

E.T.S. de Ingenieros Industriales y de  
Telecomunicación

MEJORA DE LAS PROPIEDADES  
ANTICORROSIVAS DE UNA  
ALEACIÓN  $AlSi_{17}Mg$  EMPLEANDO  
UNA PINTURA COMERCIAL TIPO  
PU DOPADO CON PARTÍCULAS DE  
POLIANILINA

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES Y FABRICACIÓN

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Autor: Jesús Bronte Orduna

Director/es: Carlos Berlanga Labari

Iñaki Zalakain Iriazabal

Pamplona, septiembre de 2019



## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Ingeniería por facilitarme los medios para el desarrollo de este Trabajo Fin de Máster.

A mis tutores Carlos Berlanga e Iñaki Zalakain por haberme aceptado en la realización de este trabajo, además de su gran ayuda y disponibilidad. A Pedro Rivero, por su simpatía y por sus valiosos consejos durante el transcurso de este trabajo.

A MAPSA por prestarnos el material necesario para la realización de este proyecto.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>13</b>
1.1. OBJETO DEL PROYECTO.....	16
<b>2. EL ALUMINIO.....</b>	<b>17</b>
2.1. INTRODUCCIÓN .....	17
2.2. PROCESO DE OBTENCIÓN .....	18
2.2.1. MINERALES .....	18
2.2.2. PROCESO BAYER .....	19
2.2.3. ALUMINIO .....	21
2.3. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO .....	22
2.3.1. ALEACIÓN DE ALUMINIO AlSi7Mg .....	24
2.3.1.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE UNA LLANTA.....	25
2.4. CORROSIÓN DEL ALUMINIO .....	28
2.4.1. CORROSIÓN POR PICADURA .....	30
<b>3. RECUBRIMIENTOS COMO PROTECCIÓN.....</b>	<b>33</b>
3.1. INTRODUCCIÓN .....	33
3.2. POLIURETANO.....	35
3.2.1. QUÍMICA DEL POLIURETANO .....	35
3.2.2. PINTURA DE POLIURETANO.....	37
3.3. POLÍMEROS CONDUCTORES .....	38
3.3.1. INTRODUCCIÓN .....	38
3.3.2. APLICACIONES.....	40
3.3.2. POLIANILINA: SÍNTESIS Y PROPIEDADES.....	41
3.4. ADHERENCIA.....	43
3.5. CORROSIÓN FILIFORME.....	46
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>49</b>
4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	49
4.1.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	49

4.1.2. PREPARACIÓN SUPERFICIAL.....	49
4.1.2.1. DESENGRASADO Y DECAPADO .....	50
4.1.2.2. TRATAMIENTO DE CONVERSIÓN DE ZR .....	51
4.1.3. PROCESO DE PINTADO .....	56
<b>4.2. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO</b>	<b>60</b>
4.2.1. ENSAYO DE DUREZA PENDULAR .....	60
4.2.1.1. INTRODUCCIÓN .....	60
4.2.1.2. MATERIAL .....	61
4.2.1.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	64
4.2.2. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DE PELÍCULA MEDIANTE EL ENSAYO DE LÁPIZ.....	65
4.2.2.1. INTRODUCCIÓN .....	65
4.2.2.2. MATERIAL .....	66
4.2.2.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	67
4.2.3. ENSAYO DE PERCUSIÓN. IMPACTÓMETRO .....	68
4.2.3.1. INTRODUCCIÓN .....	68
4.2.3.2. MATERIAL .....	69
4.2.3.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	71
4.2.4. ENSAYO DE CORTE POR ENREJADO .....	72
4.2.4.1. INTRODUCCIÓN .....	72
4.2.4.2. MATERIAL .....	73
4.2.4.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	74
4.2.5. ENSAYO DE ADHERENCIA POR TRACCIÓN .....	75
4.2.5.1. INTRODUCCIÓN .....	75
4.2.5.2. MATERIAL .....	75
4.2.5.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	76
4.2.6. ENSAYO DE NIEBLA SALINA.....	79
4.2.6.1. INTRODUCCIÓN .....	79
4.2.6.2. MATERIAL .....	81
4.2.6.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	83
<b>5. RESULTADOS OBTENIDOS.....</b>	<b>87</b>
5.1. ENSAYO DE DUREZA PENDULAR.....	87
5.2. ENSAYO DE DUREZA LÁPIZ .....	89
5.3. ENSAYO DE PERCUSIÓN. IMPACTÓMETRO.....	92



---

5.4. ENSAYO DE CORTE POR ENREJADO .....	96
5.5. ENSAYO DE ADHERENCIA POR TRACCIÓN.....	101
5.6. ENSAYO DE NIEBLA SALINA.....	104
5.6.1. ENSAYOS DE ADHERENCIA TRAS NIEBLA SALINA .....	129
5.6.1.1. ENSAYO DE ENREJADO .....	129
5.6.1.2. ENSAYO DE ADHERENCIA TRACCIÓN .....	133
<b>6. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....</b>	<b>139</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>143</b>

# LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

- Figura 2.1** *Mineral de bauxita.*
- Figura 2.2** *Proceso Bayer.*
- Figura 2.3** *Proceso Hall-Hérault.*
- Figura 2.4** *Propiedades aleación AlSi7Mg.*
- Figura 2.5** *Proceso de fundición a baja presión.*
- Figura 2.6** *Etapas del tratamiento térmico T6.*
- Figura 2.7** *Evolución de las características mecánicas en función del tiempo de envejecimiento.*
- Figura 2.8** *Torno y centro de mecanizado CNC.*
- Figura 2.9** *Diagrama de Pourbaix del aluminio.*
- Figura 2.10** *Esquema corrosión por picadura.*
- Figura 3.1** *Textura de una chapa pintada.*
- Figura 3.2** *Reacciones comunes del grupo isocianato (-NCO).*
- Figura 3.3** *Segmentos de los poliuretanos. Según su grado de segmentación (balance entre segmentos rígidos y flexibles) se obtienen materiales muy diversos y con diferentes propiedades.*
- Figura 3.4** *Estructura química de la polianilina.*
- Figura 3.5** *Estados de oxidación de la polianilina.*
- Figura 3.6** *Formación de la polianilina emeraldina sal.*
- Figura 3.7** *Diferencia entre adhesión y cohesión.*
- Figura 3.8** *Esquema de la relación entre energía superficial de sólido, líquido y vapor en equilibrio.*
- Figura 3.9** *Diferentes grados de mojado.*
- Figura 3.10** *Imagen tomada por MEB que muestra la cabeza y la cola de una región de ataque por corrosión filiforme de aluminio con un recubrimiento de policloruro de vinilo (PVC) El aspecto de los productos de corrosión es gelatinoso (tomado de [15]).*
- Figura 4.1** *Una de las llantas de la que se han obtenido las probetas.*
- Figura 4.2** *Soluciones preparadas para el desengrase y decapado.*
- Figura 4.3** *Análisis mediante GDOES de los elementos químicos presentes en la superficie.*
- Figura 4.4** *Rugosidad media Ra.*
- Figura 4.5** *Sección de una probeta. Distinción entre caras.*
- Figura 4.6** *Rugosímetro empleado en las mediciones. Marca Mahr y modelo MarSurf-300.*
- Figura 4.7** *Equipo para medición de ángulo de contacto.*
- Figura 4.8** *Ángulo de contacto en probeta desengrasada.*
- Figura 4.9** *Ángulo de contacto en probeta con tratamiento de conversión.*
- Figura 4.10** *De izquierda a derecha: pistola aerógrafa, compresor y toma de aire.*
- Figura 4.11** *De izquierda a derecha: bote de polianilina, mezcla de PU y polianilina en baño de ultrasonidos y mezcla sonicada.*
- Figura 4.12** *Desgaste del recubrimiento y variación de la fuerza de rozamiento en las oscilaciones.*
- Figura 4.13** *Péndulo de Persoz, ángulos de trabajo.*
- Figura 4.14** *Péndulo de Persoz.*
- Figura 4.15** *A la izquierda colocación del vidrio (patrón) sobre portaprobetas y a la derecha ajuste del "cero".*
- Figura 4.16** *Ensayo de dureza lápiz.*
- Figura 4.17** *Durómetro de lápices.*
- Figura 4.18** *Colocación de lápiz en portalápiz.*
- Figura 4.19** *Ensayo sobre probeta.*
- Figura 4.20** *Impactómetro y conjunto punzón-matriz y maza.*



- Figura 4.21** *Ensayos con conjunto punzón-matriz de 5 y 20 mm.*
- Figura 4.22** *"Cero" de escala graduada y ensayo sobre probeta.*
- Figura 4.23** *Elementos para realización del ensayo.*
- Figura 4.24** *Geometría de la cuchilla.*
- Figura 4.25** *Realización del corte.*
- Figura 4.26** *Clasificación de los resultados del ensayo.*
- Figura 4.27** *Equipo utilizado y adhesivo.*
- Figura 4.28** *Marcaje de contorno de sufridera donde se va a pegar e incisión en recubrimiento.*
- Figura 4.29** *Sufridera adherida en una probeta.*
- Figura 4.30** *Colocación de disco de apoyo sobre probeta y amarre de la sufridera al equipo de tracción mediante el perno.*
- Figura 4.31** *Girar poco a poco el volante negro para "tirar" del perno hacia arriba y croquis del montaje experimental.*
- Figura 4.32** *Cámara de niebla salina.*
- Figura 4.33** *Cloruro sódico utilizado en el ensayo.*
- Figura 4.34** *Colocación de probetas en cámara.*
- Figura 4.35** *Pupitre y manómetro de cámara de niebla salina. Presión calderín de 0,5 bar.*
- Figura 4.36** *Cálculo de grado de corrosión.*
- Figura 5.1** *Forma de la probeta y su sección.*
- Figura 5.2** *Ensayo de Persoz con probeta de aluminio. Ensayo no correcto.*
- Figura 5.3** *Pieza ensayada con substrato de acero.*
- Figura 5.4** *Ensayo sobre probeta de 50  $\mu\text{m}$ .*
- Figura 5.5** *Ensayo sobre probeta de 50  $\mu\text{m}$ . Marca 2H.*
- Figura 5.6** *Ensayo sobre probeta de 50  $\mu\text{m}$  con lápiz de dureza 8H.*
- Figura 5.7** *Deformaciones producidas con un punzón de 5 mm.*
- Figura 5.8** *Deformación producida en la cara opuesta al impacto.*
- Figura 5.9** *Deformaciones producidas con un punzón de 20 mm*
- Figura 5.10** *Deformaciones producidas con un punzón de 20 mm. II.*
- Figura 5.11** *Deformación producida con un punzón de 20 mm en cara en contacto con matriz.*
- Figura 5.12** *Deformaciones producidas con un punzón de 5 mm. Probeta desengrasada.*
- Figura 5.13** *Deformaciones producidas con un punzón de 20 mm. Probeta desengrasada.*
- Figura 5.14** *Probeta 2B. Sólo desengrasada, espesor de 50  $\mu\text{m}$ . Se produce levantamiento. Categoría "3".*
- Figura 5.15a** *Probeta nº 18. Espesor de 100  $\mu\text{m}$  sin carga. No hay desprendimiento. Categoría "0".*
- Figura 5.15b** *Probeta nº 30. Espesor de 50  $\mu\text{m}$  con 0,1% en peso de polianilina. No hay desprendimiento. Categoría "0".*
- Figura 5.15c** *Probeta nº 13. Espesor de 200  $\mu\text{m}$  sin carga. No hay desprendimiento de pintura. Categoría "0".*
- Figura 5.15d** *Probeta nº 46. Espesor de 100  $\mu\text{m}$  con 0,5% en peso de polianilina. Categoría "0".*
- Figura 5.16** *Probeta nº 35. Espesor de 200  $\mu\text{m}$  con 0,1% en peso de polianilina. Hay levantamiento de pintura. Categoría "2".*
- Figura 5.17** *Resistencia a la rotura en función del espesor.*
- Figura 5.18** *A la izquierda: probeta de 50  $\mu\text{m}$  y sin tratamiento de conversión. Fuerza de tracción de 66 kg (2,1 MPa). Desprendimiento total del área afectada. A la derecha desprendimiento de pintura al hacer la incisión previa. No se realizó el ensayo posteriormente.*
- Figura 5.19a** *Probeta de espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina. Fuerza de tracción de 202 kg (6,4 MPa). Levanta parcialmente, <10%.*
- Figura 5.19b** *Probeta de espesor 200  $\mu\text{m}$  sin carga. Fuerza de tracción de 196 kg (6,15 MPa). Levanta parcialmente, <10%.*

- Figura 5.19c** *Probeta de espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina. Fuerza de tracción de 258 kg (8 MPa). Levanta parcialmente, <10%.*
- Figura 5.19d** *Probeta de espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% de polianilina. Fuerza de tracción de 214 kg (6,7 MPa). No hay levantamiento de pintura.*
- Figura 5.20** *Probeta n° 25: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y sin cargas.*
- Figura 5.21** *Probeta n° 22A: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y sin cargas.*
- Figura 5.22** *Probeta n° 19. Espesor 100  $\mu\text{m}$  y sin cargas.*
- Figura 5.23** *Probeta n° 16: Espesor 100  $\mu\text{m}$  y sin cargas.*
- Figura 5.24** *Probeta n° 26: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y sin cargas.*
- Figura 5.25** *Probeta n° 8: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y sin cargas.*
- Figura 5.26** *Probeta n° 29: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.*
- Figura 5.27** *Probeta n° 29A: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.*
- Figura 5.28** *Probeta n° 38: Espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.*
- Figura 5.29** *Probeta n° 36: Espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.*
- Figura 5.30** *Probeta n° 21: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.*
- Figura 5.31** *Probeta n° 37: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.*
- Figura 5.32** *Probeta n° 42A: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.*
- Figura 5.33** *Probeta n° 45: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.*
- Figura 5.34** *Probeta n° 41A: Espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.*
- Figura 5.35** *Probeta n° 41: Espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.*
- Figura 5.36** *Probeta n° 43: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.*
- Figura 5.37** *Probeta n° 44: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.*
- Figura 5.38** *Grado de corrosión filiforme de distintos sistemas de espesor 50  $\mu\text{m}$ .*
- Figura 5.39** *Grado de corrosión filiforme de distintos sistemas de espesor 100  $\mu\text{m}$ .*
- Figura 5.40** *Grado de corrosión filiforme de distintos sistemas de espesor 200  $\mu\text{m}$ .*
- Figura 5.41a** *Probeta n° 17, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y sin cargas. Categoría "0".*
- Figura 5.41b** *Probeta n° 29, espesor de 50  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina. Categoría "0".*
- Figura 5.41c** *Probeta n° 38, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y 0,1% polianilina. Categoría "0".*
- Figura 5.41d** *Probeta n° 41, espesor de 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Categoría "0".*
- Figura 5.42a** *Probeta n° 21, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% polianilina. Levanta una de las capas. Categoría "2".*
- Figura 5.42b** *Probeta n° 16, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y sin cargas. Fallo adhesivo. Categoría "2".*
- Figura 5.42c** *Probeta n° 41A, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Fallo adhesivo. Categoría "2".*
- Figura 5.42d** *Probeta n° 43, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5 % polianilina. Levanta una de las capas. Categoría "2".*
- Figura 5.43** *Variación adherencia en probetas sin cargas.*
- Figura 5.44** *Variación adherencia en probetas dopadas con 0,1% de polianilina.*
- Figura 5.45** *Variación adherencia en probetas dopadas con 0,5% de polianilina.*
- Figura 5.46a** *Probeta n° 19, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y sin cargas. Carga de rotura 198 kg (6,18 MPa). Fallo adhesivo.*
- Figura 5.46b** *Probeta n° 16, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y sin carga. Carga de rotura 170 kg (5,31 MPa) . Fallo adhesivo.*
- Figura 5.46c** *Probeta n° 45, espesor de 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Carga de rotura 134 kg (4,18 MPa). Fallo adhesivo.*
- Figura 5.46d** *Probeta n° 41A, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Carga de rotura 142 kg (4,43 MPa). Fallo adhesivo.*
- Figura 5.47a** *Probeta n° 44, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Carga de rotura 64 kg (2,12 MPa). Fallo cohesivo.*
- Figura 5.47b** *Probeta n° 43, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Al hacer la incisión se levanta una capa. Fallo cohesivo.*

---

<b>Tabla 2.1</b>	<i>Grupos de aleación de aluminio.</i>
<b>Tabla 2.2</b>	<i>Designación del tratamiento o grado de endurecimiento.</i>
<b>Tabla 2.3</b>	<i>Diferentes designaciones de la aleación de aluminio.</i>
<b>Tabla 2.4</b>	<i>Composición química AlSi7Mg.</i>
<b>Tabla 4.1</b>	<i>Medidas de Ra</i>
<b>Tabla 4.2</b>	<i>Ensayos a realizar y probetas necesarias según sistemas.</i>
<b>Tabla 4.3</b>	<i>Pesos de los diferentes punzones.</i>
<b>Tabla 4.4</b>	<i>Cantidad de defectos.</i>
<b>Tabla 4.5</b>	<i>Tamaño de defectos.</i>
<b>Tabla 5.1</b>	<i>Resultados obtenidos de adherencia enrejado sobre diferentes probeta.</i>
<b>Tabla 5.2</b>	<i>Resultados obtenidos de ensayo de adherencia tracción.</i>
<b>Tabla 5.3</b>	<i>Evolución del grado de corrosión filiforme en función del tiempo y grado de ampollamiento.</i>
<b>Tabla 5.4</b>	<i>Resultados obtenidos de adherencia enrejado en probetas ensayadas previamente en niebla salina.</i>
<b>Tabla 5.5</b>	<i>Resultados obtenidos de adherencia tracción en probetas ensayadas previamente en niebla salina.</i>



# 1. INTRODUCCIÓN

El aluminio y sus aleaciones son ampliamente empleados debido a algunas de sus magníficas propiedades, como por ejemplo su ligereza, su relativa baja toxicidad y su buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, muestran baja resistencia a la corrosión localizada como por ejemplo a la corrosión por picadura en soluciones acuosas que contienen agentes complejos como por ejemplo iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) [1].

Se han llevado a cabo en la búsqueda de métodos adecuados para mejorar la resistencia a la corrosión del aluminio y sus aleaciones en ambientes agresivos. En este sentido, los recubrimientos orgánicos son introducidos como método común para la protección del aluminio contra soluciones ricas en cloruros. La capa orgánica actúa como una barrera física entre el electrolito y el sustrato. Sin embargo, la pobre adhesión de los recubrimientos orgánicos en la superficie del aluminio ha supuesto un gran desafío para los científicos. El aluminio posee un potencial electroquímico muy bajo y, por consiguiente, tiende a reaccionar con el oxígeno y la humedad del ambiente. Como resultado, la capa de óxido de aluminio compuesta por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede formar en la superficie del aluminio inmediatamente después de su exposición a la intemperie. La presencia de tal capa de óxido en la superficie resulta en una pobre adherencia del recubrimiento orgánico sobre la superficie del aluminio. Esto es debido a la baja energía superficial y también a la baja rugosidad de la superficie del aluminio en presencia de la capa de óxido. Para conseguir unas propiedades adherentes fiables del recubrimiento orgánico en la superficie del aluminio, la capa de óxido formada naturalmente debe ser eliminada y reemplazada con una nueva capa de óxido resistente a la corrosión. El método más exitoso y ampliamente usado para remover la capa de óxido es una limpieza alcalina seguida de una inmersión en una solución ácida. El siguiente paso es un tratamiento superficial del aluminio mediante un recubrimiento de conversión. Está comprobado que la capa de conversión puede mejorar la resistencia a la corrosión del metal y mejorar la adhesión de la pintura al sustrato. [2]

Los recubrimientos de conversión en aluminio y sus aleaciones son realizados generalmente en soluciones que contienen iones fluoruro y cromato. El recubrimiento normalmente se desarrolla en presencia de iones fluoruro, que implica una reducción catódica de Cr (VI) a Cr (III). Los recubrimientos resultantes son adecuados para la

aplicación de pinturas u otras capas orgánicas. [1] Sin embargo, el uso de tales recubrimientos de conversión ha disminuido gradualmente en los últimos años debido a su toxicidad y naturaleza carcinogénica [10]. Consecuentemente, se ha intentado buscar alternativas no tóxicas como por ejemplo las tierras raras, recubrimientos de óxido/hidróxido que contienen titanio o zirconio. [2]

El uso de recubrimientos de conversión en base zirconio en la superficie de aluminio influye en las propiedades de adhesión del recubrimiento orgánico al afectar química y morfológicamente la superficie. Esto crea fuertes enlaces de adhesión entre la superficie metálica y el recubrimiento orgánico. [3]

Las propiedades anticorrosivas de un recubrimiento orgánico pueden verse mejoradas con el dopado de un polímero conductor. Los polímeros conductores han llegado a ser el principal foco de interés para investigadores y tecnólogos debido a su versatilidad eléctrica y propiedades ópticas. Su conductividad puede ser incrementada varios órdenes de magnitud mediante dopado. La alta conductividad eléctrica, buena estabilidad térmica y al medio ambiente y su fácil síntesis, son consideradas sus características clave, haciéndoles superior a otros materiales conductores como el óxido de grafeno, nanotubos de carbono y sus derivados. Sin embargo, algunos de sus inconvenientes como la baja procesabilidad, baja solubilidad, bajo rendimiento y bajas propiedades mecánicas han limitado su aplicación directa en varios campos, como recubrimientos, en dispositivos ópticos y solares, etc. Para superar estos inconvenientes, los investigadores han sugerido un número de estrategias en forma de nuevos métodos de su síntesis, en las cuales éstos polímeros son añadidos a polímeros convencionales para formular su copolímero. El refuerzo de polímeros conductores en matrices de polímeros aislantes, resulta en el procesado de compuestos poliméricos, en los que se consigue mejorar la procesabilidad, solubilidad, estabilidad y propiedades mecánicas (flexibilidad y dureza) de los polímeros conductores. Sin embargo, para la dispersión de los polímeros conductores, la elección de una matriz de polímero aislante es un requisito previo, ya que ésta debe ofrecer la procesabilidad y estabilidad a las nanopartículas dispersadas en el compuesto.

De entre las matrices poliméricas aislantes como epoxi, poliácridatos, alquídicos, poliuretano, etc. existentes, el poliuretano (PU) es el más importante, ampliamente utilizado y de naturaleza versátil, ya que su estructura química comprende segmentos

duros (isocianato) y blandos (polioles). El poliuretano tiene propiedades únicas como buena elasticidad, alta resistencia al impacto y resistencia mecánica, alta resistencia a la abrasión, buena resistencia a la intemperie, excelente brillo, retención del color y buena resistencia a la corrosión. Éstas propiedades lo convierten en un potencial candidato para diferentes aplicaciones en el campo textil (cuero), espumas, fibras, elastómeros, adhesivos, pinturas y recubrimientos. Sin embargo, bajo severas condiciones, el PU por sí solo no proporciona un rendimiento térmico, mecánico y de resistencia a la corrosión satisfactorio. Por lo tanto, existe la necesidad de inducir tales propiedades estructurales a través de su combinación y formación de compuestos, que los hacen capaces de proveer buen servicio incluso en condiciones ambientales adversas. [4]

Desde el descubrimiento de las propiedades conductoras de la polianilina (PANI) en el comienzo de 1980, ha sido un importante miembro de los polímeros intrínsecamente conductores, debido a la facilidad en su preparación, excelente estabilidad ambiental, su alotropía, sus intercambios de los estados de oxidación, su versatilidad y coste económico. [5]. Una de las aplicaciones de los polímeros conductores añadidos a una matriz polimérica aislante como es el PU es como recubrimiento anticorrosivo. Los sistemas PANI/PU han demostrado una capacidad de protección prometedora, proporcionando doble protección a los materiales de recubrimiento a través de mecanismos de redox y de barrera. El PU actúa como un revestimiento de barrera y evita la penetración de iones corrosivos. Por otro lado, la polianilina forma la capa de óxido pasivo entre el metal y la interfaz de recubrimiento y actúa como una capa protectora sobre el substrato contra la corrosión. [4].

F.B. Diniz [9], realizó un estudio comparativo de un recubrimiento orgánico de epoxi y otro de PU sobre un substrato de acero suave. En ambos casos, se añadieron polianilina con una concentración de 0,1 y 0,5% en peso. Los sistemas se ensayaron en una cámara de niebla salina al 5% en peso de NaCl durante 30 días. Los resultados mostraron que la resistencia a la corrosión del recubrimiento de PU sin polianilina fue bueno, pero, sin embargo, con polianilina no se intuyeron cambios en la matriz de PU. En resina epoxi, la adición de polianilina supone una mejora de la resistencia frente a la corrosión.

Además de como protección frente a la corrosión, los compuesto PANI/PU se utilizan en otras aplicaciones como por ejemplo en dispositivos eléctricos, aplicaciones biomédicas [6], soldadura de plásticos [8], electrónica, sensórica, memoria de forma [7].

## 1.1. OBJETO DEL PROYECTO

El principal objetivo de este proyecto es el estudio de las propiedades de una pintura comercial de tipo poliuretano como recubrimiento protector de las superficies metálicas frente a la corrosión. El proyecto se va a centrar en la mejora de las propiedades anticorrosivas de esta pintura mediante el dopado de partículas de polianilina. Se estudiará la influencia del espesor del recubrimiento, 50, 100 y 200  $\mu\text{m}$ , así como la concentración de partículas de polianilina, 0,1 y 0,5% en peso.

El trabajo va a comprender la influencia de la polianilina en el recubrimiento mediante ensayos en el laboratorio. La caracterización de los diferentes sistemas comprenderá ensayos donde se analizará las propiedades mecánicas y anticorrosivas del recubrimiento.

Previo paso al pintado de las probetas, siendo el substrato la aleación de aluminio AlSi7Mg, y con el objetivo de eliminar cualquier impureza de la superficie, se realizará una limpieza alcalina seguida a continuación de un decapado. Posteriormente se someterá a las probetas a un tratamiento de conversión de zirconio. Se analizará el efecto del tratamiento de conversión en probetas que han sido tratadas o no con zirconio. Posteriormente, se pintarán diferentes probetas con espesores diferentes y con concentraciones diferentes de polianilina.

Las propiedades anticorrosivas de los diferentes sistemas PU/polianilina se analizarán en un ensayo de corrosión acelerado en una cámara de niebla salina al 5% de concentración en peso de NaCl. La duración del ensayo será de un mes de duración. Asimismo, las probetas serán marcadas con un aspa que llegue hasta el metal, con el fin de determinar el avance de la corrosión mediante revisiones periódicas cada 96 h.

Finalmente, de las probetas ensayadas en la cámara de niebla salina se realizarán ensayos de adherencia para comparar con aquellas que no han sido ensayadas en dicha cámara. Y poder determinar qué sistema es el que ofrece mejores resultados.



## 2. EL ALUMINIO

### 2.1. INTRODUCCIÓN

El aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, tan solo por detrás del oxígeno y el silicio, con un contenido medio de 8,1%. En la actualidad es el metal de mayor producción y consumo entre los metales no ferrosos y segundo en producción total entre los metales después del hierro. Sus propiedades de baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, bajo punto de fusión y buenas propiedades mecánicas cuando se usa aleado; su aspecto y capacidad de ser coloreado y pulido; su maleabilidad y auto-pasivación y su no toxicidad han hecho posible su creciente aplicación en la industria del transporte aéreo y terrestre; la conducción de corriente eléctrica; la fabricación de perfiles y estructuras para construcción y la elaboración de envases, principalmente.

Sin embargo, se utiliza rara vez 100% puro y casi siempre se usa aleado con otros metales para mejorar alguna de sus características. Las aleaciones de aluminio son igualmente conocidas por su baja densidad y resistencia a la corrosión, la cual se ve favorecida por el uso de ciertos elementos químicos como puede ser el cromo. De igual modo, su conductividad eléctrica y facilidad de manufactura pueden resultar propiedades atractivas. Es debido a esto que la producción de aluminio sufrió un notable incremento entre las décadas de los 60 y 70, disminuyendo de nuevo en los años 90 por la aparición de nuevos materiales cerámicos, compuesto y poliméricos.

Sin embargo, existen campos en los que, a pesar de la aparición de nuevos materiales, el aluminio ha ido cobrando auge gracias a su ligereza. Por ejemplo, en el sector del automóvil, se ha disminuido la masa total de los coches mediante la reducción en el uso de aceros, y el aumento de aluminio y materiales poliméricos en piezas estructurales. Esto se ve favorecido por la sencilla reciclabilidad de este metal y su abundancia en el medio natural.

## 2.2. PROCESO DE OBTENCIÓN

El aluminio se obtiene de diversos minerales, ya que no se encuentra en estado puro en la naturaleza, sino formando óxidos y sales estables en combinación con otros elementos. Estos minerales, entre los que destacaremos la Bauxita, se extraen por medio de un proceso de minería a cielo abierto, con la consecuente emisión de residuos.

### 2.2.1. MINERALES

A pesar de ser el metal más abundante de la corteza terrestre, se obtiene en su totalidad casi de un único mineral: la bauxita, que presenta un contenido en alúmina de entre el 30 y el 57%. Los mayores depósitos del mundo se encuentran en Europa, junto al Mar Mediterráneo, alcanzando su mayor desarrollo en Francia. Así mismo, encontramos grandes yacimientos en Italia, en la zona de la antigua Yugoslavia, Hungría, Grecia y Rumania. Existen dos tipos de bauxita: roja y blanca, según la cantidad de hierro que presente, ya que éste aporta cierto tono rojizo al mineral.

Como ya se ha comentado, el aluminio no se encuentra en la naturaleza en estado puro, sino que presenta combinaciones estables con otros elementos, principalmente sales y óxidos. Su uso no está tan extendido, generalmente por dificultades en su extracción o su escasa cantidad. Algunos ejemplos de estos materiales son:



**Figura 2.1:** Mineral de bauxita.

i) Silicatos:

- Caolín
- Arcilla
- Feldespato
- Mica
- Pizarras

ii) Óxidos:

- Óxido de aluminio hidratado
- Bauxita hidratada
- Óxido de aluminio anhídrido
- Corindón, rubí y zafiro en su forma cristalina

iii) Fluoruros:

- Criolita

## 2.2.2. PROCESO BAYER

En 1889 Karl Bayer patentó el proceso para obtener alúmina a partir del mineral conocido como Bauxita mediante una solución de hidróxido sódico. Gracias a su descubrimiento, las primeras plantas industriales de producción de alúmina se instalan en Francia e Irlanda en 1890.

Hasta entonces, la alúmina se producía por el proceso de Le Chatelier, desarrollado en 1869, por el cual la bauxita se mezclaba con carbonato sódico, sometiendo la mezcla a un proceso pirogénico de calcinación. Durante un tiempo, se suministraron grandes cantidades de alúmina gracias a este sistema con grandes instalaciones en Europa y Estados Unidos. Fue perdiendo relevancia con la aparición del proceso Bayer, ya que era mucho menos competitivo que éste, hasta que en los años 60 el método Bayer se estableció como el único en el mundo para la producción de alúmina.

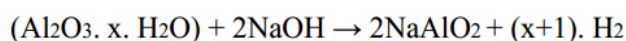
Así, aunque las condiciones del proceso Bayer son influenciadas por el tipo de bauxita empleada, entre otros factores, hay cinco etapas principales a seguir en cualquier planta:

### 1. Preparación de la bauxita

Mediante una trituración por medios mecánicos, se reduce el tamaño de partícula del mineral de partida, incrementando la superficie de reacción y facilitando su manejo.

### 2. Digestión

Se echa sobre la bauxita triturada y limpia hidróxido de sodio a 180 °C. La mezcla es llevada a altas presiones hasta obtener una solución enriquecida en aluminato sódico. De forma general, el proceso sigue la formulación:



### 3. Dilución y separación de residuos

Al final de la digestión, se tiene una solución rica en aluminato, arenas y lodos rojos a una temperatura superior a la de ebullición a presión atmosférica, por lo que ha de pasar por un ciclo de enfriamiento que haga descender tanto la temperatura como la presión hasta valores aceptables. El vapor generado se recircula al proceso para calentar las áreas de digestión y triturado. Toda esta fase se lleva a cabo en tres etapas:

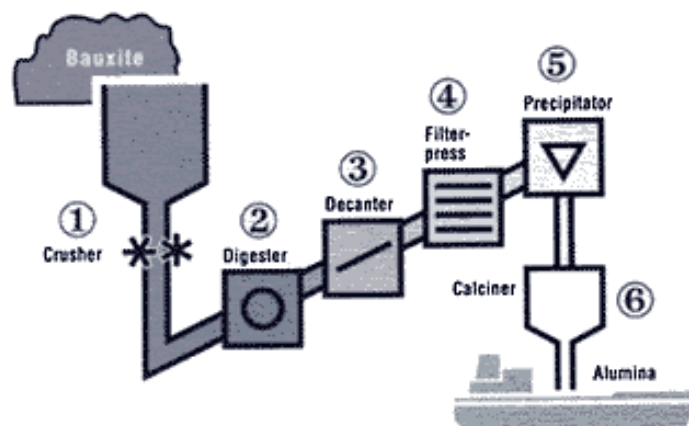
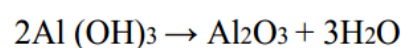
- i) Desarenado: se separan las arenas y los lodos para ser tratados como residuos posteriormente.
- ii) Sedimentación, lavado y eliminación de lodos rojos: se lleva a cabo en tanques espesadores, de manera que el lodo rojo sedimenta en el fondo y es retirado mediante el uso de rastrillos. Dicho lodo se lava con el fin de recuperar la solución caustica ya que ésta contiene alúmina disuelta.
- iii) Filtración de seguridad: la solución es pasada a través de un sistema de filtros “Kelly” para la completa eliminación de partículas finas en suspensión. Seguidamente pasa a un proceso de enfriamiento para alcanzar la temperatura idónea para la precipitación de la alúmina (50 o 70 °C según si es mediante sistema Europeo o Americano).

#### 4. Precipitación

Dado que es difícil que a pesar de la baja temperatura del licor se produzca la precipitación espontanea de la alúmina, es necesario el uso de cristales de hidrato, generalmente de grano fino y en cantidad controlada.

#### 5. Calcinación

El hidrato lavado se somete a secado y calcinación, obteniéndose así el producto final, la alúmina. La reacción es la siguiente:



**Figura 2.2:** *Proceso Bayer.*

### 2.2.3. ALUMINIO

Una vez obtenida la alúmina fundida, la base de todas las plantas fundidoras de aluminio primario es el proceso Hall-Héroult, por el cual la alúmina se disuelve mediante un baño electrolítico de criolita fundida en un recipiente revestido de carbón o grafito. Se hace pasar una corriente eléctrica por el electrolito, de forma que fluye entre el ánodo de carbono y un cátodo formado por el carbón grueso que recubre el crisol. Así, el aluminio fundido es depositado en el fondo de la celda, de donde se conduce a hornos de retención para producir una aleación específica. La mayor parte de los hornos producen aluminio del 99.7% de pureza, aceptable para prácticamente todas las aplicaciones, aunque puede llegar a requerirse una pureza del 99.9% en aplicaciones donde la ductilidad y una conductividad alta son requeridas.

Este margen en la pureza de la aleación produce cambios significativos en las propiedades del metal, por lo que, dependiendo de las propiedades que interese obtener, se añaden elementos aleantes. El grado de modificación dependerá del elemento aleante y del porcentaje en peso de los elementos añadidos. Si dicho porcentaje en peso es bajo, los aleantes tienden a formar soluciones sólidas que pueden llegar a ser intersticiales dentro de la matriz de aluminio.

Dependiendo de los niveles de la aleación y de la presencia de impurezas, provenientes tanto del proceso de fabricación (exógenas) como de las reacciones químicas internas en la aleación (endógenas), se pueden encontrar en el aluminio múltiples fases que favorecen o desfavorecen sus propiedades.

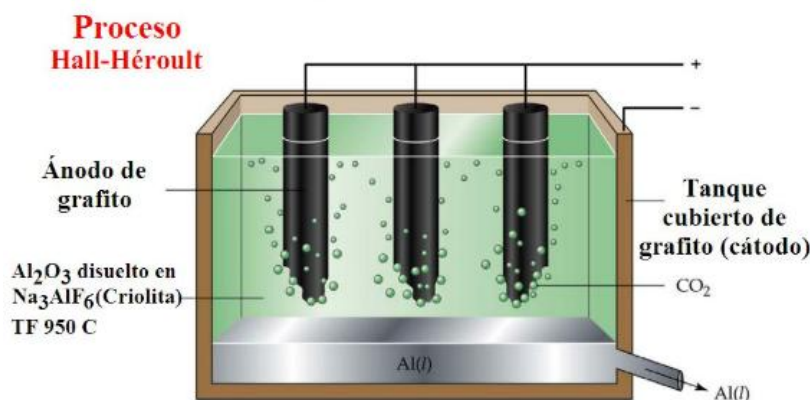


Figura 2.3: Proceso Hall-Héroult.

## 2.3. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

Las aleaciones de aluminio pueden subdividirse en dos grandes grupos, para forja y aleaciones para fundición, de acuerdo con el proceso de fabricación. Las aleaciones para forja, es decir chapas, láminas, extrusión, varillas y alambres, se clasifican de acuerdo con los elementos que contengan en aleación. Para identificar las aleaciones de aluminio se utiliza una designación numérica de cuatro dígitos, el primero de los cuales indica el grupo de aleación e indicando el segundo los límites de impurezas. Los dos últimos identifican la aleación o indican la pureza del metal. En la **Tabla 2.1** se recogen los diferentes grupos de aleaciones de aluminio indicándose los principales elementos de aleación de cada uno de ellos.

Familia de aluminio	Designación
Aluminio puro, 99% mínimo	1xxx
Aluminio-Cobre	2xxx
Aluminio-Manganeso	3xxx
Aluminio-Silicio	4xxx
Aluminio-Magnesio	5xxx
Aluminio-Magnesio-Silicio	6xxx
Aluminio-Zinc	7xxx
Otros elementos, Al-Sn, etc.	8xxx

**Tabla 2.1:** Grupos de aleación de aluminio.

El grado de endurecimiento o tratamiento viene expresado por letras colocadas después del número de su designación, tal como se recoge en la **Tabla 2.2:**

Designación	Subdivisión	Tratamiento
F		Material tal como se ha fabricado. Sin control en el endurecimiento por deformación.
O		Recocida y recristalizada. Endurecimiento con mínima resistencia y máxima ductilidad.
H		Endurecimiento por deformación, trabajada en frío.
	H1	Endurecido sólo por deformación. El grado de endurecimiento se indica mediante un segundo dígito, H12, hasta el endurecimiento total, H18, que proporciona aproximadamente una reducción del 75%.
	H2	Endurecido por deformación y recocido parcial. Igualmente se indica con un segundo dígito el nivel de trabajado en frío.
	H3	Endurecido por deformación y estabilizado a bajas temperaturas para evitar el endurecimiento por envejecimiento.
T		Tratado térmicamente, endurecida por precipitación.
	T4	Tratada por solución y envejecida naturalmente.
	T5	Enfriada desde la temperatura de fabricación y envejecida artificialmente.
	T6	Tratada por solución y envejecida artificialmente.
	T8	Tratada por solución, trabajada en frío y envejecida artificialmente.

**Tabla 2.2:** Designación del tratamiento o grado de endurecimiento.

Las *aleaciones de aluminio para forja* pueden subdividirse en dos grupos, aquellas que son tratables térmicamente y las que no lo son. Las aleaciones de aluminio para forja no tratables térmicamente no pueden ser endurecidas por precipitación y sólo pueden trabajarse en frío para aumentar su resistencia. Los tres grupos más importantes de estas aleaciones corresponden a las familias de aluminio puro, Al-Mg y Al-Mn.

Sin embargo, el grupo quizás más importante de aleaciones está formado por aquellas que son tratables térmicamente, teniendo lugar el endurecimiento por precipitación. Tales aleaciones combinan elementos químicos como el Cu, Zn, Si y Mg formando las series 2000 de Al-Cu y Al-Cu-Mg, la 6000 de Al-Si-Mg y la 7000 de Al-Zn-Mg, todas ellas endurecibles por precipitación.

Las *aleaciones de aluminio para fundición* se han desarrollado por sus buenas cualidades de colabilidad, fluidez y capacidad de alimentación de los moldes, así como por la optimización de las propiedades de resistencia y tenacidad o resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

El silicio, en cantidades del 5 al 12%, es el elemento de aleación más importante dentro de estas aleaciones, al aumentar sobre todo la colabilidad de las mismas. La adición de magnesio, en porcentajes del 0.3 al 1%, facilita el endurecimiento por precipitación con lo que aumenta las características resistentes. Adiciones de cobre entre el 1 y el 4% aumentan en gran medida la resistencia, sobre todo a temperaturas elevadas.

Para optimizar las propiedades resistentes de las aleaciones de fundición, se realiza el enfriamiento de las piezas en moldes que permiten elevadas velocidades de enfriamiento, lo que produce estructuras en estado sólido sobresaturadas, que tras las correspondientes etapas de envejecimiento alcanzan niveles resistentes considerables [4].

