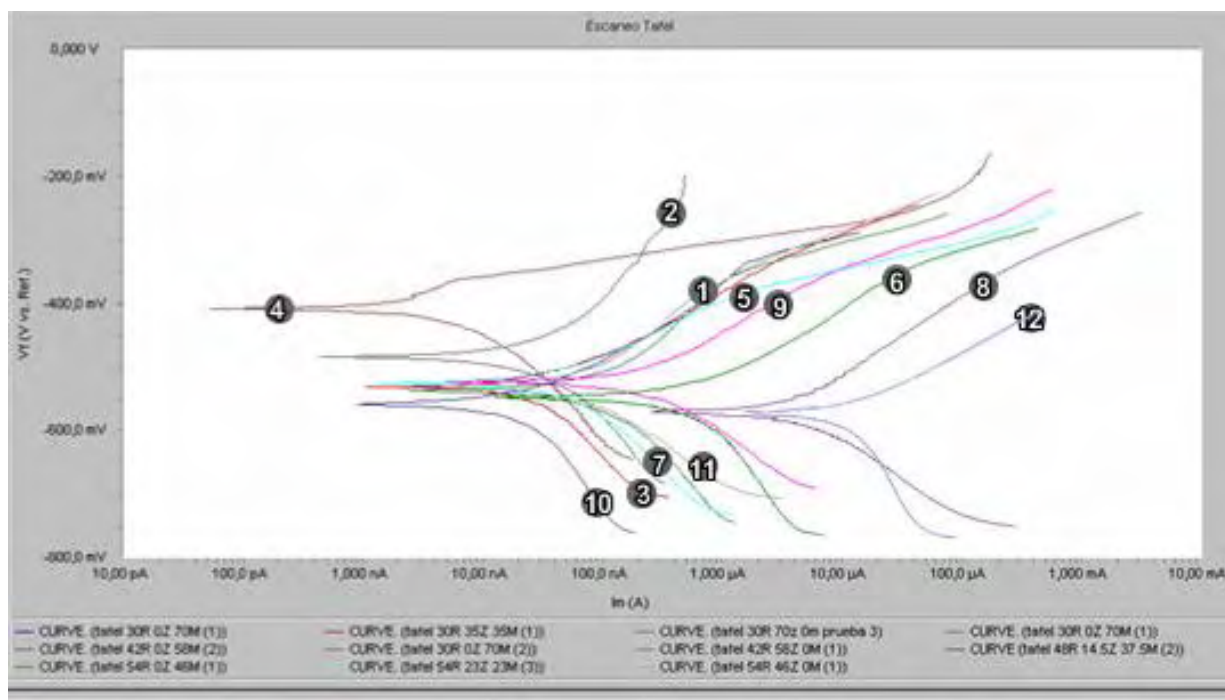


Figura 40. Curvas de Tafel para todos los recubrimientos.

En el siguiente cuadro se presentan los valores de velocidad de corrosión obtenidos por la prueba de potencióstato para probetas de acero 1020 y un área de recubrimiento ó de exposición de 4.29 cm². Obsérvese la gran diferencia mostrada por el valor del recubrimiento número 8 y del número 12 con respecto a todos los demás; el recubrimiento número 8 fue compuesto por 70% de fosfato de zinc y 30% de resina, cantidades supuestamente altas de anticorrosivo de fosfato de zinc, presentando malos resultados anticorrosivos, mientras que el recubrimiento número 12, constituido por resina, no recibió prácticamente ninguna protección, razón de la alta tasa de velocidad de corrosión mostrada.

Recubrimiento	Velocidad de corrosión Milipulgadas X año (mpa)	Recubrimiento	Velocidad de corrosión Milipulgadas X año (mpa)
1	0.0241	7	0.0082
2	0.0024	8	0.4011
3	0.0070	9	0.0422
4	0.0021	10	0.0034
5	0.0289	11	0.0112
6	0.0532	12	0.5884

Cuadro 16. Velocidades de corrosión para los recubrimientos.

