

ASPECTOS TECNICOS E INDUSTRIALES

DE LA PROTECCION ANTICORROSIVA CON RECUBRIMIENTOS SOL GEL

por Dr. Georg Wagner*



Los polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos pueden utilizarse como ligantes para materiales de recubrimiento. Los alcóxidos de sílice son hidrolizados para conseguir un sol coloidal estable. En este sol las partículas coloidales tienen unos diámetros proporcionales en el rango de cerca de 40-50 nanómetros. Cuando se utilizan como recubrimientos anticorrosivos pueden aplicarse sobre diferentes metales. Un material de recubrimiento es diseñado para la protección del aluminio. El endurecimiento se consigue mediante curado térmico. El recubrimiento muestra excelente adhesión y protección anticorrosiva directamente sobre el aluminio sin cromatizar con un espesor en seco de 4-8 µm (recubrimiento transparente) y cerca de 5-15 µm cuando está pigmentado. Un segundo material de recubrimiento puede emplearse sobre acero bajo en carbono. Se trata de un material de dos componentes secado al aire con un contenido en sólidos del 100 %. Con

un espesor de recubrimiento de 30 – 40 micras muestra una resistencia a la corrosión muy buena. Puede utilizarse industrialmente como un único recubrimiento o puede utilizarse como imprimación con capas de acabado convencionales. Adicionalmente los recubrimientos pueden tener propiedades anti-adhesivas que permiten preparar superficies con propiedades de fácil limpieza o anti-graffiti. Presentaremos ejemplos para su aplicación industrial.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros inorgánicos como formadores de película se han utilizado durante muchos años en la tecnología de la pintura. La mayor parte de los utilizados son silicatos de cinc como recubrimientos de imprimación para la protección anticorrosiva de gran intensidad. Se utilizaron como ligante – típicamente tetraetilo ortosilicato hidrolizado o silicato de metal alcalino. A principios de los años 80 empezaron muchas investigaciones para formar estructuras interpenetrantes orgánicas-inorgánicas. El primer trabajo se realizó sobre la es-

tructura de poliamina epoxy conectada con estructura de polisiloxano.

La modificación orgánica es crítica en cuanto se refiere a las propiedades de la película resultantes, y la compatibilidad entre las mitades orgánicas e inorgánicas ya que no es fácil de conseguir. Si el nivel de modificación orgánica es demasiado bajo, las películas tienen aspecto vítreo con buena durabilidad pero otras propiedades son generalmente pobres. Por ejemplo, un nivel demasiado alto de material orgánico muestra una estabilidad a los UV demasiado baja. Así, desde los años 90 se progresó más en el desarrollo de nuevas vías para sintetizar nuevos polímeros híbridos que pudiesen utilizarse como resinas para la formulación de materiales de pintura con bajo espesor de recubrimiento y propiedades mejoradas.

PREPARACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

El proceso sol-gel, que actualmente se ve como una parte de la nanotecnología química, es una vía para hacer inorgánicas las estructuras poliméricas a partir de líquidos precursores como alcóxidos. Durante la hidrólisis se construye el llamado sol, y en él las partículas inorgánicas de alcóxidos de sílice precondensado y hidrolizado, forman soluciones coloidales estables. El tamaño medio de partícula está entre 30 y 40 nm de diámetro. Mediante una siguiente etapa de condensación las estructuras inorgánicas como Si-O-Si son sintetizadas como se muestra en la figura 1.

Las reacciones inorgánicas se llevaron a cabo en cadenas laterales orgánicas que están directamente relacionadas con el átomo de sílice. Las cadenas laterales orgánicas con grupos isocianato o epoxy tienen la posibilidad de experimentar reacciones químicas orgánicas como las de la química de los polímeros. Y este es el camino de la formación de cadenas orgánicas junto a la estructura

* de NTC Nano Tech Coatings GmbH (Alemania). Conferencia presentada en la Nano and Hybrid Coatings Conference, en Manchester (Inglaterra) en enero 2005.