### 2.3.1. ALEACIÓN DE ALUMINIO AlSi7Mg

Las llantas de las cuales se han obtenido las probetas empleadas en este trabajo están fabricadas con la aleación de aluminio AlSi7Mg. Otras formas de designar esta aleación son las que aparece en la **Tabla 2.3** [5]:

EU EN	USA -	Japan JIS	France AFNOR	England BS	Italy UNI	China GB	Sweden SS	Poland PN	Czechia CSN	Russia GOST	Inter ISO
ENAC-AlSi7Mg	356.0 A03560	AC4C	A-S7G	LM25	G-AlSi7Mg	ZL101	AlSi7MgFe	AlSi7Mg	424332	AK7	AlSi7Mg AlSi7Mg(Fe)

**Tabla 2.3:** Diferentes designaciones de la aleación de aluminio.

La composición química de la aleación AlSi7Mg es la que aparece en la **Tabla 2.4** [6]:

%Si	%Fe	%Cu	%Mn	%Mg	%Zn	%Ti	Otros elementos		%Al
							Cada uno	Total	
6.5-7.5	0.13-0.6	0.1-0.25	0.05-0.35	0.2 - 0.45	0.35	0.25	0.05	0.15	Balance

**Tabla 2.4:** Composición química AlSi7Mg.

En la **Figura 2.4** aparecen algunas de sus propiedades:



PROPIEDADES	SISTEMA MÉTRICO
<b>■ FÍSICAS</b>	
Densidad	2.686 g/cc
<b>■ MECÁNICAS</b>	
Dureza Brinell	40 a 70 HB
Módulo de elasticidad	72.4 GPa
Módulo de corte	27.2 GPa
Esfuerzo de tensión	164 MPa
Esfuerzo de fluencia	124 MPa
Elongación en 50mm (2in)	6 %
<b>■ TÉRMICAS</b>	
Punto de fusión	555 a 615 °C
Solidus	555 °C
Liquidus	615 °C
Capacidad de calor específico	389 J/kg-K
Calor latente de fusión	389 kJ/kg
<b>■ DE PROCESO DE FABRICACIÓN PARA PIEZAS</b>	
Temperatura de fusión	675 a 815 °C
Temperatura de colada	675 a 790 °C
Temperatura de solidificación	535 a 540.6 °C

**Figura 2.4:** Propiedades aleación AlSi7Mg.

Características generales:

- Presentación en lingote de 8, 10, 300 y 1000 kg.
- Empleado en el proceso de fundición de molde en arena y permanente.
- Excelente moldeabilidad, buena soldabilidad, hermeticidad, buena resistencia a la corrosión.

Aplicaciones:

- Piezas de bomba y accesorios de aeronaves, bloques de cilindros refrigerados por agua, cilindros de sistemas de freno, cajas de transmisión, llanta de automóvil.

Consecuencia de exceder límites de impurezas:

Un alto contenido de cobre o níquel disminuye la ductilidad y resistencia a la corrosión. Alto contenido de hierro disminuye la resistencia y la ductilidad.

### 2.3.1.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE UNA LLANTA

Este apartado se va a centrar en el proceso de fabricación de una llanta en la planta de MAPSA. El proceso de fabricación comprende las siguientes fases:

#### 1. Proceso de fundición. Moldeo a baja presión:

En la fundición a baja presión, el metal líquido se introduce dentro de la cavidad a una presión aproximada de 1 bar, aplicada desde abajo, de manera que el metal fluye hacia arriba (**Figura 2.5**). La ventaja de este método sobre el vaciado tradicional (fundición por gravedad) es que se introduce en el molde un metal limpio desde el centro del crisol, en

lugar de un metal que ha sido expuesto al aire. Lo anterior reduce la porosidad producida por el gas y los defectos generados por la oxidación, y se mejoran las propiedades mecánicas.

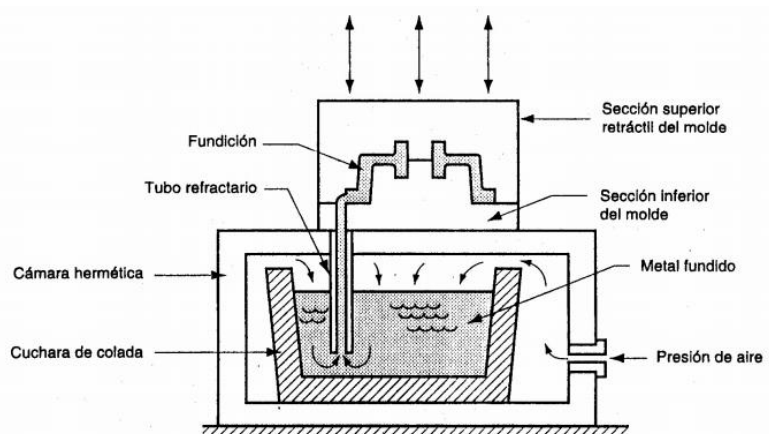


Figura 2.5: Proceso de fundición a baja presión.

## 2. Tratamiento térmico

El tratamiento generalmente realizado sobre este tipo de componente es el tratamiento térmico denominado de bonificación o T6, que consta de 3 fases principales:

i) Tratamiento de puesta en solución.

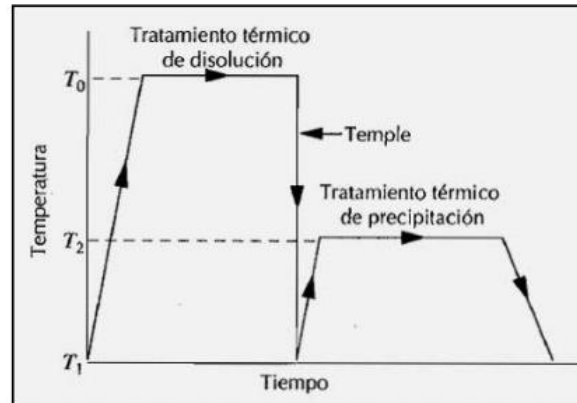
En esta fase del tratamiento se calienta la pieza a tratar a una temperatura en la que aumenta la cantidad de soluto en la solución sólida.

ii) Templado.

Se trata de formar una solución sobresaturada de los elementos endurecedores. Esta etapa es la más crítica de las diferentes fases del tratamiento térmico. La velocidad de templado debe ser mayor que la velocidad de enfriamiento crítico para su composición.

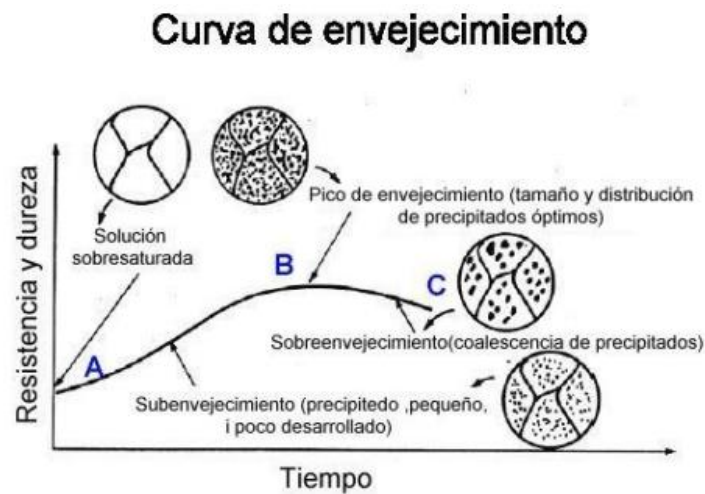
iii) Endurecimiento por precipitación. Precipitación del exceso de soluto o fase. El endurecimiento de la aleación se consigue precipitando el exceso de soluto o fase en forma de un precipitado. El endurecimiento se debe a la deformación de la red (deformación coherente) inducido por el precipitado coherente.

En la **Figura 2.6** se puede ver las diferentes fases de este tratamiento térmico.



**Figura 2.6:** Etapas del tratamiento térmico T6.

En la **Figura 2.7** se puede ver el esquema de la curva de endurecimiento de un tratamiento de precipitación de una aleación de aluminio en función del tiempo para una determinada temperatura.



**Figura 2.7:** Evolución de las características mecánicas en función del tiempo de envejecimiento.

### 3. Proceso de mecanizado

En esta parte del proceso se realiza el mecanizado de la llanta dejándola ya en su forma final. Por una parte se utiliza un torno de control numérico para mecanizar la superficie de revolución de la llanta y un centro de mecanizado por control numérico para realizar los taladros con los que se amarra la llanta al vehículo y el orificio donde posteriormente se introducirá la válvula de inflado del neumático (**Figura 2.8**).



**Figura 2.8:** Torno y centro de mecanizado CNC.

#### 4. Post proceso de mecanizado y preparación para el pintado

Tras el proceso de mecanizado se hace necesario mediante operaciones manuales, o en ocasiones en máquinas específicas, la eliminación de las rebabas producidas en el mecanizado previo, además de realizar un control de calidad del producto.

Una vez realizado este proceso se hace necesario verificar la estanqueidad de cada pieza así como el equilibrado estático y dinámico.

#### 5. Proceso de pintado

Tras la carga en la cadena, las llantas pasan por sucesivos baños ácidos y de aclarados con agua desionizada para dejar la superficie preparada para recibir la pintura en polvo. Inicialmente es aplicado un polvo denominado “primer” que es el que comúnmente se conoce como imprimación en los procesos de pintura habituales.

Posteriormente a la aplicación de este polvo, se polimeriza en un horno a temperaturas relativamente altas, y posteriormente se realiza la aplicación del polvo que dará a la pieza su acabado final, volviendo a pasar por una etapa posterior de polimerización.

## **2.4. CORROSIÓN DEL ALUMINIO**

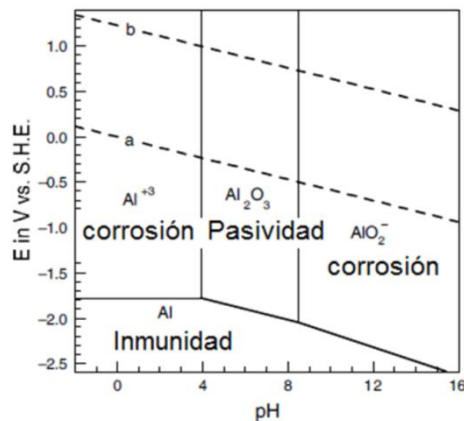
La corrosión puede definirse como el deterioro o degradación de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por parte de su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia que tienen los materiales a buscar su forma

de mayor estabilidad química. Se trata de un proceso natural y espontáneo, aunque puede forzarse en según qué ambientes.

Otra definición de corrosión la denota como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. También se ha definido como el deterioro de un material metálico por circunstancias distintas a la acción mecánica.

El aluminio presenta una buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. Tal y como se deduce de su posición en la tabla de potenciales electroquímicos, pero se pasiva rápidamente con su mera exposición al agua o al aire. La capa pasiva está formada generalmente por alúmina hidratada, que resulta invisible a simple vista, y suele tener un espesor de entre 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes, si la capa pasiva se daña, se auto-regenera en muy poco tiempo.

Las condiciones de estabilidad de esta capa pueden determinarse utilizando el diagrama de Pourbaix, que muestra como el aluminio pasivado en agua permanece así para un rango de pH entre 4 y 8.5 (**Figura 9**). Los límites de ésta pasividad dependen de la temperatura, la estructura de la capa de óxido y las condiciones ambientales.



**Figura 2.9:** Diagrama de Pourbaix del aluminio.

El comportamiento del aluminio frente al efecto de la corrosión es sensible a las posibles impurezas que contenga el material, muchas de las cuales a excepción del magnesio, tienden a ser catódicas con relación al aluminio, por lo que hacen a la matriz aluminica mucho más susceptible. Esto se refleja en la escala de potenciales

electroquímicos, de manera que el metal de alta pureza es mucho más resistente que el aluminio comercial y, en general, que sus aleaciones.

### RELACIÓN PILLING-BEDWORTH DEL ALUMINIO

La relación de Pilling-Bedworth se establece como el cociente entre el volumen que ocupa el óxido formado y el volumen de metal consumido para su formación (Ec.1):

$$R = \frac{V_{ox}}{V_{met}} = \frac{\frac{P_{ox}}{d_{ox}}}{\frac{P_{met}}{d_{met}}} = \left( \frac{P_{ox}}{P_{met}} \right) \cdot \left( \frac{d_{met}}{d_{ox}} \right) \quad (1)$$

Siendo  $P_{ox}$  y  $P_{met}$  el peso de óxido formado y de metal perdido, y  $d_{ox}$  y  $d_{met}$  los pesos específicos de óxido y metal, respectivamente.

Cuando  $R < 1$  el óxido está sometido a tracción lateral, lo que suele provocar su agrietamiento o formación de poros. El recubrimiento entonces no es homogéneo y la cinética de corrosión crecería, es decir, en este caso se puede predecir que se trata de óxidos poco protectores. Si  $R > 1$  el óxido está sometido a compresión lateral, lo que suele dar carácter compacto y cubriente con unas previsibles buenas propiedades protectoras. Sin embargo, si  $R \gg 1$ , caso del wolframio, por ejemplo, lo que refleja la aparición de óxidos muy voluminosos, la película puede perder su carácter protector como consecuencia de la aparición de tensiones internas de compresión fuertes que la ampollan y levanta de la superficie metálica.

En el caso de la alúmina,  $Al_2O_3$ , cuya densidad es  $4 \text{ g/cm}^3$ , el coeficiente Pilling-Bedworth es 1,3 [7].

## **2.4.1. CORROSIÓN POR PICADURA**

El aluminio tiende a atacarse localmente en medios que contienen, entre otros elementos, cloruros, sobre todo si la pieza contiene resquicios o áreas de estancamiento. Así, la forma más común de corrosión en este metal es la corrosión localizada, comúnmente denominada por picadura. Este tipo de ataque se da cuando la capa pasiva

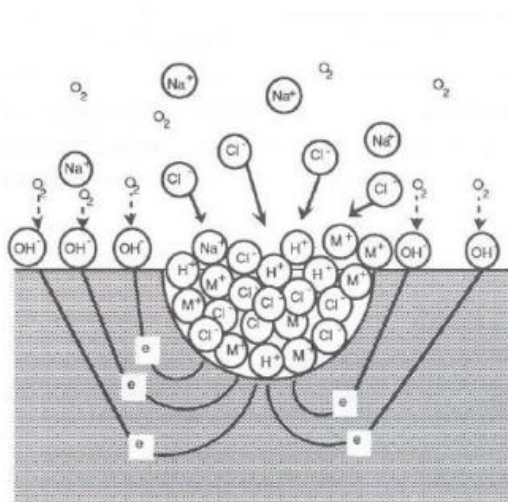
no es completamente protectora o, al ser atacada, no es capaz de regenerarse a la velocidad necesaria ante la presencia de un electrolito.

Se puede por tanto definir la corrosión por picadura como el caso límite en cuanto a la localización del fenómeno de corrosión. El ataque se centra en un área muy reducida respecto a la superficie total expuesta, de manera que la zona afectada no suele constituir más allá del 1% de esa superficie [8].

La picadura se inicia una vez sobrepasado un valor umbral denominado potencial de picadura ( $E_{pic}$ ), para luego propagarse a potenciales menores pero superiores al potencial de re-pasivación ( $E_{prot}$ ).

El punto de iniciación de la picadura es un ánodo, el cual está rodeado de una matriz catódica, lo que deriva en la disolución del metal y en la formación de un hidróxido y en el aumento de la acidez. Sin embargo, como la solución adyacente a la superficie catódica está expuesta al agente corrosivo, el grado de alcalinidad se mantiene en un grado equivalente al de la superficie de la picadura.

Cuando aparece una picadura, los productos insolubles consecuencia del proceso corrosivo actúan de barrera impidiendo la difusión del oxígeno, mientras que el cátodo tiene acceso al oxígeno de la solución (**Figura 2.10**).



**Figura 2.10:** Esquema corrosión por picadura.

Una vez producida la picadura e iniciada su propagación, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes

de la lesión, el mantenimiento de un ambiente ácido y por la deposición de los productos de corrosión en el interior de la cavidad.



# 3. RECUBRIMIENTOS COMO PROTECCIÓN

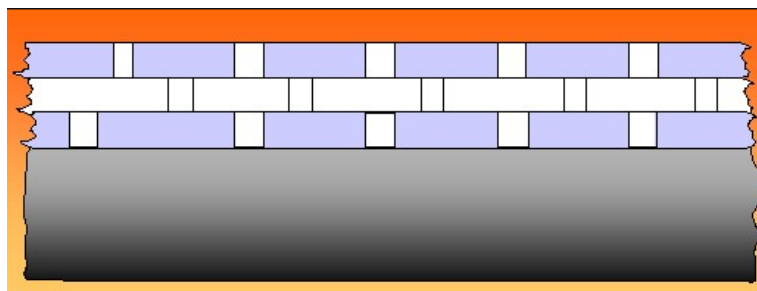
## 3.1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de recubrimientos como método de protección de los diferentes materiales, en especial de los metales, frente A los procesos de corrosión es uno de los métodos más comunes [9]. Principalmente, los recubrimientos se pueden clasificar en metálicos, inorgánicos y orgánicos:

### i) Recubrimientos con películas orgánicas:

Las pinturas son un método universal para proteger contra la corrosión, además de sus efectos decorativos. El principio está basado en crear una barrera de protección que impida el contacto directo del metal con el electrolito. Para ello se requieren la aplicación de capas de imprimación, con la misión de procurar una adherencia óptima con la superficie del metal, y sucesivas capas de pinturas compatibles que disminuyan la probabilidad de acceso del electrolito a la superficie metálica.

Cualquier recubrimiento de naturaleza polimérica, pese al aspecto de continuidad que pueda aparentar, es intrínsecamente un recubrimiento de naturaleza permeable, es decir, una membrana (**Figura 3.1**). En consecuencia, en el análisis de su comportamiento se deben tener en cuenta varios aspectos que van a condicionar su comportamiento en servicio. De todos ellos el más importante es el de la permeabilidad de la membrana respecto al agua o a la humedad ya que el agua es el líquido o el vapor, humedad, que más habitualmente está en contacto con cualquier pintura [14].



**Figura 3.1:** *Textura de una chapa pintada.*

Algunas soluciones que se pueden plantear al problema de la permeabilidad del recubrimiento polimérico son:

- Utilizar varias manos de pintura: de este modo, el reticulado de cada una de ellas, que es independiente, contribuye a disminuir notablemente la permeabilidad total.
- Otra solución es emplear pinturas con un elevado índice de reticulación.
- Una tercera lo es la adición de cargas que actúen como colmatadores de los huecos de la reticulación.

Al tratarse de un problema de difusión, cuanto mayor sea el camino a recorrer, es decir el espesor de la película, mayor será el efecto protector. Pero aumentar mucho el espesor tiene dos problemas: uno mecánico, debido a una película demasiado gruesa y otro económico, debido al mayor coste de la propia pintura y de su aplicación.

Además, una pintura debe tener buena adherencia y elementos inhibidores de la corrosión y seguir a la superficie en sus deformaciones, pues el agrietamiento inhibe la acción beneficiosa de la pintura al quedar la chapa desnuda.

#### ii) Recubrimientos con películas metálicas:

Los recubrimientos metálicos se obtienen por diversos procedimientos, fundamentalmente por inmersión en caliente o electrodeposición. El principio de protección frente a la corrosión es diferente según la naturaleza del metal de recubrimiento.

- Recubrimientos con metales más electropositivos. La protección se realiza por el principio del efecto barrera analizado con las pinturas, pero con el inconveniente de que si existe poros o agrietamiento, el metal base actúa como ánodo.
- Recubrimiento con metales más electronegativos. La protección se realiza por el principio de protección anódica, en la variante de ánodos de sacrificio, con una alta densidad de superficie anódica y baja de metal catódico a proteger.

Entre los ejemplos de protecciones nobles está el niquelado, cromado, estañado que se usa también como efecto decorativo.

En uso de protección anódica son los recubrimientos de zinc, zinc - níquel, zinc - aluminio, cadmio; bien en proceso de electrodeposición o en caliente. Como en el caso de las pinturas la resistencia a la corrosión del metal protegido se optimiza con el espesor de la capa depositada, la fase cristalina constituyente y la menor densidad de poros o grietas del depósito.

iii) Otros recubrimientos:

Para algunas aplicaciones es deseable cubrir el acero con un recubrimiento cerámico que le confiera un acabado terso y duradero. El acero se recubre normalmente con una capa de porcelana formada por una fina capa de vidrio fundido en la superficie del acero de tal modo que se adhiera bien y presente un coeficiente de expansión ajustado al metal base. En algunas industrias químicas se ha impuesto el uso de recipientes de acero vidriados ya que son fáciles de limpiar y tienen gran resistencia a la corrosión.

## **3.2. POLIURETANO**

El poliuretano es un polímero que se obtiene mediante condensación de bases hidroxílicas combinadas con diisocianatos. Los poliuretanos se clasifican en dos grupos, definidos por su estructura química, diferenciados por su comportamiento frente a la temperatura. De esta manera pueden ser de dos tipos: poliuretanos termoestables o poliuretanos termoplásticos (según si degradan antes de fluir o si fluyen antes de degradarse, respectivamente). Los poliuretanos termoestables más habituales son espumas, muy utilizadas como aislantes térmicos y como espumas resilientes. Entre los poliuretanos termoplásticos más habituales destacan los empleados en elastómeros, adhesivos selladores de alto rendimiento, suelas de calzado, pinturas, fibras textiles, sellantes, embalajes, juntas, componentes de automóvil, en la industria de la construcción, del mueble y múltiples aplicaciones más [10].

### **3.2.1. QUÍMICA DEL POLIURETANO**

La química del poliuretano tiene como principal protagonista al grupo isocianato (-NCO). Este grupo contiene un átomo de carbono altamente electrofílico que puede ser atacado por diferentes grupos nucleófilos provistos de hidrógenos lábiles, como es el

caso del grupo hidroxilo, amina o tiol para dar uretanos, ureas o tiocarbamatos respectivamente, o con agua para dar una amina. El hecho de que se libere  $\text{CO}_2$  mediante esta última reacción, es aprovechado para la síntesis de espumas de poliuretano.

A elevadas concentraciones del grupo isocianato y a altas temperaturas, el grupo isocianato puede reaccionar con uretanos para dar grupos alofanato o con ureas para dar grupo Biuret. En ambas reacciones el grupo N-H del uretano o urea, reacciona con el isocianato formando un punto de entrecruzamiento en la red polimérica. Cuando el propósito es obtener materiales termoplásticos estas reacciones son consideradas laterales y pueden ser evitadas llevando a cabo la reacción a temperaturas moderadas. Sin embargo, cuando se pretende obtener un poliuretano entrecruzado estas reacciones deben ser consideradas como interesantes (Figura 3.2).

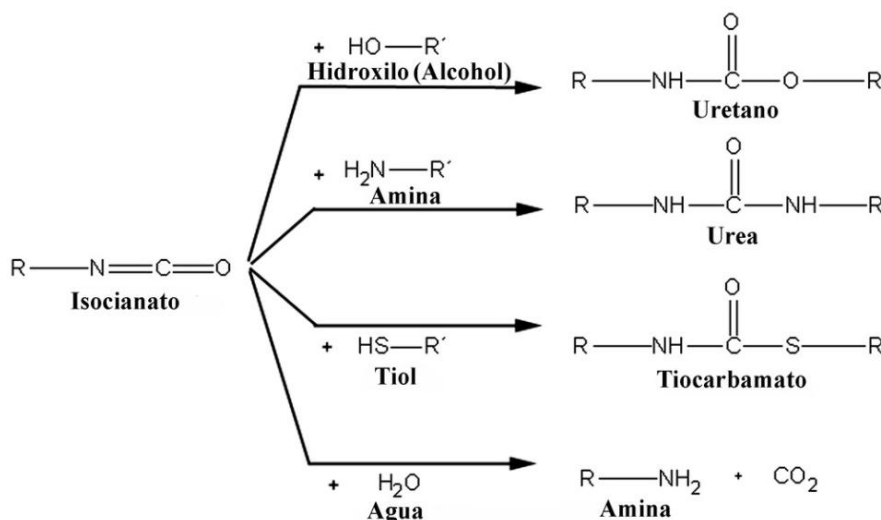


Figura 3.2: Reacciones comunes del grupo isocianato ( $-\text{NCO}$ ).

La polimerización se consigue creando moléculas de diisocianato difuncionales ( $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ ) con dibases ( $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ ,  $\text{HN}-\text{R}''-\text{NH}$ , o  $\text{HS}-\text{R}'''-\text{SH}$ , por ejemplo) en proporción estequiométrica ( $\text{NCO}/\text{OH}=1$ ), lo que hace que las moléculas comiencen a unirse por ambos lados del grupo diisocianato hasta dar lugar a un polímero de alto peso molecular.

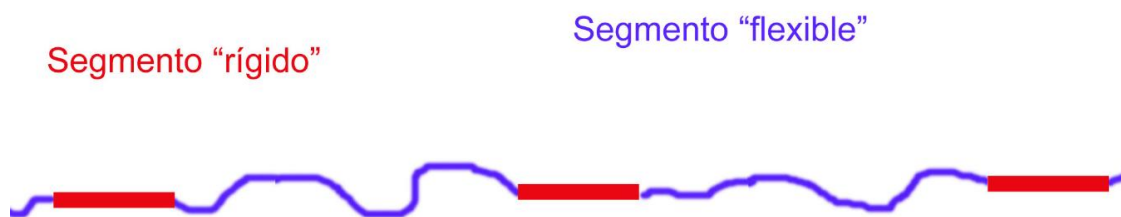
### POLIOLES

Los poliuretanos suelen ser preparados a base de dioles de medio peso molecular (500-2000 g/mol). Estos suelen comprender alrededor del 50-60% masa del peso total del

poliuretano, y suelen ser parte del denominado «segmento flexible». Los más comunes son: poliéteres, poliésteres y policarbonatos.

### DIISOCIANATOS

El segundo componente del poliuretano es una mezcla de isocianatos, a veces prepolimerizados con algunos dioles, con un contenido de grupos isocianato, -NCO, que puede variar desde el 18 al 35 % en funcionalidad. Suelen ser parte del denominado «segmento frígido» (Figura 3.3).



**Figura 3.3:** Segmentos de los poliuretanos. Según su grado de segmentación (balance entre segmentos rígidos y flexibles) se obtienen materiales muy diversos y con diferentes propiedades.

## 3.2.2. PINTURA DE POLIURETANO

Los revestimientos de poliuretano, de modo general, se presentan como pinturas de dos componentes. La base puede ser un poliéster y el catalizador un poli - isocianato. Entre los diversos tipos de poliuretanos que se comercializan en la actualidad, se citan los siguientes:

- Poliuretano acrílico: Las pinturas de poliuretano acrílico son consideradas las más accesibles de todas las pinturas de poliuretano (en comparación con el poliuretano poliéster). Estas pinturas ofrecen más protección contra la abrasión, las manchas y los químicos que la mayoría de las pinturas estándar, pero no tanta como la que ofrecen las de poliéster.

Las aplicaciones comunes para el poliuretano acrílico son los automóviles y las torres de agua, sobre superficies donde la fricción es limitada y hay posibilidades de abrasión. El poliuretano acrílico puede aplicarse con una pistola de aerosol, una lata de aerosol o con una brocha. Al aplicarse con una pistola o una lata, el poliuretano es más delgado que al aplicarse con una

brocha, pero seca con mayor rapidez. Pueden necesitarse unos diez días para que el poliuretano se endurezca y se seque por completo. También viene en acabados brillantes, semi-brillantes y satinado.

- Poliéster poliuretano: El poliéster poliuretano es considerado como la opción que ofrece protección óptima pues tiene gran resistencia a las manchas, a la abrasión y a los químicos. Estas pinturas son usadas para proteger aviones, botes y pisos.

Como con el acrílico poliuretano, el poliéster poliuretano puede aplicarse con una pistola de aerosol, una lata de aerosol o una brocha. Al aplicarse con una pistola o lata, el poliuretano es más delgado que si es aplicado con una brocha, pero se seca más rápido. Pueden necesitarse unos diez días para que el poliuretano se endurezca y se seque por completo. También viene en acabados brillantes, semi-brillantes y satinado [11].

## 3.3. POLÍMEROS CONDUCTORES

### 3.3.1. INTRODUCCIÓN

Por lo general, los materiales poliméricos no son buenos conductores de la electricidad debido principalmente a la ausencia de electrones libres. Pero dentro de esta clase de materiales, están los conocidos como polímeros conductores. Estos tienen la característica de tener propiedades similares a los conductores metálicos en lo referente a la conductividad. La principal razón de la capacidad de conducción es la existencia de extensas cadenas de enlaces dobles conjugadas que facilitan el movimiento de electrones a lo largo de la cadena polimérica (combinación enlaces dobles C=C y simples C-C). Un dato a remarcar de estos materiales es la capacidad de conducir corrientes de hasta  $1,5 \times 10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$  lo que equivaldría a una cuarta parte en volumen de la conductividad del cobre.

Los polímeros conductores se clasifican en tres categorías:

i) Polímeros orgánicos covalentes: En este grupo entrarían todos los compuestos derivados del acetileno o polímeros heterociclos a los que se somete a un

proceso de dopado para que puedan adquirir una estructura de polímero conductor con movilidad de cargas.

ii) Metal-macrociclos poliméricos: Consiste en la formación de complejos de metal- macrociclos, complejos metálicos con un sistema macrocíclico coordinado con un metal de transición. Su carácter cuasi unidimensional les permite conducir electrones a lo largo de la dirección de su eje.

iii) Complejos de transferencia de carga (CTC). Definen la transferencia parcial de un electrón de una molécula dadora a una molécula aceptora formando un cristal iónico en el que los aniones o los cationes o ambos simultáneamente, sean grupos de cierta complejidad.

Este fenómeno de conductividad en polímeros se ha observado en compuestos como el poliacetileno, polipirrol, poliparafenileno y polianilina.

Para que se cumpla que un polímero sea conductor es imprescindible que aparezca un flujo eléctrico proveniente del movimiento de electrones. Este proceso sólo es posible si existen bandas de energías discretas parcialmente llenas que puedan ser ocupadas por los electrones. Existen dos tipos de bandas que determinan las propiedades de conducción, la banda de valencia de mayor grado de ocupación y la banda de conducción.

Los polímeros convencionales tienen su banda de valencia llena y su banda de conducción vacía con una amplia separación energética entre ambas lo que lo convierte en productos aislantes. En cambio, los polímeros conductores junto a la actuación de agentes dopantes permiten variar el número de electrones localizados en cada banda. Esta modificación es la indispensable para que aparezca la conductividad.

### 3.3.2. APLICACIONES

Gracias a las propiedades destacadas de los polímeros conductores, como su baja densidad, elevada flexibilidad y su facilidad de producción, hacen que su gama de aplicaciones sea muy amplia y variada.

De entre la gran multitud de aplicaciones se podrían resaltar:

- Fabricación de baterías recargables consiguiendo propiedades mejores a las baterías metálicas.
- Recubrimientos antiestáticos y motores de accionamiento térmico para aplicaciones de movimiento lineal como las antenas o ventanas eléctricas.
- Cableado de aviones y componentes aeroespaciales.
- Recubrimientos antiestáticos en pavimentos o envases.
- Materiales para apantallamiento electromagnético.
- Sensores de nivel de combustible y dispositivos electrónicos (transistores, diodos, monitores de pantalla plana...).
- Cables moleculares que pueden ser incorporados a dispositivos electrónicos de tamaño nanométrico.

#### PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN

Las propiedades inhibitoras de la corrosión de los polímeros conductores fueron sugeridas por MacDiarmid en 1985.

Se han propuesto distintos mecanismos que podrían explicar esta protección contra la corrosión. Uno, o más de uno, es posible que ocurran al mismo tiempo. De todos modos, la naturaleza de ninguno de estos mecanismos ha sido suficientemente probada.

El primer mecanismo es un proceso galvánico por el cual el polímero tiene un potencial de oxidación más bajo que provoca que el material quede protegido. El polímero se oxida y forma una capa densa y muy adherente, de baja porosidad que protege el revestimiento y el metal. Como los polímeros oxidados son generalmente insolubles, al contrario de lo que pasa con el zinc, que se incluye en muchos recubrimientos como un aditivo anticorrosivo, la protección es mucho más duradera.

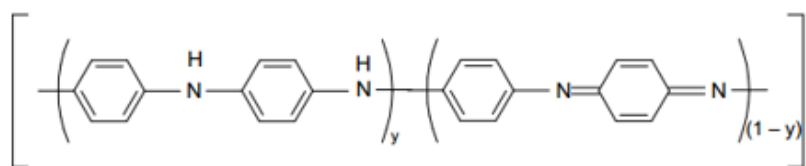


Otro mecanismo propuesto es que el polímero reacciona con la superficie del metal y contribuye a la formación de una capa de pasivación. Esta capa protege al metal, o bien mediante un efecto barrera, o bien mediante un cambio de potencial, o bien mediante los dos procesos.

El tercer mecanismo consistiría en la formación de un campo eléctrico en la superficie del metal que restringiría el flujo de electrones del metal a las sustancias oxidantes, evitando así la corrosión del mismo.

### 3.3.2. POLIANILINA: SÍNTESIS Y PROPIEDADES

La polianilina (PANI) es un polímero intrínsecamente conductor y una de las áreas de aplicación más exploradas de este polímero es la protección frente a la corrosión de metales. En años recientes se han realizado estudios para probar que los recubrimientos que contienen polianilina son capaces de pasivar la superficie metálica y por lo tanto prevenir la corrosión en los poros. Las principales características que definen a este polímero son: su alta conductividad eléctrica, bajo coste de producción, sencillez en el proceso de fabricación, alta estabilidad atmosférica, resistencia a temperaturas elevadas, cambios de color a diferentes potenciales lo que ayuda a identificar su estado de oxidación y posibilidad de presentarse en diferentes estados redox en función del número de protones unidos al nitrógeno y que determinan el grado de oxidación del polímero (**Figura 3.4**).



**Figura 3.4:** Estructura química de la polianilina.

En la **Figura 3.5** se representan las diferentes formas en las que se puede encontrar la polianilina dependiendo de su grado de oxidación. Estos estados se pueden identificar como totalmente reducido (leucoemeraldina base o PANiLEB), 50% de los nitrógenos en forma del grupo imina ( $R_1R_2C=NR_3$ ) y en menor cantidad el otro 50% en estado reducido (amina,  $R_1R_2NR_3$ ) (emeraldina base o PANiEB) y por último todos los nitrógenos están como grupo imina (polímero totalmente desprotonado lo que es lo mismo totalmente

oxidado, penigranilino (PAniPNB). En cualquier de estas tres formas citadas el polímero no es conductor cuando las bandas de energía estén totalmente llenas o totalmente vacías. Así, lo que hace peculiar a la polianilina es el estado en el que se encuentra parcialmente desprotonado donde la emeraldina base puede ser protonada sin que sea necesario llegar al estado de oxidación.

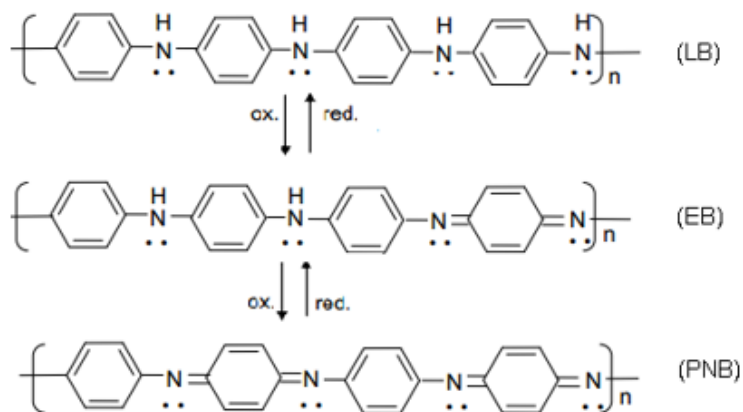


Figura 3.5: Estados de oxidación de la polianilina.

La forma conductora emeraldina sal (ES) puede ser obtenida por dopaje oxidativo de la leucoemeraldina base o por protonación de la emeraldina base por dopaje de ácidos protónicos ( $H^+A^-$ ). La formación de la emeraldina sal es representada de las dos formas posibles en la Figura 3.6. Este proceso se puede afirmar que está bien definido experimentalmente y que además con la obtención de la emeraldina base en forma de sal se obtiene el producto más conductor posible. Si se focaliza en la teoría de las bandas para explicar su conductividad se ha comprobado que el comportamiento metálico aumenta cuando las bandas están medio llenas.

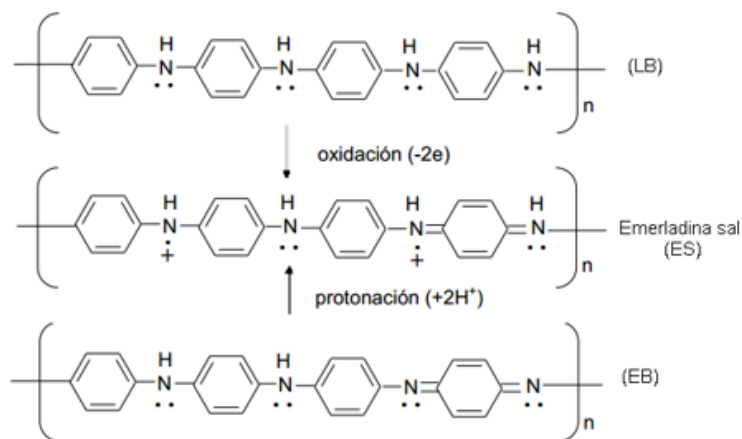


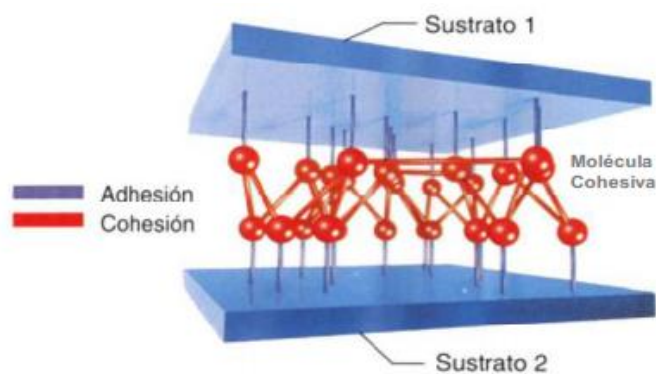
Figura 3.6: Formación de la polianilina emeraldina sal.

Existen diferentes metodologías para su producción y síntesis que consisten en la oxidación de la anilina con procesos tanto electroquímicos como químicos. Los procesos químicos tienen como desventaja la generación de desechos químicos variados (polimerización parcial no homogénea) por este motivo es más común la vertiente electroquímica. Mediante la oxidación electroquímica (presencia de ácido sulfúrico, nítrico u otros) y ciclos repetidos de oxidación-reducción al electrodo se es capaz de controlar la cantidad, tamaño y la forma de polímero formado a la vez que se obtienen registros de la corriente-potencial, datos de gran utilidad para caracterizar y cuantificar las reacciones electroquímicas realizadas.

El gran inconveniente de la polianilina es la poca solubilidad que ofrece con la mayoría de disolventes orgánicos lo que dificultan su procesamiento y la dependencia del pH con su conductividad, cuando el pH es superior a 3 la conductividad de la polianilina disminuye bruscamente y por lo tanto pierde sus propiedades.

### 3.4. ADHERENCIA

La adherencia es un fenómeno interfacial que puede ocurrir cuando dos superficies próximas forman una interfase debido a la acción de fuerzas físicas y químicas. En la **Figura 3.7** se puede ver las diferentes fuerzas que entran en juego en una unión adhesiva entre dos sustratos; por una parte la adhesión, que es la fuerza de unión entre el adhesivo y el sustrato y, por otra parte, la cohesión, que es la fuerza interna del adhesivo.



**Figura 3.7:** Diferencia entre adhesión y cohesión.

No se comprenden bien las causas que produce la adherencia, y esto explica la existencia de numerosas teorías que tratan de explicarla, como la eléctrica, la de difusión, la reológica, etc.

Al aplicar un adhesivo sobre una base es necesario considerar una serie de factores a tener en cuenta. Los más importantes son:

- i) Que el adhesivo y la base sean lo más compatible posible.
- ii) Que la base esté perfectamente preparada para que el adhesivo la empape sin que haya interferencias.
- iii) Una vez extendido el adhesivo se produce la polimerización del mismo sobre la superficie base, lo que conlleva:
  - Contracción del adhesivo.
  - Endurecimiento.