Del cuadro 16 y de la figura 41, podemos observar que la peor resistencia a la corrosión fue dada indudablemente por el recubrimiento número 12, formulado con resina seguida del recubrimiento número 8, compuesta en su totalidad por fosfato de zinc y cantidades nulas de óxido metálico laminar. Los recubrimientos restantes presentaron prácticamente velocidades de corrosión muy bajas no superando 0.06 milipulgadas por año, alcanzadas por el recubrimiento número 6.

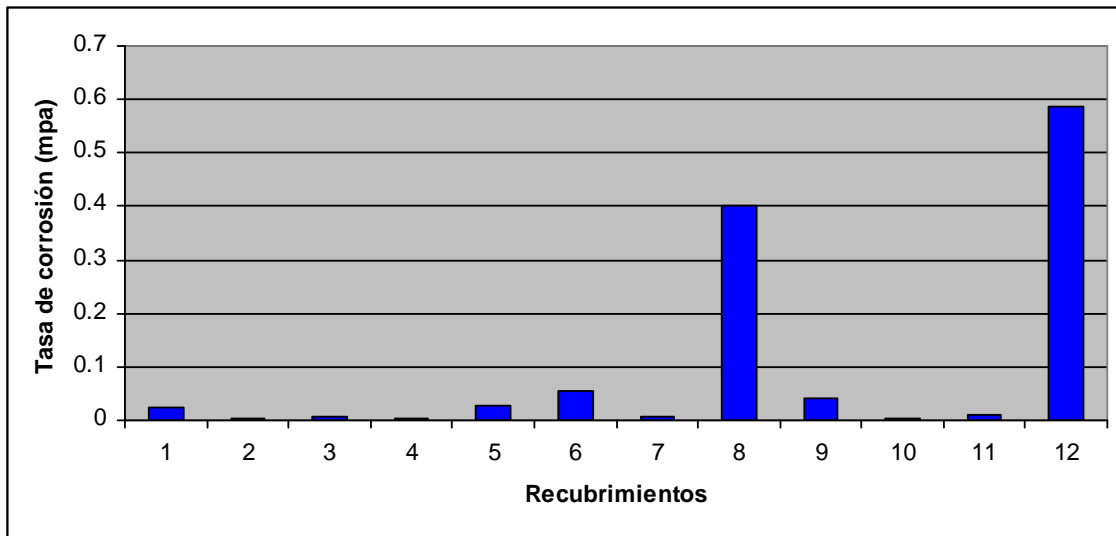


Figura 41. Comparativa en la resistencia a la corrosión.

La superficie de respuesta obtenida para la prueba de potenciostato se presenta en la figura 42. Los recubrimientos con buenos valores de resistencia anticorrosiva se encuentran en las regiones de color azul, recubrimientos 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10 y 11 a excepción de los recubrimientos 5 y 8, encontrados fuera de esta área. Los buenos resultados anticorrosivos se adjudican a una alta cantidad de óxido metálico laminar y bajas cantidades de fosfato de zinc.

Existe una gran diferencia entre las velocidades de corrosión mostradas, tómesese de referencia la isolínea con valor de 0.3738 encontrada cerca del recubrimiento número 8 y la isolínea encontrada cerca del recubrimiento número 5 con valor de 0.0616, esta diferencia representa aproximadamente 6 veces la velocidad de corrosión de la probeta 8 con respecto a las demás.

Todos los recubrimientos exceptuando los recubrimientos 5 y 8 , se encontraron por debajo de la isolínea con valor de 0.0616, encontrándose en la región azul, mostrando comportamientos anticorrosivos excelentes. No existieron recubrimientos que se comportaran en las regiones medias, tonalidades azul claro y verdes.

