

Master interuniversitario en integridad estructural y durabilidad de materiales, componentes y estructuras

TRABAJO FIN DE MASTER

Título de trabajo: EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN AMBIENTAL CON RECUBRIMIENTOS BASADOS EN NANOPARTÍCULAS EN APLICACIONES OFFSHORE

Alumno: JORGE CARRO RODRÍGUEZ

Entidad colaboradora: ARCELORMITTAL R&D

Tutor industrial o externo: MARCOS PÉREZ RODRÍGUEZ

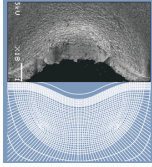
Departamento: DEPARTAMENTO DE NEW FRONTIER

Tutor académico: FRANCISCO JAVIER BELZUNCE VARELA

Departamento: DEPARTAMENTO DE MATERIALES E INGENIERÍA METALÚRGICA

Universidad de Oviedo

JULIO 2018



Master interuniversitario en integridad estructural y durabilidad de materiales, componentes y estructuras

TRABAJO FIN DE MASTER

Resumen:

A través del presente proyecto TFM que lleva por título “*Evaluación de la degradación ambiental con recubrimientos basados en nanopartículas en aplicaciones offshore*” se ha estudiado el sistema de protección empleado en la industria offshore a través del uso de nanopartículas (NPs) orgánicas y cerámicas utilizando una misma base de resina epoxi. Se ha analizado el comportamiento de recubrimientos comerciales con diferentes contenidos de nanopartículas y también el de otros recubrimientos desarrollados ex-profeso en contacto con ambientes marinos simulados.

Para ello, en primer lugar, se incluye una breve descripción del marco teórico que involucra estos recubrimientos, donde se explica la protección que ejercen las nanopartículas frente a la corrosión, los diferentes tipos de nanopartículas que existen y como pueden evitar que las estructuras sufran el proceso de corrosión de manera acelerada.

A continuación, se desarrolla el proceso experimental del trabajo, desde el proceso de preparación superficial (granallado), medidas de rugosidad, pintado de las muestras, medidas de espesor y ensayos de control, tanto de niebla salina, como de adherencia (ensayo de adherencia por tracción y corte por enrejado).

Finalmente se exponen y justifican los resultados obtenidos a lo largo del trabajo, así como las conclusiones finales extraídas del mismo.

Índice de contenidos

1	Resumen y objetivo	3
2	Estado del conocimiento	4
2.1	Introducción.....	4
2.2	Energía eólica offshore	5
2.2.1	<i>Características de la energía eólica offshore</i>	5
2.2.2	<i>Zonas de corrosión en las estructuras eólicas offshore</i>	7
2.3	Modos de protección frente a la corrosión	8
2.4	Perspectiva en recubrimientos: "smart coatings"	10
2.4.1	<i>Recubrimientos autorreparables ("self-healing coatings")</i>	11
2.4.2	Recubrimientos orgánicos con nanopartículas	12
2.4.3	<i>Nanomateriales cerámicos</i>	13
2.4.4	<i>Recubrimientos con nanocápsulas de carbono</i>	14
2.5	Aplicación industrial de los recubrimientos.....	15
2.5.1	<i>Preparación superficial</i>	15
2.5.2	<i>Método de pintado</i>	16
3	Procedimiento experimental	18
3.1	Material de partida	18
3.2	Tratamiento superficial: granallado.....	19
3.3	Medidas de rugosidad	20
3.4	Preparación de los recubrimientos.....	21
3.5	Rociado de las muestras.....	22
3.6	Medidas de espesores (dry coating thickness test)	23
3.7	Ensayos en la cámara de niebla salina	24
3.8	Ensayos de adherencia	25
3.8.1	<i>Ensayo de adherencia por tracción (pull-off test)</i>	26
3.8.2	<i>Ensayo de corte por enrejado</i>	27
4	Resultados obtenidos y discusión.....	29
4.1	Rugosidad.....	29
4.2	Espesor de capa seca (dry coating thickness test)	31
4.3	Ensayos en cámara de niebla salina	32
4.3.1	<i>Probetas con recubrimientos comerciales</i>	33
4.3.2	<i>Probetas con recubrimientos desarrollados</i>	34
4.4	Ensayos gravimétricos	35
4.4.1	<i>Probetas con los recubrimientos comerciales</i>	35
4.4.2	<i>Probetas con los recubrimientos desarrollados</i>	37