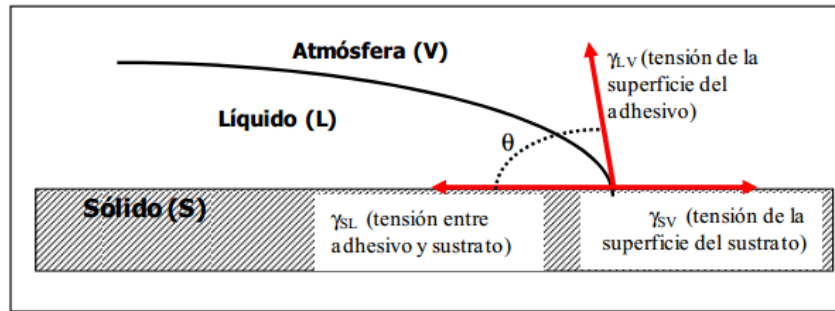
Estos dos aspectos producen esfuerzos que tienden a separar el adhesivo de la base. Para evitar esto, hay que:

- Elegir adhesivos menos rígidos que la propia base.
  - Mantener la superficie tan fina y pulida como se pueda.
- iv) Existen distintos tipos de uniones adhesivo-base, como son:
    - Uniones primarias: son uniones en las que se dan enlaces entre átomos y moléculas del tipo electrovalente, covalente y metálico.
    - Uniones secundarias: se producen enlaces por fuerzas de Van der Waals.

Los dos parámetros principales que sirven para determinar cuáles son los adhesivos correctos para una base dada son:

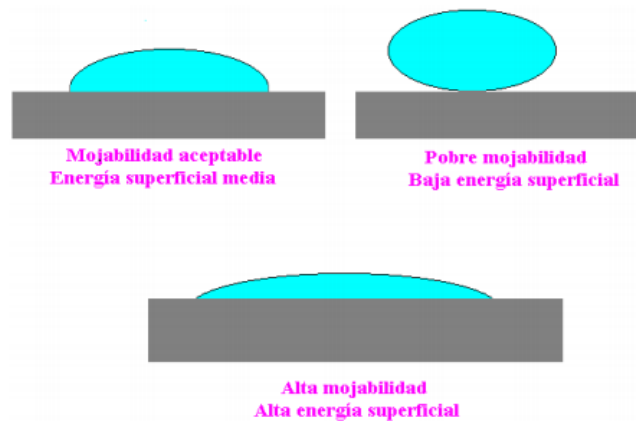
#### A) Tensión superficial crítica

Determina que el adhesivo empape bien a la base. Se determina midiendo el ángulo que forma una gota de adhesivo, líquido, con la base, sólido, en el punto de contacto (**Figura 3.8**).



**Figura 3.8:** Esquema de la relación entre energía superficial de sólido, líquido y vapor en equilibrio.

El líquido debe tener una tensión superficial crítica inferior a la de la base, y cuanto menor sea, mejor mojará. En la **Figura 3.9** se puede ver los diferentes grados de mojado.



**Figura 3.9:** Diferentes grados de mojado.

### B) Solubilidad

Determina la compatibilidad entre el líquido y la base. Se basa en que para que el conjunto base-adhesivo sea estable, la energía interna global del sistema debe ser inferior a la de ambas partes por separado. Esto se representa mediante la siguiente expresión (Ec. 2):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2)$$

Donde:

$\Delta G$ : Variación de energía libre.

$\Delta H$ : Variación de entalpía o calor de mezcla.

$\Delta S$ : Variación de entropía.

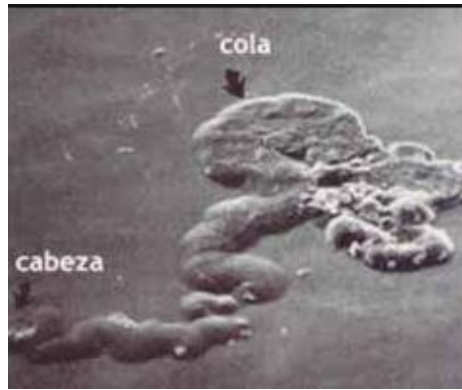
### 3.5. CORROSIÓN FILIFORME

La corrosión filiforme es un tipo particular de corrosión en resquicio, y se produce en metales que presentan una superficie cubierta por una fina película orgánica, habitualmente una pintura anticorrosiva, normalmente del orden de 0,1 mm de espesor. Este fenómeno de corrosión en resquicio transcurre a través de un mecanismo de aireación diferencial.

La morfología del ataque se caracteriza por la aparición de finos filamentos que se inician en una o más fuentes, y se desarrollan en direcciones más o menos aleatorias. El ataque se inicia normalmente en un defecto o rasguño mecánico producido en el recubrimiento, y los filamentos son finas galerías formadas por productos de corrosión que aparecen debajo del recubrimiento. Las grietas filiformes se muestran, desde el punto de vista morfológico, como finas estrías en forma de tentáculos o brazos de araña. La grieta filiforme crece perpendicular a la ralladura. La anchura de la grieta está comprendida entre 0,05 y 3 mm, dependiendo del tipo de recubrimiento y del ambiente corrosivo. La profundidad más común oscila en torno a las 8  $\mu\text{m}$ .

Como se ha indicado, el fenómeno se inicia normalmente en arañazos u otros defectos del recubrimiento. En cualquier caso, son imprescindibles ambientes húmedos y zonas aireadas para que se produzca este tipo de ataque, que sólo aparece cuando la humedad relativa se encuentra entre el 55 y el 90 %.

La grieta filiforme está caracterizada por una "cabeza" de avance y una "cola" donde se acumulan los productos de corrosión (**Figura 3.10**).



**Figura 3.10:** *Imagen tomada por MEB que muestra la cabeza y la cola de una región de ataque por corrosión filiforme de aluminio con un recubrimiento de policloruro de vinilo (PVC) El aspecto de los productos de corrosión es gelatinoso (tomado de [15]).*

Puede concluirse que, como consecuencia del avance y progreso de la grieta, se produce un ampollamiento y despegue de la capa del recubrimiento protector (pérdida de adherencia) [15].





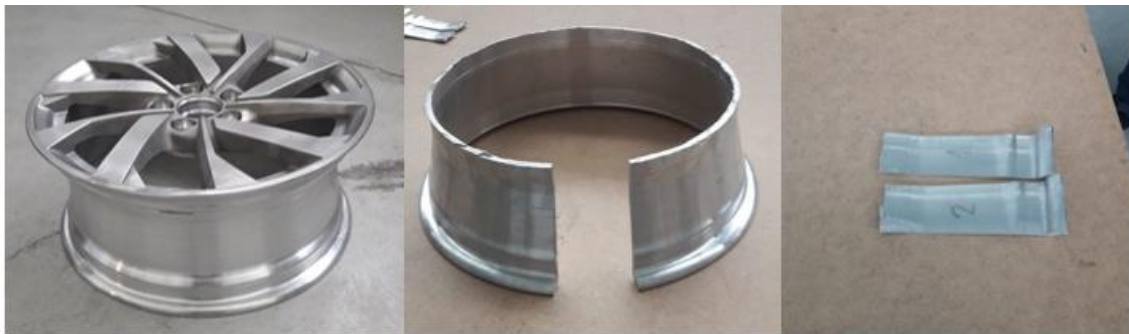
## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

#### 4.1.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

Las probetas con las que se han realizado los diferentes ensayos provienen de un par de llantas de la empresa MAPSA ubicada en Orcoyen.

Una vez recibidas las llantas se han cortado unas probetas con unas dimensiones de aproximadamente 80 x 30 x 4 mm. En la **Figura 4.1** aparece una llanta de la que se han cortado un par de probetas.



**Figura 4.1:** Una de las llantas de la que se han obtenido las probetas.

El material del que está fabricada la llanta es AlSi7Mg, que es una aleación aluminio-silicio.

#### 4.1.2. PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Para recubrir una superficie metálica la superficie tiene que estar limpia de un sinnúmero de elementos extraños que existen sobre ella procedentes de cada una de las operaciones anteriores o de la propia vida en servicio anterior del material. Entre ellos puede haber aceites de todo tipo procedentes de operaciones mecánicas (estampado, taladrado, fresado, etc.) o adicionados para dar una protección temporal contra la

corrosión a estas superficies durante su transporte y almacenamiento; también puede haber restos de arena, en el caso de piezas de fundición; o superficies directamente oxidadas como consecuencia de su exposición a la intemperie. [1]

En el caso del aluminio, al poseer un potencial electroquímico muy bajo, se forma una capa de óxido de aluminio compuesta por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inmediatamente después de su exposición a la intemperie. La presencia de tal capa de óxido en la superficie resulta en una pobre adherencia de un recubrimiento orgánico sobre la superficie del aluminio. Esto es debido a la baja energía superficial y también a la baja rugosidad de la superficie del aluminio en presencia de la capa de óxido. Para conseguir unas propiedades adherentes fiables del recubrimiento orgánico en la superficie del aluminio, la capa de óxido formada naturalmente debe ser eliminada y reemplazada con una nueva capa de óxido resistente a la corrosión. El método más exitoso y ampliamente usado para remover la capa de óxido es una limpieza alcalina seguida de una inmersión en una solución ácida. Para a continuación realizar un tratamiento de conversión [2].

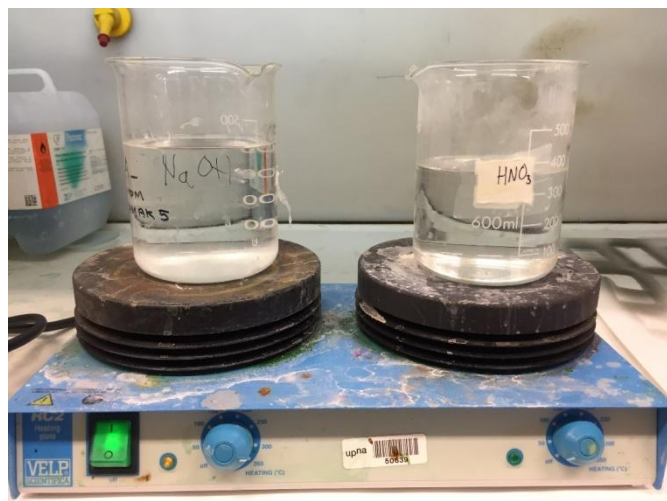
#### 4.1.2.1. DESENGRASADO Y DECAPADO

Una vez las probetas ya estaban cortadas se realiza una limpieza alcalina de éstas seguido de una inmersión en una solución ácida. El procedimiento que se ha llevado a cabo es el siguiente:

- Baño en una solución alcalina al 5% en peso de NaOH a 50°C durante 3 minutos.
- Baño en una solución ácida al 50% en peso de  $\text{HNO}_3$  durante 1 minuto.

Después de ambos baños se debe limpiar con abundante agua destilada las probetas y esperar a que se sequen.

En la **Figura 4.2** aparecen las soluciones que se prepararon:



**Figura 4.2:** Soluciones preparadas para el desengrase y decapado.

#### 4.1.2.2. TRATAMIENTO DE CONVERSIÓN DE ZR

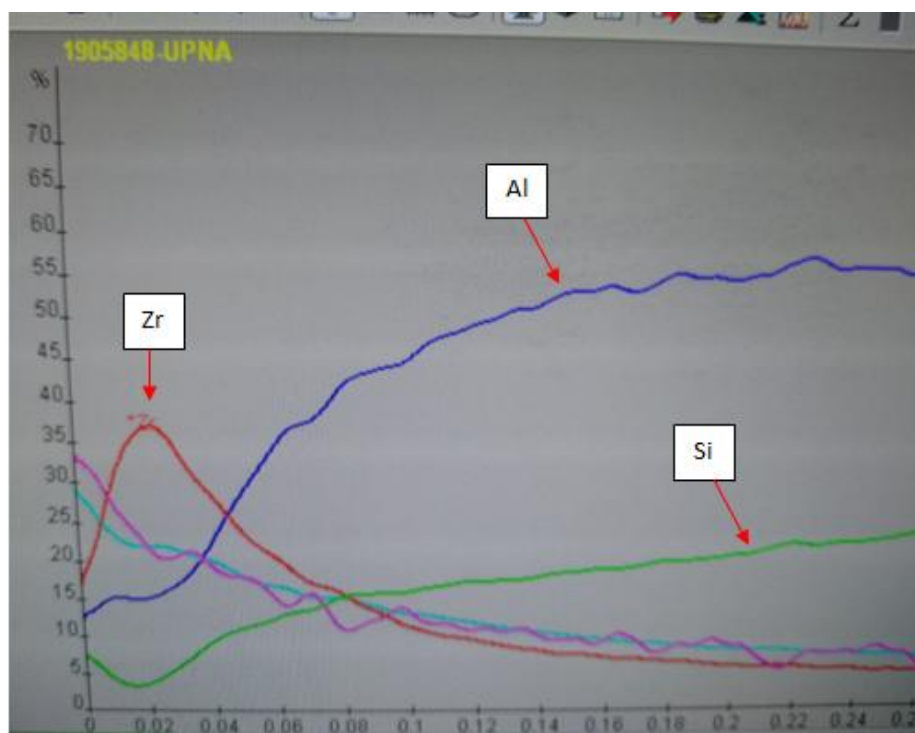
Dada la diferente naturaleza del sustrato y del recubrimiento polimérico, se realiza un tratamiento de conversión que va a dar lugar a una capa intermedia entre estos dos, con el fin de lograr una mayor adherencia entre ellos. Esta capa intermedia es tanto adherente con el sustrato como con el recubrimiento y se le suele denominar capa de fondo o de anclaje, y tiene como objetivo que el recubrimiento propiamente dicho esté bien adherido o, como su propio nombre indica, bien anclado al material base para que soporte todos los esfuerzos en servicio, no sólo mecánicos, sino también de naturaleza electroquímica, a los que va a ser sometido.

La denominación de esta capa alude a que se obtiene por reacción del material de la superficie con un producto químico para obtener una capa superficial muy adherente [1].

[3] Para realizar el tratamiento de conversión se sumergen las muestras en un baño durante 10 minutos a 55°C que contiene:

- 0,0014 mol/l de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$
- 5 g/l de  $\text{H}_2\text{BO}_3$
- 10 g/l de  $\text{KNO}_3$
- 0,4 ml de  $\text{HNO}_3$  (4N)

Se manda una probeta al AIN para analizar mediante la técnica GDOES si hay zirconio en la superficie. Le mandan la siguiente foto a Carlos (**Figura 4.3**). Por lo demás, transcribo lo que le mandó el técnico de AIN a Carlos: "En los primeros 50-60 nm – aunque no te fíes de la profundidad porque la muestra es muy rugosa, se ve una mayor concentración de Zr (rojo), además de O (rosa) y C (azul claro). Las señales de Aluminio son las línea azul oscura, y la de Si la línea verde."



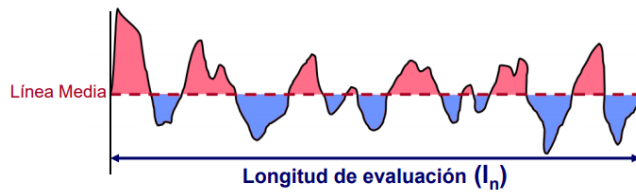
**Figura 4.3:** Análisis mediante GDOES de los elementos químicos presentes en la superficie.

Este tratamiento de conversión en base zirconio va a influir en las propiedades de adhesión del recubrimiento orgánico al afectar química y morfológicamente la superficie, aumentando su rugosidad y energía superficial [4].

Por ello, y debido a lo anterior, se mide la rugosidad (Ra) de una probeta antes y después del tratamiento de conversión de zirconio. Y lo mismo con la energía superficial, midiendo el ángulo de contacto antes y después del tratamiento.

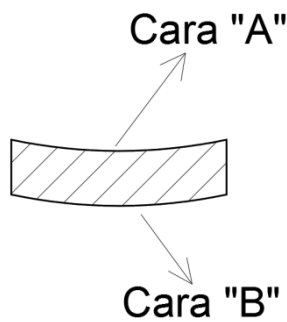
#### RUGOSIDAD MEDIA Ra

Se define la rugosidad media Ra como el promedio aritmético de las desviaciones del perfil de rugosidad desde la línea central a lo largo de la longitud de evaluación L. Su expresión es la siguiente (**Figura 4.4**):



$$R_a = \frac{1}{l_n} \int_0^{l_n} |y(x)| dx$$

**Figura 4.4:** Rugosidad media  $R_a$ .



Para la medida de la rugosidad se mide la  $R_a$  (rugosidad media) de una muestra, en el que se observa que hay que hay diferencias de  $R_a$  entre las caras de las probetas. Se mide la  $R_a$  en la cara "A" y cara "B" (Figura 4.5).

**Figura 4.5:** Sección de una probeta. Distinción entre caras.

El rugosímetro que se utiliza para realizar las mediciones es de la marca Mahr y modelo MarSurf M300 (Figura 4.6).



**Figura 4.6:** Rugosímetro empleado en las mediciones. Marca Mahr y modelo MarSurf-300.

En la **Tabla 4.1** aparecen los valores obtenidos en una probeta en la que se han medido la cara "A" y "B".

	Ra ( $\mu\text{m}$ )			
	Desengrase	Trat. Zr	Desengrase	Trat. Zr
	Cara "A"	Cara "A"	Cara "B"	Cara "B"
Medición 1	6,62	7,22	3,48	3,60
Medición 2	6,79	7,20	3,44	3,40
Medición 3	6,77	7,41	3,38	3,49
Medición 4	6,57	7,11	3,41	3,45
Medición 5	6,86	7,29	3,36	3,52
Medición 6	6,45	6,95	3,46	3,51
Media	6,68	7,20	3,42	3,50
Variación Ra	7,79%		2,14%	

**Tabla 4.1:** Medidas de Ra

En la **Tabla 4.1** aparecen los resultados obtenidos antes y después del tratamiento de conversión de zirconio. En ella se puede observar que se produce un aumento de la rugosidad media Ra, siendo de casi un 8% en la cara "A" y algo más de un 2% en la cara "B". También se midió el nº de picos por cm, siendo en todos los casos de 20 picos/cm.

### MEDIDA DE ENERGÍA SUPERFICIAL. ÁNGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido.

Si se considera un líquido que ha caído sobre una superficie sólida. Si el líquido es atraído fuertemente por la superficie sólida, por ejemplo agua sobre un sólido hidrófilo, la gota se extenderá completamente por el sólido y el ángulo de contacto será aproximadamente 0°. Para los sólidos que sean menos hidrófilos el ángulo de contacto puede variar entre 0° y 30°. Si la superficie del sólido es hidrófoba el ángulo de contacto será mayor que 90°. En superficies muy hidrófobas el ángulo puede ser mayor a 150° e incluso cercano a 180° [5].

Así, se ha medido el ángulo de contacto sobre una probeta únicamente desengrasada y otra sobre una probeta que ha sido tratada mediante el tratamiento de conversión. En la **Figura 4.7** aparece el equipo utilizado.

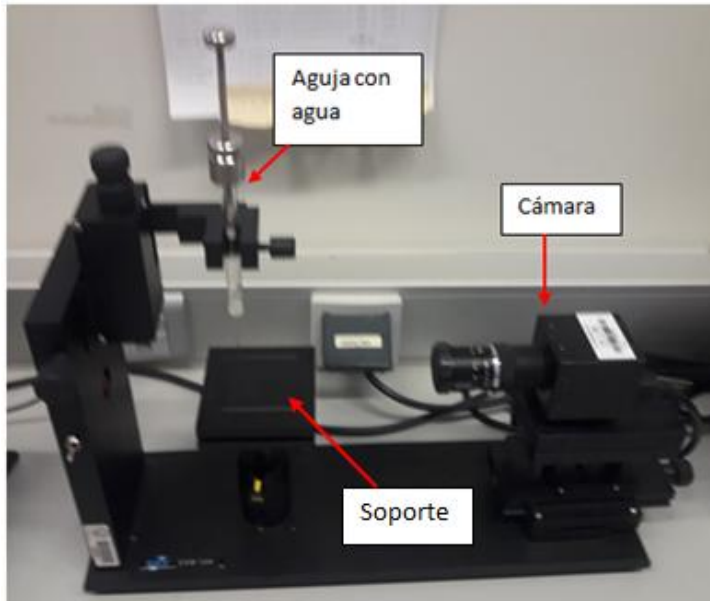


Figura 4.7: Equipo para medición de ángulo de contacto.

El equipo consiste en una aguja con agua, un soporte para colocar la pieza la cual se quiere medir el ángulo de contacto y una cámara con la que se sacará una foto y, después con la ayuda de un programa informático, se mide el ángulo.

En la Figura 4.8 y Figura 4.9 aparecen los resultados obtenidos, primero en probeta sólo desengrasada y después en probeta con tratamiento de conversión.

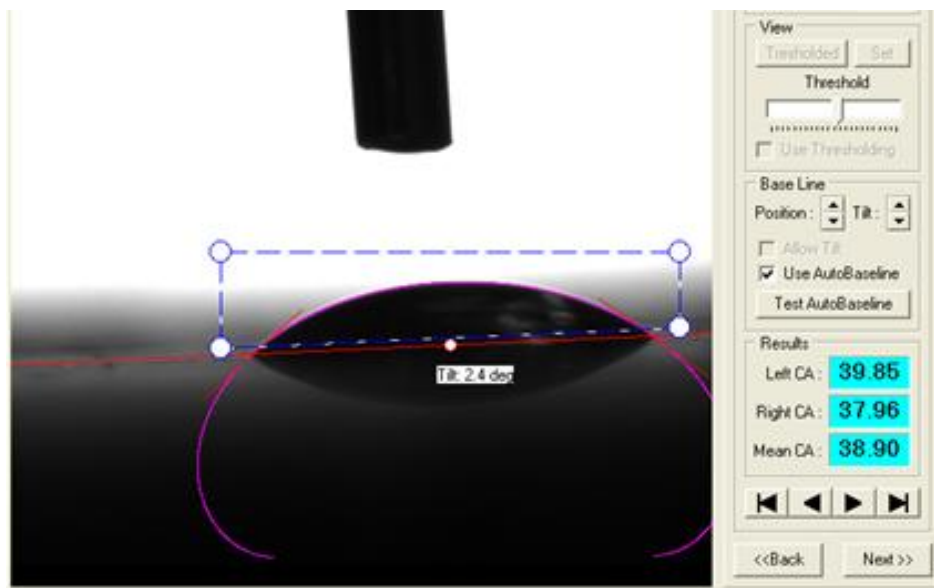
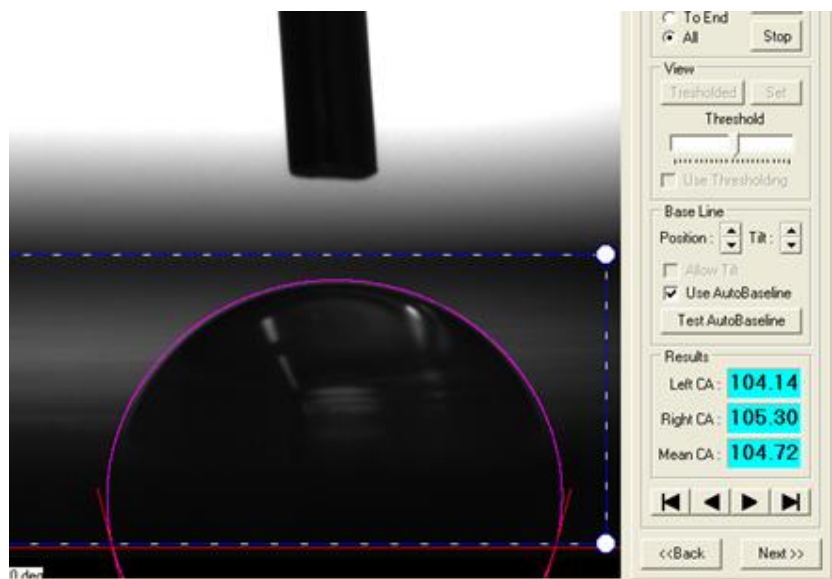


Figura 4.8: Ángulo de contacto en probeta desengrasada.

Como se puede ver en la **Figura 4.8**, la superficie es bastante hidrófila obteniéndose un ángulo de contacto de 38,9°.



**Figura 4.9:** Ángulo de contacto en probeta con tratamiento de conversión.

Sin embargo, en la probeta que ha recibido un tratamiento de conversión el resultado es 104,72° (**Figura 4.9**), pasando a ser una superficie hidrófoba e indicativo de que ha aumentado la energía superficial de la probeta.

### 4.1.3. PROCESO DE PINTADO

Una vez se ha realizado el tratamiento de conversión sobre las probetas, el siguiente paso es el proceso de pintado. La pintura empleada es un poliuretano que está compuesto en un 59,% por sólidos y el resto disolvente (en peso). La resina (o prepolímero) es un poliol acrílico y el endurecedor es un poliisocianato alifático. El disolvente empleado es principalmente xileno. La reacción de reticulación se produce tras 24 horas a 60°C.

Las concentraciones para hacer la mezcla son 50/50 v/v de resina y endurecedor y un 10% en volumen de disolvente de la mezcla resina-endurecedor.

Para ello se han pintado 3 sistemas de probetas con 3 espesores cada una de ellas. Los sistemas son los siguientes:



- i) Probetas con PU de espesores de 50, 100 y 200  $\mu\text{m}$ .
- ii) Probetas con PU a las que se ha adicionado polianilina en una concentración de 0,1% en peso con los mismos espesores, 50, 100 y 200  $\mu\text{m}$ .
- iii) Probetas con PU y 0,5% en peso de polianilina y con los mismos espesores.

El sistema de pintado ha sido realizado con una pistola aerográfica. En la **Figura 4.10** aparece la pistola utilizada junto con el compresor del laboratorio de Mecánica de Fluidos y la toma de aire comprimido del laboratorio de Materiales.



**Figura 4.10:** De izquierda a derecha: pistola aerógrafa, compresor y toma de aire.

La pistola de pintar es una herramienta que funciona en base a una corriente de aire comprimido que, debido al principio del *tubo de Venturi*, atomiza el líquido contenido en un depósito a tal fin; de ese modo, el líquido se atomiza y permite ser aplicado sobre cualquier superficie de modo uniforme, logrando así una gran terminación. La pistola utilizada es del tipo HVLP. Estas siglas corresponden a las siglas en inglés para High Volume, Low Pressure (alto volumen, baja presión). La pistola, trabajando a baja presión, permite aplicar un volumen alto de pintura, lo que implica un mayor caudal y, por lo tanto, un mayor consumo. [6]

Con la pistola es posible regular tanto el caudal de pintura (la aguja se puede mover axialmente con una rosca, lo que produce una variación de la sección de paso de pintura), como la cantidad de aire. Por lo general, se ha intentado trabajar en las mismas condiciones de flujo de pintura y de presión, siendo ésta de 2-2,5 bares. Además, la pistola posee un depósito de 125 ml que va colocado en la parte superior de la pistola.

En el proceso de preparación de la mezcla, se ha hecho con las concentraciones que aparecen arriba, pero en el caso de los sistemas con adición de polianilina, se ha hecho el mismo proceso pero se ha realizado un baño posterior de ultrasonidos para dispersar

las partículas de polianilina en la matriz de PU. En la **Figura 4.11** aparece el bote de polianilina, la mezcla en el baño de ultrasonidos y el resultado final.



**Figura 4.11:** De izquierda a derecha: bote de polianilina, mezcla de PU y polianilina en baño de ultrasonidos y mezcla sonicada.

Una vez aplicado el recubrimiento sobre las diferentes probetas, se introducen en el horno del laboratorio durante 24 horas a una temperatura de 60 °C para el curado.

Así, cuando el recubrimiento ha endurecido, se procede a medir los espesores, para ello se utiliza un medidor de espesores del laboratorio. Con los valores medidos, y según el nº de probetas necesarias por sistema, se procede a enumerarlas y, en algunos casos, a dar otra mano de pintura para alcanzar las 100 o 200 µm necesarias.



	Ensayo	Destructivo/No destructivo	Espesores			Polianilina concentración 1			Polianilina concentración 2		
			50 micras	100 micras	200 micras	50 micras	100 micras	200 micras	50 micras	100 micras	200 micras
Tipo mecánico en laboratorio	Adherencia enrejado	Destructivo	1	0	1	1	0	1	1	0	1
	Péndulo Persoz	No destructivo	1	0	1	1	0	0	0	0	0
	Dureza lápiz	No destructivo									
	Deformación rápida	Destructivo	1	0	1	1	0	1	0	0	0
	Microscopia	No destructivo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ángulo de contacto	No destructivo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Corrosión	QUESTERNICH	Destructivo	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Total probetas por espesor			6	3	6	6	3	5	4	3	4
TOTAL			15			14			11		

Adherencia tracción	Espesor		
	50 micras	100 micras	200 micras
Probetas desengrasadas	0	0	3
Probetas desengrasadas + tratamiento Zr	3	3	3
Probetas desengrasadas + Zr + polianilina concentración 1	3	3	3
Probetas desengrasadas + Zr + polianilina concentración 2	3	3	3
TOTAL nº de ensayos adherencia	9	9	12
	30		

	Total
Probetas acero	3
Probetas aluminio	37

Tabla 4.2: Ensayos a realizar y probetas necesarias según sistemas.

En la Tabla 4.2 se puede ver un resumen de los diferentes ensayos que se han realizado así como la cantidad de probetas necesarias en función del sistema y espesores.

## 4.2. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

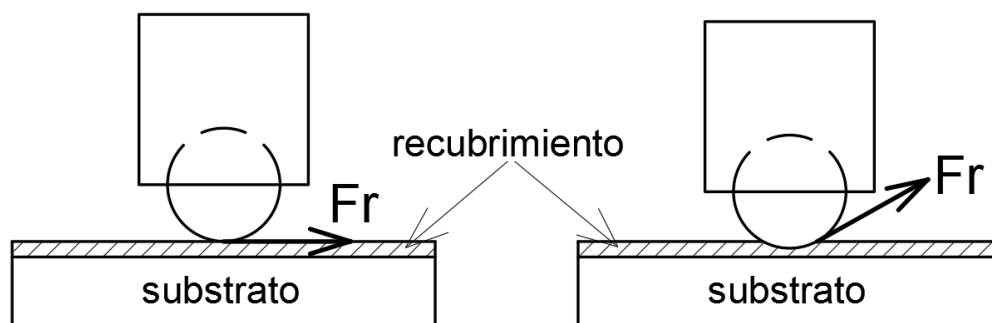
A continuación se va a describir los ensayos que se van a realizar:

### 4.2.1. ENSAYO DE DUREZA PENDULAR

#### 4.2.1.1. INTRODUCCIÓN

Los ensayos de dureza pendular consisten en determinar mediante la velocidad de amortiguamiento de las oscilaciones de un péndulo la dureza superficial de una capa de recubrimiento (pinturas, barnices, lacas, esmaltes, etc.) aplicada sobre un determinado soporte que podrá ser metálico, plástico, cerámico, etc.. Esta velocidad de amortiguamiento es inversamente proporcional a la dureza de la película.

El péndulo con el que se realiza el ensayo se encuentra en suspensión y en contacto directo por su apoyo con la probeta o pieza a ensayar mediante unas bolas de carburo de tungsteno. El péndulo en sus oscilaciones va desgastando, por medio de dichas bolas, la película de recubrimiento, de manera que conforme aumenta el número de oscilaciones la superficie de fricción entre la bola y la superficie es mayor (por efecto del desgaste), además de variar la dirección de las fuerzas de rozamiento, que cada vez se oponen más al movimiento pendular, tal y como se puede ver en la **Figura 4.12**:



**Figura 4.12:** *Desgaste del recubrimiento y variación de la fuerza de rozamiento en las oscilaciones.*

La dureza de la muestra se evalúa en función del número de oscilaciones que efectúa el péndulo entre dos ángulos, los cuales dependen del tipo de ensayo que se lleve a cabo. La interacción entre el péndulo y la película es compleja, dependiendo de sus

propiedades elásticas y viscoelásticas, no siendo posible generalizar una relación entre los resultados obtenidos con los diferentes tipos de péndulos. En cualquier caso, no es recomendable realizar ensayos variando el método de medida de dureza pendular, sino que se procurará utilizar siempre el mismo tipo de péndulo.

Si una película de recubrimiento es blanda, el número de oscilaciones del péndulo será pequeño ya que se desgastará más rápidamente la superficie de la probeta y el amortiguamiento será mayor. Por el contrario, cuanto más dura sea la capa de recubrimiento el número de oscilaciones aumentará.

## APLICACIÓN DE LOS ENSAYOS

Los ensayos de dureza pendular tienen aplicación en multitud de campos ya que interesa que el desgaste de la película de recubrimiento con el que se ha protegido una superficie sea el menor posible. Dentro de sus aplicaciones cabe destacar su utilización en el sector de la automoción.

Existen tres ensayos diferentes para determinar la dureza de una capa de recubrimiento, dos de ellos son los péndulos Persoz y König y el tercero es el oscilador Sward.

El ensayo Persoz se ha desarrollado en Francia y es utilizado con asiduidad por las empresas francesas, como es el caso de la automoción de Renault, Citroën, etc.. Las empresas alemanas utilizan generalmente el ensayo König ya que es allí donde se ha desarrollado.

La norma que describe el ensayo, independientemente de Persoz o König, es la UNE-EN ISO 1522.

### 4.2.1.2. MATERIAL

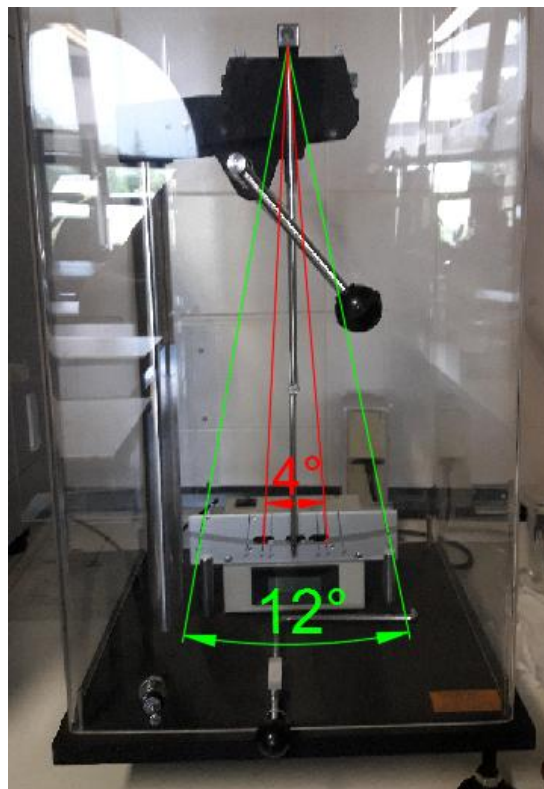
#### EQUIPO

Se utiliza el mismo aparato para los dos ensayos de dureza pendular y únicamente se cambia de uno a otro ensayo el tipo de péndulo y la posición del medidor electrónico de oscilaciones, ya que los ángulos de medida también varían.

El aparato se compone de una base, un soporte donde se apoya el péndulo para que oscile, un soporte móvil para colocar la probeta a ensayar y una regleta con los ángulos descritos para cada ensayo; todo ello queda dentro de una vitrina de metacrilato donde se protege el péndulo de las perturbaciones externas. Esta vitrina tiene dos ventanillas, una para acceder a la colocación de la probeta y la otra para el acceso al conjunto contador. Además dispone de dos manillas, una para la elevación de la probeta contra el péndulo y la otra para colocar el péndulo en su posición inicial. Así mismo dispone de:

- Mando de marcha automático.
- Reloj-contador desplazable en sentido longitudinal para situar correctamente el punto de oscilación cero. El reloj va equipado con dos juegos de células fotoeléctricas (una para el péndulo Persoz y la otra para el König).
- Tres patas regulables en altura sobre las que se apoya todo el conjunto. Antes de comenzar el ensayo se deberá nivelar este en las direcciones longitudinal y transversal.
- Placa patrón de vidrio para el calibrado.

En la **Figura 4.13** aparece el equipo del laboratorio empleado en el ensayo así como los ángulos de trabajo.



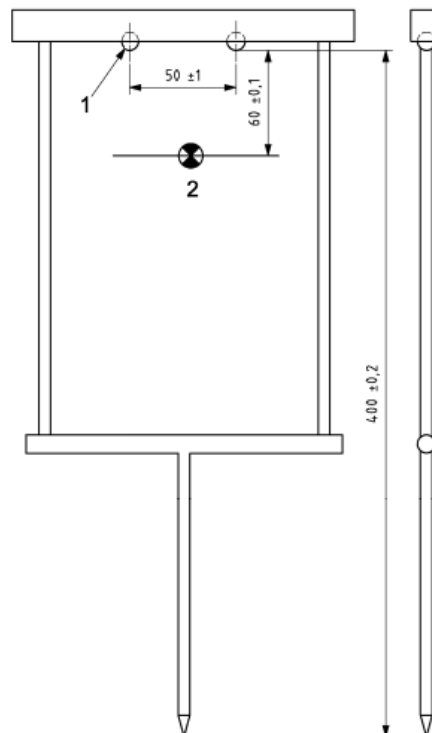
**Figura 4.13:** Péndulo de Persoz, ángulos de trabajo.

## PÉNDULOS

Los dos péndulos, Persoz y König, comprenden un armazón abierto conectado, por su cara inferior, a una barra transversal, en la cual hay insertadas dos bolas que sirven de apoyo, terminando la parte inferior del armazón en forma de punta. Ambos péndulos difieren en forma, masa y periodo de oscilación. En el caso que nos ocupa, el ensayo realizado es con el péndulo de Persoz. Por tanto, es con dicho péndulo con el que nos centraremos a partir de ahora.

### PÉNDULO PERSOZ

El péndulo Persoz (**Figura 4.14**) se apoya sobre dos bolas de carburo de tungsteno de  $(8\pm 0,005)$  mm de diámetro, con una dureza HV 30 de  $1600 \pm 32$  y una separación entre sí de  $50\pm 1$  mm. Carece de contrapeso. En una probeta de vidrio pulido, el periodo de oscilación debe ser de  $(1\pm 0,01)$  s y el tiempo de amortiguación desde un desplazamiento de  $12^\circ$  a otro de  $4^\circ$  sobre el mismo substrato debe ser de  $(430\pm 15)$  s. La masa total del péndulo debe ser de  $(500\pm 0,1)$  gr y su centro de gravedad en reposo debe estar  $(60\pm 0,1)$  mm por debajo del plano de apoyo, estando la punta  $(400\pm 0,2)$  mm por debajo del plano de apoyo.



- Leyenda  
 1 Bola,  $\varnothing 8 \pm 0,005$   
 2 Centro de gravedad

**Figura 4.14:** *Péndulo de Persoz.*

### 4.2.1.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

#### CALIBRACIÓN DEL PÉNDULO

- i) Tomar el péndulo y asegurarse de que las bolas están exentas de suciedad y de óxido. En el caso en el que hubiera suciedad limpiarlas con un algodón impregnado en alcohol. Si hubiera óxido habría que quitárselo frotando suavemente con un abrillantador de metales.
- ii) Colocar el cristal de calibración sobre el portaprobetas y levantar el disco hasta que el cristal haga tope con las varillas rectangulares.
- iii) Colocar el péndulo en su posición posicionando los conos en los agujeros del péndulo. Levantar el portaprobetas hasta que haga tope el cristal con las varillas (**Figura 4.15**) y esperar a que el péndulo deje de oscilar totalmente, entonces corregir la posición de la regleta graduada si la punta del péndulo no coincide con la división del cero (**Figura 4.15**); para ello desatornillar los dos tornillos que fijan la regleta por la parte posterior, corregirlos y apretarlos de nuevo.



**Figura 4.15:** A la izquierda colocación del vidrio (patrón) sobre portaprobetas y a la derecha ajuste del "cero".

- iv) Llevar el péndulo a la posición de disparo ( $12^\circ$ )
- v) Asegurarse que el contador avanza una unidad cuando el péndulo, yendo de derecha a izquierda, cruza exactamente la línea de los  $4^\circ$ .
- vi) Realizadas todas estas comprobaciones, hay que medir la dureza del cristal de calibración midiendo el tiempo de amortiguación desde un ángulo de  $12^\circ$  a  $4^\circ$ , debiendo dar:

$435 \pm 15$  oscilaciones (segundos)



Repetir al menos tres veces la operación de calibración y calcular el promedio de los resultados.

### MÉTODO DE ENSAYO

Se debe operar igual que en la comprobación de la calibración. Si la probeta tiene poco espesor, se puede colocar encima del cristal, si es más gruesa se colocará únicamente ésta.

Es conveniente hacer un mínimo de tres mediciones sobre la probeta, siempre en diferentes puntos y hacer el promedio de los resultados.

## 4.2.2. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DE PELÍCULA MEDIANTE EL ENSAYO DE LÁPIZ

### 4.2.2.1. INTRODUCCIÓN

El ensayo de dureza lápiz es un método para determinar la dureza de la película mediante el deslizamiento de diferentes lápices de durezas conocidas sobre una película.

El ensayo se puede realizar sobre un recubrimiento simple de pintura, barniz o producto afín, o sobre la capa superior de un sistema multicapa.