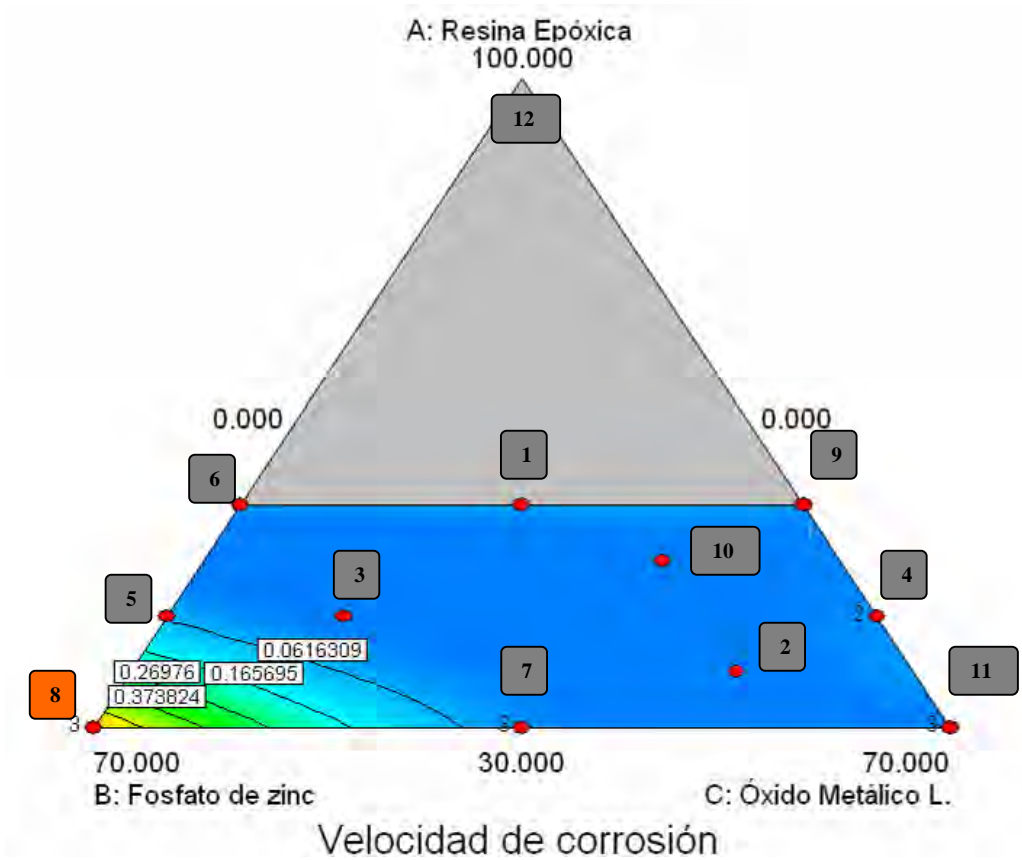


Figura 42. Superficie de respuesta para la prueba de potenciostato .

4.4 Prueba de Adherencia

La prueba de adherencia para los recubrimientos se realizó al inicio y después de 200 horas de intemperismo acelerado y se realizó obteniéndose excelentes resultados siguiendo la norma **ASTM D4541-95**. Los valores no se pudieron cuantificar debido a que la adherencia del recubrimiento superó la fuerza del pegamento usado en el adhesímetro. Se tenía incertidumbre de la efectividad del pegamento, probándose otros 2 pegamentos similares en composición pero de diferente fabricante, obteniéndose los mismos resultados.

4.5 Región óptima

Por último se buscó la región óptima mediante los resultados obtenidos por las 4 pruebas realizadas, restringiendo valores para cada prueba. Las restricciones ingresadas en el programa de mezclas fueron las siguientes:

Velocidad de corrosión 0.2 milípulgadas por año

Intemperismo acelerado con buena apariencia 200 horas

Cambio en la luminancia 25%

Adhesión, sin restricciones, todas mostraron excelentes resultados

Debido a que el recubrimiento número 8 presentó el peor valor de velocidad de corrosión y que la diferencia es abismal entre este y cualquier recubrimiento, se tomaron por buenos todos los recubrimientos encontrados por debajo a este valor, escogiendo un valor máximo de 0.2 mpa.