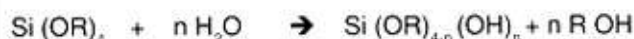
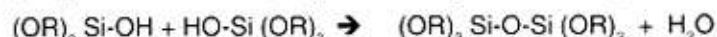
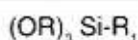
Hidrólisis:**Condensación:**

Figura 1: Formación de una estructura inorgánica mediante el proceso sol-gel; ejemplo: hidrólisis y condensación de tetraetilo orto-silicato; R= Etilo, -Metilo

de silicato inorgánico en una etapa de endurecimiento. El camino más utilizado para la modificación orgánica son los sistemas epoxy en los que la estructura inorgánica se realiza mediante reacción de condensación de silanol hidrolítico polisiloxano enlazado con la reacción amina-epoxy. Pero también existen reacciones que se pueden llevar a cabo para la construcción de polisiloxanos modificados de uretano. Una forma de conseguirlo es modificando los poliisocianatos con silanos que llevaban grupos funcionales activos H y reaccionan con polioles acrílicos. Figura 2.



R₁ = grupo funcional (por ej. Epoxi, Metacrilato, etc...)

Figura 2: Alcóxido siloxano modificado orgánicamente con grupo reactivo

La formación de la estructura polimérica se puede realizar cuando se tiene en cuenta los procesos de curado que tendrán lugar:

- reacciones de condensación silanol de polisiloxano hidrolítico
- reacción orgánica (epoxy/amina; isocianato-silano/poliole)

PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS

Recubrimientos transparentes sobre aluminio

Los materiales ensayados son polisiloxanos modificados de uretano como resina para la formulación de materiales de recubrimiento que fueron curados térmicamente a 180° du-

rante 30 minutos. La aplicación de las películas se realizó por pulverización.

Los recubrimientos transparentes muestran una excelente adherencia sobre metales ligeros. El mecanismo para la adherencia sobre metales como aluminio es una adhesión covalente de los grupos silanol en la solución del ligante hacia los grupos hidroxilos superficiales. A curado caliente habrá una formación de funciones Al-O-Si. Tras el secado permanece un espesor de recubrimiento de cerca de 4-8 micras para los recubrimientos transparentes. Figura 3.

Debido al polímero híbrido ramificado altamente tridimensional muestran una resistencia muy alta al esfuerzo mecánico y a la corrosión. Como estas estructuras híbridas son muy densas, no se necesitaron pigmentos inhibidores de la corrosión activos para prevenir al metal del ataque químico, de ácidos y la mayoría de los

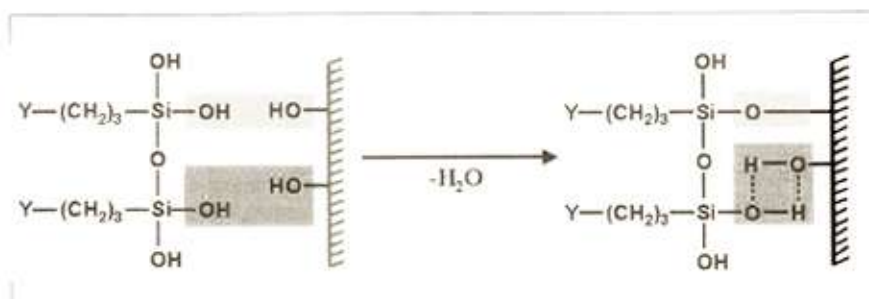


Figura 3: Mecanismo de adhesión sobre el aluminio

Tabla 1: Resistencia a la corrosión de polisiloxano modificado de uretano Substrato: Al; sin Cr (VI), curado al calor: 0,5 h/180 °C

| | |
|---|-------------------------------|
| Salt-Spray test | 3.000 h |
| Constant climate containing condensed water | no corrosion or softening |
| Cross-cut / tape-test | GT 0 |
| Heat resistance | 275°C |
| QUV-weathering | > 1000 h (no gloss retention) |

disolventes orgánicos.

Ensayos a la intemperie

(ver tabla 1)

En la figura 4 mostramos paneles de ensayo de aluminio recubierto tras 1.400 h de ensayo de niebla salina. Las muestras tenían el mismo aspecto tras 3.000 h de ensayo. No se observaron daños ni formación de ampollas.

El polímero híbrido de uretano modificado puede aplicarse como recubrimiento transparente sobre aluminio y magnesio sin cromatizar el metal antes de la aplicación del recubrimiento. Como los típicos materiales híbridos, muestra un buen comportamiento anti-adhesivo y no puede ser recubierto con pinturas convencionales.