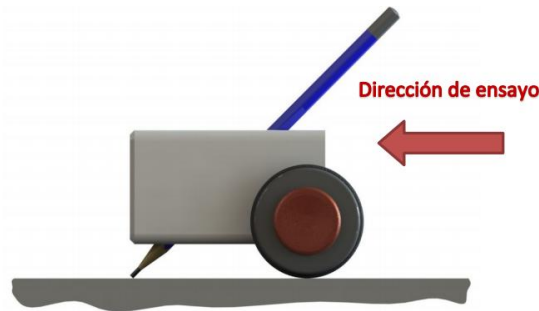
Este ensayo rápido no se considera adecuado para comparar durezas del lápiz en diferentes recubrimientos. Es más útil para proporcionar clasificaciones relativas de una serie de probetas recubiertas que presentan diferencias significativas de la dureza del lápiz.

Se define la dureza del lápiz como la resistencia de la superficie de una película de pintura a quedar marcada, o a presentar cualquier otro defecto, como resultado de la acción de un lápiz, con una mina de dimensiones, forma y dureza específicas, que se desplaza sobre la superficie.

La norma que describe este ensayo es la ISO 15184:2012.

## FUNDAMENTO

Una mina de lápiz con una geometría definida se desliza sobre la superficie de la pintura a un ángulo de  $45^\circ$ , ejerciendo una fuerza de 7,5 N sobre la misma (**Figura 4.16**). La dureza de la mina del lápiz se incrementa gradualmente hasta que la superficie del recubrimiento queda marcada con defectos visibles. El resultado del ensayo es la dureza superior a la que no se produce ninguna marca.



**Figura 4.16:** Ensayo de dureza lápiz.

### 4.2.2.2. MATERIAL

El instrumento de ensayo consiste en un bloque metálico equipado con dos ruedas, una a cada lado. Las ruedas se deben fabricar de manera que no rallen la superficie de la pintura durante el ensayo. En medio del bloque metálico hay un agujero cilíndrico inclinado un ángulo de  $45 \pm 1^\circ$ , para colocar el lápiz. El peso está ajustado de modo que la fuerza del lápiz que actúa sobre la superficie a probar es de 7,5 N.

El equipo con el que se realiza el ensayo es de la marca NEURTEK y es el que aparece en la **Figura 4.17**:



**Figura 4.17:** Durómetro de lápices.

El maletín está compuesto por:

- i) Portalápices de ensayo.
- ii) Juego de 17 lápices: de 6B a 9H.
- iii) Sacapuntas.

Las durezas de los lápices es la siguiente:

9B – 8B – 7B – 6B – 5B – 4B – 3B – 2B – B – HB – F – H – 2H – 3H – 4H – 5H – 6H – 7H – 8H – 9H

Más blando \_\_\_\_\_ Más duro

B – Negro

HB – Duro negro

F – Firme

H – Duro

### 4.2.2.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

- i) Se coloca la probeta recubierta sobre una superficie horizontal, firme y nivelada.
- ii) Se inserta un lápiz en el portalápices y se acopla en posición de tal manera que el instrumento esté en horizontal, con la mina del lápiz descansada sobre la superficie de la película (**Figura 4.18**):



**Figura 4.18:** Colocación de lápiz en portalápiz.

- iii) Inmediatamente después de que la mina esté descansando sobre la película, se desliza el lápiz alejándolo del operario a una velocidad uniforme (**Figura 4.19**). Se examina si ha dejado marca.



**Figura 4.19:** *Ensayo sobre probeta.*

- iv) Si no se produce ninguna marca, se repite el ensayo sin solapar las áreas de ensayo, desplazando hacia arriba la escala de dureza hasta que se obtiene una marca durante una distancia de al menos 3 mm.
- v) Si se produce la marca, se repite el ensayo desplazando hacia abajo la escala de dureza hasta que no se produzca ninguna marca.
- vi) La dureza del lápiz más duro que no deja marca en la pintura, se le conoce como dureza del lápiz.

## 4.2.3. ENSAYO DE PERCUSIÓN. IMPACTÓMETRO

### 4.2.3.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este ensayo es determinar el comportamiento a la percusión de una película de barniz, pintura o esmalte aplicada sobre un soporte metálico. Así, una vez que el recubrimiento haya curado, se deja caer un peso normalizado sobre una probeta desde una altura que causará una deformación del recubrimiento y el sustrato. El ensayo se puede llevar a cabo con la cara recubierta de la probeta hacia arriba (es decir, hacia el percutor) o hacia abajo (con la cara recubierta alejada del percutor). Al incrementar gradualmente la altura desde la cual se deja caer el percutor, se puede determinar el punto en el que se provoca el fallo.

## APLICACIÓN DE LOS ENSAYOS

Actualmente las industrias del automóvil son las más interesadas en los ensayos y en la consecuente calidad de los revestimientos de sus vehículos. Es de vital importancia la calidad y la duración de la pintura de un coche.

Uno de los ensayos más utilizados es el de percusión, por su semejanza a las condiciones a las que en la práctica está expuesta la pintura: golpes bruscos en la carrocería y erosión por efecto de la gravilla durante la circulación del vehículo. Lo que se pretende es conocer la respuesta de un recubrimiento ante tales esfuerzos y acciones. La norma que describe este ensayo es la UNE-EN ISO 6272-1/2.

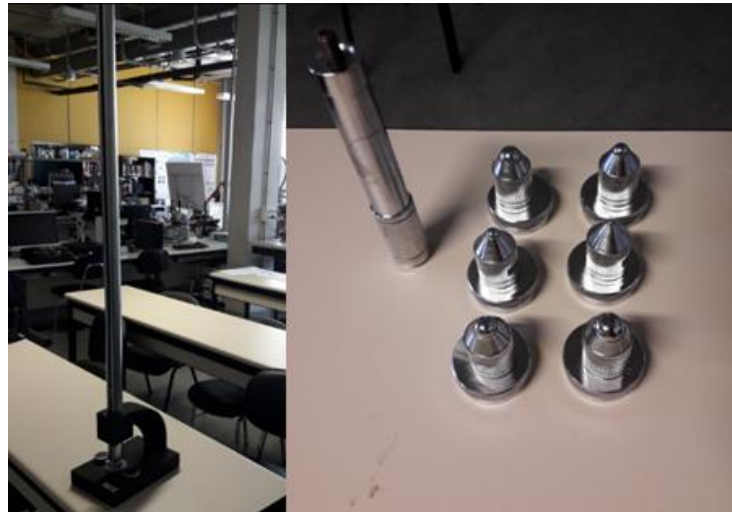
### 4.2.3.2. MATERIAL

#### EQUIPO

El aparato empleado en el ensayo al impacto es el denominado impactómetro, que consta básicamente de un punzón, una maza y una matriz. En la **Figura 4.20** aparece el impactómetro.

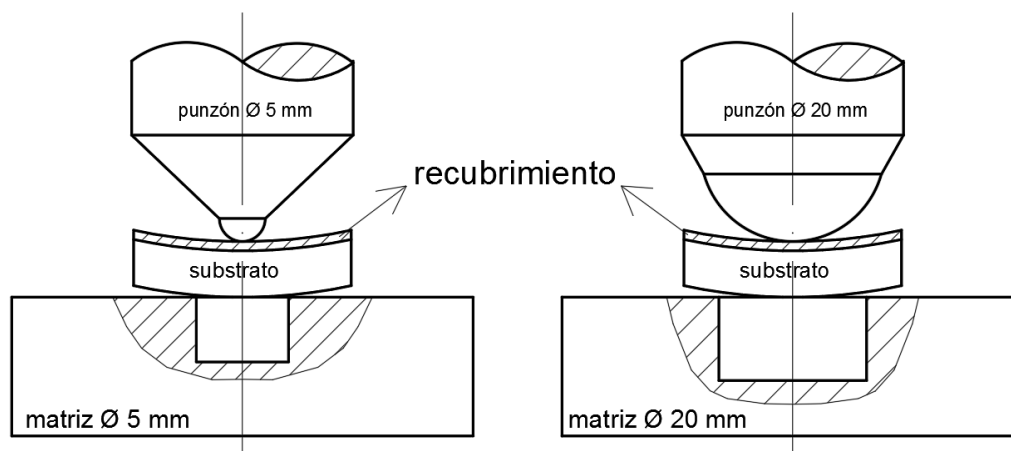
El equipo consta de 7 punzones con bolas de diferentes diámetros: 5, 7, 10, 12,5, 15, 17 y 20 mm para hacer distintos ensayos (**Figura 4.20**). Además la maza proporciona un peso suplementario al punzón para que la fuerza del impacto sea mayor.

La matriz es la base sobre la que se coloca la probeta, y que tiene correspondencia con el punzón, esto es, cada punzón con su matriz. La matriz tiene un hueco que permite la deformación de la probeta, coincidente con el punto de impacto del punzón.



**Figura 4.20:** *Impactómetro y conjunto punzón-matriz y maza.*

Se pesan los diferentes punzones para a ver si hay una diferencia significativa de peso entre ellos. Además, al tener diferentes tamaños (desde diámetro 5 a 20 mm), las superficies de contacto variarán significativamente y, por tanto, la presión que ejercerán sobre el recubrimiento (**Figura 4.21**).



**Figura 4.21:** *Ensayos con conjunto punzón-matriz de 5 y 20 mm.*

En la **Tabla 4.3** se muestran los pesos de los punzones del equipo:

Punzón (mm)	5	7	10	12,5	15	17	20
Peso (g)	211	213	214,3	214,2	213,9	214,9	219,2

**Tabla 4.3:** *Pesos de los diferentes punzones.*

También se pesa la maza, cuyo valor es 976,3 g.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos, se puede ver que todos los punzones tienen un peso similar. Así, la masa del conjunto punzón-maza oscilará entre 1,18 y 1,19 kg.

Finalmente, la maza y el punzón se suben por el interior de una columna metálica graduada hasta la altura deseada (1100 mm como máximo) y una vez arriba se dejan caer. En la **Figura 4.22** aparece el "cero" de la columna graduada y una probeta sobre la que se ha realizado un ensayo.



**Figura 4.22:** "Cero" de escala graduada y ensayo sobre probeta.

## PROBETAS

Las probetas utilizadas en este ensayo son las obtenidas a partir de la llanta de aluminio. Sin embargo se han hecho ensayos con diferentes probetas con diferentes tratamientos. Por un lado se ha ensayado sobre una probeta que únicamente se le ha hecho un desengrase de su superficie y por otro lado, además de tener el tratamiento de desengrase, adicionalmente se le ha realizado un tratamiento de conversión en base zirconio. En ambos casos el espesor de la capa de pintura es similar.

### 4.2.3.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

En la propia norma que describe la realización de este ensayo (UNE-EN ISO 6272-1), se detallan dos formas diferentes de realizar este ensayo. Éstos son:

i) Ensayo "pasa-no pasa" con una masa específica, es decir, tanto la masa como la altura a la que se va a soltar ya están definidas previamente. Así, se libera la masa a la

altura correspondiente permitiendo la caída sobre la probeta. A continuación se retira la probeta y se analiza si ha habido agrietamiento o no. Se repite el ensayo otras cuatro veces en sitios diferentes y se da por bueno si en al menos cuatro de ellos no presentan agrietamiento o desprendimiento del sustrato.

ii) Ensayo para determinar altura y masa mínima que producen agrietamiento, empleando una determinada masa se empieza haciendo un ensayo a una altura que no se espera que vaya a producir agrietamiento. Si no se observan grietas y/o desprendimientos se repite el ensayo pero a alturas cada vez mayores, hasta que se observen grietas y/o desprendimientos.

En este ensayo se ha utilizado el método ii), es decir, con una masa específica se ha determinado la altura a la cual produce agrietamiento.

Como el equipo consta de 7 conjuntos punzón-matriz, se ha realizado el ensayo con el punzón de menor tamaño (5 mm) y el de mayor tamaño (20 mm).

## 4.2.4. ENSAYO DE CORTE POR ENREJADO

### 4.2.4.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este ensayo es evaluar la resistencia que ofrecen los recubrimientos de pintura a ser separados de sus sustratos cuando se realiza una serie de incisiones en forma de enrejado cuadrado sobre el recubrimiento de modo que alcancen el sustrato. La propiedad medida mediante este procedimiento empírico de ensayo depende, entre otros factores, de la adherencia del recubrimiento, bien a la capa inferior de éste, o bien al sustrato.

Este método se puede aplicar como un ensayo "pasa/no pasa" o, cuando las circunstancias lo permitan, como un ensayo de clasificación en seis categorías. Es decir, es un ensayo de tipo cualitativo.

La norma que describe este ensayo es la UNE-EN ISO 2409.



## 4.2.4.2. MATERIAL

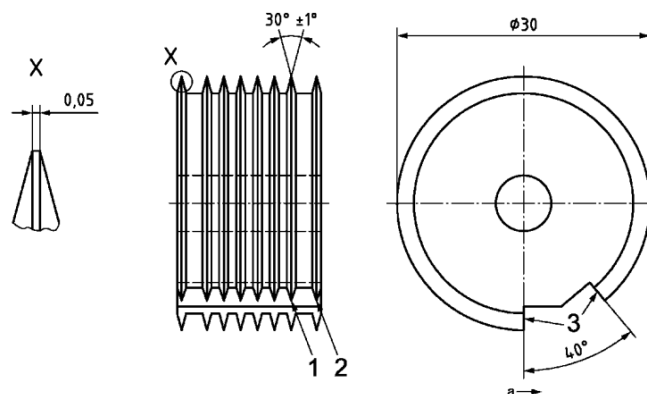
El material necesario para la realización del ensayo se puede ver en la **Figura 4.23**:

- Soporte en donde va montado una cuchilla múltiple
- Otra cuchilla múltiple con otro paso diferente
- Cepillo para eliminar las virutas de pintura que se pueden producir en el corte
- Cinta de cello para eliminar la pintura desprendida.



**Figura 4.23:** Elementos para realización del ensayo.

En la **Figura 4.24** se puede ver la geometría de la cuchilla múltiple con la que se realiza el ensayo. La cuchilla consta de 6 filos separados 2 mm entre sí. Además hay otra cuchilla cuya distancia entre filos es de 1 mm.



**Figura 4.24:** Geometría de la cuchilla.

### 4.2.4.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

Sobre el recubrimiento se realizan dos cortes perpendiculares entre sí, de manera que se forme un enrejado con 25 cuadrados. Los cortes han de realizarse a una velocidad constante de aproximadamente 2 a 5 cm/s (**Figura 4.25**):








**Figura 4.25:** Realización del corte.

Después de efectuar los cortes, se cepilla el campo de corte. Cuando se requiera en la especificación correspondiente, se pegará una tira de cinta autoadhesiva y se despegará

con el fin de arrastrar todas aquellas partículas desprendidas que no se hayan eliminado tras el cepillado.

Una vez realizado el enrejado, se observa el enrejado obtenido y se compara con un grupo de 6 patrones estándar, y se decide a cuál se parece más. En la **Figura 4.26** aparecen los patrones estándar:

Categoría	Descripción	Aspecto de la superficie de la zona cuadriculada con presencia de descamación <sup>a</sup> (Ejemplo para seis incisiones paralelas)
0	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido	
1	Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada no es superior al 5%	
2	Se observan desprendimientos del recubrimiento en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada es mayor del 5% pero no mayor del 15%	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcial o totalmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente en distintas partes de los cuadrados. El área de enrejado afectada es mayor del 15% pero no mayor del 35%	
4	El recubrimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área de enrejado afectada es mayor del 35% pero no mayor del 65%	
5	Se observa un grado de desprendimiento superior al de la categoría 4	-

**Figura 4.26:** Clasificación de los resultados del ensayo.

## 4.2.5. ENSAYO DE ADHERENCIA POR TRACCIÓN

### 4.2.5.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este ensayo es medir la adherencia de una película simple, o de un sistema multicapa de pintura, barniz o producto afín, mediante la medida del esfuerzo en tracción mínimo necesario para desprender o romper la película en la dirección perpendicular al sustrato.

El resultado del ensayo viene influenciado no sólo por las propiedades mecánicas del sistema sometido a ensayo, sino también por la naturaleza y preparación del sustrato, el método de aplicación de la pintura, las condiciones de secado de la película, la temperatura, la humedad relativa y otros factores, tales como el tipo de aparato de ensayo que se ha utilizado.

Este método de ensayo resulta de utilidad para comparar la adherencia de distintos recubrimientos. Es el más útil para establecer clasificaciones relativas de una serie de probetas pintadas que muestran diferencias significativas de adherencia.

Este ensayo viene descrito en la norma ISO 4624:2016.

### 4.2.5.2. MATERIAL

El equipo utilizado en el ensayo de adherencia por tracción es el que aparece en la **Figura 4.27** de la marca NEURTEK. El equipo consta de diferentes partes:

- Dinamómetro: el esfuerzo de tracción debe aplicarse en una dirección perpendicular al plano de la superficie pintada y se debe incrementar a una velocidad uniforme, no superior a 1 MPa/s, de forma que la rotura del montaje de ensayo se produzca dentro de un tiempo no superior a 90 s.
- Sufrideras de ensayo: consistentes en un cilindro de aluminio específicamente diseñado para utilizarse con el dinamómetro. Cada sufridera tiene una cara plana y rígida para adherirse al recubrimiento mediante el adhesivo y un diseño adecuado para conectar el otro extremo al aparato de tracción. Cada sufridera tiene un diámetro

nominal de 20 mm y suficiente espesor para asegurar que no se produzca ninguna distorsión durante el ensayo.

- Perno de M8 para atornillar a la sufridera y tirar de él con el dinamómetro.
- Disco de apoyo de diámetro 80 mm exterior y diámetro interior 20 mm donde apoyará el dinamómetro.
- Adhesivo PATTEX Nural 25 para pegar la sufridera al recubrimiento.



Figura 4.27: Equipo utilizado y adhesivo.

### 4.2.5.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

El proceso seguido para la realización del ensayo es el siguiente:

- i) Una vez elegida la probeta a ensayar, se debe marcar en el recubrimiento con un bolígrafo/rotulador el contorno de la sufridera que se va a pegar (Figura 4.28).

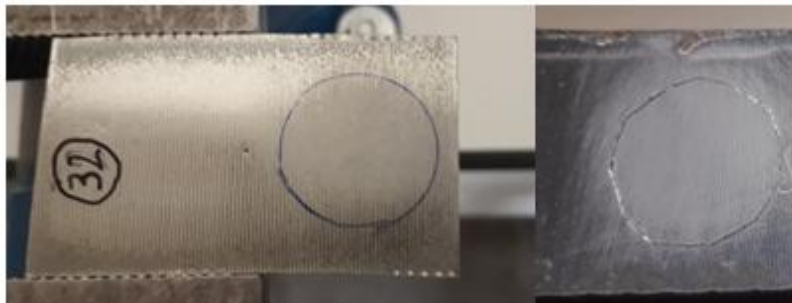


Figura 4.28: Marcaje de contorno de sufridera donde se va a pegar e incisión en recubrimiento.

ii) A continuación se debe practicar una incisión en la marca de bolígrafo para independizar esa área de pintura del resto (**Figura 4.28**).

iii) Limpiar tanto la superficie del recubrimiento como la de la sufridera. Para la superficie de la sufridera se puede utilizar un trapo con un poco de disolvente.



**Figura 4.29:** *Sufridera adherida en una probeta.*

iv) El adhesivo se prepara y se aplica de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. El adhesivo utilizado es un bi-componente de la marca PATTEX. Se debe mezclar un 50% de resina con otro 50% de endurecedor. Antes de aplicar el adhesivo se deben mezclar bien ambos componentes de modo que se obtenga una mezcla homogénea y translúcida. En la **Figura 4.29** aparece la sufridera ya pegada en una probeta, además aparece el perno de M8 sobre el que traccionará el dinamómetro.

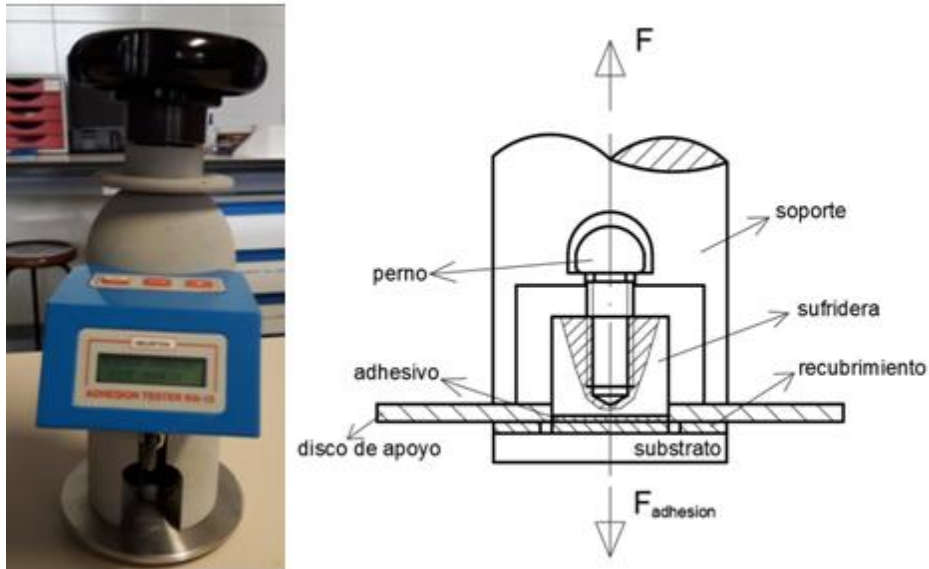
v) A continuación se debe esperar a que el adhesivo cure. Para ello se recomienda un mínimo de 24 h para que el adhesivo se seque completamente.

vi) Una vez que el adhesivo se encuentra completamente seco, se puede realizar el ensayo. Para ello se debe colocar el disco de apoyo sobre la probeta y se debe introducir el perno en el dinamómetro (**Figura 4.30**).



**Figura 4.30:** *Colocación de disco de apoyo sobre probeta y amarre de la sufridera al equipo de tracción mediante el perno.*

vii) Finalmente quedaría realizar el ensayo. Para ello habría que girar el volante que aparece en la **Figura 4.31** poco a poco hasta que el adhesivo ceda. Se anota el valor para el cual la pintura ha levantado, estando expresado en "kgf". En la **Figura 4.31** aparece un croquis del montaje del ensayo.



**Figura 4.31:** Girar poco a poco el volante negro para "tirar" del perno hacia arriba y croquis del montaje experimental.

viii) Con el valor de la fuerza obtenido en kg, se aplica la Ec.1 para determinar la tensión de rotura sabiendo que el diámetro de la sufridera es de 20 mm.

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{(F \cdot 9,81)N}{\left(\frac{\pi}{4} \cdot 20^2\right) mm^2} = \frac{(F \cdot 9,81)N}{(100 \cdot \pi) mm^2} \quad (1)$$

El resultado de la tensión de rotura se expresa en MPa.

## 4.2.6. ENSAYO DE NIEBLA SALINA

### 4.2.6.1. INTRODUCCIÓN

El propósito de un ensayo de corrosión acelerada es duplicar en el laboratorio el comportamiento frente a la corrosión en campo de un producto. Esto provee a los científicos e ingenieros medios de desarrollo de nuevos productos. Por muchos años el ensayo de niebla salina ha sido usado con este fin por los investigadores en la evaluación de nuevos recubrimientos metálicos, nuevos recubrimientos de pinturas, y como ensayo de varios tratamientos químicos y tratamientos de pre-pintado para usar con los productos de planchas de acero recubiertas.

Para que un ensayo de corrosión acelerada sea útil, un requerimiento principal es que los resultados se relacionen con el comportamiento o desempeño en condiciones de servicio. En el caso del ensayo de niebla salina, nadie ha sido capaz de demostrar la relación con ningún tipo de exposición al ambiente. Esto lleva a muchos investigadores a concluir que el ensayo de niebla salina no tiene relevancia y debería ser discontinuado. Sin embargo, los ensayos de pulverización salina han sido utilizados durante más de 80 años, como ensayos para determinar el grado de corrosión de metales ferrosos y no ferrosos, así como para probar el grado de protección proporcionado por recubrimientos inorgánicos y orgánicos sobre una base metálica. El ensayo sigue siendo usado extensamente en la literatura de los productos, especificaciones de clientes, hojas de datos del producto, y bibliografía técnica.

Los resultados típicamente citados en los libros dan el tiempo de vida de un determinado tipo de recubrimiento, los beneficios de nuevos sistemas de pintura, los requerimientos de un ensayo de niebla salina para lograr la aceptación del usuario final, etc. De esta manera parece virtualmente imposible dejar de usar el ensayo en este momento. De hecho, existen muchas especificaciones usadas actualmente que requieren que un producto presente un número específico de “horas de falla” en el ensayo de niebla salina, de tal manera que cualquier cambio o la eliminación del ensayo es improbable. La presentación de corrosión en diferentes productos ha sido comparada usando este ensayo por mucho tiempo, por lo que sería difícil para los investigadores de hoy no tener en cuenta los resultados del ensayo de niebla salina, al presentar

información sobre un producto a un potencial usuario. Además, el ensayo de niebla salina es una buena prueba de selección, ya que los resultados pueden ser generados de manera oportuna y los “contendientes débiles” pueden ser eliminados en las primeras etapas de un proceso de evaluación.

El ensayo de niebla salina se considera el ensayo acelerado más útil para simular los efectos de una atmósfera marina pura sobre diferentes metales con o sin recubrimientos protectores como pinturas, barnices o esmaltes.

Básicamente, el ensayo consiste en el pulverizado de una solución salina sobre las muestras a ensayar. Esto se hace en una cámara con temperatura controlada y el medio es una solución salina al 5% en peso de NaCl (cloruro sódico). Las muestras a ensayar son introducidas en la cámara y a continuación la solución salina es pulverizada como una niebla sobre las muestras. La temperatura en la cámara se mantiene en un nivel constante a 35°C. Como el pulverizado es continuo, las muestras están húmedas constantemente, y por eso están sujetas a la corrosión constantemente.

Tipos de ensayo de niebla salina:

*-Ensayo de niebla salina neutra (NSS):* es el ensayo más usado para testear recubrimientos orgánicos e inorgánicos. La duración de estos ensayos va desde 8 hasta 3000 horas dependiendo del producto o tipo de recubrimiento. Su aplicación son los ensayos de corrosión en metales en general.

*-Ensayo de niebla salina acética (AASS):* se usa también para recubrimientos orgánicos e inorgánicos, pero se utiliza de forma específica para la evaluación de “cromados” (Ni-Cr o Cu-Ni-Cr) en aceros o en control de calidad de un producto. Su aplicación son los ensayos de corrosión de aluminio y cobre.

*-Ensayo de niebla salina cupro-acética (CASS):* es útil en el ensayo de aluminio “cromado”, “fosfatado” o “anodizado”. Su aplicación son los ensayos de corrosión de piezas de acero, aleaciones de cinc, aluminio o plásticos con recubrimientos cromados o niquelados.

El ensayo realizado en este proyecto es el de niebla salina neutra. Y la norma que lo describe es la UNE-EN ISO 7253.



## 4.2.6.2. MATERIAL

### CÁMARA DE NIEBLA SALINA

El aparato requerido para el ensayo consiste en una cámara de pulverización, fabricada, o recubierta con un material resistente a la corrosión provocada por la disolución pulverizada y provista de una cubierta que evite el goteo de humedad condensada sobre las probetas (**Figura 4.32**). La cámara debe tener una capacidad no inferior a 0,4 m<sup>3</sup> pues, para volúmenes inferiores, se ha demostrado que resulta difícil asegurar una distribución homogénea de la disolución pulverizada.

Aparte se necesita un dispositivo de calentamiento regulable, una toma de aire comprimido, uno o más pulverizadores de niebla salina, soportes para las muestras y además, medios de control del ensayo.



**Figura 4.32:** Cámara de niebla salina.

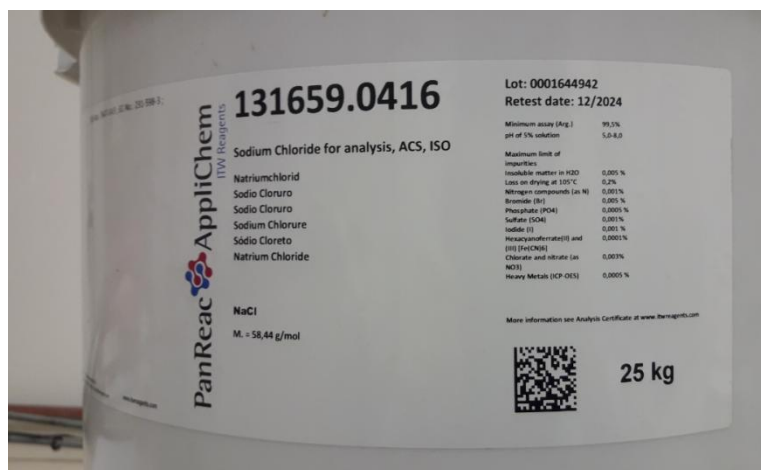
Dado el fin a que se destinan, las cámaras de niebla salina son construidas en materiales inoxidables.

Teniendo en cuenta los derramamientos de solución salina que se producen por los bordes y partes exteriores de estos equipos, el acabado externo no se pinta. La construcción exterior y todos los materiales metálicos, incluyendo tornillería, son de acero inoxidable AISI 316 L. El interior está construido en composite de nueva tecnología, reforzado con estructura de silicio de alta calidad según la nueva tecnología

empleada en los sectores aeronáutico y naval, además, por razones estéticas, se dota de un recubrimiento color naranja, ofreciendo garantías frente al deterioro corrosivo.

### MATERIAL PARA PREPARAR LA DISOLUCIÓN

En cuanto a la disolución, ésta se usa sólo una vez y debe contener cloruro sódico al 5% en peso, libre de níquel y cobre, y menos de un 0,3% de impurezas en total. En la **Figura 4.33** aparece el cloruro sódico utilizado:



**Figura 4.33:** Cloruro sódico utilizado en el ensayo.

El agua destilada no debe contener más de 200 ppm de sólidos disueltos.

El pH de la disolución (después de la atomización) debe estar entre 6,5 y 7,2. Y su densidad entre 1,0255 y 1,0400 kg/dm<sup>3</sup>.

### INSTALACIÓN DE AIRE COMPRIMIDO

En cuanto al suministro de aire, para la atomización de la solución salina debe utilizarse aire comprimido libre de agua y aceite (se utilizan filtros para ello).

El aire se debe mezclar en la solución salina a una presión entre 69 y 172 kN/m<sup>2</sup> (equivalente a 0,69-1,72 bar). El aire pasa por un calderín donde se calienta y se satura de agua (mínimo 85% de HR) para evitar que el pulverizador se obstruya por precipitación de sal.

### 4.2.6.3. REALIZACIÓN DEL ENSAYO

El proceso para la realización del ensayo es el siguiente:

- i) Preparación de la solución salina: se ha mezclado en un bidón 25 l de agua con 1,25 kg de cloruro sódico (5% en peso). Seguidamente hay que mezclar bien la mezcla.
- ii) Colocación de las muestras: a las probetas se les ha hecho un taladro por donde se ha enrollado una cuerda. A su vez, de unas barras que van apoyadas transversalmente en la cámara se cuelgan las probetas (**Figura 4.34**).



**Figura 4.34:** Colocación de probetas en cámara.

- iii) Para encender la cámara se pulsan los botones ‘general’, ‘calefacción cuba’ y ‘calefacción calderín’. La presión del calderín debe ser de aproximadamente 0,5 bar (**Figura 4.35**).



**Figura 4.35:** Pupitre y manómetro de cámara de niebla salina. Presión calderín de 0,5 bar.

iv) La disolución es bombeada de un tanque a las toberas (boquillas) de pulverizado. La solución humedecida es mezclada con aire comprimido en las boquillas, donde es atomizada.

v) Los calentadores mantienen la temperatura de la cabina a 35°C.

vi) Se mantienen las probetas en la cámara durante un mes pero con revisiones periódicas cada 96 h para observar el progreso de la corrosión.

vii) Una vez terminado el tiempo de exposición, se deben lavar las probetas con agua destilada para eliminar los depósitos salinos de su superficie. A continuación se debe dejar secar las probetas durante un día.

viii) Analizar los resultados. Para ello, los esquemas normales de evaluación involucran los descritos en la norma ISO 4628 “Evaluación de la degradación de los recubrimientos”, en concreto las partes:

-ISO 4628-1 que proporciona esquemas para la evaluación sobre la cantidad y tamaño de los defectos.

-ISO 4628-2 evaluación del grado de ampollamiento.

-ISO 4628-3 evaluación del grado de oxidación.

-ISO 4628-4 evaluación del grado de agrietamiento.

-ISO 4628-5 evaluación del grado de descamación.

-ISO 4628-10 evaluación del grado de corrosión filiforme.

En la norma ISO 4628-1 aparecen la **Tabla 4.4** y **Tabla 4.5** para evaluar la cantidad y tamaño de defectos. Sin embargo, en las normas ISO 4628-2, 4628-3, 4628-4 y 4628-5 aparecen patrones de defectos con los que comparar el ampollamiento, oxidación, agrietamiento y descamación.

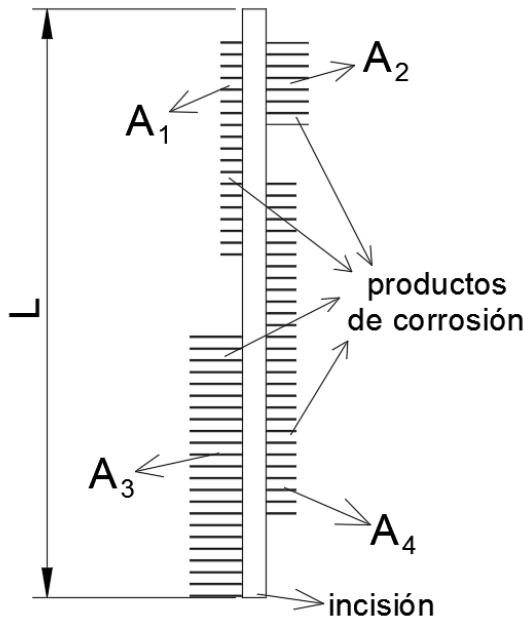
<b>Grado</b>	<b>Cantidad de defectos</b>
0	Ninguno, es decir, no se detectan defectos
1	Muy pocos, es decir, algunos defectos escasamente significativos
2	Pocos, es decir, pequeña, pero significativa, cantidad de defectos
3	Moderado número de defectos
4	Considerable número de defectos
5	Densa concentración de defectos

**Tabla 4.4:** Cantidad de defectos.

Grado	Tamaño de los defectos <sup>a</sup>
0	No visibles con 10 aumentos
1	Visibles sólo con aumentos de hasta ×10
2	Incipientemente visibles con una visión normal corregida (hasta 0,2 mm) <sup>b</sup>
3	Claramente visibles con una visión normal corregida (mayores de 0,2 mm y hasta 0,5 mm)
4	Mayores de 0,5 mm hasta 5 mm
5	Mayores de 5 mm

**Tabla 4.5:** *Tamaño de defectos.*

Para la medición del grado de corrosión filiforme (ISO 4628-10), siendo este tipo de corrosión el que se desarrolla bajo recubrimientos de pintura, barnices o productos afines, en forma de hilos, que normalmente comienza en los bordes sin recubrir o en zona dañadas, concretas, del recubrimiento.



**Figura 4.36:** *Cálculo de grado de corrosión.*

La norma distingue dos métodos: uno en el caso en que la corrosión es regular y otro cuando es irregular. En el caso que nos ocupa, la corrosión es irregular. En la **Figura 4.36** aparece un esquema de una incisión practicada en un recubrimiento en donde se han generado unos productos de corrosión.

Para el cálculo del grado de corrosión hay que utilizar la ecuación (1), en la que hay que medir las áreas donde hay productos de corrosión y dividirlo entre la longitud "L" de la incisión. Si únicamente hubiera

productos de corrosión en uno de los lados de la incisión se divide entre "L", si hay en los dos entre "2L". A efectos de cálculo, no se tiene en cuenta si hay productos de corrosión por encima o por debajo de la incisión.

$$\text{Grado de corrosión (mm)} = \frac{\sum A_i}{2 \cdot L} = \frac{(A_1 + A_2 + A_3 + A_4)mm^2}{(2 \cdot L)mm} \quad (1)$$



## 5. RESULTADOS OBTENIDOS

A continuación se va a exponer los resultados obtenidos:

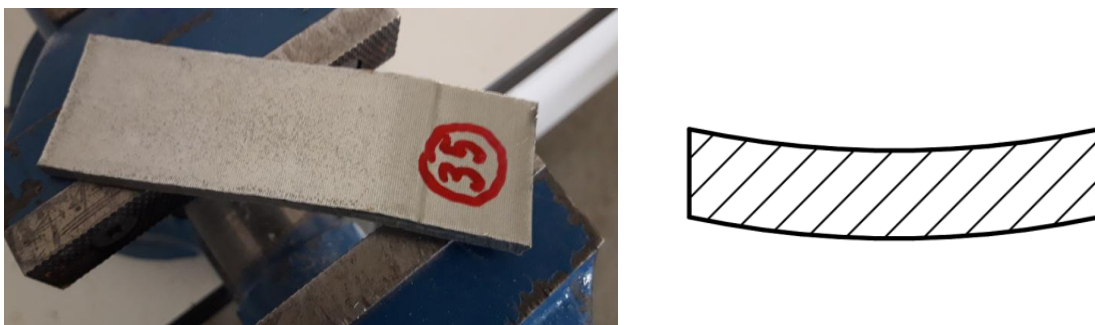
### 5.1. ENSAYO DE DUREZA PENDULAR

Para la realización del ensayo de dureza pendular se ha seguido el procedimiento descrito en el punto 4.2.1.3., es decir, se ha realizado la calibración del equipo con el patrón de vidrio. Los resultados obtenidos en las 3 mediciones son los siguientes:

	Tiempo amortiguación (s)	Tiempo medio (s)
<b>Ensayo 1:</b>	426	428
<b>Ensayo 2:</b>	429	
<b>Ensayo 3:</b>	429	

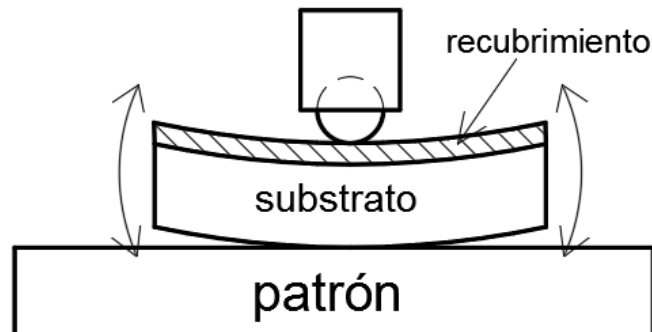
El tiempo medio de amortiguación es 428 s, que se encuentra dentro de  $430 \pm 15$  s. Por tanto, el siguiente paso es medir el tiempo de amortiguamiento del recubrimiento a medir.

Para medir la dureza del recubrimiento se tuvo el problema de que el substrato sobre el que se había aplicado la pintura no era una superficie plana, si no que tenía curvatura ya que éstas provienen de una llanta de aluminio. En la **Figura 5.1** aparece una de las probetas además de su sección, pudiéndose ver que una de las caras es convexa y la opuesta cóncava.



**Figura 5.1:** Forma de la probeta y su sección.

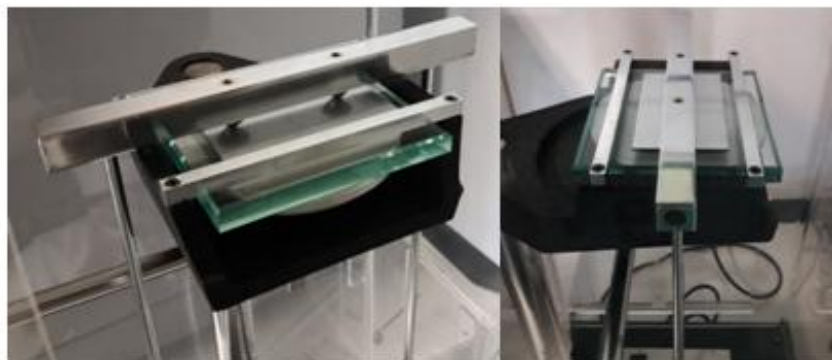
Esto es aún más evidente en la **Figura 5.2**, en la que se puede ver que la probeta no apoyaría bien en el patrón y, como consecuencia, cabecearía dando resultados no válidos.



**Figura 5.2:** Ensayo de Persoz con probeta de aluminio. Ensayo no correcto.

Tal y como se comentó anteriormente, debido a la curvatura de las probetas, se decide realizar el ensayo en un substrato que sea plano. En este caso, se empleó un substrato de acero con unas dimensiones de 100 x 50 x 0,7 mm.

En la **Figura 5.3** aparece una de las chapas con las que se realizó el ensayo.



**Figura 5.3:** Pieza ensayada con substrato de acero.

Aparentemente, como lo que se quiere medir es la dureza del recubrimiento, el que el substrato sea de aluminio o acero no debería de influir.

Así, se realizan varios ensayos con dos probetas de diferente espesor, una de 50  $\mu\text{m}$  y otra de 100  $\mu\text{m}$ , en ambos casos el substrato es el mismo, acero.