De la inspección visual realizada a 200 horas de Intemperismo acelerado, se observó un gran daño en los recubrimientos 5, 6, 8 y 12, que inicio claramente desde las 100 horas bajo esta prueba. Todos los demás mostraron buena apariencia al finalizar las 200 horas. Con respecto al cambio de luminancia, la selección de los recubrimientos se hizo más cerrada, tomando solo los recubrimientos que no variaron en más de l 25% en esta propiedad con respecto a su estado inicial, descartándose los recubrimientos 5, 6, 7, 8 y 9. No fue necesario involucrar el índice de amarillamiento, puesto que sólo nos sirvió para confirmar que los recubrimientos 5,6, 8 y 12 sufrieron de degradación.

La región óptima se obtiene, tomándose las superficies de respuestas de cada prueba realizada y sobreponiendo estas, generando un único gráfico, cuya zona amarilla delimita la región óptima; y mientras no se salga de ella, se pronostican los resultados aportados por todas las restricciones citadas.

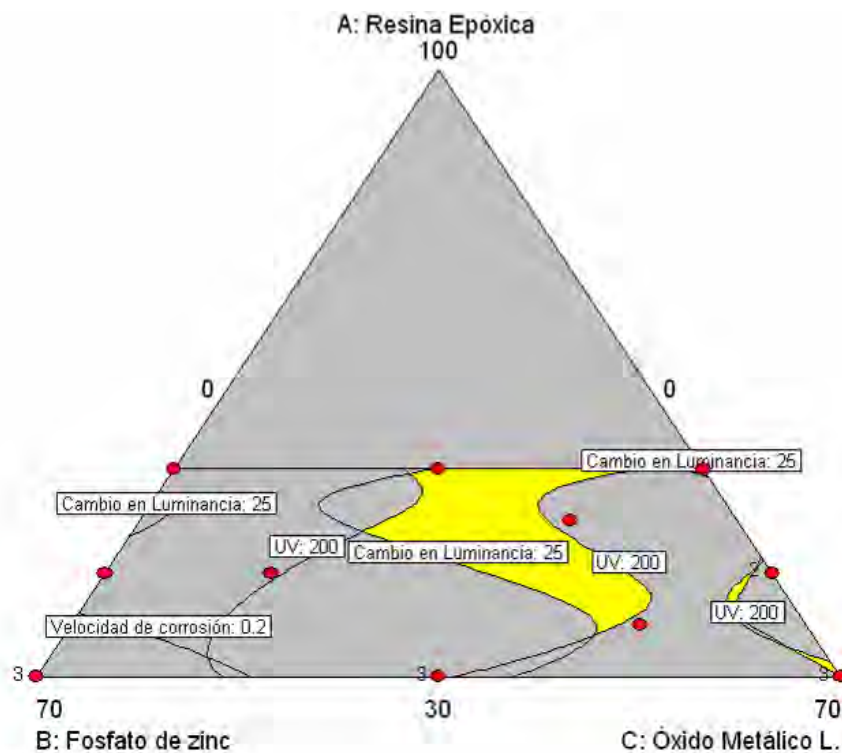


Figura 43. Región óptima para los recubrimientos.

Como puede observarse, existen realmente 2 regiones óptimas; una de ellas ubicada en la parte derecha cuya proporción es mínima y una segunda región situada en la parte central con un área más extensa. La región óptima central da la oportunidad de variar la formulación con un mayor rango, obteniendo los mismos resultados que en la pequeña región óptima situada en la parte derecha. Una aplicación usual es la disminución de algún componente por escaseo ó costo del mismo, al disminuir este componente y manteniéndonos dentro de la región óptima se seguirá conservando calidad del recubrimiento elaborado sin riesgo de perder clientes en el mercado. Para conocer las composiciones de esta región óptima, se desplaza el cursor dentro de la región mostrando las coordenadas correspondientes para uno de los componentes.