4.5	Evaluación de la corrosión a lo largo de la incisión	38
4.6	Ensayo de adherencia por tracción (pull-off test).....	39
4.6.1	Probetas con los recubrimientos comerciales	41
4.6.2	Probetas con los recubrimientos desarrollados	43
4.7	Ensayo de adherencia mediante corte por enrejado	44
4.7.1	Probetas con los recubrimientos comerciales	45
4.7.2	Probetas con los recubrimientos desarrollados	46
5	Conclusiones.....	47
6	Bibliografía	50
7	Presupuesto	54
8	Anexos.....	56

1 Resumen y objetivo

Hoy en día, la energía eólica marina está jugando un papel fundamental en el desarrollo de las energías renovables. El recurso eólico en el mar es superior al terrestre y de mejor calidad por lo que es posible instalar generadores eólicos de mayor potencia y eficiencia. Además, el impacto ambiental, visual, de ruido, etc., se reduce notablemente cuando se compara con los aerogeneradores instalados en tierra, pero con el inconveniente que los costes de instalación y mantenimiento son superiores. Por ello, para tratar de minimizar estos costes, el objetivo de la actual industria offshore pasa por diseñar nuevos materiales que permitan obtener estructuras más ligeras y con diseños más eficientes que los actualmente utilizados de cara a la corrosión [1].

El acero estructural ha sido y es, tradicionalmente, el material utilizado para la construcción de las torres de sujeción de los aerogeneradores, tanto marinos como terrestres. El acero es el material estructural por excelencia, relativamente barato, con buenas prestaciones mecánicas y técnicas constructivas dominadas. Sin embargo, presenta una serie de inconvenientes, en particular aquellos derivados de su peso, su resistencia a la fatiga en ambientes agresivos, tales como la corrosión marina [1].

Por todo lo anterior, surge este proyecto TFM que lleva por título "*Evaluación de la degradación ambiental del acero con recubrimientos basados en nanopartículas en aplicaciones offshore*", cuyo objetivo general es evaluar una nueva generación de recubrimientos con nanopartículas (NPs), que ofrezcan una mayor vida frente a la corrosión.

Para ello se buscará el desarrollo de nuevos recubrimientos con NPs cerámicas e inhibidores de la corrosión orgánicos y cerámicos que protejan las estructuras frente a la degradación ambiental a las que están expuestas. Gracias a la adición de NPs se consigue que el camino de las especies corrosivas desde el electrolito (agua de mar) hacia el metal (sustrato) sea más tortuosa, y, por tanto, se forman menos cantidad de productos de corrosión, herrumbre y ampollas, y por consiguiente menos degradación del mismo. También se buscará la viabilidad de la disminución de capas en los recubrimientos, pasando de tres usadas actualmente (primer, epoxi y top-coat) a dos capas (epoxi con nanopartículas y top-coat), con el objetivo de reducir costes de pintado y de mantenimiento.

Para la caracterización de estos materiales, se realizaron ensayos de degradación ambiental en cámara de niebla salina y ensayos gravimétricos. También se realizaron ensayos de adherencia por tracción y corte por enrejado para evaluar la adherencia de los mismos antes y después de su paso por una cámara de niebla salina.