	Espesor 50 $\mu\text{m}$		Espesor 100 $\mu\text{m}$	
	Tiempo amortiguación (s)	Tiempo medio (s)	Tiempo amortiguación (s)	Tiempo medio (s)
<b>Ensayo 1</b>	328	328,75	255	253,75
<b>Ensayo 2</b>	327		256	
<b>Ensayo 3</b>	328		255	
<b>Ensayo 4</b>	332		249	

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De los resultados obtenidos, se puede ver que dependiendo del espesor del recubrimiento se obtienen resultados diferentes. Así, para un espesor de 50  $\mu\text{m}$  el tiempo de amortiguamiento medio es de 328,75 s y para un espesor de 100  $\mu\text{m}$  253,75 s. Esto puede ser debido a la influencia del substrato (mucho más duro que el recubrimiento) en el resultado, es decir, cuanto menor es el espesor de recubrimiento mayor será la influencia del substrato y al revés, cuanto mayor sea el espesor del recubrimiento menor será la influencia del substrato. Es decir, a espesores elevados de recubrimiento la dureza del sistema es menor que a bajos espesores donde la influencia del substrato es mayor.

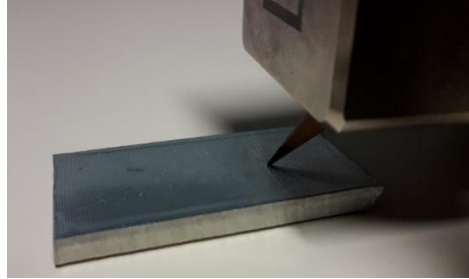
Ambos resultados son correctos, ya que lo que interesa en este tipo de ensayos es poder garantizar la repetitividad y reproducibilidad del resultado, siempre y cuando se siga el mismo método y se realice en iguales condiciones independientemente del técnico que realice el ensayo o el lugar (mismo o distinto laboratorio).

## 5.2. ENSAYO DE DUREZA LÁPIZ

Se realiza el ensayo siguiendo los pasos del punto 4.2.2.3. sobre probetas de mismo espesor pero configuraciones diferentes, es decir, probetas sin cargas y probetas con cargas en las dos concentraciones de estudio (0,1% y 0,5% en peso). Esto es: probetas de 50  $\mu\text{m}$  y de 200  $\mu\text{m}$ .

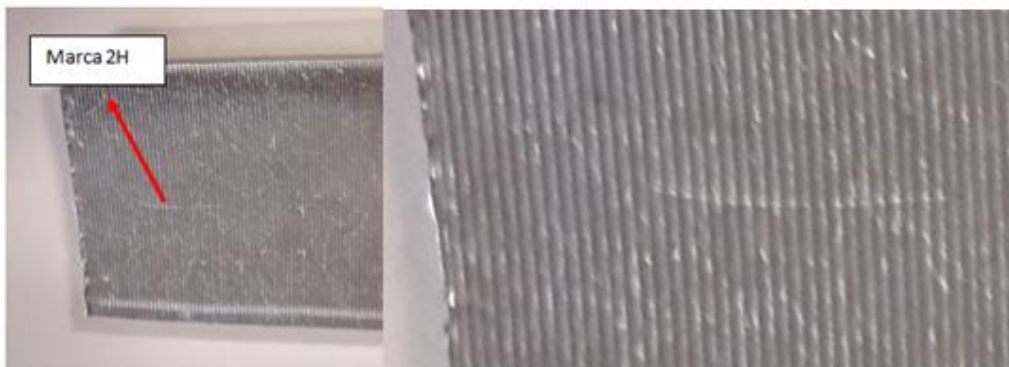
### Probetas de espesor 50 $\mu\text{m}$

Se realiza el ensayo empezando por la mina de dureza más baja, 6B, incrementando a las de dureza superior hasta que se produce una marca (**Figura 5.4**).



**Figura 5.4:** Ensayo sobre probeta de 50  $\mu\text{m}$ .

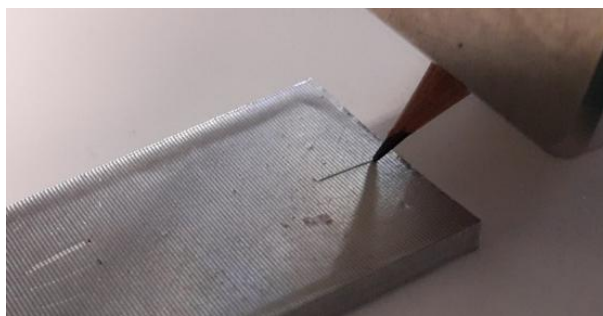
Para un valor de dureza de lápiz 2H se produce una marca, siendo H la dureza del lápiz más duro que no produce marca. Por tanto, la dureza del recubrimiento es H (**Figura 5.5**):



**Figura 5.5:** Ensayo sobre probeta de 50  $\mu\text{m}$ . Marca 2H.

Se vuelve a repetir el ensayo pero esta vez con probetas con 0,1% de polianilina y de 0,5%. En ambos casos el resultado es el mismo, es decir, H.

Finalmente, se vuelve a hacer el ensayo pero con durezas superiores a 2H, llegando hasta 8H, en la **Figura 5.6** se puede ver la marca producida para una dureza 8H, siendo ésta un poco más profunda que las de dureza inferior.



**Figura 5.6:** Ensayo sobre probeta de 50  $\mu\text{m}$  con lápiz de dureza 8H.

### Probetas de espesor 200 $\mu\text{m}$

Se vuelve a repetir el ensayo pero esta vez con probetas de espesor de 200  $\mu\text{m}$ . Se vuelve a empezar con el lápiz de dureza más baja en orden creciente hasta determinar el lápiz que deja marca. En este caso, el lápiz que deja marca es el H, siendo F el lápiz de dureza mayor que no deja marca, por tanto, la dureza del recubrimiento de 200  $\mu\text{m}$  es F.

El resultado es el mismo con probetas adicionadas con polianilina en sus dos concentraciones.

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A la vista de los resultados obtenidos, se puede ver que dependiendo del espesor del recubrimiento la dureza obtenida ha sido diferente, así para un espesor de 50  $\mu\text{m}$  la dureza ha sido H, pero sin embargo para 200  $\mu\text{m}$  la dureza es F. Siendo F menor que H. Una de las posibles explicaciones a este hecho es por la posible influencia del substrato, mucho más duro que la pintura, en la medición. Ya que por ejemplo, en el caso de 200  $\mu\text{m}$  es un espesor cuatro veces mayor que el de 50  $\mu\text{m}$ . Por lo que en cierto modo, la superficie de 200  $\mu\text{m}$ , que es donde se aplica la fuerza, se encuentra cuatro veces más alejada del substrato que en el caso de 50  $\mu\text{m}$ . A esta misma conclusión se llega al realizar el ensayo de dureza pendular.

Sin embargo, también hay que decir que ambos resultados son correctos, ya que si se mantienen las condiciones, substrato, tipo de pintura y espesor de éste, el resultado debería ser el mismo.

Finalmente se ha podido observar que la adición de polianilina no ha tenido influencia en la dureza del recubrimiento.

### 5.3. ENSAYO DE PERCUSIÓN. IMPACTÓMETRO

Tal y como se ha comentado en el apartado 4.2.3.3, se han hecho los ensayos en dos tipos de probetas: desengrasada y desengrasada más tratamiento de conversión de circonio, además del tipo de punzón-matriz elegido, siendo los escogidos el de 5 y el de 20 mm.

A continuación se comentan los resultados obtenidos para una probeta que ha sido desengrasada y ha recibido un tratamiento de conversión de circonio:

#### PROBETA DESENGRASADA CON TRATAMIENTO DE ZIRCONIO

Sobre una probeta desengrasada y tratada con un tratamiento de conversión de circonio, además de pintada por ambas caras se han hecho varios ensayos para determinar la altura a partir de la cual aparece algún tipo de defecto. Se han hecho los ensayos con un conjunto punzón-matriz de 5 mm y otro de 20 mm. En principio, siendo la masa del punzón bastante parecida en ambos casos, y al ser la superficie de contacto bastante diferente, diámetro 5 frente a diámetro 20, la presión de contacto y, por tanto, la aparición de un defecto es bastante más probable que aparezca en el punzón de menor diámetro que en el de mayor para una misma altura.

En la cara sobre la que impactará el punzón trabajará a compresión mientras que la que está en contacto con la matriz trabajará a tracción. Amabas caras sufrirán una deformación, y, por ello, se puede entender la adherencia como la capacidad de resistir esa deformación. Por ello, se anota la altura a partir de la cual se produce el agrietamiento de la capa de pintura que trabaja a compresión como la que es estirada.

#### Conjunto punzón-matriz de 5 mm

En la **Figura 5.7** aparece la cara sobre la que ha impactado el punzón. En dicha foto aparecen los distintos valores de altura, siendo la altura de 400 mm la que produce un levantamiento de la pintura en los alrededores del impacto.



Figura 5.7: Deformaciones producidas con un punzón de 5 mm.

En el resto de ensayos realizados, alturas mayor de 400 mm, se produce un levantamiento de la pintura pero sin ser algo significativo.

En la Figura 5.8 se puede ver que para una altura de 350 mm se ha producido un levantamiento de pintura alrededor del impacto. Hay que recordar que esta cara está en contacto con la matriz en vez de con el punzón, y que además es estirada.

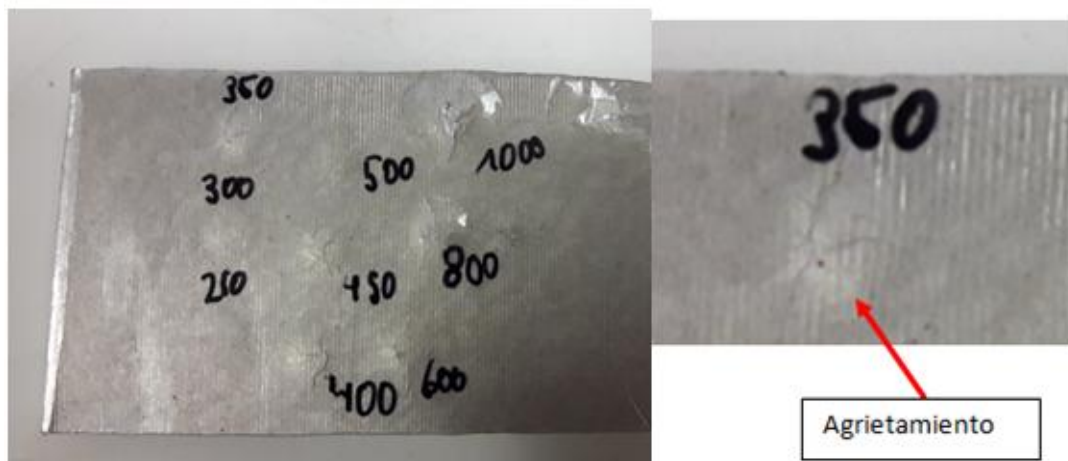
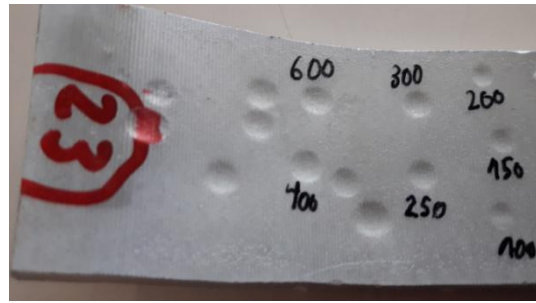


Figura 5.8: Deformación producida en la cara opuesta al impacto.

### Conjunto punzón-matriz de 20 mm

Para el conjunto punzón-matriz de 20 mm la altura necesaria que produce agrietamiento es de 1000 mm, tal y como se puede ver en la Figura 5.9 y Figura 5.10:



**Figura 5.9:** Deformaciones producidas con un punzón de 20 mm.

En la **Figura 5.9** se puede ver las diferentes marcas según las alturas a las que se ha soltado el punzón. Para una altura de 600 mm no se ve agrietamiento ni levantamiento de la pintura. Sin embargo en la **Figura 5.10** se puede ver que para una altura de 1000 mm se produce levantamiento, no mucho, de pintura en los alrededores del impacto.



**Figura 5.10:** Deformaciones producidas con un punzón de 20 mm. II.

Y en la **Figura 5.11** aparece la cara opuesta a la que recibe el impacto, es decir, la que está en contacto con la matriz, y en ella se puede ver que para una altura de 300 mm se produce levantamiento y agrietamiento de pintura. Hay que recordar que en esta cara el metal trabaja a tracción y, por tanto, la pintura también.



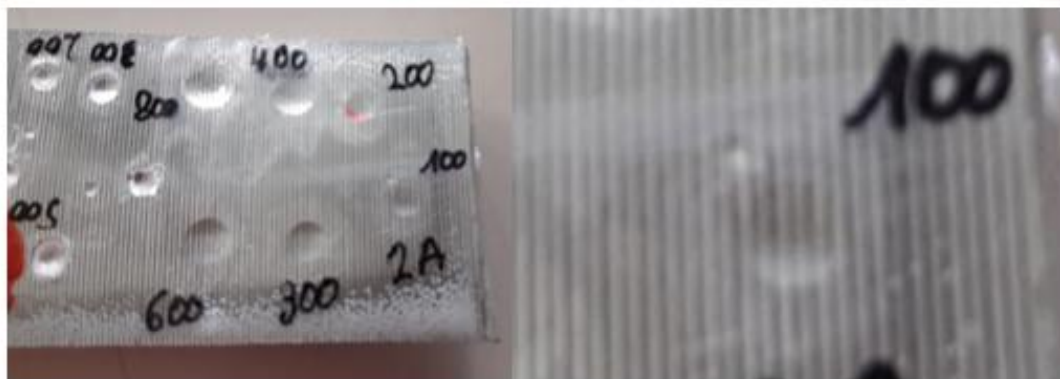
**Figura 5.11:** Deformación producida con un punzón de 20 mm en cara en contacto con matriz.

## PROBETA DESENGRASADA

En el caso en que la probeta únicamente está desengrasada, se ha actuado igual que en el caso anterior, es decir, primero con un punzón-matriz de 5 mm y después con el de 20 mm. En ambos casos, el resultado ha sido el mismo, es decir, con una altura de 100 mm se ha levantado la pintura. En la **Figura 5.12** y en la **Figura 5.13** se puede ver que para una altura de 100 mm la pintura se ha levantado.



**Figura 5.12:** Deformaciones producidas con un punzón de 5 mm. Probeta desengrasada.



**Figura 5.13:** Deformaciones producidas con un punzón de 20 mm. Probeta desengrasada.

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Se han ensayado dos tipos de probetas: una desengrasada y otra desengrasada más tratamiento de conversión de circonio. En el caso de la probeta desengrasada su comportamiento frente a la deformación ha sido bastante malo ya que en ambos casos, punzón de 5 y 20 mm, ha levantado con una altura de impacto de 100 mm. Sin embargo, en el caso de la probeta que ha sido tratada su comportamiento ha sido completamente diferente. Con el punzón de 5 mm ha levantado con una altura de 400 mm sobre la cara que recibe el impacto y de 350 mm sobre la que está en contacto con

la matriz. Sin embargo, con el punzón de 20 mm levanta con una altura de 1000 mm. Esta diferencia se debe a la presión de contacto que ejerce la bola sobre la pintura, ya que en un caso la bola es de diámetro 5 mm y en el otro de 20 mm, a pesar de ser las masas prácticamente iguales. Es decir, para diámetro 20 mm el impacto se reparte en una superficie mayor que en el caso de 5 mm, de ahí la diferencia.

Por tanto, podemos concluir que con el tratamiento de conversión de zirconio se consigue mejorar significativamente la adherencia de la pintura al sustrato. Entendiéndose la adherencia como la resistencia a la deformación frente a un impacto.

## 5.4. ENSAYO DE CORTE POR ENREJADO

Para los ensayos de adherencia se han reservado probetas desengrasadas que no han recibido el tratamiento de conversión de zirconio para poder comparar los resultados de adherencia con aquellas probetas que sí están tratadas.

Así, para este ensayo se han examinado tanto probetas únicamente desengrasadas, probetas recubiertas sin cargas (polianilina) como recubiertas con cargas en ambas concentraciones de estudio, 0,1 y 0,5% en peso.

En la **Tabla 5.1** aparece un resumen de los resultados obtenidos para las diferentes probetas sobre las que se ha realizado el ensayo de corte por enrejado.



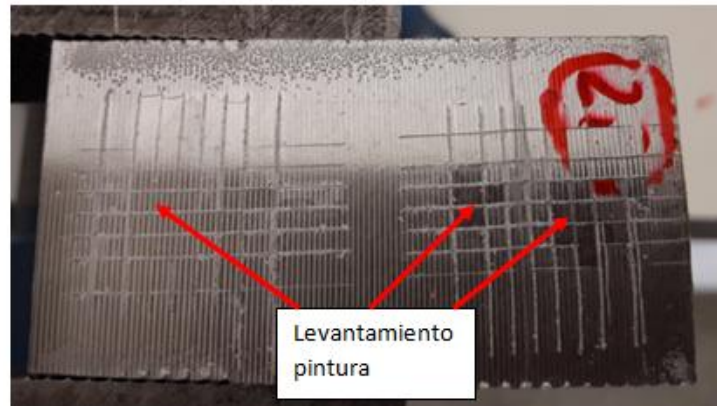


SISTEMA							RESULTADOS		
Nº DE PROBETA	ESPESOR (µm)	DESENGRASE	TRATAMIENTO CONVERSIÓN	CARGAS (polianilina)			LEVANTAMIENTO DE PINTURA (Si/No)	TIPO DE FALLO	CATEGORÍA
				NO	0,10%	0,50%		ADHESIVO / COHESIVO	
2A	50	SI	NO	-	-	-	SI	Adhesivo	3
2B	50	SI	NO	-	-	-	Si	Adhesivo	3
6	200	SI	SI	NO	-	-	NO	-	0
7	50	SI	SI	NO	-	-	NO	-	0
18	100	SI	SI	NO	-	-	NO	-	0
13	200	SI	SI	NO	-	-	NO	-	0
30	50	SI	SI	-	Sí	-	NO	-	0
32	100	SI	SI	-	Sí	-	NO	-	0
35	200	SI	SI	-	Sí	-	SI	Adhesivo	2
40	50	SI	SI	-	-	Sí	NO	-	0
46	100	SI	SI	-	-	Sí	NO	-	0
48	200	SI	SI	-	-	Sí	NO	-	0

Tabla 5.1: Resultados obtenidos de adherencia enrejado sobre diferentes probeta.

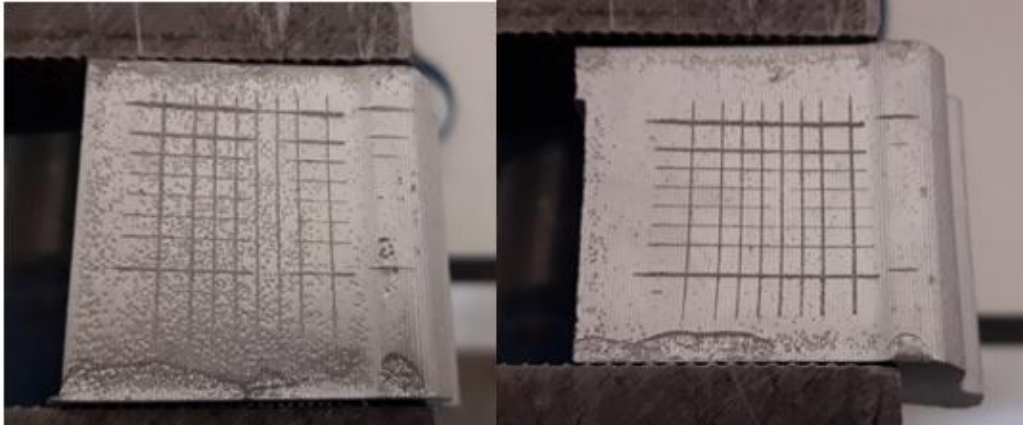
-Como se puede ver en la **Tabla 5.1**, los resultados para probetas que están únicamente desengrasadas se ha producido levantamiento de pintura (**Figura 5.14**). Sin embargo, para probetas que han recibido el tratamiento de conversión de zirconio el resultado ha sido satisfactorio en todas salvo una probeta (**Figura 5.15** y **Figura 5.16**).

En la **Figura 5.14** se puede ver la probeta 2B sobre la que se han hecho dos ensayos de enrejado, en ambos casos se ha producido levantamiento de pintura.



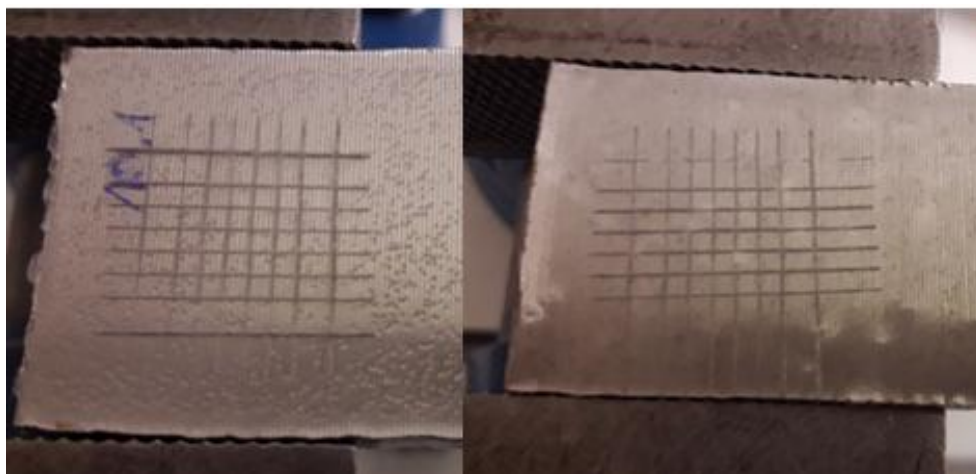
**Figura 5.14:** *Probeta 2B. Sólo desengrasada, espesor de 50 µm. Se produce levantamiento. Categoría "3".*

En la **Figura 5.15** se pueden ver diferentes configuraciones de recubrimiento en el que no ha habido levantamiento de pintura y la categoría es "0", es decir, los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido.



**Figura 5.15 a):** *Probeta n° 18. Espesor de 100 µm sin carga. No hay desprendimiento. Categoría "0".*

**Figura 5.15 b):** *Probeta n° 30. Espesor de 50 µm con 0,1% en peso de polianilina. No hay desprendimiento. Categoría "0".*

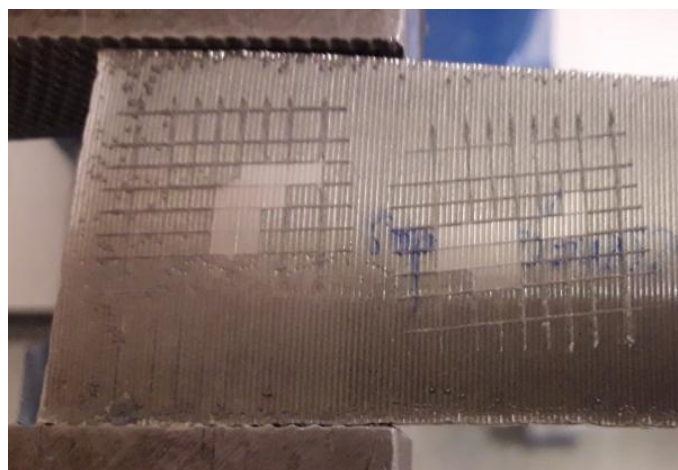


**Figura 5.15 c):** *Probeta nº 13. Espesor de 200  $\mu\text{m}$  sin carga. No hay desprendimiento de pintura. Categoría "0".*

**Figura 5.15 d):** *Probeta nº 46. Espesor de 100  $\mu\text{m}$  con 0,5% en peso de polianilina. Categoría "0".*

En la **Figura 5.15 a)** y **Figura 5.15 c)**, se puede apreciar que en el recubrimiento se han formado burbujas, a pesar de ello, se ha apreciado que no tiene influencia en la adherencia del recubrimiento con el sustrato.

En la **Figura 5.16** aparece la probeta nº 35 con un espesor de 200  $\mu\text{m}$  (3 capas de pintura) y 0,1% en peso de polianilina, en el que se obtuvo un resultado diferente. Se realiza el ensayo múltiples veces obteniendo el mismo resultado. Según la tabla de la **Figura 4.26**, se puede considerar que pertenece a la categoría "3".



**Figura 5.16:** *Probeta nº 35. Espesor de 200  $\mu\text{m}$  con 0,1% en peso de polianilina. Hay levantamiento de pintura. Categoría "2".*

---

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Con el método de corte por enrejado, de tipo cualitativo, se puede determinar con rapidez y sencillez el grado de adherencia de un recubrimiento sobre un substrato. Se ha podido observar la efectividad del tratamiento de conversión de zirconio, ya que los ensayos sobre probetas desengrasadas la adherencia ha sido baja, mientras que en el caso de probetas que han sido tratadas se puede ver la eficacia del tratamiento. El ensayo de percusión y el ensayo de adherencia confirman la tendencia obtenida en este ensayo.

## 5.5. ENSAYO DE ADHERENCIA POR TRACCIÓN

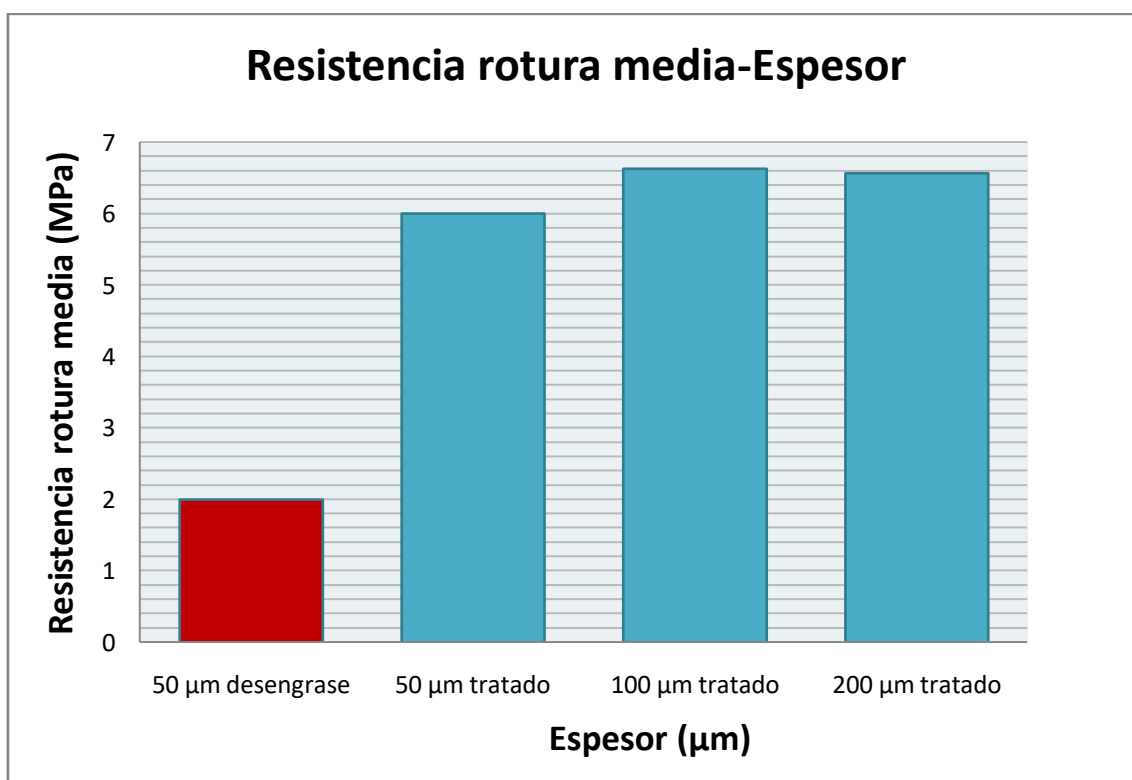
Los resultados obtenidos aparecen en la **Tabla 5.2**:

SISTEMA						RESULTADOS					
ESPESOR (µm)	DESENGRASE	TRATAMIENTO CONVERSIÓN	CARGAS (polianilina)			ESFUERZO MÁXIMO (kg)	RESISTENCIA ROTURA MÁXIMA (MPa)	ESFUERZO MEDIO (kg)	RESISTENCIA ROTURA MEDIA (MPa)	TIPO DE ROTURA	% ÁREA DE ROTURA
			No	0,10%	0,50%						
50	Si	No	No	-	-	80	2,50	64	2,00	adhesiva	100%
50	Si	Si	No	-	-	202	6,31	194	6,06	adhesiva	<20%
100	Si	Si	No	-	-	242	7,55	215	6,70	adhesiva	<20%
200	Si	Si	No	-	-	222	7,00	212	6,60	adhesiva	<20%
50	Si	Si	-	Sí	-	204	6,32	192	6,00	adhesiva	<20%
100	Si	Si	-	Sí	-	234	7,31	210	6,60	adhesiva	<20%
200	Si	Si	-	Sí	-	258	8,06	216	6,70	adhesiva	<20%
50	Si	Si	-	-	Sí	198	6,20	190	6,00	adhesiva	<20%
100	Si	Si	-	-	Sí	222	6,93	208	6,50	adhesiva	<20%
200	Si	Si	-	-	Sí	226	7,06	204	6,40	adhesiva	<20%

**Tabla 5.2:** Resultados obtenidos de ensayo de adherencia tracción.

- En la **Tabla 5.2** aparecen los resultados obtenidos para las diferentes configuraciones de espesor de pintura, tratamiento y cargas. En ella se puede ver la efectividad del tratamiento de conversión de zirconio para mejora de la adherencia.
- También se puede ver que los valores alcanzados de resistencia a la rotura media (en probetas tratadas) son bastante parejos, rondando todos ellos alrededor de 6-7 MPa. Por lo tanto, se puede decir que la adición de polianilina no influye en los resultados de adhesión.

- En la **Figura 5.17** aparece la gráfica con los diferentes valores de resistencia a la rotura media. Se ha decidido unificar los mismos espesores en probetas tratadas con cargas o sin ellas por el hecho de ser valores muy parecidos. En ella se puede apreciar que para probetas de espesor de 50  $\mu\text{m}$  el valor de resistencia a la rotura ha sido menor que para 100 y 200  $\mu\text{m}$ . Esto puede ser debido a que el recubrimiento polimérico es intrínsecamente de naturaleza permeable, es decir, una membrana. Así, las probetas de 50  $\mu\text{m}$  han sido pintadas con únicamente una mano de pintura, mientras que las de 100 y 200  $\mu\text{m}$  tienen por lo menos 2 manos de pintura. Con más de una mano, el reticulado de cada una de ellas, que es independiente, contribuye a disminuir notablemente la permeabilidad total.



**Figura 5.17:** Resistencia a la rotura en función del espesor.

- En la **Figura 5.18** aparece el área de rotura tras el ensayo y en la parte de la derecha se puede ver que al hacer la incisión previa se ha levantado pintura. En ambos casos, las probetas estaban únicamente desengrasadas.

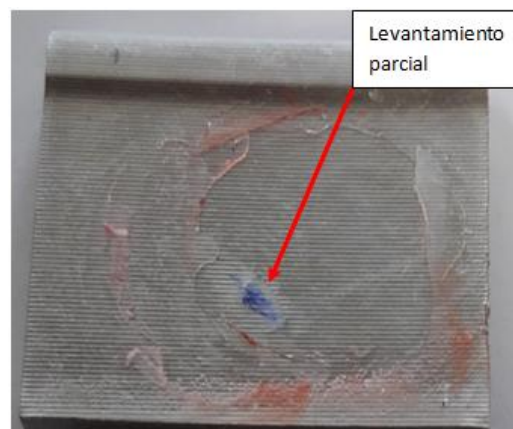


**Figura 5.18:** A la izquierda: probeta de 50  $\mu\text{m}$  y sin tratamiento de conversión. Fuerza de tracción de 66 kg (2,1 MPa). Desprendimiento total del área afectada. A la derecha desprendimiento de pintura al hacer la incisión previa. No se realizó el ensayo posteriormente.

En las siguientes figuras aparecen probetas que han sido tratadas con el recubrimiento de conversión de zirconio:



**Figura 5.19a:** Probeta de espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina. Fuerza de tracción de 202 kg (6,4 MPa). Levanta parcialmente, <10%.



**Figura 5.19b:** Probeta de espesor 200  $\mu\text{m}$  sin carga. Fuerza de tracción de 196 kg (6,15 MPa). Levanta parcialmente, <10%.



**Figura 5.19c:** Probeta de espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina. Fuerza de tracción de 258 kg (8 MPa). Levanta parcialmente, <10%.



**Figura 5.19d:** Probeta de espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% de polianilina. Fuerza de tracción de 214 kg (6,7 MPa). No hay levantamiento de pintura.



En las **Figura 5.19a**, **Figura 5.19b** y **Figura 5.19c** se puede ver la rotura adhesiva sobre tres probetas de formulaciones diferentes. En todas ellas, la tensión de rotura es bastante mayor que en el caso de probetas desengrasadas. Además, la superficie de pintura que se ha levantado es muy pequeña, siendo ésta menor que un 10% del área de la sufridera. En la **Figura 5.19d** aparece una probeta en la que no ha habido levantamiento de pintura, por lo que se puede decir, que la fuerza de adhesión es mayor que el valor obtenido (214 kg).

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Con el ensayo de adherencia tracción se ha podido cuantificar la adherencia del recubrimiento al sustrato. Se ha podido comprobar la eficacia del recubrimiento de conversión de zirconio, habiendo una gran diferencia entre sistemas tratados y no.

Se ha realizado el ensayo sobre diferentes formulaciones. Para mismos espesores, no se ha observado grandes diferencias, independientemente que haya o no polianilina. Los mayores valores de adherencia se han alcanzado para espesores de 100  $\mu\text{m}$  (2 capas de pintura), y los menores para espesores de 50  $\mu\text{m}$  (1 capa de pintura). Esto, como bien se ha comentado más arriba, puede ser debido a la propia naturaleza permeable del recubrimiento, pudiendo disminuir con el número de capas de pintura.

## **5.6. ENSAYO DE NIEBLA SALINA**

Primeramente se ha realizado una inspección visual de todas las probetas y se ha clasificado los tipos de defectos que marca la norma ISO 4628. En concreto el grado de ampollamiento, agrietamiento y descamación de las probetas. En la **Tabla 5.3** aparece el grado de ampollamiento. No se ha añadido el grado de agrietamiento ni el de descamación por no haber en ninguna de las probetas esos defectos. Para determinar el grado de ampollamiento se han utilizado los patrones que aparecen en las normas y, por comparación, se ha determinado el grado de ampollamiento.

No se ha estudiado el "grado de oxidación" ya que en el ensayo se realizan dos incisiones en forma de aspa para ver el progreso de la corrosión. Si no hubiera habido incisiones si que habría tenido sentido esta evaluación.



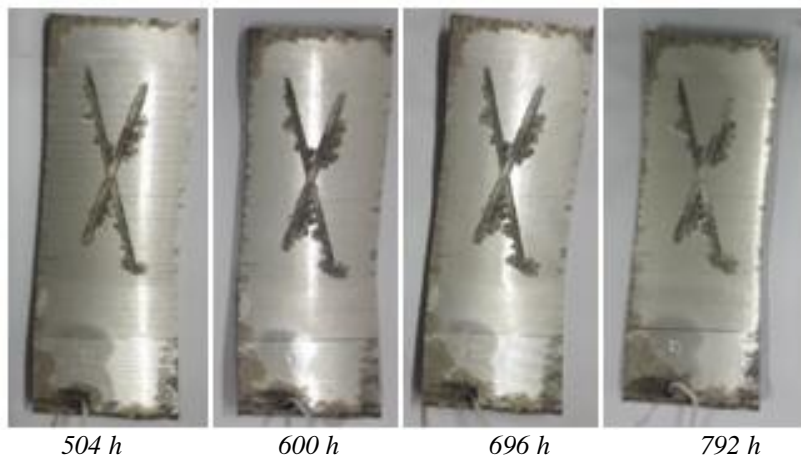
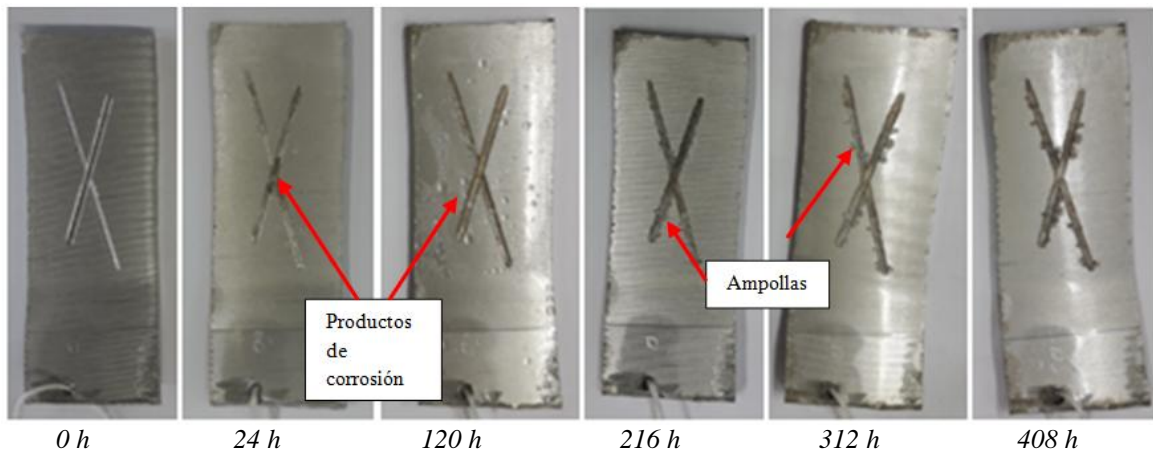
A continuación se va analiza el grado de corrosión filiforme de todos los sistemas ensayados, así como la evolución de éste con el tiempo. En la **Tabla 5.3** aparecen los diferentes sistemas estudiados junto con el grado de corrosión filiforme en el tiempo.

SISTEMA			GRADO DE AMPOLLAMIENTO	TIEMPO (HORAS)									GRADO DE CORROSIÓN (mm)
Nº de probeta	Espesor (µm)	Carga		24	120	216	312	408	504	600	696	792	
22A	50	No	2(S4)	0,00	0,87	1,62	2,14	2,95	3,90	4,72	5,36	6,00	
25			2(S4)	0,00	0,00	0,00	0,40	0,67	0,82	1,12	1,63	1,85	
16	100		1(S4)	0,00	0,00	0,02	0,06	0,11	0,16	0,19	0,26	0,30	
19			1(S4)	0,00	0,00	0,00	1,00	1,28	1,72	2,43	2,55	2,70	
8	200		1(S4)	0,00	0,00	0,19	0,27	0,36	0,47	0,61	0,84	1,00	
26			2(S4)	0,00	0,59	1,13	1,23	1,57	1,89	2,27	3,16	4,00	
29	50	0,1 % polianilina	1(S4)	0,00	0,00	0,31	0,43	0,50	0,64	0,81	0,88	0,96	
29A			2(S4)	0,00	0,00	0,34	0,61	0,81	1,10	1,35	1,52	1,70	
36	100		1(S4)	0,00	0,00	0,17	0,40	0,41	0,43	0,54	0,64	0,80	
38			1(S4)	0,00	0,00	0,11	0,17	0,19	0,24	0,30	0,32	0,34	
21	200		2(S4)	0,00	0,00	0,42	1,00	1,52	1,82	2,00	2,12	2,30	
37			2(S4)	0,00	0,00	0,26	0,61	0,98	1,32	1,37	1,82	2,77	
42A	50	0,5 % polianilina	1(S4)	0,00	0,00	0,00	0,06	0,09	0,15	0,20	0,28	0,33	
45			3(S4)	0,00	0,00	0,15	0,54	1,12	1,43	1,89	2,11	2,22	
41	100		1(S4)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,24	0,34	0,38	0,42	
41A			2(S4)	0,00	0,00	0,52	0,89	1,06	1,52	1,96	2,08	2,14	
43	200		2(S5)	0,00	0,00	0,77	0,81	0,96	1,11	1,29	1,47	1,52	
44			2(S4)	0,00	0,00	0,25	0,33	0,50	0,71	0,83	0,86	0,89	

Tabla 5.3: Evolución del grado de corrosión filiforme en función del tiempo y grado de ampollamiento.