De esta forma, se estima las cantidades mínimas y máximas de los componentes dentro de la región óptima. Obsérvese la región óptima no es lineal, ni regular ni simétrica.

A continuación se explica la sobreposición de las superficies de respuesta para generar la región óptima. La superficie de respuesta correspondiente a la velocidad de corrosión con valores no mayores o iguales a 0.2 mpa, va de la parte inferior izquierda del triángulo a la parte superior e inferior derecha, observe la figura 43, parte inferior izquierda que tiene como etiqueta "Velocidad de corrosión: 0.2" y que no presenta limitantes. La segunda superficie de respuesta es la correspondiente a l intemperismo acelerado, donde sólo aparecen los recubrimientos que soportaron 200 horas con buena apariencia bajo esta prueba; en la figura 43 y 44 se rotulada como "UV:200".

La superficie de respuesta correspondiente a la prueba de adherencia no existe, ya que todos los recubrimientos tuvieron excelente adherencia. Por último es sobrepuesta la superficie de respuesta correspondiente al cambio de brillo ó luminancia, con valores no mayores o iguales al 25%, región con forma de “boomerang” en la parte central, ubicada entre las etiquetas “cambio en luminancia: 25”, figura 43.

La región óptima formada por la superposición de estas superficies de respuesta, genera una región de color amarillo con forma de “S” presentada en el centro así como una pequeña parte ubicada en la parte derecha con forma de uña. La intersección de las superficies sobrepuestas crea la región óptima.

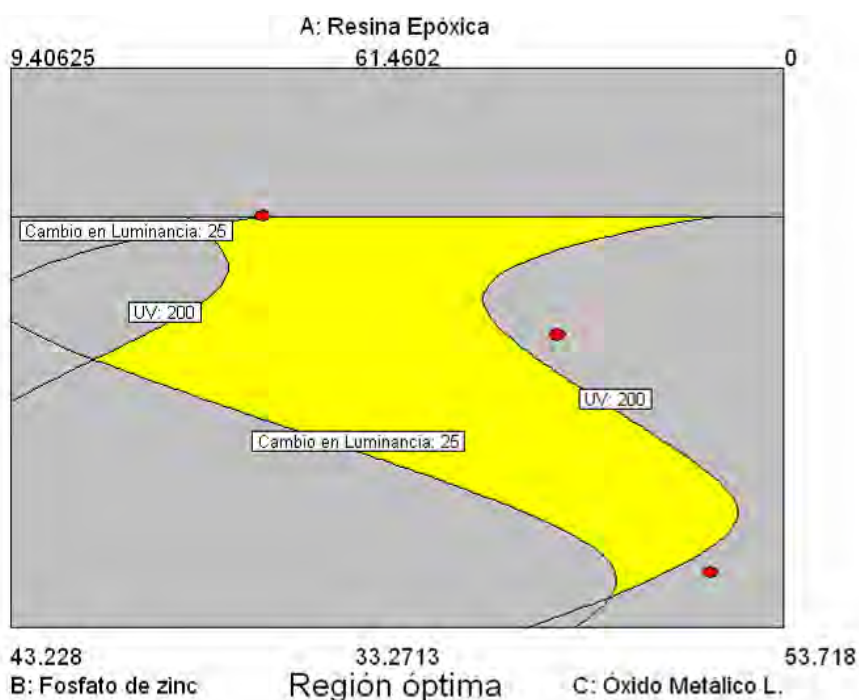


Figura 44. Acercamiento de la región óptima.

Se estima que la región óptima esta dada por las siguientes restricciones.