2 Estado del conocimiento

2.1 Introducción

En los últimos años, la energía eólica marina se ha convertido en un pilar fundamental de las investigaciones e implementaciones europeas en cuanto a las energías renovables se refiere, debido a sus innumerables ventajas frente a las terrestres: más viento, menos turbulencias, mayores alturas, menor impacto ambiental, etc. [1]. Es así, en el año 2000, la energía eólica contribuyó en un 2,4% de la demanda de energía de Europa, y en el año 2015 ascendió hasta el 11,4 % [2]. De hecho, uno de los principales objetivos impuestos por el H2020, es que para el año 2020, el 20% de la energía consumida provenga de fuentes renovables, y según la EWEA (por sus siglas en inglés *European Wind Energy Association*) la energía offshore debe contribuir de manera importante. Para cumplir estos objetivos será necesario alcanzar 265 GW de potencia de energía eólica (onshore y offshore), de los cuales 55 GW provendrán de la energía eólica offshore [2] [3].

La Tabla 1 muestra que desde el año 2011, el Reino Unido es el país que más potencia genera a través de la energía eólica offshore en Europa, seguido por Alemania. Ambos países han tenido un aumento desde el 2011 hasta el 2015 bastante significativo, pasando en el Reino Unido de 2094 MW a 5061 MW en 2015. Por su parte, Dinamarca es el tercer país de la Unión Europea que más energía offshore genera, a pesar que desde el 2013 su potencia instalada se ha estancado en 1271 MW. Tampoco Irlanda, Portugal, Finlandia y Noruega han aumentado la potencia de energía offshore durante los últimos 4 años. En España, estos valores son mucho más bajos, según Colmenar et al. [4] debido a las restricciones ambientales y a las características de la costa española, que impide el uso de estructuras de fondo fijo, junto con la inexistencia de un marco regulador y la falta de incentivos: la potencia eólica offshore instalada es solo de 5 MW desde el 2013 [4].

EU Member State	2011 [5] (MW)	2012 [6] (MW)	2013 [7] (MW)	2014 [8] (MW)	2015 [9] (MW)
Belgium	195	380	571	712	712
Denmark	857	921	1271	1271	1271
Finland	26	26	26	26	26
France	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Germany	200	280	520	1049	3295
Ireland	25	25	25	25	25
Italy	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Portugal	2	2	2	2	2
Norway	2	2	2	2	2
Spain	N/A	N/A	5	5	5
Sweden	164	164	212	212	202
Netherlands	246.8	246.8	247	247	427
United Kingdom	2094	2948	3681	4494	5061

Tabla 1. Potencia eólica offshore instalada en Europa [2]

Por otro lado, los parques eólicos en tierra (onshore) se han desarrollado mucho en las últimas décadas, lo que ha llevado a que haya ya hoy en día poco sitio disponible para su crecimiento [4].

En contraposición, los parques eólicos offshore disponen de más espacio físico (el 70% de la superficie de la tierra es agua), además la posibilidad de instalarse a mayores distancias de la costa reduce el impacto ambiental y aprovecha mejor las zonas donde la velocidad del viento es mayor respecto a los aerogeneradores onshore. Por tanto, la energía eólica marina es una opción prometedora por la generación de energía renovable en Europa [5].

2.2 Energía eólica offshore

2.2.1 Características de la energía eólica offshore

Existen dos tipos diferentes de estructuras para el aprovechamiento de la energía eólica offshore: aquellas que van fijadas al lecho marino [6] y las estructuras flotantes [5], [7], [8]. Las plataformas fijas generalmente se instalan en zonas de aguas poco profundas, mientras que las flotantes se instalan en profundidades superiores a los 60 metros y más alejadas de la costa que las estructuras offshore fijas [6]. Hoy en día, la mayoría de las estructuras instaladas son fijas por un solo pilar (monopiles), seguidas de estructuras tipo jackets [5]. De cualquier modo, en el futuro se tenderá hacia la construcción de estructuras flotantes instaladas mar adentro, como por ejemplo ya ocurre, en el parque eólico WindFloat en Portugal [9]. En la Figura 1 puede observarse los diferentes tipos de aerogeneradores offshore en función de la profundidad de instalación y la potencia que pueden generar.