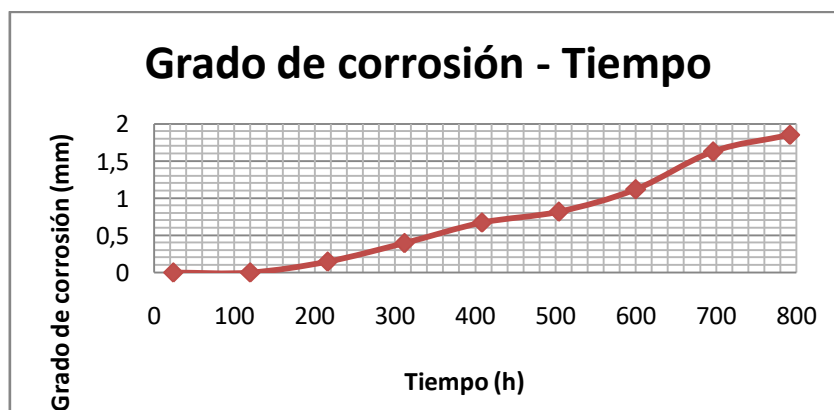
Seguidamente se ha examinado, probeta a probeta, el grado de corrosión filiforme, apareciendo imágenes de las probetas en el tiempo, junto con una gráfica y una descripción sobre la aparición de los defectos en el recubrimiento.

**PROBETA Nº 25**



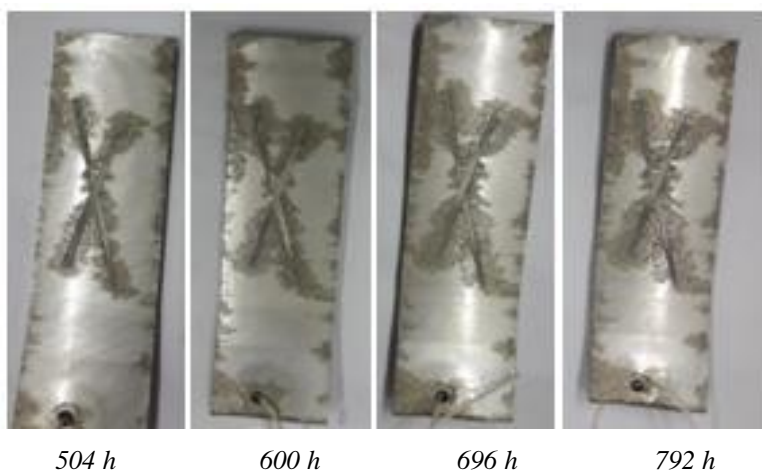
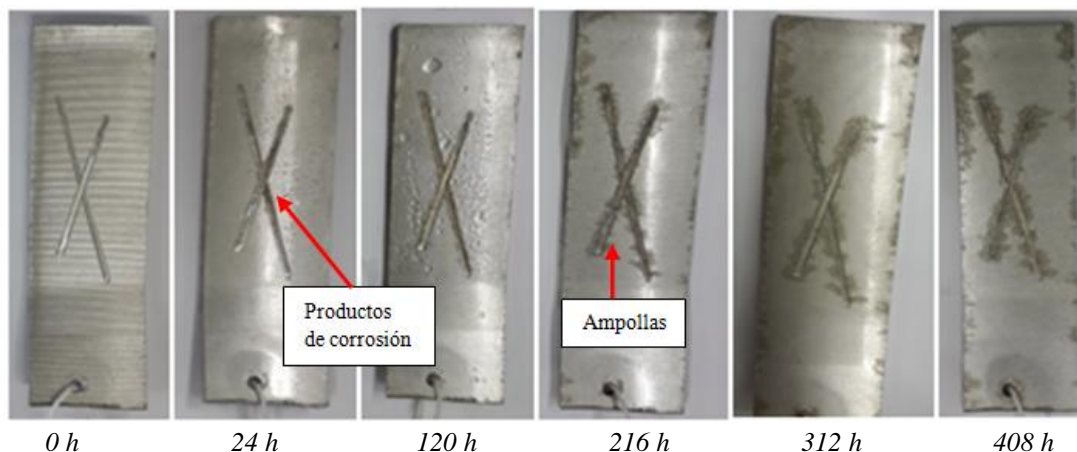
- Tras 24 h se observan productos de corrosión en la parte central de las incisiones. A las 120 h se hacen más evidentes los productos de corrosión.
- A las 216 h se aprecia la formación de ampollas en los bordes de las incisiones.
- Con el pasar del tiempo el número de ampollas crece produciéndose la coalescencia de éstas.

- El grado de ampollamiento es 2(S4), es decir, la densidad de ampollas es "2" (tomado del patrón), y el tamaño de las ampollas es "S4", siendo éstos defectos mayores de 0,5 mm y hasta 5 mm.

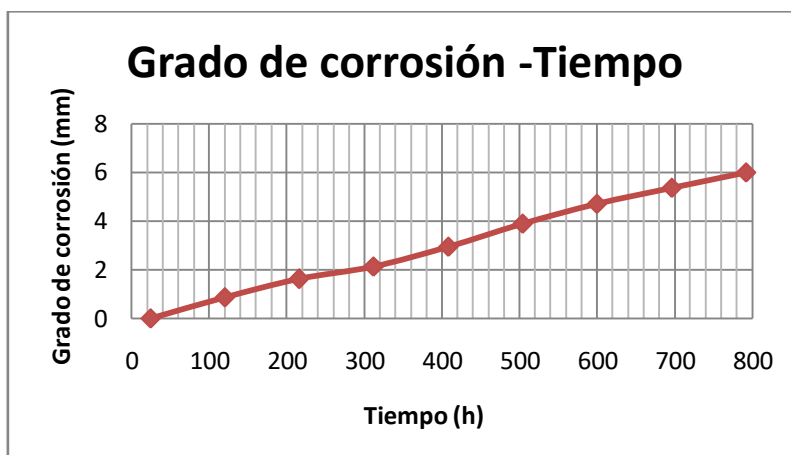


**Figura 5.20:** Probeta nº 25: Espesor 50 µm y sin cargas.

**PROBETA Nº 22A**

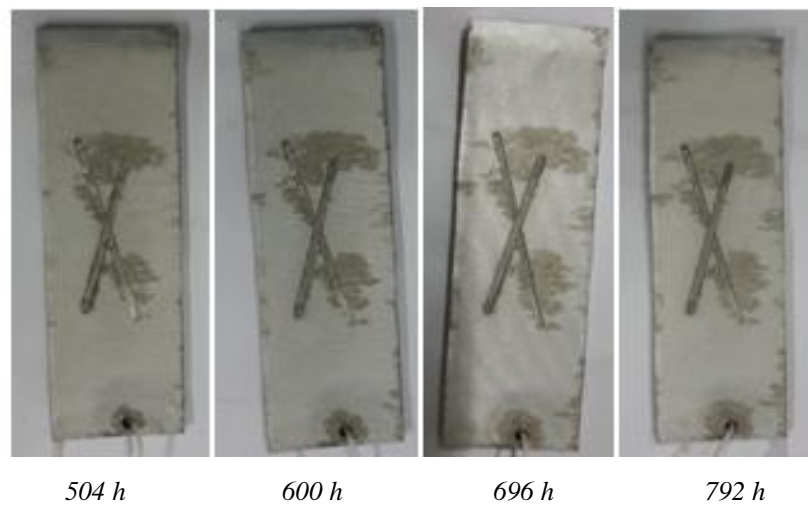
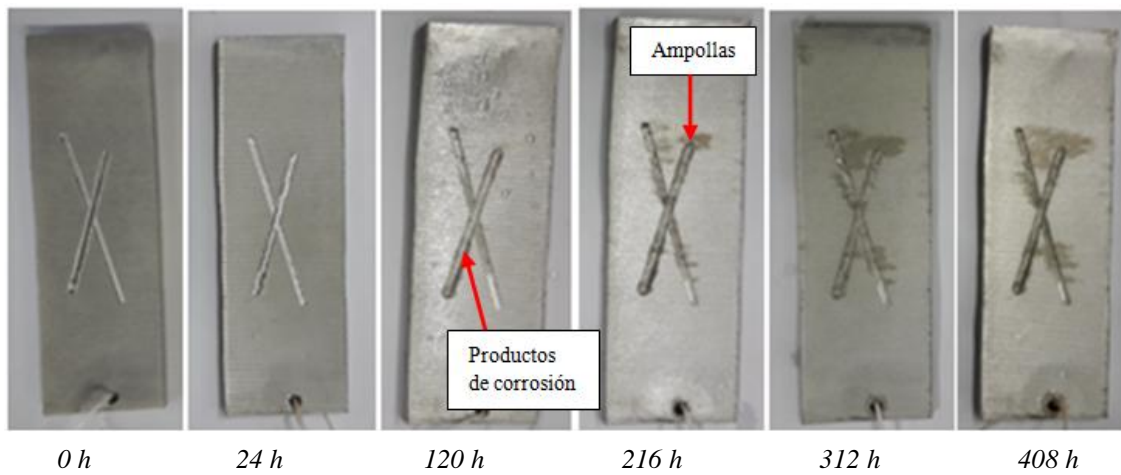


- De manera similar a la probeta nº 25, a las 24 h se empiezan a formar productos de corrosión y a las 216 h se observan las primeras ampollas en los laterales de las incisiones. Sin embargo, a diferencia del caso anterior, los productos de corrosión avanzan bastante más (grado de corrosión 6 mm frente a 1,85 mm tras 792 h).  
 - El grado de ampollamiento es 2(S4).

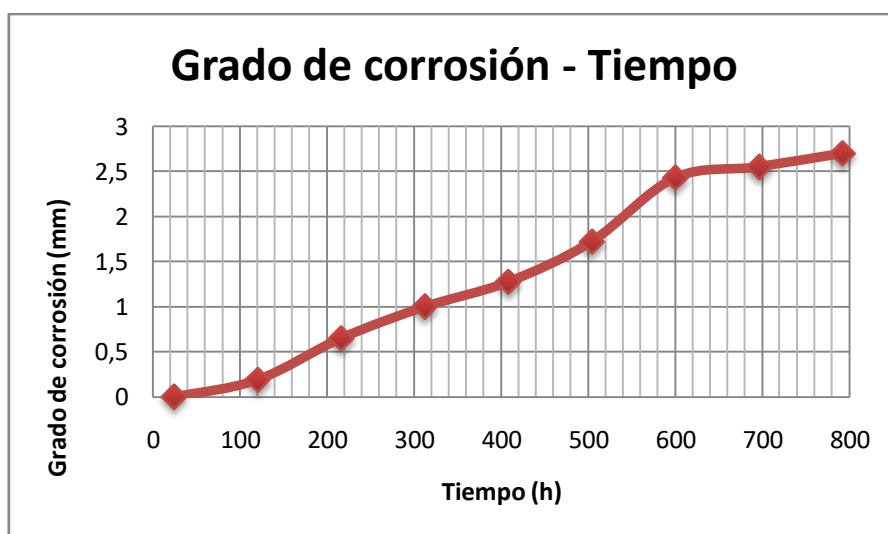


**Figura 5.21:** *Probeta nº 22A: Espesor 50 µm y sin cargas.*

**PROBETA N° 19**

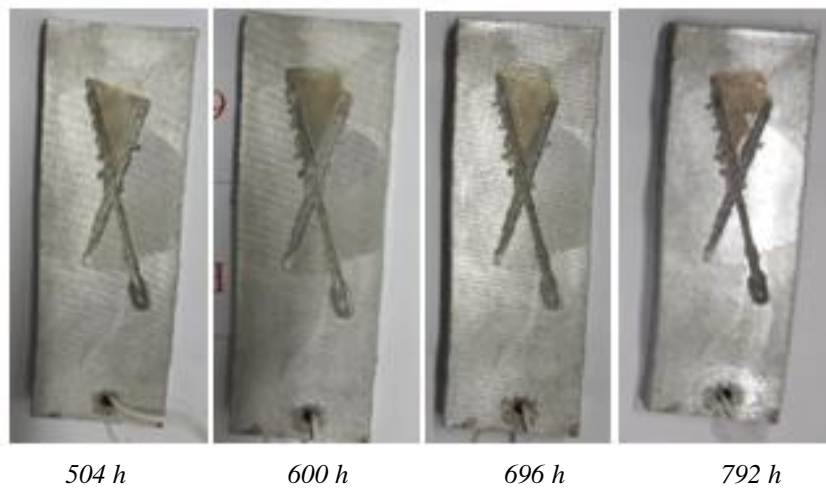
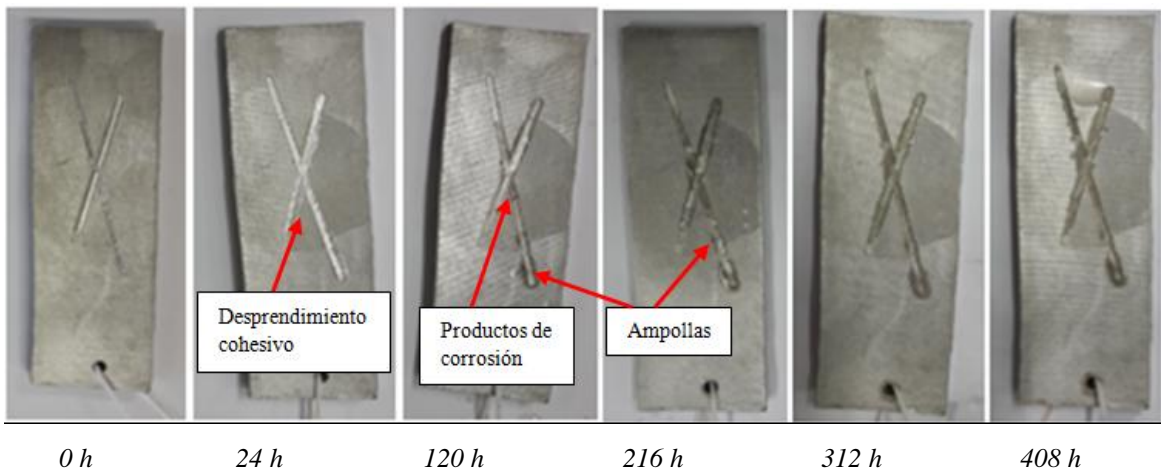


- Tras 120 h se observan productos de corrosión y a las 216 h ampollas en los alrededores de las incisiones. Aumentando éstas últimas debido a la progresión de los productos de corrosión por debajo del recubrimiento.  
 - El grado de ampollamiento es 2(S4)., es decir, densidad "2" y tamaño "S4".



**Figura 5.22:** Probeta n° 19. Espesor 100 µm y sin cargas.

**PROBETA Nº 16**



-En esta probeta, al hacer la incisión en la fresadora, se levantó una de las capas de recubrimiento.  
 - Tras 120 h se observa la aparición de productos de corrosión y de ampollas. Con el pasar del tiempo el nº y tamaño de las ampollas crece.  
 - El grado de ampollamiento es 1(S4).

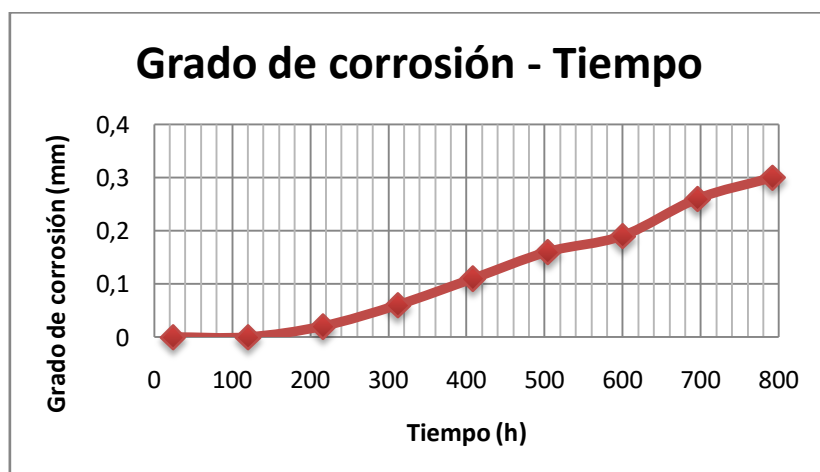
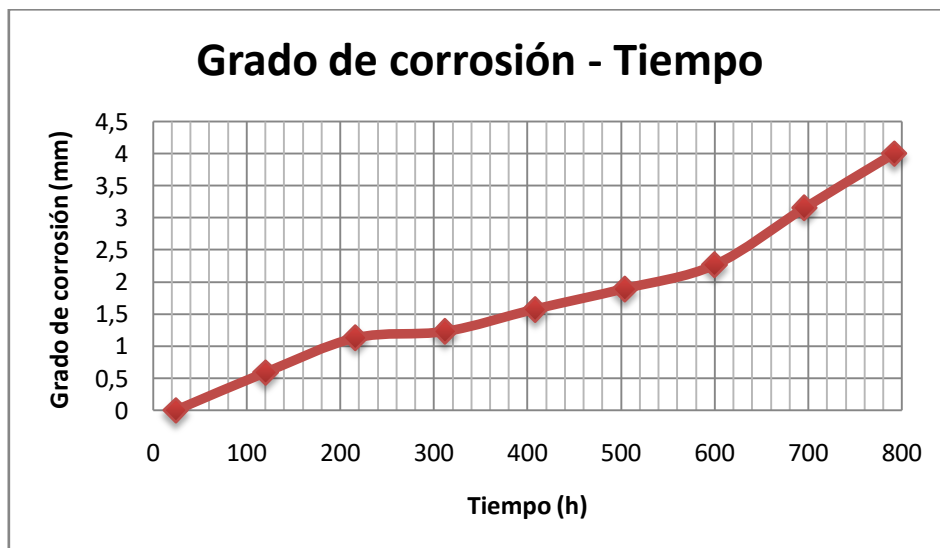
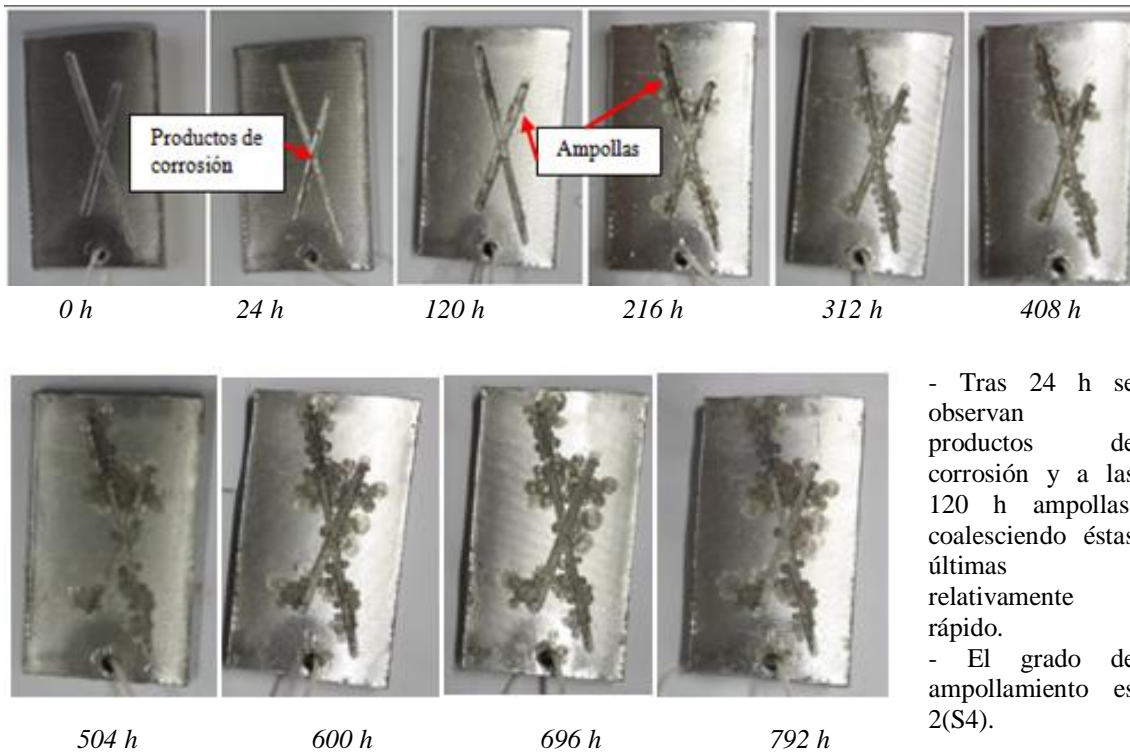


Figura 5.23: Probeta nº 16: Espesor 100 µm y sin cargas.

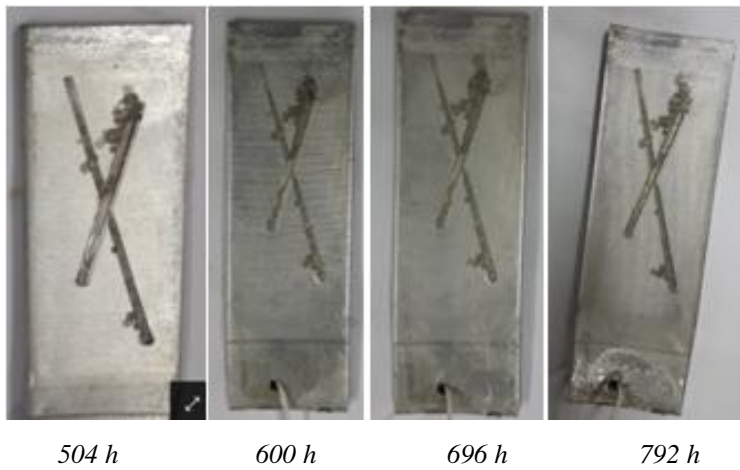
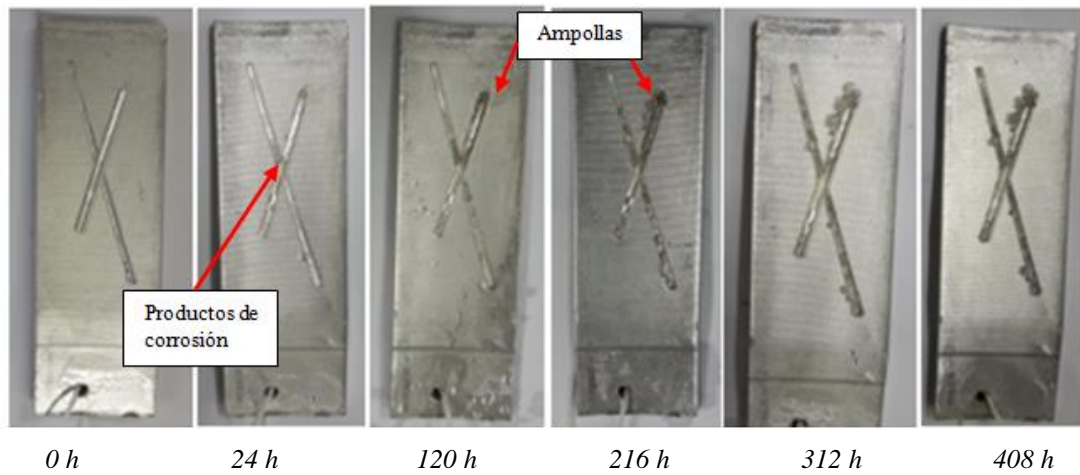


**PROBETA N° 26**



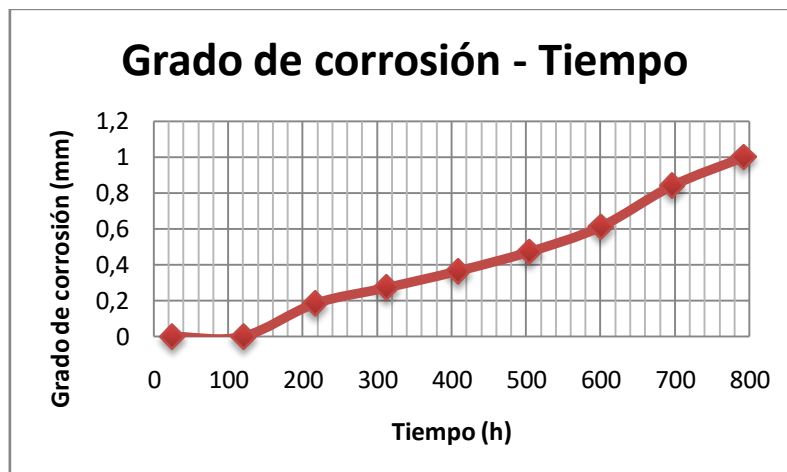
**Figura 5.24:** Probeta n° 26: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y sin cargas.

**PROBETA Nº 8**



- Tras 24 h se observa la formación de productos de corrosión. La formación de las primeras ampollas se produce tras 120 h. Conforme aumenta el tiempo las ampollas crecen en tamaño y cantidad.

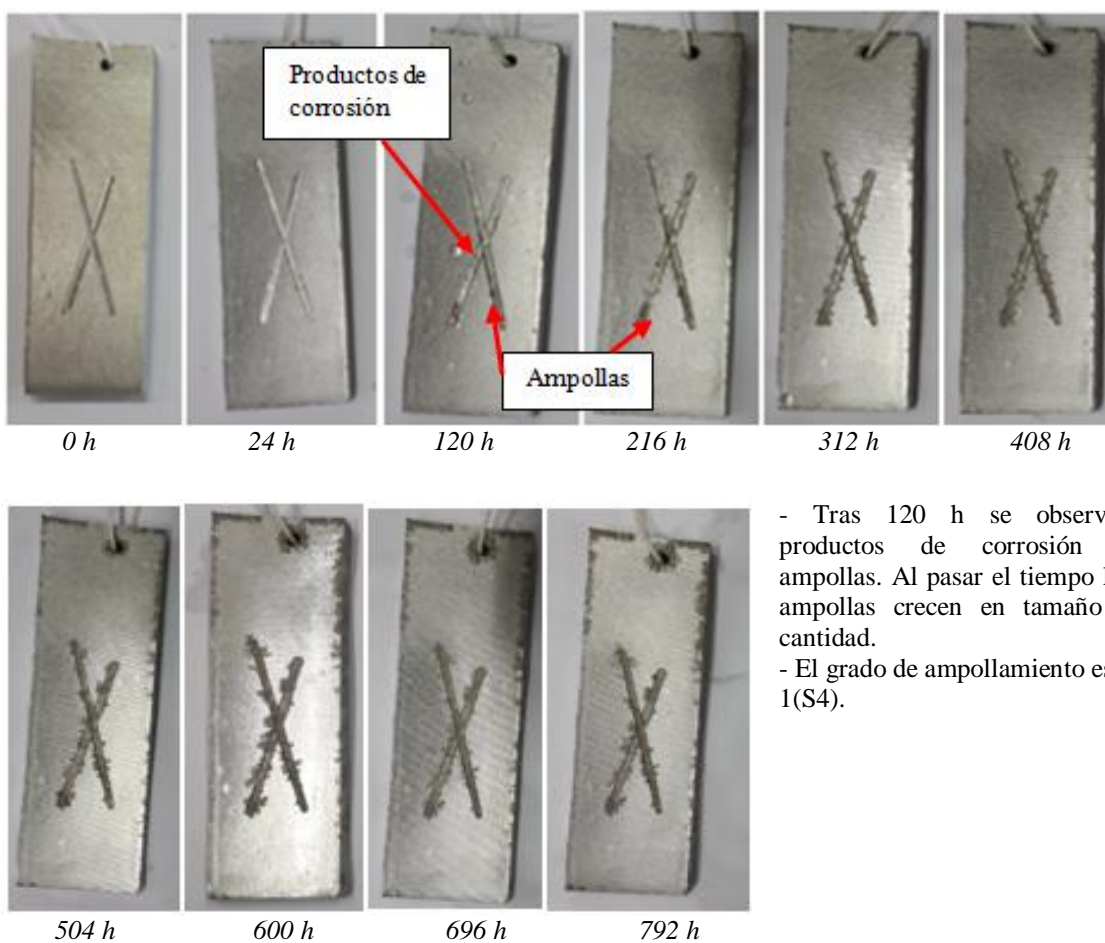
- El grado de ampollamiento es 1(S4).



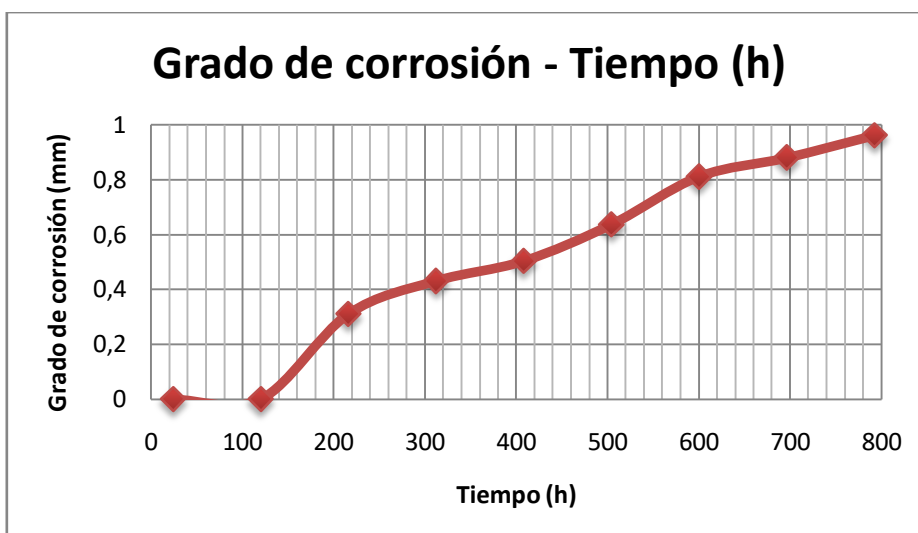
**Figura 5.25:** Probeta nº 8: Espesor 200 µm y sin cargas.



**PROBETA N° 29**

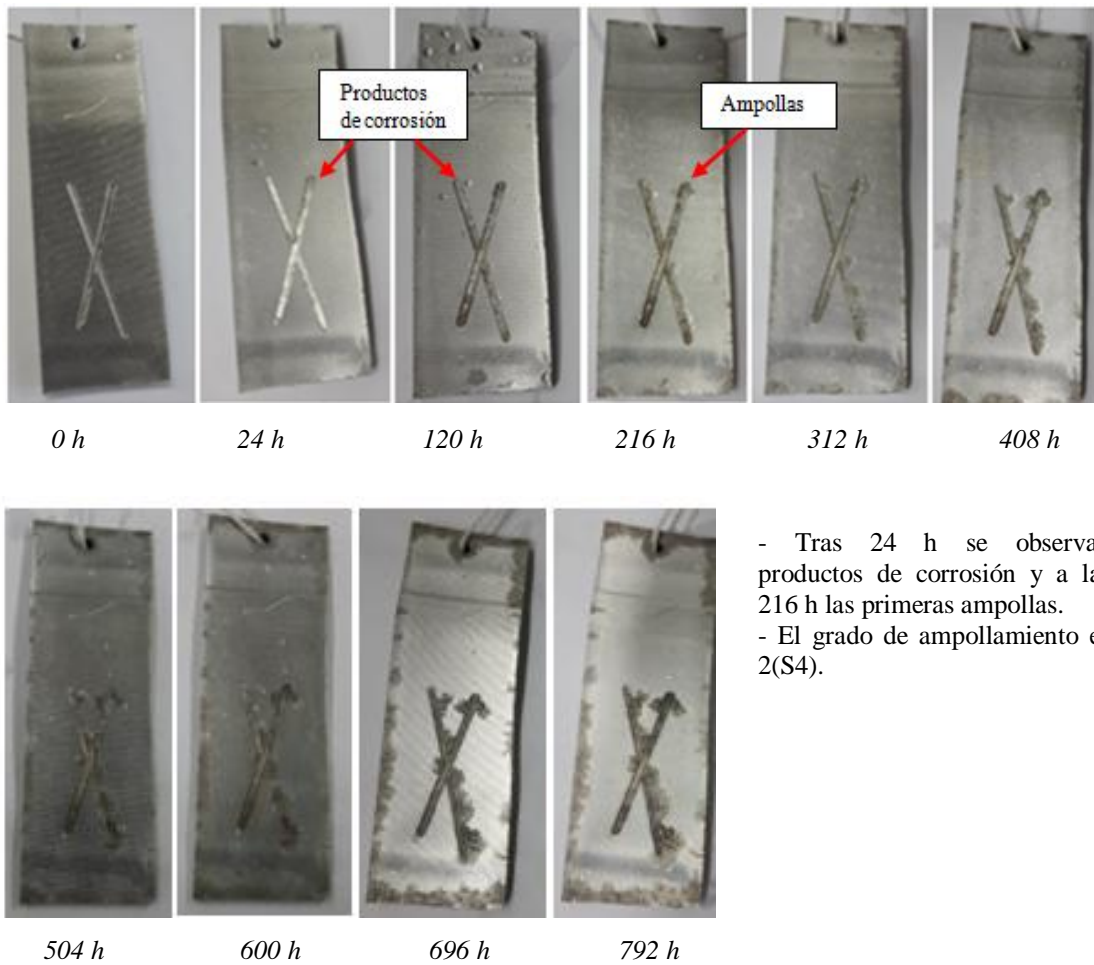


- Tras 120 h se observan productos de corrosión y ampollas. Al pasar el tiempo las ampollas crecen en tamaño y cantidad.  
 - El grado de ampollamiento es 1(S4).

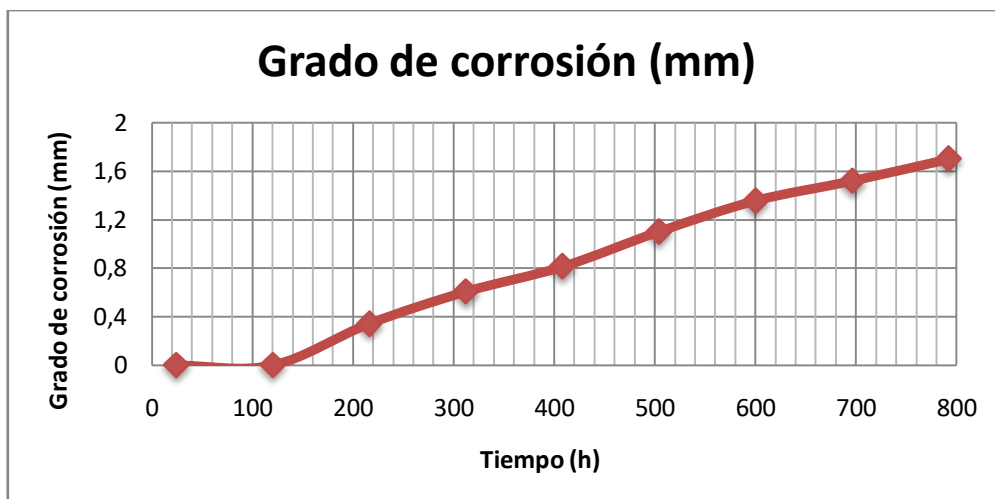


**Figura 5.26:** Probeta n° 29: Espesor 50 µm y 0,1% en peso polianilina.

**PROBETA N° 29A**

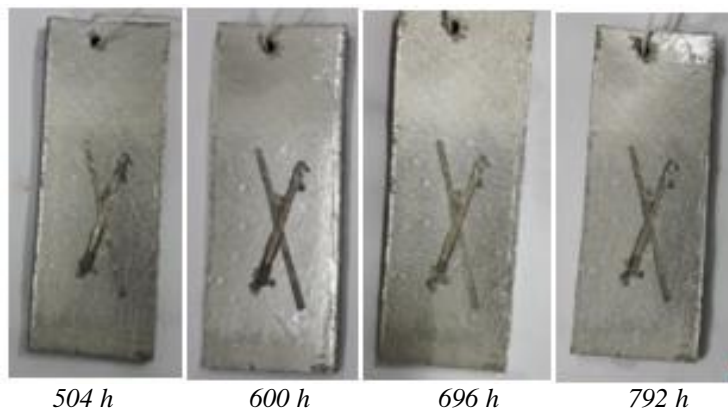
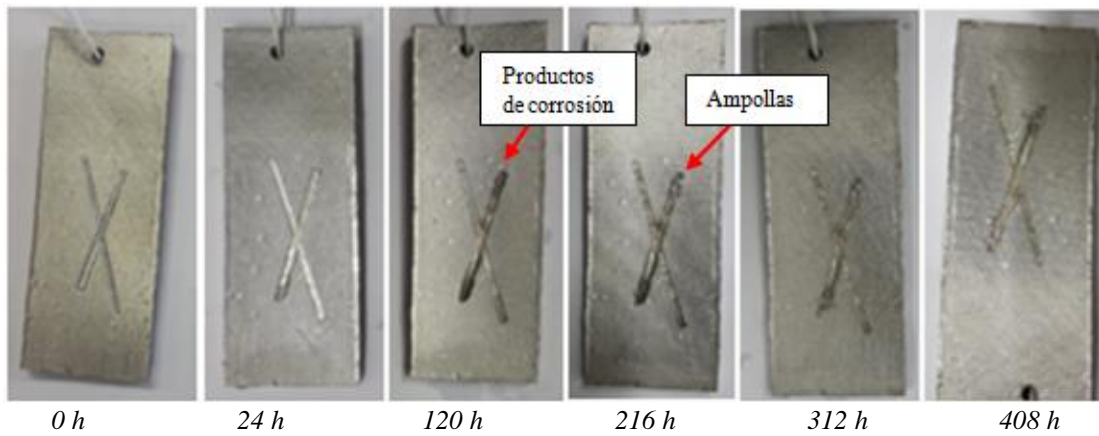


- Tras 24 h se observan productos de corrosión y a las 216 h las primeras ampollas.
- El grado de ampollamiento es 2(S4).

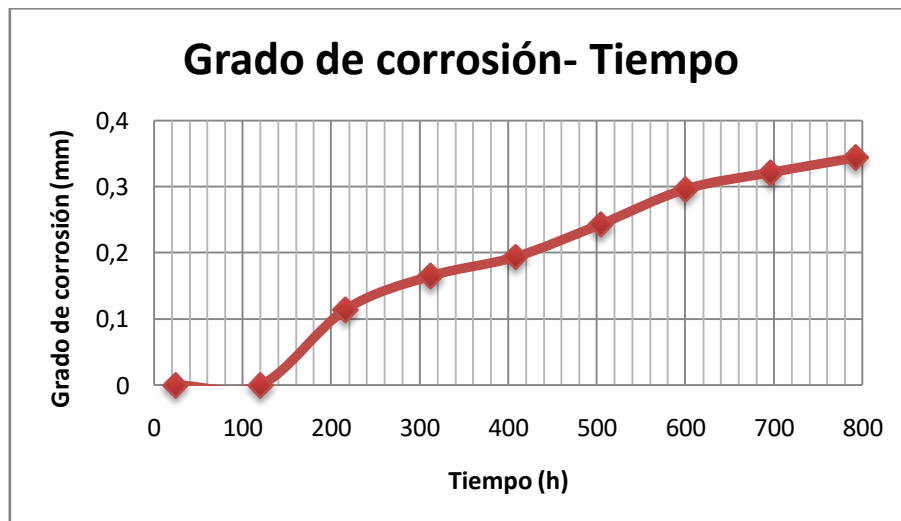


**Figura 5.27:** *Probeta n° 29A: Espesor 50 μm y 0,1% en peso polianilina.*

**PROBETA N° 38**

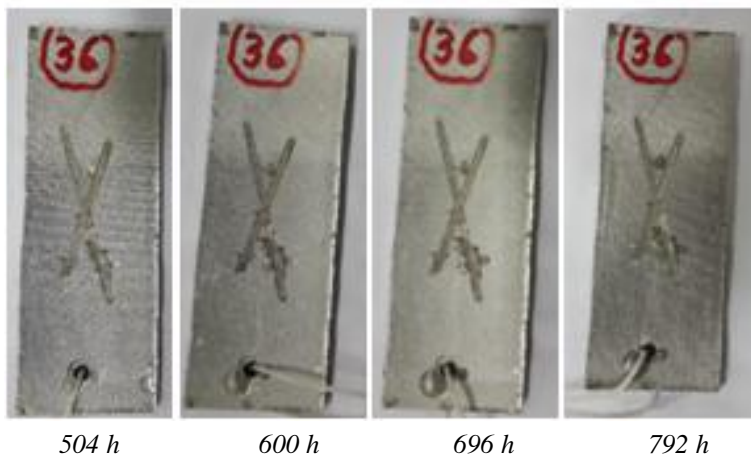
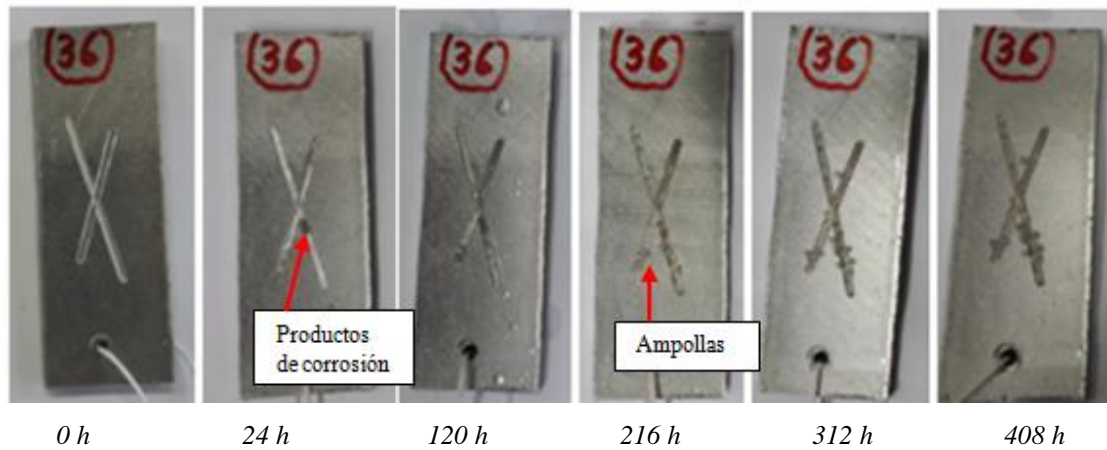


- Tras 24 h se observan productos de corrosión y tras 216 h se forma la primera ampolla.
- En este sistema, el grado de corrosión es bastante bajo.
- El grado de ampollamiento es 1(S4).