35.0	Resina	54.0
9.0	Fosfato de zinc	32.0
20.0	Óxido metálico laminar	50.0

El centroide de la región tuvo un valor aproximado de 45.0 de Resina, 22.0 de fosfato y 33.0 de Óxido Metálico Laminar.

A continuación se presentan las restricciones con las que se formularon los recubrimientos al inicio de la investigación y la región óptima encontrada al finalizar. Nótese la reducción en la cantidad de los componentes; por ejemplo, las cantidades de fosfato se redujeron cerca del 50%, que para pruebas en la industria, representan menores costos económicos y tiempo.

Restricciones Iniciales (% peso)		
30.0	Resina	54.0
0.0	Fosfato de zinc	70.0
0.0	Óxido metálico laminar	70.0

Región Óptima (% peso)		
35.0	Resina	54.0
9.0	Fosfato de zinc	32.0
20.0	Óxido metálico laminar	50.0

Cuadro 14. Comparativa entre las restricciones iniciales y la región óptima.

5. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De acuerdo a las **pruebas de intemperismo acelerado**, los recubrimientos que peor apariencia tuvieron después de 200 horas fueron los número 5, 6, 8 y 12; el tono de los recubrimientos fue entre amarillo y blanco-amarillento, un tono completamente diferente al gris con el cual ingresaron. Dichas composiciones presentaron cantidades fuertes de fosfato de zinc en su formulación a excepción del recubrimiento 12, que se formuló con sólo resina pura. El color blanco se debió a la descomposición del fosfato de zinc y el amarillo fue causado por la degradación de la resina. Los demás recubrimientos tuvieron muy buena apariencia conservando prácticamente el tono gris original y llegando a lo más a un tono gris claro. Estos buenos resultados obtenidos son atribuidos a las grandes cantidades de óxido metálico laminar incorporado en los recubrimientos cuya principal tarea fue la reflexión de la luz ultravioleta, evitando que esta penetrara hasta el sustrato, evitando el amarillamiento al disminuir el calor en el sustrato y conservando el brillo en la resina. Entre más óxido metálico laminar presentó el recubrimiento, se observó una tonalidad más grisácea.

De acuerdo a la **prueba de colorimetría**, puede observarse que los recubrimientos 10 y 11 presentaron los menores cambios de brillo, destacando el recubrimiento 10, que no varió en más de un 17.09%, dicho recubrimiento presentó una cantidad de 14.5 % de fosfato y 37.5 % de óxido metálico laminar. La combinación del brillo natural del óxido metálico laminar y el color blanco producto de la descomposición del fosfato de zinc, crea un brillo adecuado que permanece casi sin cambios durante la prueba. Los demás recubrimientos presentaron valores medios con respecto a esta propiedad óptica.

De acuerdo a la **prueba de potencióstato**, la resistencia a la corrosión fue en general excelente, salvo los casos donde el recubrimiento fue formulado con puro fosfato de zinc, recubrimiento número 8, así como el formulado con pura resina, recubrimiento número 12. Como era de esperarse, el recubrimiento número 8 se comportó mucho mejor que el formulado con pura resina, debido a que los sólidos obstaculizando el paso de la humedad al sustrato, además de estar reforzado con zinc para combatir la corrosión.

La velocidad de corrosión mostrada por el recubrimiento número 8, es casi 6 veces peor que el valor más bajo obtenido para cualquier otro recubrimiento, con excepción del recubrimiento número 12 que sirvió sólo como comparación. Los puntos de color café presentados por el recubrimiento número 8 son debidos a que durante la descomposición del fosfato de zinc, el fosfato se une con el hierro de la superficie del recubrimiento, creando fosfato de hierro que aunque no es expansible ni corrosivo no es estético. El efecto de la incorporación del óxido metálico laminar en la formulación ayudó en el comportamiento anticorrosivo, pues lo denso del óxido metálico y la forma de l ámina, hizo que las partículas de óxido metálico se fueran al fondo y se acomodaran cerca del sustrato de forma paralela, creando una especie de efecto de teja, y obstaculizando la entrada de agentes y de la humedad.