Una modificación de este material, le puede hacer recubrible por lo tanto el híbrido puede utilizarse como imprimación de bajo espesor para metales ligeros sin cromatizar y con una protección anti-corrosiva muy buena. Puede utilizarse junto a una capa de acabado de poliuretano dos componentes, por ejemplo para recubrimiento en aviación donde rebajará cantidad de material, peso y costes, dado que sólo se necesitarán dos capas de pintura. La imprimación híbrida aporta adherencia al sustrato y la capa de acabado aporta color al sistema de recubrimiento.

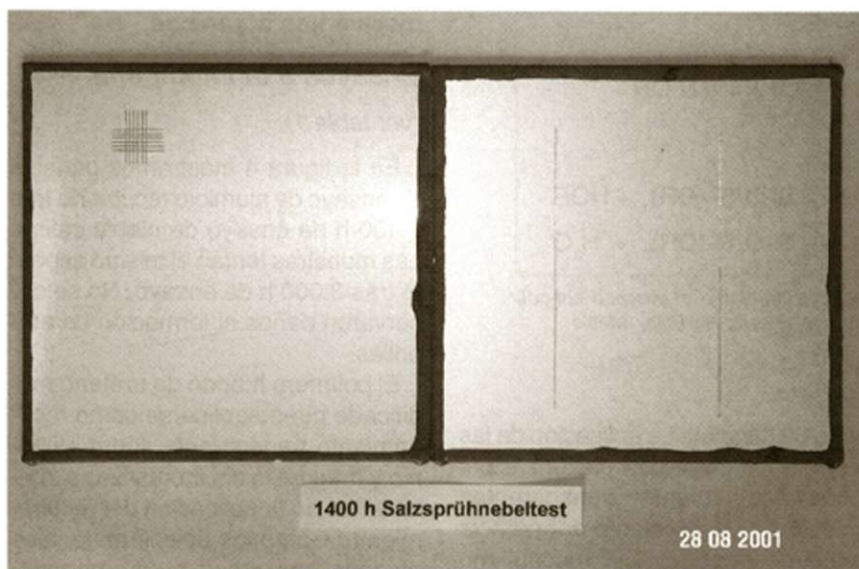


Figura 4: Al con recubrimiento híbrido de polisiloxano modificado de uretano tras 1.400 h de ensayo de niebla salina; pretratamiento: recubrimiento alcalino; curado térmico: 30 minutos/180 °C; Espesor de recubrimiento: 4-8 mm (Foto: Institut für Korrosionsschutz, Dresden; Dr. Kaiser)

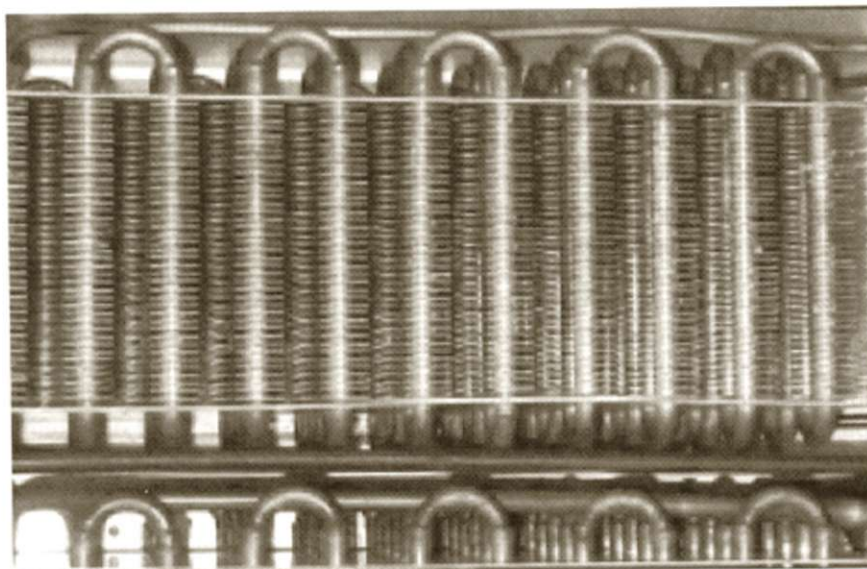


Figura 5: Ejemplo de aplicación de un intercambiador de calor recubierto

Un ejemplo para la utilización del recubrimiento híbrido no pigmentado de una sola capa es sobre los intercambiadores de calor realizados en aluminio. El recubrimiento de bajo espesor sobre las laminas aporta a la superficie muy buena protección anticorrosiva, buena conductividad térmica y una función de limpieza fácil. Figura 5.