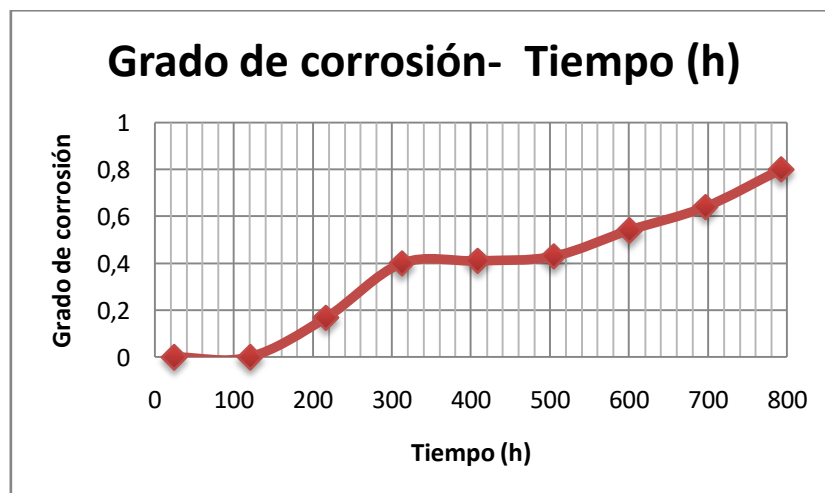
**Figura 5.28:** Probeta n° 38: Espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.

**PROBETA Nº 36**



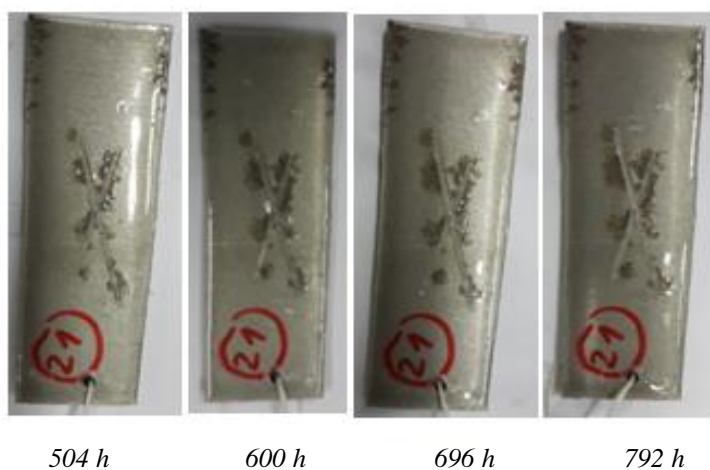
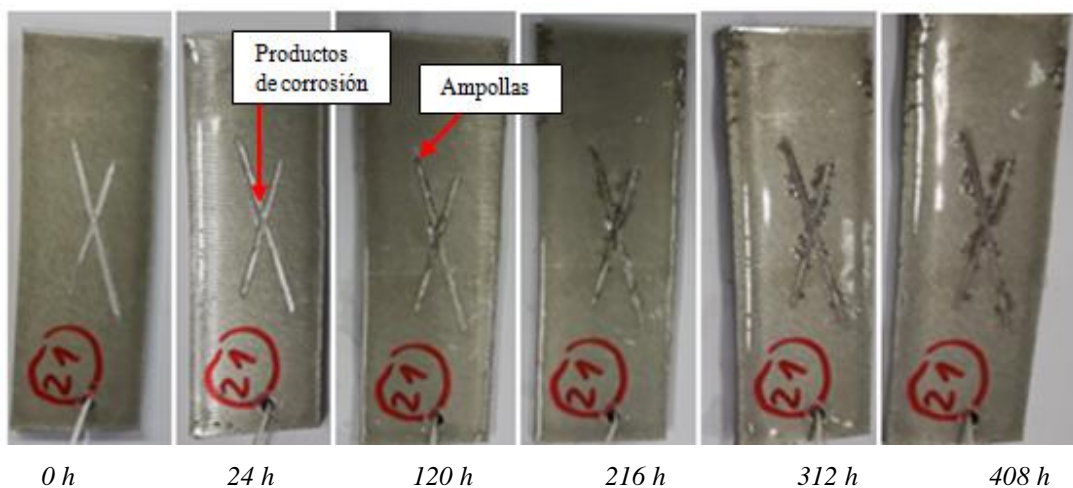
- Tras 24 h se observan productos de corrosión y la formación de ampollas a las 216 h. Con el paso del tiempo aumenta el nº de ampollas produciéndose la coalescencia de éstas.

- El grado de ampolladura es 1(S4). Siendo "1" la cantidad y S4 el tamaño (mayor que 0,5 mm y menor de 5 mm).

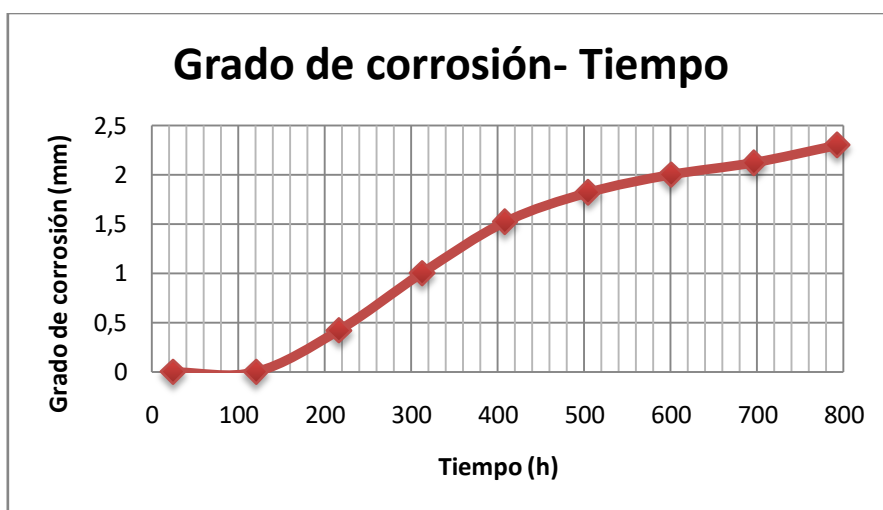


**Figura 5.29:** Probeta nº 36: Espesor 100 µm y 0,1% en peso polianilina.

**PROBETA N° 21**



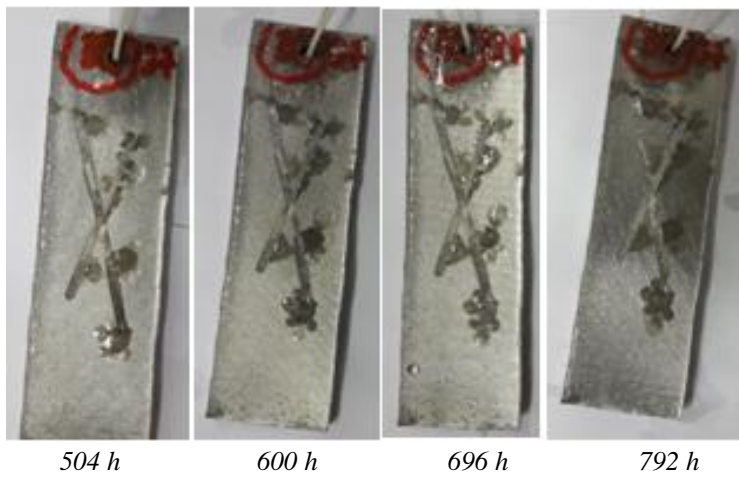
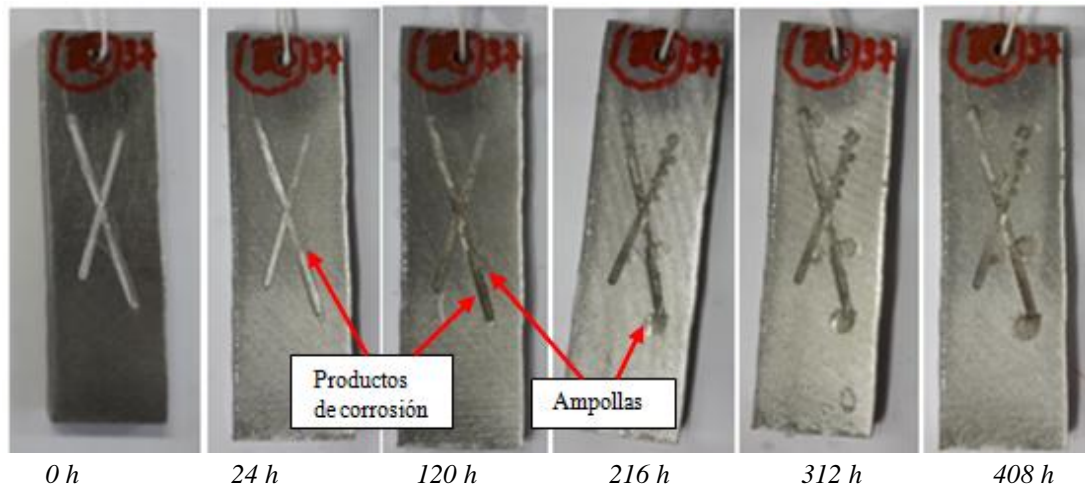
- Tras 24 h se forman productos de corrosión en las incisiones. A las 120 h se observan la formación de ampollas en los bordes de las incisiones.  
 - El grado de ampollamiento es 2(S4).



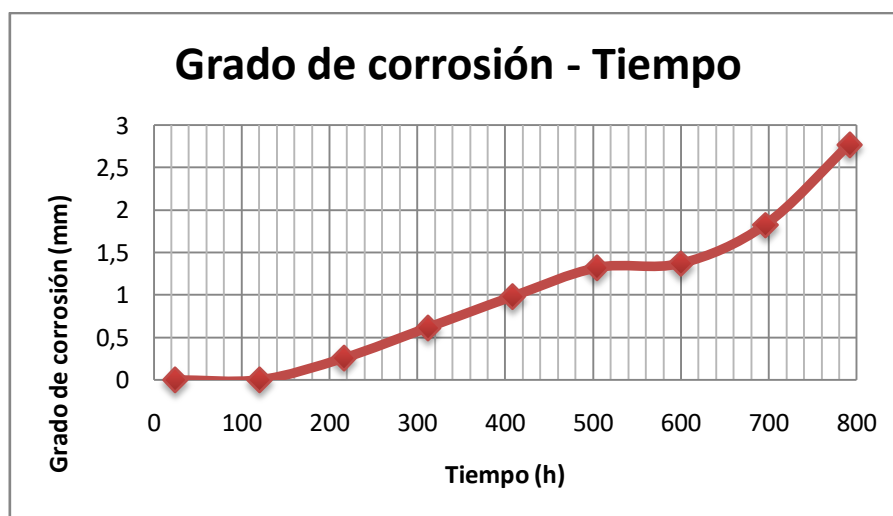
**Figura 5.30:** Probeta n° 21: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% en peso polianilina.



**PROBETA N° 37**

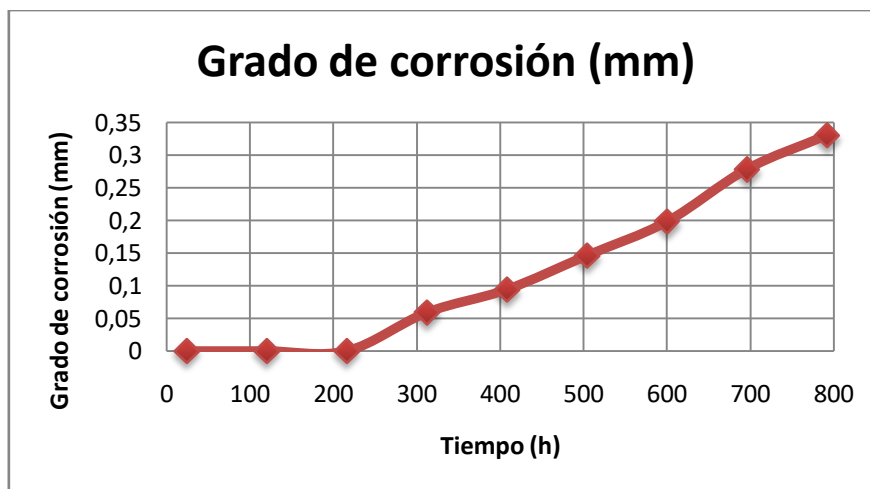
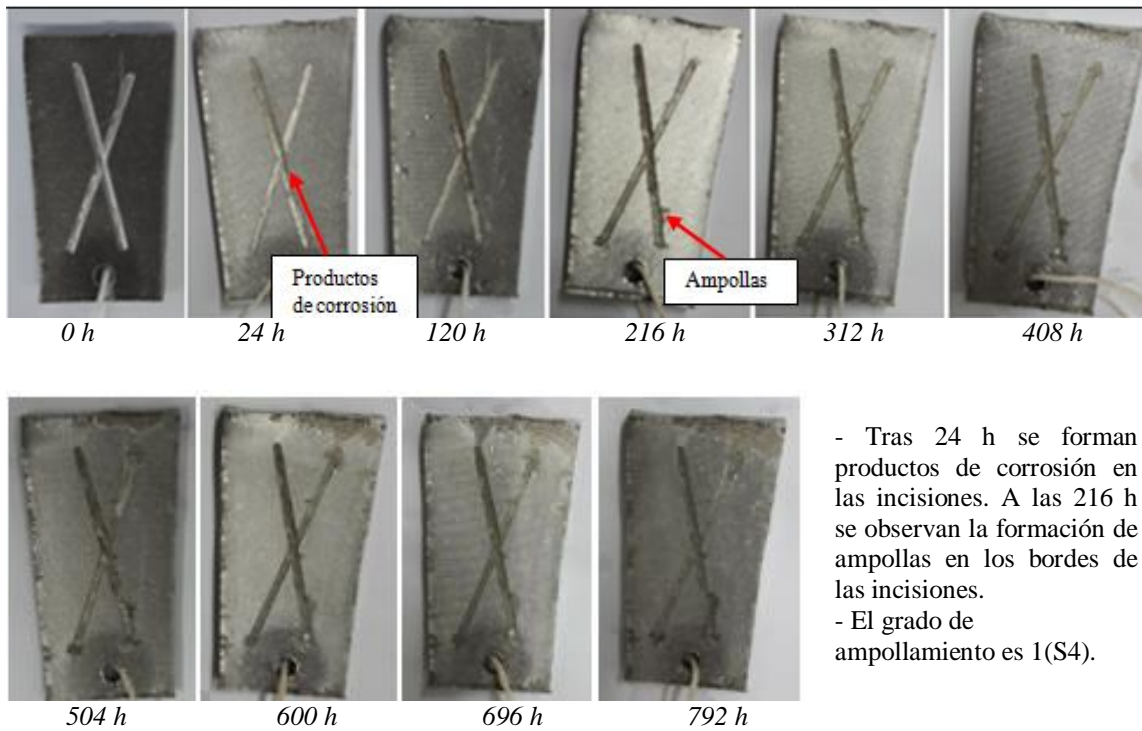


- Tras 24 h se empiezan a formar productos de corrosión en las incisiones, pero es a las 120 h cuando se observa de forma más clara. A las 216 h se observan la formación de ampollas en los bordes de las incisiones, creciendo en número y en tamaño.  
 - El grado de ampollamiento es 2(S4).



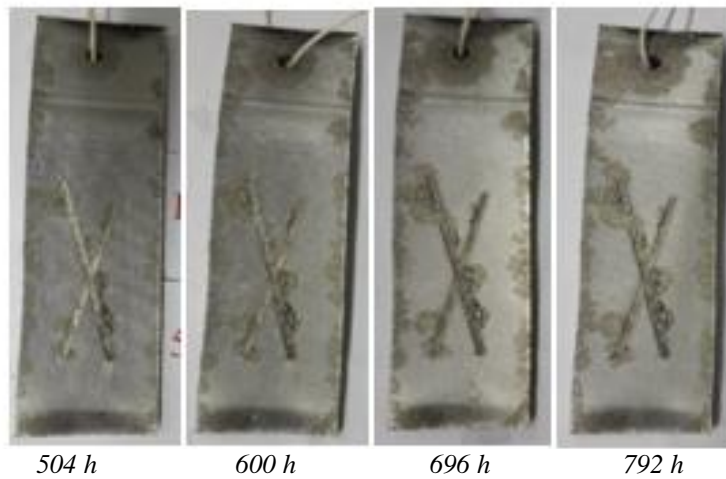
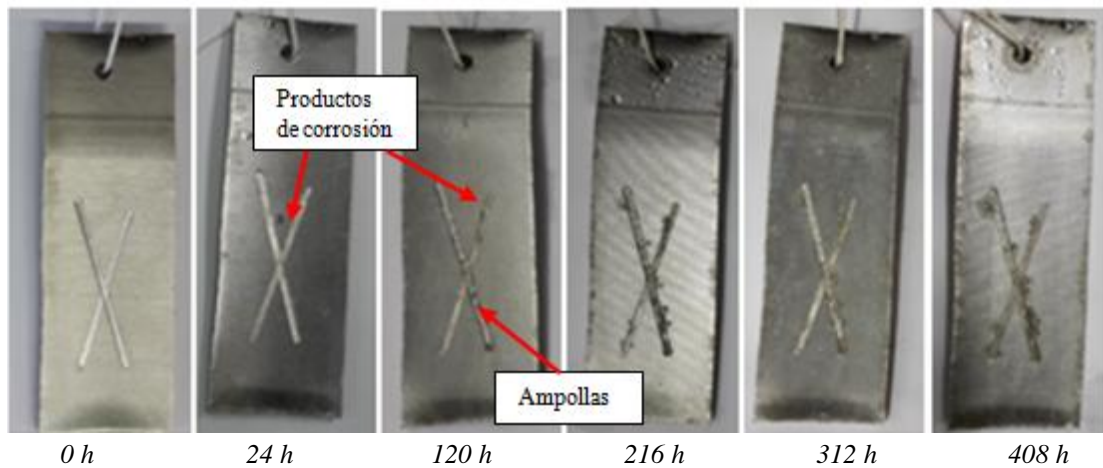
**Figura 5.31:** Probeta n° 37: Espesor 200 µm y 0,1% en peso polianilina.

**PROBETA N° 42A**

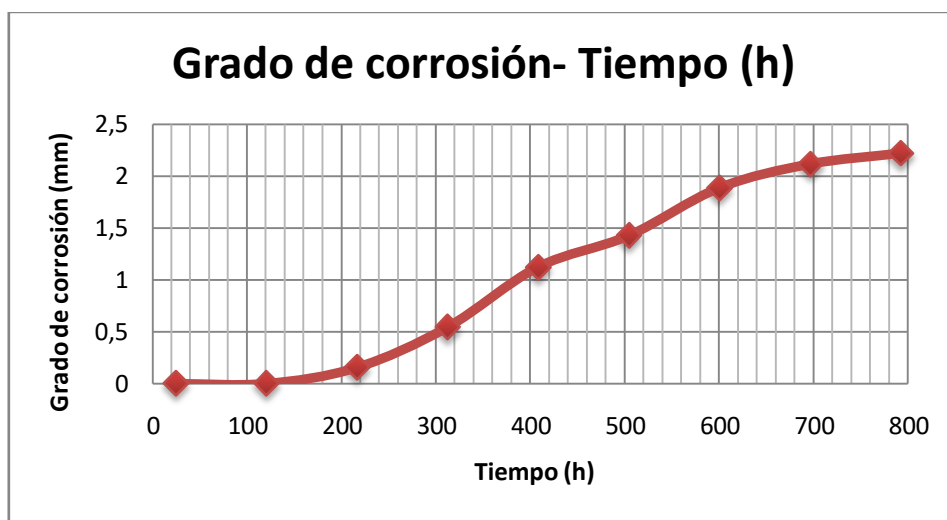


**Figura 5.32:** Probeta n° 42A: Espesor 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.

**PROBETA N° 45**



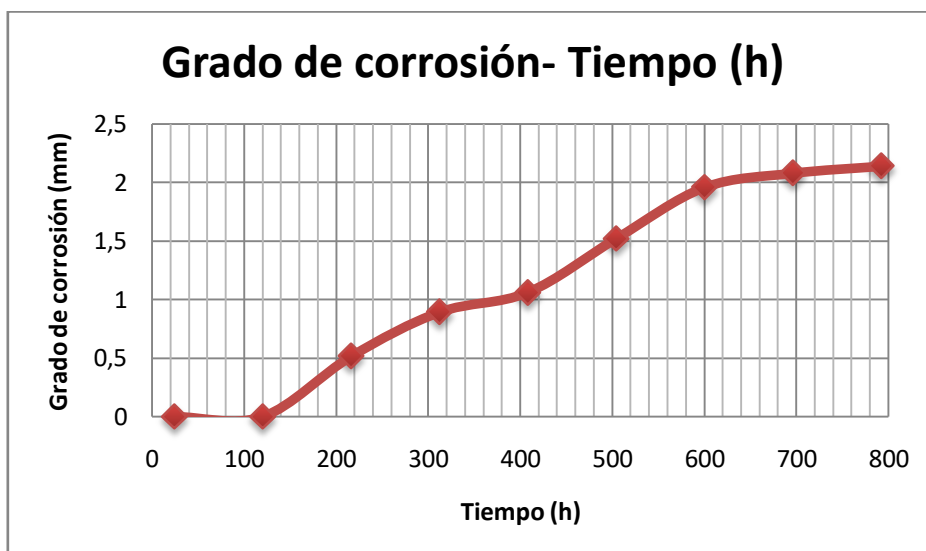
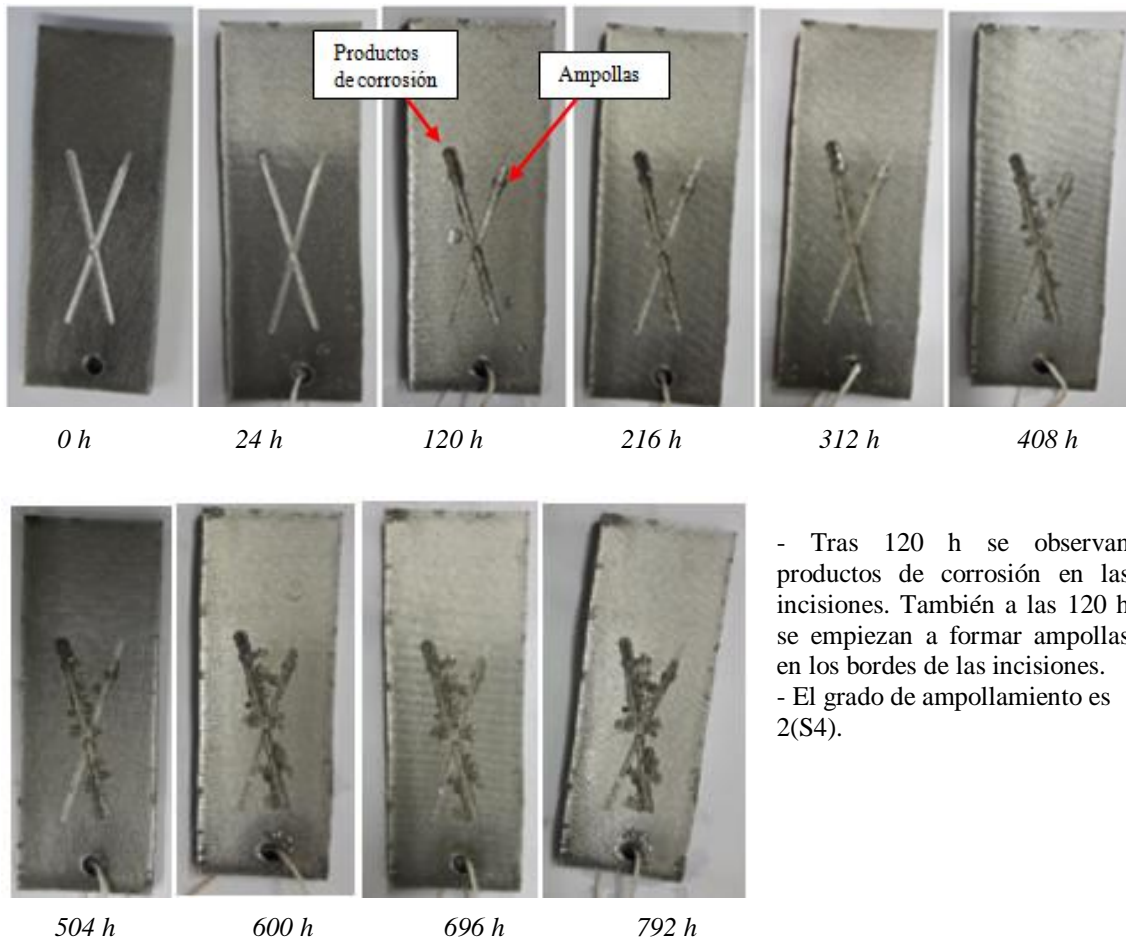
- Tras 24 h se forman productos de corrosión en las incisiones. A las 120 h se observan la formación de ampollas en los bordes de éstas. Conforme pasa el tiempo aumenta el nº de ampollas coalesciendo en otras más grandes.  
 - El grado de ampollamiento es 2(S4).



**Figura 5.33:** Probeta n° 45: Espesor 50 µm y 0,5% en peso polianilina.



**PROBETA N° 41A**



**Figura 5.34:** Probeta n° 41A: Espesor 100  $\mu$ m y 0,5% en peso polianilina.

**PROBETA Nº 41**

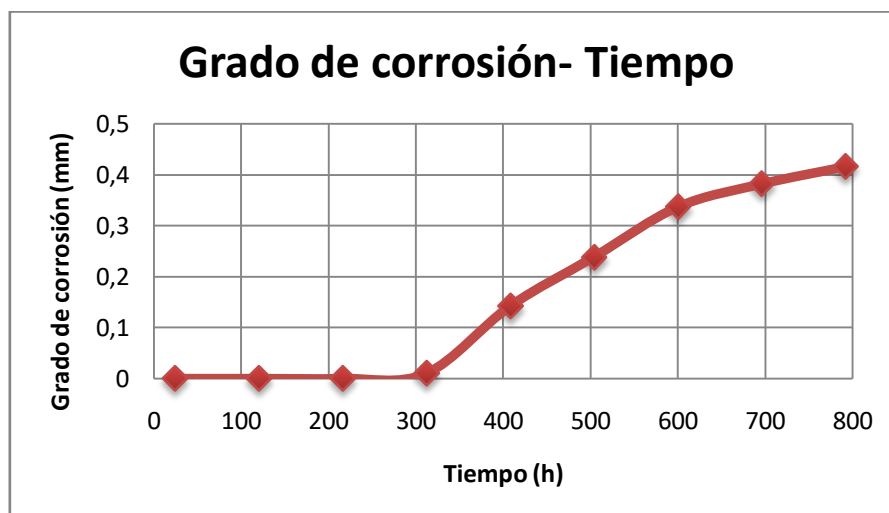
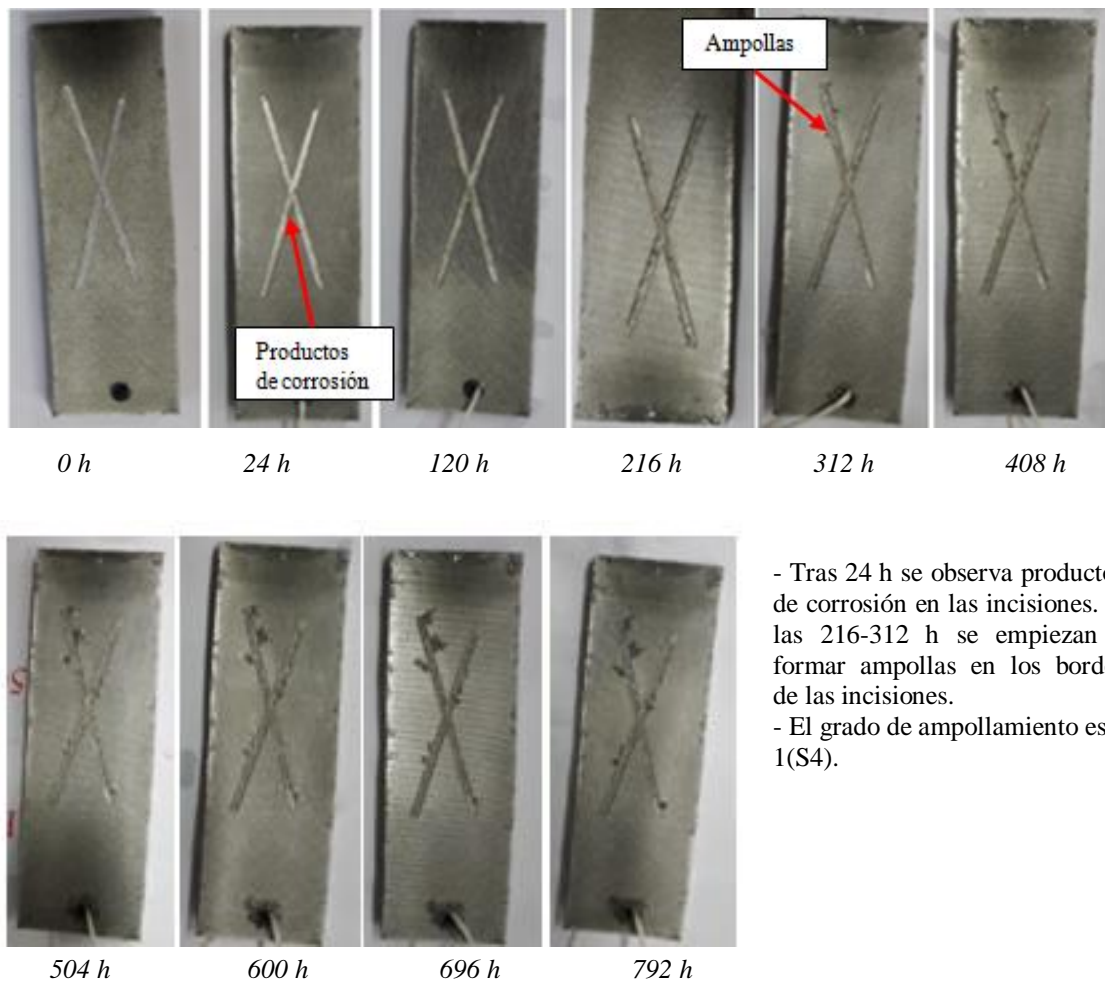
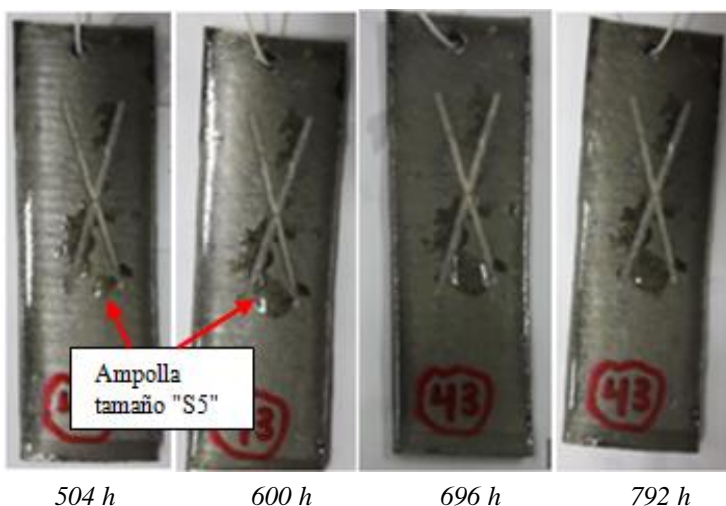
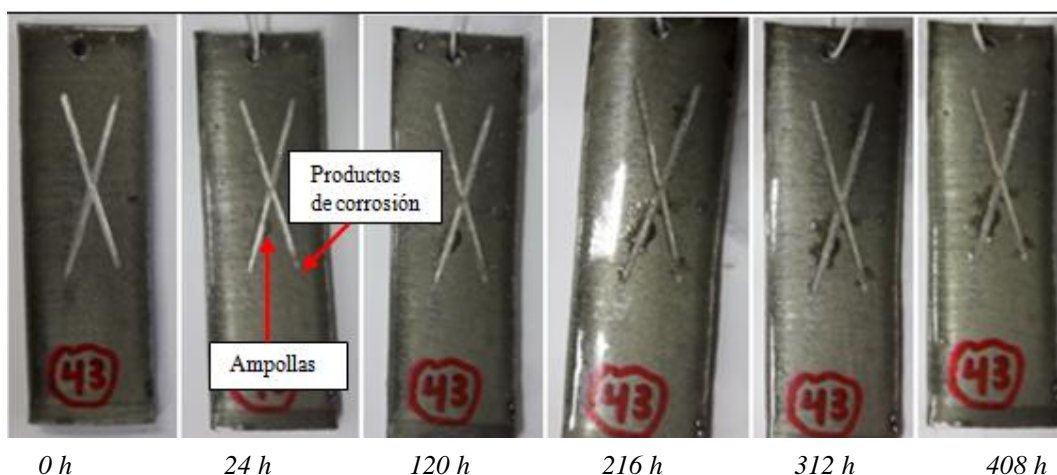
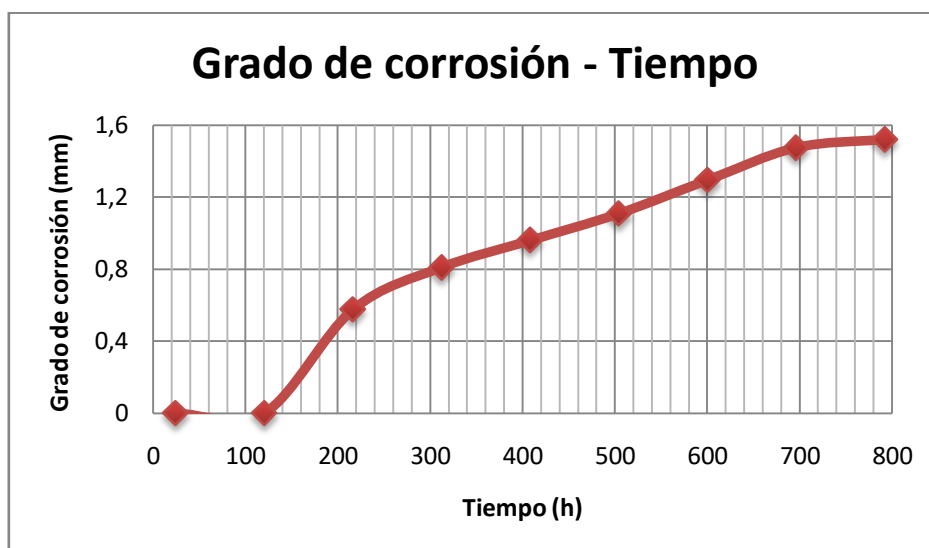


Figura 5.35: Probeta nº 41: Espesor 100 µm y 0,5% en peso polianilina.

**PROBETA N° 43**

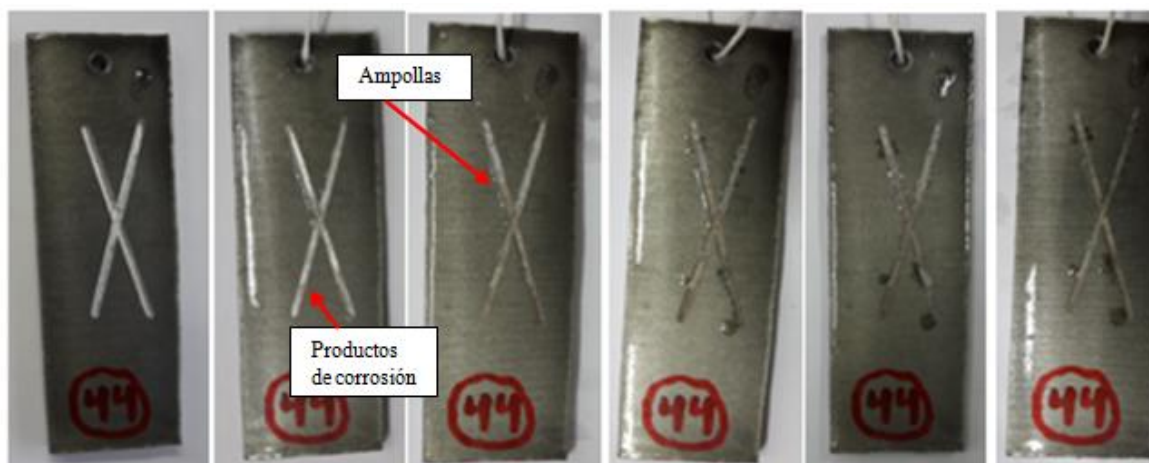


- A las 24 se observa la formación de productos de corrosión y de ampollas. Creciendo éstas últimas en número y tamaño.
- En las imágenes se puede ver la formación y crecimiento (408, 504 h en adelante) de una ampolla bastante grande justamente debajo de las incisiones.
- El grado de ampollamiento es 2(S5), es decir, la densidad es "2" y el tamaño "S5", que se refiere a que el tamaño de las ampollas es mayor de 5 mm.



**Figura 5.36:** Probeta n° 43: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.

**PROBETA N° 44**

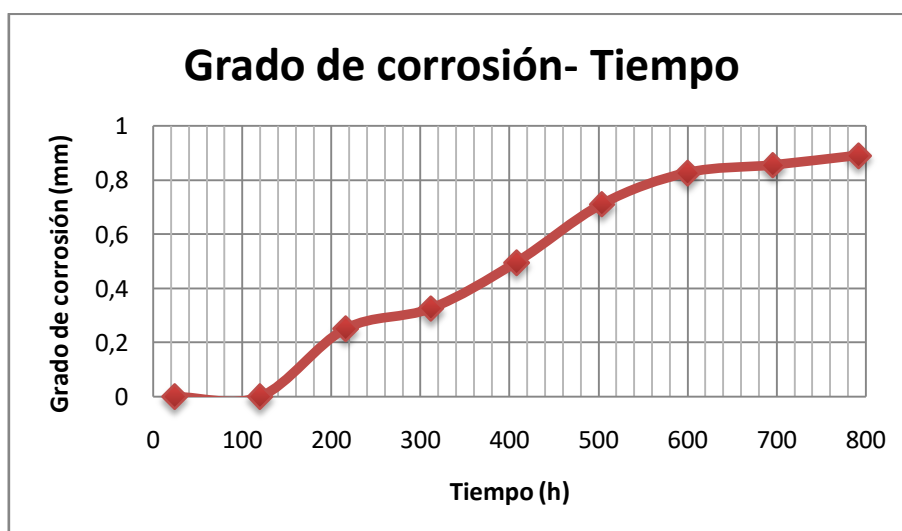


0 h      24 h      120 h      216 h      312 h      408 h

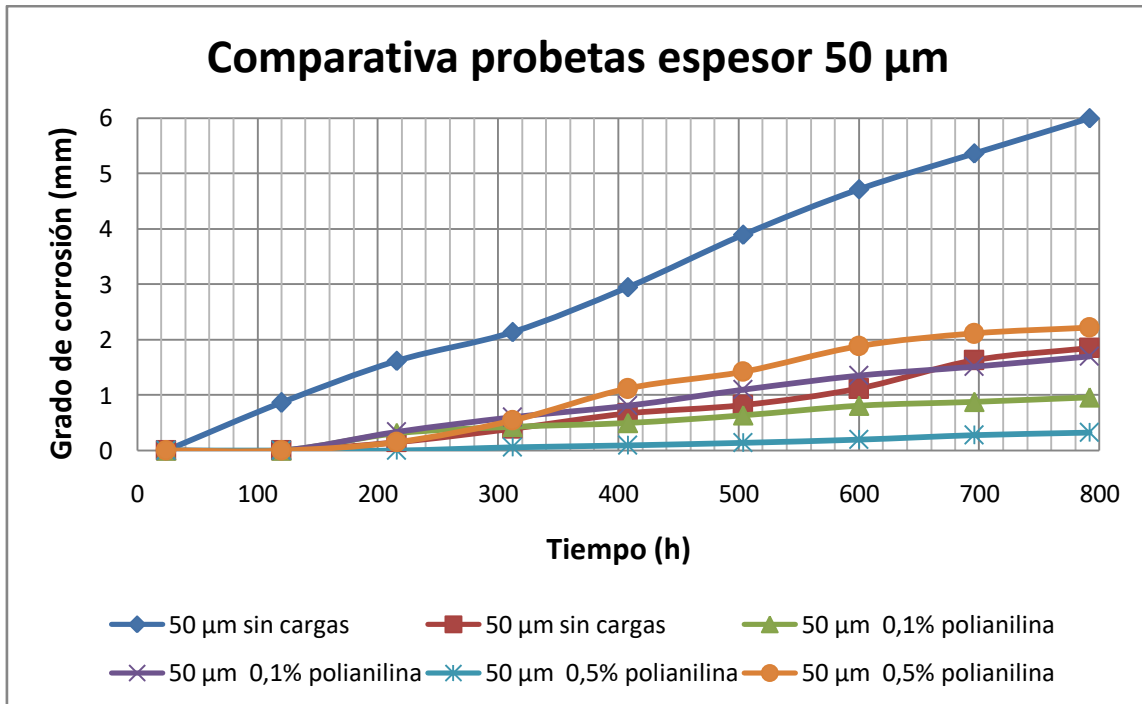


504 h      600 h      696 h      792 h

- Tras 24 h se forman productos de corrosión en las incisiones. A las 120 h se observan la formación de ampollas en los bordes de las incisiones.
- El grado de ampollamiento es 2(S4).