Respecto a la **prueba de adherencia**, los resultados fueron excelentes para todos los recubrimientos, no hubo desprendimiento ni al inicio ni después de las 200 horas de intemperismo acelerado, lo cual demostró que la resina epóxica tiene una gran adherencia y que esta no varía frente a la radiación ultravioleta.

De acuerdo a los métodos de evaluación especificados en las normas **ASTM G5-94, G53-95, D4541-95 y E313-05**, y a la región óptima encontrada; se puede concluir que los recubrimientos con los mejores comportamientos anticorrosivos y de gran resistencia a la radiación UV, deben contener una cantidad del **46 a un 68% en sólidos**, teniendo **fosfato de zinc** en muy pocas cantidades **no superiores al 32%**, además de incluir cantidades importantes de **óxido metálico laminar** encontradas entre un **20 y 50%** en la formulación.

Se conoce que el punto débil de la resina epóxica es la degradación ocasionada por la exposición de los rayos ultravioleta, cuyo síntoma es el tono amarillento observado claramente en el recubrimiento formulado con pura resina, recubrimiento número 12. De las pruebas realizadas puede observarse que la incorporación de óxido metálico laminar en la formulación disminuyó el índice de amarillamiento y que en combinación con cantidades menores de fosfato de zinc, se obtienen recubrimientos con buen comportamiento anticorrosivo y resistente a los rayos ultravioleta ; encontrándose así un posible sustituto parcial del fosfato de zinc en la fabricación de estos productos.

Las proporciones adecuadas entre resina epóxica, fosfato de zinc y el óxido metálico laminar crearon varios **recubrimientos con buenos comportamientos, recubrimientos 2, 3, 4, 10 y 11**. Se observó que si se abusa en el contenido de fosfato de zinc, la apariencia y la corrosión son malas, de igual forma sucede si se usa en la formulación sólo óxido metálico laminar, la apariencia mejora, pero la resistencia a la corrosión no es muy buena. Una adecuada combinación de estos componentes proporcionan un recubrimiento con buena apariencia y resistente a la corrosión.

Con la incorporación de pequeñas cantidades de fosfato de zinc y cantidades altas de óxido metálico laminar se multiplica cerca de 3 veces la resistencia a la corrosión, compare el valor del recubrimiento número 10 con respecto al recubrimiento número 11. El recubrimiento número 10, formulado con sólo 14.5% de fosfato de zinc y 37.5% de óxido metálico laminar presentó una tasa de corrosión muy baja, del orden de 0.0034 mpa, mientras que el recubrimiento número 11, formulado con 0% de fosfato de zinc y 70% de óxido metálico laminar presento un valor de 0.0112 mpa.

El fosfato de zinc fue indispensable para elevar la resistencia a la corrosión al actuar en conjunto con el óxido metálico laminar, obteniéndose un brillo y una protección adecuada.

Los componentes que se usaron en los recubrimientos actuaron de la siguiente forma: el zinc procedente del fosfato desempeño su tarea como ánodo de sacrificio, el óxido metálico laminar protegió al sustrato de los rayos ultravioleta y ayudó a evitar la entrada de humedad mediante el efecto barrera; por último, la resina entrelazó estos componentes, además de dar adherencia con el sustrato y de tener las más bajas tasas de permeabilidad de humedad.

Es importante hacer notar la necesidad de un buen diseño del experimento, para evitar pérdidas tanto económicas como de tiempo. Como se pudo constatar, a partir de unos cuantos puntos experimentales, se pudo crear una serie de superficies de respuesta para cada variable. Al final, de acuerdo a nuestras exigencias, podemos obtener una única región optimizada.