Recubrimientos pigmentados sobre aluminio

Cuando estos sistemas de ligante son pigmentados, se puede conseguir

cada uno de los colores convencionales. El espesor del recubrimiento seco es de 15 a 30 μm . También son posibles los recubrimientos metálicos con laminas de aluminio, con espesores de recubrimiento incluso menores.

Ensayos a la intemperie

(ver tabla 2)

Estos recubrimientos pigmentados ya se encuentran en aplicación industrial.

Algunos ejemplos son el recubrimiento de marcos de aluminio de cabinas de duchas y el recubrimiento de piezas de aluminio para exteriores sobre fachadas de edificios. Figura 6.

Sobre las fachadas los recubrimientos ayudan a limpiar las superficies mediante un proceso de auto-limpieza durante las lluvias. Así, los intervalos de limpieza pueden ser mucho menores. Figura 7.

Recubrimientos sol-gel para aceros bajos en carbonos

En los pasados años no existían materiales de recubrimiento basados en alcóxidos de sílice que mostrasen buena resistencia a la corrosión sobre acero bajo en carbono. Recientemente la siguiente etapa en el desarrollo se realizó en el campo de protección del acero contra la corrosión.

El nuevo tipo de recubrimiento es un recubrimiento líquido de dos componentes de secado al aire que endurecerá en algunas horas, como las

Tabla 2: Resultados de recubrimiento sol-gel pigmentado (polisiloxano modificado de uretano), Color: RAL 7036, substrato: Al; sin Cr (VI), curado al calor: 0,5 h/180°C, espesor: 15-30 micras (según de la condición de la proyección industrial)

| | |
|--|---------------------------|
| Salt-Spray test, ESS ISO 9227 | 3.000 h |
| Humidity resistance (30 cycles 0,2 l SO ₂), ISO 3231 | no corrosion or softening |
| Humidity resistance (1.000 hours), DIN 50 017 | no corrosion or softening |
| Gloss (60°), ISO 2813 | 78 |
| Adhesion, ISO 2409 | GT 0 |
| Film hardness, ISO 2815 | 92 |
| Mendrell-bending test, ISO 1519 | < 12 mm |
| MEK-test (Buchholz hardness), ISO 2815 | 98 |
| Light fastness, DIN 54004 | > 7 |
| Weathering resistance (DIN EN ISO 11507 QUV 300 h | 78 |
| Relative gloss retention | |
| Weathering resistance, QUV-B 200 h 60° in % | 90% |



Figura 6. Marcos de aluminio recubiertos en las cabinas de ducha con excelente protección anticorrosiva y efecto de limpieza fácil (hidrofobicidad).

comparables pinturas convencionales. Con un espesor en seco de sólo cerca de 40 micras sobre acero o sobre cinc aporta excelente protección. En los ensayos mostró más de 4.000 horas de resistencia a la niebla salina sin corrosión.

Esta nueva familia de producto, que ganó un premio tecnológico del Ministerio Alemán de Economía en Diciembre 2004, puede aplicarse ampliamente para sustituir a los convencionales tipos poliuretano y epoxy de 3 a 4 capas mediante una única capa o, si se requiere color, con una capa de acabado coloreada adicional. Por lo tanto puede utilizarse industrialmente como un recubrimiento único, o puede utilizarse como imprimación con capas de acabado convencionales.

El recubrimiento de acero todavía ofrece otra ventaja dado que es un material 100% reactivo y no contiene disolventes. Por lo tanto la nueva generación de recubrimientos de bajo espesor tiene el potencial de revolucionar la protección anti-corrosión de las piezas para la construcción tales como por ejemplo las construcciones en acero para puentes o rascacielos y también puede utilizarse como recubrimiento marino.

CONCLUSIONES

Los nuevos recubrimientos híbridos ya han encontrado su camino en la aplicación industrial. Ofrecen una amplia gama de posibilidades sobre aluminio y otros metales ligeros como protección anticorrosiva.

El nuevo producto para acero bajo en carbono también tiene un gran potencial como alternativa a los sistemas de recubrimiento convencionales multi-capa.

El futuro será productos high-solids y de base acuosa para aplicaciones industriales.

Los lectores interesados en más información sírvanse marcar ART. 314 en la postal de servicio al lector.



Figura 7: Marcos recubiertos con aluminio en fachadas exteriores de edificios con excelente protección anticorrosiva y efecto de fácil limpieza (hidrofobicidad)