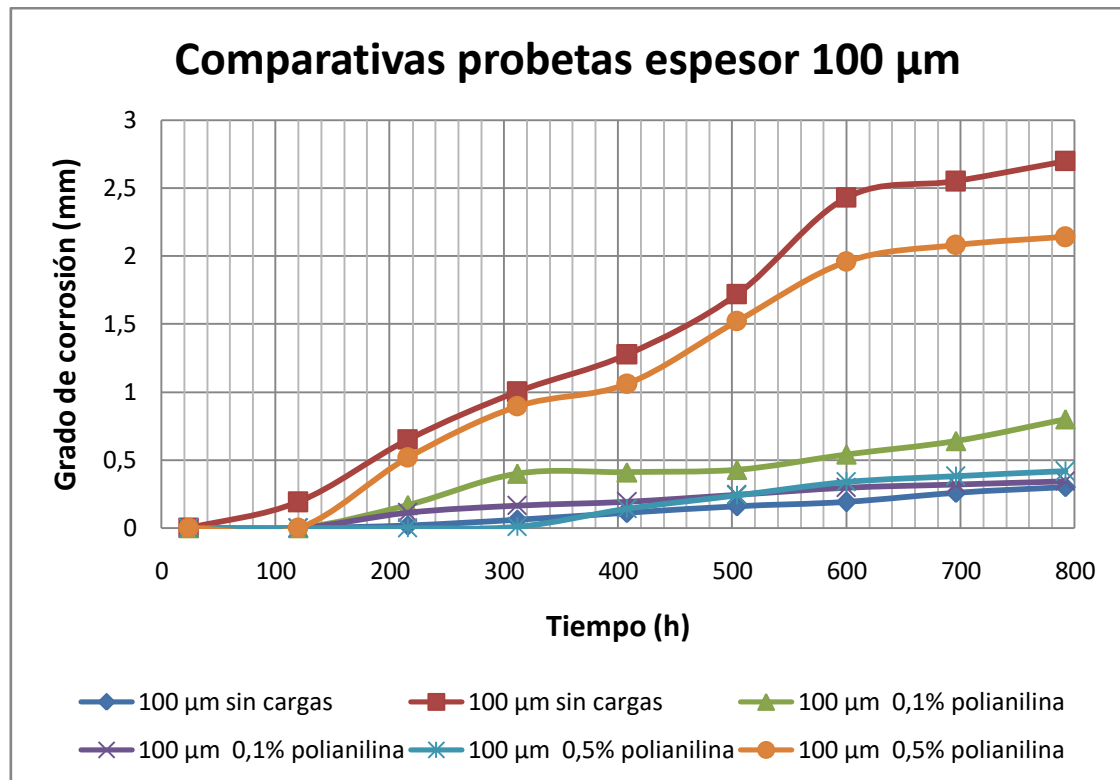


**Figura 5.37:** Probeta n° 44: Espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% en peso polianilina.



**Figura 5.38:** Grado de corrosión filiforme de distintos sistemas de espesor 50  $\mu\text{m}$ .

- En la gráfica de la **Figura 5.38** se puede ver que salvo en un caso (espesor de 50  $\mu\text{m}$  sin cargas) el grado de corrosión filiforme es parecido. Sin embargo, la probeta que presenta menor grado de corrosión filiforme es una probeta que tiene 0,5 % de cargas.
- Parece que la adición de polianilina retrasa la aparición de productos de corrosión y, por tanto, que se mejora la resistencia a la corrosión.

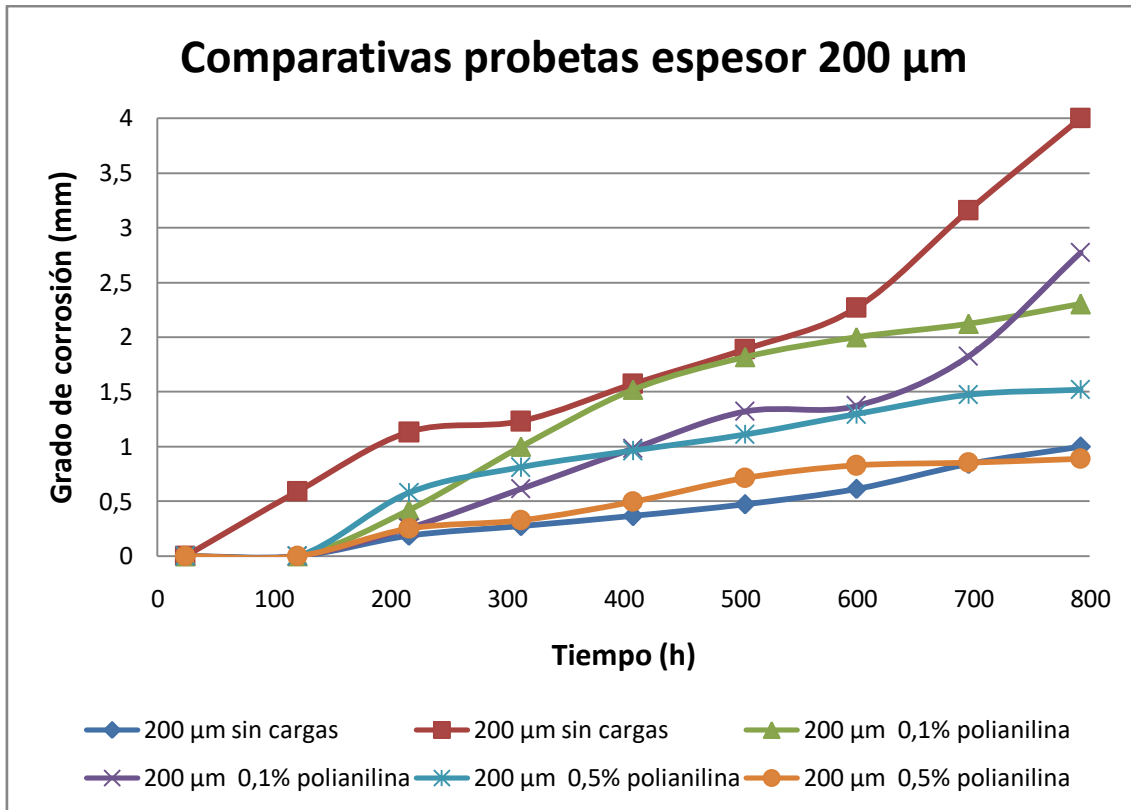


**Figura 5.39:** Grado de corrosión filiforme de distintos sistemas de espesor 100  $\mu\text{m}$ .

- En la gráfica de la **Figura 5.39** se puede que el grado de corrosión es menor que en el caso anterior. Siendo el valor máximo en una probeta sin cargas y el menor en otra probeta también sin cargas.

- Las probetas a las que se le ha añadido polianilina, por lo general, el resultado es bajo, por lo que se puede decir que la adición de polianilina supone un incremento de la resistencia a la corrosión.

- Esta disminución de aparición de productos de corrosión en probetas de 100  $\mu\text{m}$  puede ser debido a que han sido pintadas con al menos dos capas de pintura, y teniendo en cuenta la naturaleza porosa del recubrimiento, se han podido tapar esos poros con esa segunda capa.



**Figura 5.40:** Grado de corrosión filiforme de distintos sistemas de espesor 200  $\mu\text{m}$ .

- En la gráfica de la **Figura 5.40** se puede observar que el grado de corrosión filiforme es, en general, un poco mayor que en el caso anterior.
- El grado de corrosión mayor se da en una probeta sin cargas y, la de menor grado, en una probeta dopada con 0,5% de polianilina.
- Al igual que en los casos anteriores, parece que la adición de polianilina se mejora la resistencia a la corrosión.

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

A la vista de los resultados obtenidos, se puede decir que el menor grado de corrosión filiforme se consigue con espesores de 100  $\mu\text{m}$  o más (más de una capa de pintura) y con la adición de cargas. Sin embargo, no hay gran diferencia entre las dos concentraciones de polianilina, 0,1 y 0,5%, resultando en valores menores en los casos en que se han añadido 0,1% y, por tanto, mayor resistencia a la corrosión.

Los mayores valores se han obtenido en probetas que no tenían cargas pero, a su vez, los valores más bajos (o casi) también se han obtenido en probetas sin cargas. Por tanto, no resulta claro esto último. Por ello, sería necesario complementar este ensayo con



otros, como por ejemplo el de impedancia electroquímica que pudiera arrojar algo al respecto.

También, se puede decir que a mayor espesor, mayor es la resistencia a la corrosión. Esto puede ser debido a la naturaleza porosa del recubrimiento, por tanto, a mayor nº de capas hay mayor probabilidad a cubrir esos microporos. Sin embargo, con espesores de 200  $\mu\text{m}$  se han conseguido grados de corrosión filiforme mayores que con 100  $\mu\text{m}$ . La explicación puede ser a un fallo en el proceso de curado, es decir, la pintura cura totalmente a una temperatura de 60°C durante 24 h o una semana a temperatura ambiente. Durante el proceso de pintado, lo que se hizo fue:

- Dar una capa de pintura y dejar secar en el horno a 60°C durante un día.
- Al día siguiente medir el espesor de recubrimiento y volver a pintar hasta alcanzar las 100 o 200  $\mu\text{m}$ .

Es decir, se ha pintado sobre superficies totalmente curadas, pudiendo afectar a la adhesión entre una capa y otra, que si se hubiera pintado una capa, dejar secar al tacto, y volver a pintar sobre esa capa.

Ya por último, en el artículo de F.B. Diniz, G.F. De Andrade, C.R. Martins, W.M: DeAzevedo, "A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel", se hace una comparativa entre un recubrimiento de PU y otro de epoxy en el que se han añadido dos concentraciones diferentes de polianilina (0,1 y 0,5%). En el caso de epoxy se observa que se produce un aumento de la resistencia a la corrosión (se realiza ensayo de niebla salina e impedancia electroquímica), sin embargo, en el caso de PU, se observa que la adición de polianilina no mejora la resistencia a la corrosión, si no que ejerce un efecto perjudicial en cuanto a la resistencia a la corrosión. Mediante la técnica de impedancia electroquímica se corrobora esto.

Por tanto, y debido a lo anterior, el haber obtenido un grado de corrosión filiforme en probetas con 0,5% de polianilina mayor que con 0,1% concuerda con el resultado del artículo citado.

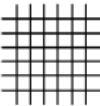
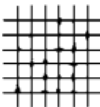
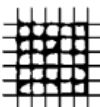

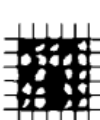


## 5.6.1. ENSAYOS DE ADHERENCIA TRAS NIEBLA SALINA

A continuación se van a realizar los ensayos de adherencia enrejado y de adherencia tracción tras haber estado un mes las probetas en la cámara de niebla salina. El ensayo de percusión (impactómetro) no se ha realizado para evitar la deformación que se produce en la probeta y que ésta, pudiera delaminar o levantar el recubrimiento en las inmediaciones de las zonas afectadas por los productos de corrosión.

### 5.6.1.1. ENSAYO DE ENREJADO

El procedimiento del ensayo es el mismo que el descrito anteriormente, es decir, el ensayo consiste en practicar dos cortes, perpendiculares entre sí, formándose una cuadrícula de 25 cuadrados. A continuación se debe comparar el resultado con un patrón de la norma UNE-EN ISO 2409. En la **Figura 5.41** aparece el patrón:

Categoría	Descripción	Aspecto de la superficie de la zona cuadrículada con presencia de descamación <sup>a</sup> (Ejemplo para seis incisiones paralelas)
0	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido	
1	Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada no es superior al 5%	
2	Se observan desprendimientos del recubrimiento en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada es mayor del 5% pero no mayor del 15%	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcial o totalmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente en distintas partes de los cuadrados. El área de enrejado afectada es mayor del 15% pero no mayor del 35%	
4	El recubrimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área de enrejado afectada es mayor del 35% pero no mayor del 65%	
5	Se observa un grado de desprendimiento superior al de la categoría 4	-

**Figura 5.41:** Clasificación de los resultados del ensayo.

## RESULTADOS OBTENIDOS

Se realiza un muestreo sobre diferentes probetas, en la **Tabla 5.4** aparecen los resultados obtenidos, en donde aparecen las diferentes configuraciones, si hay levantamiento de pintura o no, clasificándose el tipo de rotura en adhesivo o cohesivo, y la categoría según la **Figura 1**:

SISTEMA					RESULTADOS		
Nº DE PROBETA	ESPESOR (µm)	CARGAS (polianilina)			LEVANTAMIENTO DE PINTURA (Si/No)	TIPO DE FALLO	CATEGORÍA
		NO	0,10%	0,50%		ADHESIVO / COHESIVO	
22A	50	NO	-	-	No	-	0
16	100	NO	-	-	Si	Adhesivo	2
19	100	NO	-	-	No	-	0
17	200	NO	-	-	No	-	0
29	50	-	Sí	-	No	-	0
36	100	-	Sí	-	No	-	0
38	100	-	Sí	-	No	-	0
21	200	-	Sí	-	Si	Cohesivo	2
45	50	-	-	Sí	No	-	0
41	100	-	-	Sí	No	-	0
41A	100	-	-	Sí	Si	Adhesivo	2
43	200	-	-	Sí	Si	Cohesivo	2
44	200	-	-	Sí	Si	Cohesivo	4

**Tabla 5.4:** Resultados obtenidos de adherencia enrejado en probetas ensayadas previamente en niebla salina.

En la **Figura 5.41** se pueden ver diferentes probetas en las que no ha habido levantamiento de pintura:



**Figura 5.41a:** Probeta nº 17, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y sin cargas. Categoría "0".

**Figura 5.41b:** Probeta nº 29, espesor de 50  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina. Categoría "0".



**Figura 5.41c:** Probeta nº 38, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y 0,1% polianilina. Categoría "0".

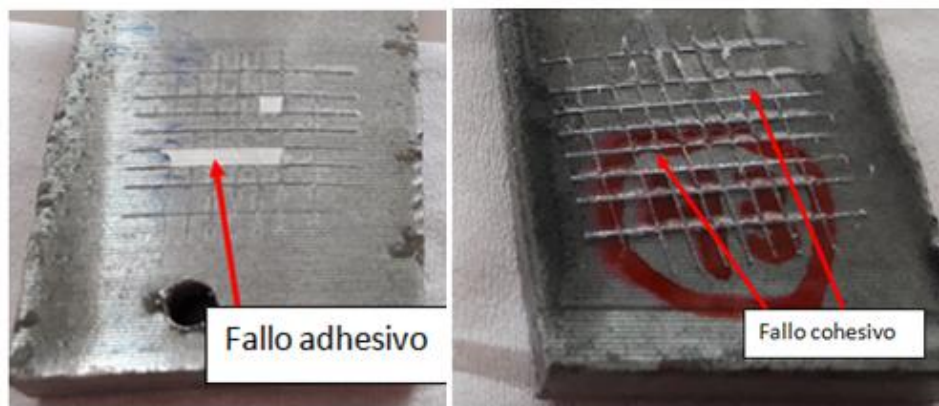
**Figura 5.41d:** Probeta nº 41, espesor de 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Categoría "0".

En la **Figura 5.42**, se puede ver probetas en las que ha habido desprendimiento de pintura:



**Figura 5.42a:** Probeta nº 21, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,1% polianilina. Levanta las capas. Categoría "2".

**Figura 5.42b:** Probeta nº 16, espesor de 100  $\mu\text{m}$ , sin cargas. Fallo adhesivo. Categoría "2".



**Figura 5.42c:** *Probeta nº 41A, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Fallo adhesivo. Categoría "2".*

**Figura 5.42d:** *Probeta nº 43, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5 % polianilina. Levanta una de las capas. Categoría "2".*

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Comparando los resultados con los obtenidos en probetas que no han sido ensayadas en la cámara de niebla salina, se puede decir que ha habido una disminución de la adherencia. Siendo ésta más patente en probetas de espesores mayores de 50  $\mu\text{m}$ , en donde ha preponderado tanto fallo cohesivo (mala cohesión entre capas) como adhesivo (mala adhesión entre sustrato y recubrimiento), independientemente de si el recubrimiento tenía cargas o no. Para espesores de 50 micras no habido levantamiento de pintura.

Este ensayo es de tipo cualitativo y, por tanto, se ha clasificado los resultados en función de un patrón que viene en la norma UNE-EN ISO 2409.

### 5.6.1.2. ENSAYO DE ADHERENCIA TRACCIÓN

Se vuelve a repetir el ensayo de adherencia tracción pero esta vez con las probetas que previamente han sido ensayadas en la cámara de niebla salina durante un mes.

En el ensayo de niebla salina se han ensayado dos probetas por sistema. Y a partir de éstas probetas se han realizado los ensayos de adherencia tracción (y adherencia enrejado), consiguiéndose en algunos casos hasta dos o tres valores por sistema y en algunos únicamente uno. Por tanto, los resultados obtenidos puede que no sean indicativos del valor real de adherencia tras el ensayo de niebla salina debido al reducido nº de ensayos. Sin embargo, sí que puede ser un buen indicador de la pérdida de adherencia del recubrimiento tras el ensayo de niebla salina, que en cierto modo complementa al ensayo de adherencia por enrejado (tipo cualitativo) y corrobora los resultados con los obtenidos en este último.

Así, en la **Tabla 5.5** aparecen los resultados obtenidos de todas las probetas ensayadas.



SISTEMA					RESULTADOS					
Nº DE PROBETA	ESPESOR (µm)	CARGAS (polianilina)			ESFUERZO (kg)	RESISTENCIA (MPa)	RESISTENCIA MEDIA (Mpa)	TIPO DE ROTURA	% ÁREA DE ROTURA	% PÉRDIDA DE ADHERENCIA
		No	0,10%	0,50%						
25	50	No	-	-	88	2,75	2,75	adhesiva	≈ 50	54,6%
19	100	No	-	-	198	6,18	4,93	adhesiva	≈ 10	26,4%
		No	-	-	106	3,31		cohesiva	≈ 50	
16	200	No	-	-	170	5,31	3,56	adhesiva	≈ 20	46,1%
8		No	-	-	118	3,68		adhesiva	≈ 20	
26		No	-	-	100	3,12		adhesiva	≈ 30	
29	50	No	-	-	124	3,87	4,60	cohesiva	≈ 40	24,1%
		-	Sí	-	180	5,62		No levanta	0	
		-	Sí	-	162	5,06		adhesiva	≈ 20	
29A	100	-	Sí	-	100	3,12	4,18	adhesiva	≈ 20	37,6%
36		-	Sí	-	134	4,18		adhesiva	≈ 30	
38F	200	-	Sí	-	128	4,00	3,62	No levanta	0	45,1%
		-	Sí	-	104	3,25		adhesiva	≈ 20	
45	50	-	-	Sí	134	4,18	4,18	adhesiva	≈ 60	31,0%
41A	100	-	-	Sí	142	4,43	4,43	adhesiva	≈ 20	33,9%
43	200	-	-	Sí	72	2,25	2,12	cohesiva	≈ 60	67,8%
44		-	-	Sí	64	2,00		cohesiva	≈ 75	

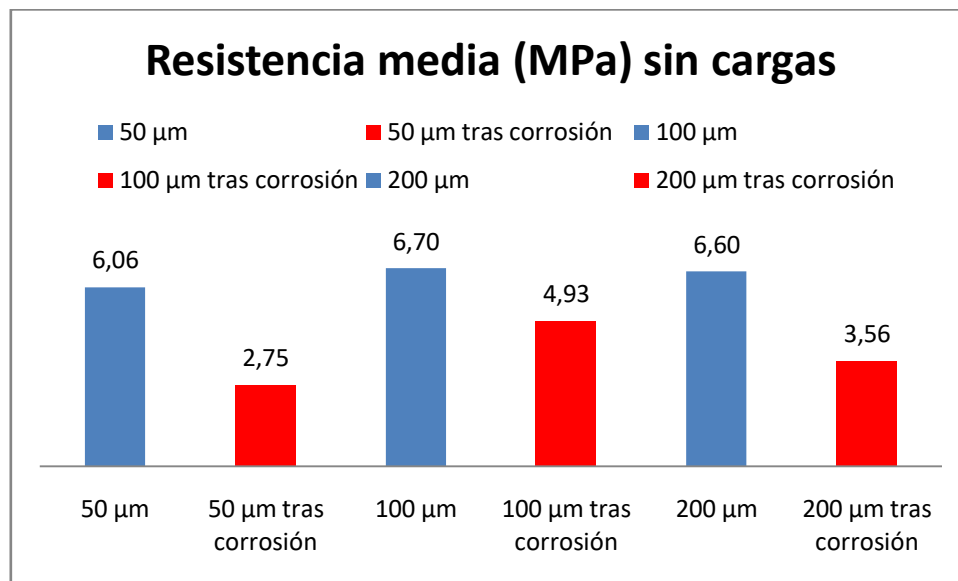
**Tabla 5.5:** Resultados obtenidos de adherencia tracción en probetas ensayadas previamente en niebla salina.

- A la vista de los resultados de la **Tabla 5.5**, se puede ver que se ha producido una pérdida de adherencia del orden de 30-50% con respecto a las probetas que no fueron ensayadas en la cámara de niebla salina. Llegando en algunos casos hasta una pérdida de adherencia de casi el 70% (probetas 43 y 44). Para obtener % de pérdida de adherencia se ha comparado con los valores medios de resistencia de rotura.

- También se puede observar que las roturas del recubrimiento son tanto adhesivas como cohesivas, correspondiendo éstas últimas a probetas de 100  $\mu\text{m}$  o más. Además, el área de rotura es considerablemente mayor que en las probetas no ensayadas en niebla salina.

- Como bien se ha comentado antes, dado el reducido nº de ensayos por sistema, se va a comparar la variación de adherencia en las siguientes gráficas de barras.

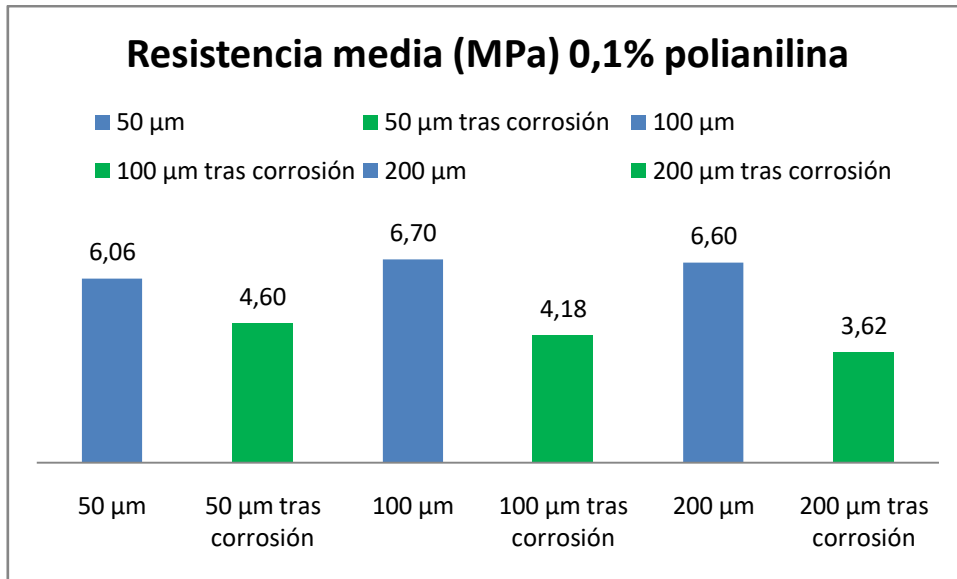
En la **Figura 5.43** aparece la variación de resistencia media con probetas sin cargas:



**Figura 5.43:** Variación adherencia en probetas sin cargas.

En la **Figura 5.43** se puede ver la variación de adherencia entre sistemas de mismo espesor pero unas son ensayadas tras ensayo de niebla salina (rojo) y sin ensayar en niebla salina (azul). En ella se puede ver que la disminución de la adherencia es evidente, llegándose a alcanzar hasta un 50% en pérdida de adherencia para el caso de 50  $\mu\text{m}$  de espesor, aunque en este caso habría que añadir que el número de ensayos realizado es sólo 1, además de ser esa probeta, nº 25, la que el grado de corrosión filiforme ha sido mayor. El sistema que mejor resistencia a la rotura presenta es el de 100  $\mu\text{m}$ .

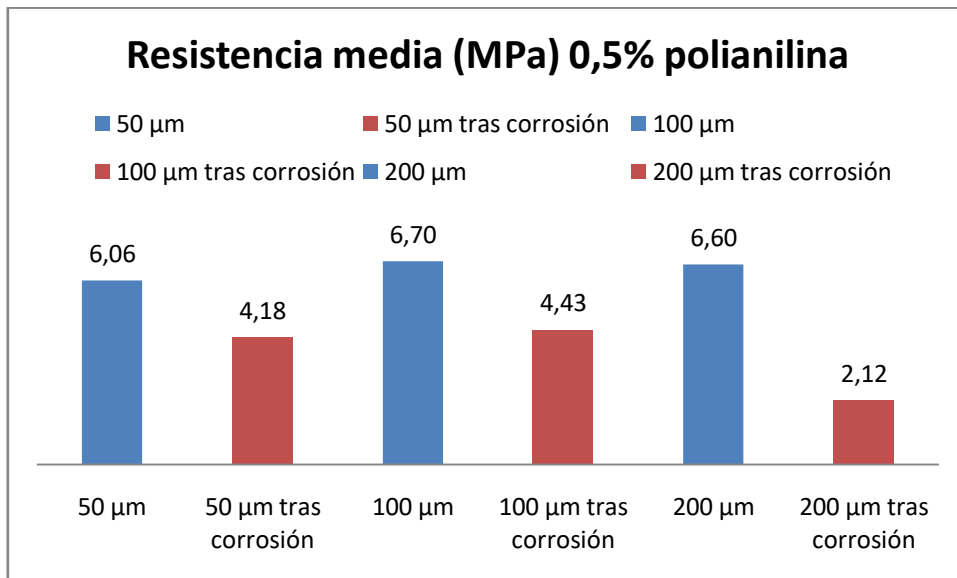
En la **Figura 5.44** se puede ver la gráfica para sistemas en las que la adición de polianilina es del 0,1% en peso.



**Figura 5.44:** Variación adherencia en probetas dopadas con 0,1% de polianilina..

En el caso de probetas dopadas con 0,1% en peso de polianilina el valor de adherencia es algo mayor que en probetas sin cargas, con la excepción de sistemas de espesor 100  $\mu\text{m}$ .

En la **Figura 5.45** se puede ver la gráfica para sistemas en las que la adición de polianilina es del 0,5% en peso.



**Figura 5.45:** Variación adherencia en probetas dopadas con 0,5% de polianilina..

Para sistemas en los que la adición de polianilina es del 0,5%, se puede ver que ha habido una disminución de la adherencia y que para espesores de 50 y 100  $\mu\text{m}$  la



resistencia media a la rotura es similar a sistemas con 0,1% polianilina. Sin embargo, para espesores de 200  $\mu\text{m}$  la pérdida de adherencia es notable. Produciéndose el fallo cohesivo a valores bastante más bajos.

En la **Figura 5.46** se ven algunas fotos de algunas probetas tras el ensayo de adherencia:



**Figura 5.46a:** *Probeta nº 19, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y sin cargas. Carga de rotura 198 kg (6,18 MPa). Fallo adhesivo.*

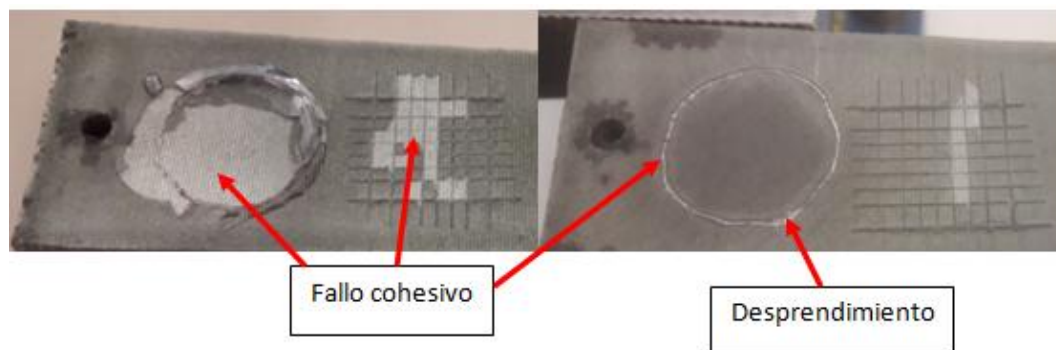
**Figura 5.46b:** *Probeta nº 16, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y sin carga. Carga de rotura 170 kg (5,31 MPa) . Fallo adhesivo.*



**Figura 5.46c:** *Probeta nº 45, espesor de 50  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Carga de rotura 134 kg (4,18 MPa). Fallo adhesivo.*

**Figura 5.46d:** *Probeta nº 41A, espesor de 100  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Carga de rotura 142 kg (4,43 MPa). Fallo adhesivo.*

En la **Figura 5.47** se puede ver dos probetas de espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5 % de polianilina. En ambos casos el fallo es cohesivo. En la **Figura 5.47b** se observa que al realizar la incisión previa al pegado de la sufridera, el recubrimiento se desprende en las inmediaciones de la incisión, recordando, en cierto modo, al desprendimiento que se producía en las probetas que únicamente estaban desengrasadas.



**Figura 5.47a:** *Probeta n° 44, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Carga de rotura 64 kg (2,12 MPa). Fallo cohesivo.*

**Figura 5.47b:** *Probeta n° 43, espesor de 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% polianilina. Al hacer la incisión se levanta una capa. Fallo cohesivo.*

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Se ha analizado la variación de la resistencia de rotura del recubrimiento con sistemas que han sido ensayados tras un ensayo de niebla salina en el que se ha podido ver que ha habido una disminución de la adherencia.

El gran inconveniente que ha habido es que el nº de probetas por sistema era limitado y, por tanto, en algunos casos el nº de ensayos ha sido de sólo uno, por ello, los resultados obtenidos pueden servir de referencia, pero habría sido preferible haber realizado más ensayos para sacar conclusiones con mayor certidumbre. Aún así, se puede decir que para espesores de 100  $\mu\text{m}$  o mayores, el fallo ha sido tanto adhesivo como cohesivo, mientras que para espesores de 50  $\mu\text{m}$  el fallo ha sido únicamente adhesivo.

Los valores más bajos se han alcanzado con sistemas de espesor 200  $\mu\text{m}$  y 0,5% de polianilina. En todos los casos el fallo ha sido cohesivo, dando resultados bastante bajos.

Finalmente, a la vista de los resultados, no se puede concluir que el dopado del recubrimiento con polianilina suponga una mejora de la resistencia a la corrosión.

## 6. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este Trabajo Fin de Máster se ha analizado la influencia de distintos sistemas de recubrimientos sobre un sustrato de aleación de aluminio (AlSi<sub>7</sub>Mg). El recubrimiento orgánico empleado es una pintura comercial de base poliuretano. Se ha analizado la influencia tanto del espesor de película del recubrimiento como el dopado o no con polianilina.

Dada la diferente naturaleza entre el sustrato metálico y el recubrimiento polimérico se ha realizado un tratamiento de conversión de zirconio. Dicho tratamiento de conversión modifica química y morfológicamente la superficie aumentando levemente la rugosidad media (Ra) y, de forma significativa, la energía superficial, resultando en una superficie hidrófoba.

Para comprobar la influencia de la capa de anclaje, se han realizado diferentes ensayos de adherencia: ensayo de percusión (impactómetro), adherencia enrejado y adherencia tracción. En todos ellos se ha comparado probetas con y sin tratamiento, dando como resultado una diferencia significativa a favor de aquellas probetas tratadas.

Aparte de la comparativa anterior, una parte muy importante de este proyecto ha tratado en analizar la influencia del espesor de película y de la concentración de polianilina entre los distintos sistemas. Así, en el caso de adherencia por enrejado, no ha habido diferencia apreciable entre los diferentes sistemas. En cuanto al ensayo de adherencia tracción, el parámetro que ha tenido mayor influencia es el espesor, obteniendo mejores resultados para espesores de 100-200  $\mu\text{m}$  que en el caso de 50  $\mu\text{m}$ . Estos pueden ser debidos a la propia naturaleza de la pintura, es decir, el recubrimiento polimérico es poroso, por tanto, a mayor nº de capas, mayor es la posibilidad de cubrir esos poros.

En el ensayo de dureza pendular (Persoz) se analizó la influencia del espesor del recubrimiento obteniendo tiempos de amortiguación mayores en los recubrimientos de menor espesor y, por tanto, más duros, que tiempos de amortiguación menores en los de mayor espesor. Un resultado similar se obtuvo con el ensayo de dureza lápiz. En este caso se ensayaron sistemas de distintos espesor y con/sin polianilina (en sus dos concentraciones). Se pudo comprobar que la adición de polianilina no tenía influencia

en los resultados. Sin embargo, espesores diferentes sí. Resultando en valores de dureza lápiz mayores para el de menor espesor. El motivo de ésta diferencia puede estar relacionado con la influencia del substrato en la medición, llegándose a ésta misma conclusión en el ensayo de Persoz.

Finalmente, se realizó un ensayo de niebla salina al 5% en peso de NaCl durante un mes de duración. Se hizo revisiones periódicas cada 96 horas para analizar el progreso de la corrosión, calculándose el grado de corrosión filiforme en cada parada y cada probeta. Así, se puede decir, que las probetas dopadas con polianilina su resistencia a la corrosión fue mayor que en probetas sin cargas. El grado de corrosión es menor para concentraciones de 0,1% de polianilina que en 0,5%. Las probetas de 50  $\mu\text{m}$  de espesor son las que mayor grado de corrosión han sufrido, posiblemente por lo comentado anteriormente, la porosidad del recubrimiento, permitiendo el paso de agua/humedad hacia el metal.

Se analiza la variación de la adherencia tras el ensayo de niebla salina mediante el ensayo de adherencia enrejado y el de tracción. Se puede decir que ha habido una disminución de la adherencia, resultando en el primero de los ensayos en fallos cohesivos y adhesivos, ocurriendo sobre todo en sistemas cuyo espesor es 100 o más, independientemente de la adición de polianilina o no. Para probetas de 50  $\mu\text{m}$  no ha habido desprendimiento. En cuanto al ensayo de adherencia tracción, y debido al limitado nº de probetas, no se consiguen realizar tantos ensayos en la cantidad que correspondería (mínimo 3) por sistema. Aún así, se obtienen unos valores que pueden ser bastante representativos en cuanto a la disminución de adherencia, siendo la pérdida de adherencia del orden del 30-40% con respecto a probetas sin ensayo de niebla de salina.

Finalmente, de todos los sistemas analizados, se podría concluir que el sistema que en general ha tenido mejor comportamiento frente a corrosión y adherencia ha sido el de espesor 100  $\mu\text{m}$  y 0,1% de polianilina.

## LÍNEAS FUTURAS

Se ha analizado los diferentes recubrimientos mediante ensayos que, en cierto modo, se podría decir que son ensayos de caracterización "macroscópica". Por ello, en un futuro sería conveniente/interesante realizar ensayos de caracterización microestructural para tener un conocimiento mayor de éstos sistemas. Así, algunas de las técnicas que podría realizarse son:

- Análisis termogravimétrico (TGA) para analizar los contenidos de cargas.
- FTIR: la reacción de reticulación.
- Microscopía electrónica de barrido.
- Realizar algún otro ensayo de corrosión, como por ejemplo el de espectroscopía de impedancia electroquímica que pueda complementar al de niebla salina.



# 7. BIBLIOGRAFÍA

## CAPÍTULO 1

- [1] M. Niknahad, S. Moradian, S.M. Mirabedini, "The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy".
- [2] S. Sharifi Golrua, M.M. Attara,, B. Ramezanzadeh, "Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating".
- [3] S. Sharifi Golru, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, "Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminium alloy 1050".
- [4] Halima Khatoon, Sharif Ahmad, "A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites".
- [5] Cheng-Ho Chen, Yi-Ting Kan, Ching-Fong Mao, Wei-Tung Liao, Ching-Dong Hsieh, "Fabrication and characterization of water-based polyurethane/polyaniline conducting blend films".
- [6] Payam Zarrintaj, Zahed Ahmadi, Henri Vahabi, Franck Ducos, Mohammed Reza Saeb, Masoud Mozafari, "Polyaniline in retrospect and prospect".
- [7] Raghvendra K. Mishra, Jiji Abraham, Nandakumar Kalarikkal, Karingamanna Jayanarayanan, Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas, "Conducting Polyurethane blends: recent advantages and perspectives".
- [8] François-Xavier Perrin, Cynthia Oueiny, "Polyaniline-Based Thermoplastic Blends".
- [9] F.B. Diniz, G.F. De Andrade, C.R. Martins, W.M. DeAzevedo, "A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel".
- [10] <https://www.cancer.gov/espanol/cancer/causas-prevencion/riesgo/sustancias/cromo>

## CAPÍTULOS 2 Y 3

- [1] <http://cesarmetalugista.blogspot.com/p/aleaciones-de-aluminio.html>
- [2] <https://www.aluar.com.ar/seccion/proceso-productivo/43/63>
- [3] El Aluminio: aspectos generales. Dr Rudy Castillo. Curso introductorio a la tecnología del aluminio, 2007.
- [4] [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/fcm13\\_4.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm13/fcm13_4.html)
- [5] [http://www.steelnumber.com/en/steel\\_alloy\\_composition\\_eu.php?name\\_id=1224#1](http://www.steelnumber.com/en/steel_alloy_composition_eu.php?name_id=1224#1)
- [6] <http://alurgia.com/v1/wp-content/uploads/2014/10/356-es.pdf>
- [7] Alfonso J. Vázquez Vaamonde, Juan J. de Damborenea González, “*Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*”. Editorial CSIC, 2000, pp. 64-65.
- [8] Enrique Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*, Editorial Síntesis, 2º edición corregida y ampliada, 2012, pp. 142.
- [9] [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/fcm12\\_5.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/fcm12_5.html)
- [10] <https://es.wikipedia.org/wiki/Poliuretano>
- [11] [https://www.ehowenespanol.com/tipos-pinturas-poliuretano-lista\\_143779/](https://www.ehowenespanol.com/tipos-pinturas-poliuretano-lista_143779/)
- [12] Halima Khatoon, Sharif Ahmad, "A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites".
- [13] Payam Zarrintaj, Zahed Ahmadi, Henri Vahabi, Franck Ducos, Mohammed Reza Saeb, Masoud Mozafari, "Polyaniline in retrospect and prospect".



[14] Alfonso J. Vázquez Vaamonde, Juan J. de Damborenea González, “*Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*”. Editorial CSIC, 2000, pp. 29-30.

[15] [7] Enrique Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales* , Editorial Síntesis, 2º edición corregida y ampliada, 2012, pp. 133-134.

## CAPÍTULO 4

[1] ISO 2808. *Pinturas y barnices. Determinación del espesor de película.*

[2] ISO 1522. *Pinturas y barnices. Ensayo de amortiguación del péndulo.*

[3] ISO 15184. *Pinturas y barnices. Determinación de la dureza de película mediante el ensayo de lápiz.*

[4] ISO 6272-1. *Pinturas y barnices. Ensayo de deformación rápida (resistencia al impacto). Parte 1: Ensayo de caída de una masa con percutor de gran superficie.*

[5] ISO 2409. *Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado.*

[6] ISO 4624. *Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción.*

[7] ISO 7253. *Pinturas y barnices. Determinación de la resistencia a la niebla salina neutra.*

[8] ISO 4628-1. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 1: Introducción general y sistema de designación.*

[9] ISO 4628-2. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento.*

[10] ISO 4628-3. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 3: Evaluación del grado de oxidación.*

[11] ISO 4628-4. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 4: Evaluación del grado de agrietamiento.*

[12] ISO 4628-5. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 5: Evaluación del grado de descamación.*

[13] ISO 4628-10. *Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 10: Evaluación del grado de corrosión filiforme.*