Como puede intuirse, la región obtenida no es definitivamente la mejor, puede reducirse aún más, incorporando mayores variables de respuesta. El apego en la evaluación de acuerdo a normas de estandarización y el correcto análisis de los resultados es de vital importancia para que los resultados presentados tengan una validez.

La búsqueda de una región óptima presenta grandes ventajas en la elaboración de productos relacionados con mezclas, puesto que al estar limitada y mientras no se salga de esta, se conseguirán los resultados esperados. Otro punto no menos importante es que puede variarse la cantidad de algún componente, que por diversos motivos, como es el costo ó en algunas ocasiones la escasez, no es factible incluirlo, sin comprometer la calidad del producto.

Por último, podemos decir que esta metodología presentada no sólo puede aplicarse a recubrimientos, sino a cualquier producto elaborado con varios componentes, es decir prácticamente aplicado a todo, ya que es muy raro encontrar productos totalmente puros.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Guenbour, A. Benbachir y A. Kacemi. (1998). ***Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel***. Corrosion Science.
- [2] C. A. Borrás, R. Romagnoli y R.O. Lezna. (1999). ***In-situ spectroelectrochemistry (UV-visible and infrared) of anodic films on iron in neutral phosphate solutions***. Corrosion Science.
- [3] Pere Molera Sola. (1989). ***Recubrimientos de los metales***. 117 p
- [4] J. J. Suay, M. T. Rodríguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio and J. J. Saura . (2003). ***The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy***. Corrosion Science.
- [5] C. I. Elsner, E. Cavalcanti, O. Ferraz y A. R. Di Sarli. (2003). ***Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel***. Corrosion Science.
- [6] Kut. S. (1956). ***Recubrimientos epoxi en polvo***. 47 p.
- [7] A. Blancomatas, I. y. Villegas ch. y Colab. (1974). ***Tecnología de pinturas y recubrimientos***.

[8] A. Giudice, Carlos Benítez, Juan. (2000). ***Evaluating lamellar micaceous iron oxide primers. Anticorrosion Methods And Materials.***

[9] R.M. Souto, Y. González-García, S. González and G.T. Burstein. (2004). ***Damage to paint coatings caused by electrolyte immersion as observed in situ by scanning electrochemical microscopy.*** Corrosion Science.

[10] Tr. José Ma. Jiménez moreno. (1970). ***Tecnología de los recubrimientos de superficies.*** 822 p.

[11] Restrepo, Baena O.J. (2004). ***Caracterización del óxido de hierro micáceo natural y su utilización en la fabricación de pinturas anticorrosivos .*** Corrosion Science.

[12] R. M. Burns y W. W. Bradley ; Tr. y José Maria Bermúdez de Castro y Mosquera . (1980). ***Recubrimientos protectores de los metales .*** 680 p.

[13] W.Won Baelckmann, W. Schewenk and W. Prinz. (1997). ***Handbook of Cathodic Corrosion Protection.***

[14] Sharif Ahmad, A.P. Gupta, Eram Sharmin, Manawwer Alam y S.K. Pandey. (2005). ***Synthesis, characterization and development of high performance siloxane -modified epoxy paints.*** Corrosion Science.

- [15] Philip A, Schweitzer, P.E. (1995). **Corrosion Resistance Tables Metals, Nonmetals, Coatings, Mortars, Plastics, Elastomers.**
- [16] Temple C. Patton. (1974). **Pigment Handbook Applications and Markets.** Vol II.
- [17] L.H. Yang, F.C., Liu and E.H. (2005). ***Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size.*** Corrosion Science.
- [18] Fatma Kandemirli, y Seda Sagdinc. (2005). ***Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones.*** Corrosion Science.
- [19] L.K. Aggarwal, P.C. Thapliyal y S.R. Karade. (2006). ***Anticorrosive properties of the epoxy–cardanol resin based paints.*** Corrosion Science.