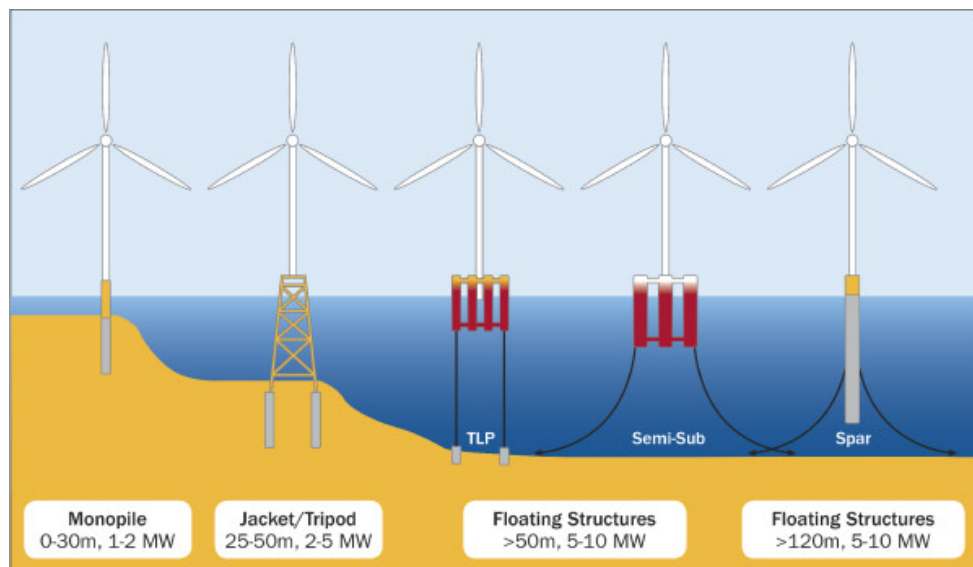


Figura 1. Tipos de estructuras para el aprovechamiento de la energía eólica offshore [10]

Las estructuras offshore se encuentran sometidas a condiciones de trabajo muy severas que se repiten durante todo su servicio, no solo por la acción de radiación ultravioleta, al ambiente salino con concentraciones elevadas de cloruros, constantes ciclos de secado y mojado, presencia de microorganismos que se adhieren a las estructuras y que debilitan las capas más externas, alta

humedad, sino que también tienen que hacer frente al impacto y abrasión de la arena y a las cargas repetidas de las olas y las corrientes marinas, que debilitan la estructura con el paso del tiempo y acaban comprometiendo la integridad estructural de la misma. De este modo, los mecanismos de corrosión y fatiga son los principales mecanismos de degradación de las estructuras offshore. Existen diversos estudios del mecanismo de corrosión-fatiga en estructuras offshore, en el que destaca el de Adedipe et al. [11]. En este artículo se discuten los efectos que tienen la tensión media sobre el crecimiento de grietas por fatiga en estructuras offshore, ya que en virtud del contacto con el agua de mar, la velocidad de crecimiento de grietas por fatiga aumenta [11].

Actualmente, la gran mayoría de estas estructuras están fabricadas de acero, que, aunque viene siendo el material utilizado durante mucho tiempo, tiene también desventajas, entre las que destaca, su gran facilidad para la oxidación en ambientes marinos, lo que hace casi impensable utilizarlo sin ningún tipo de recubrimientos en este ambiente tan severo. Por ejemplo, la pérdida de masa por corrosión en una estructura onshore es del orden de 200-400 g/m² al año, que corresponde a una pérdida de espesor de 25-50 μm/año, mientras que en una turbina offshore estas pérdidas aumentan hasta los 650-1500 g/m² y 80-200 μm/año, respectivamente. Además, existen otros mecanismos de degradación, tales como la abrasión y la erosión, que acentúan el de la corrosión [1].

Debido a las severas condiciones ambientales de trabajo a las que se encuentran sometidos los aerogeneradores marinos, los costes de inversión y mantenimiento pueden llegar a ser muy superiores, entre un 10-15%, a sus análogos en tierra, debido al esfuerzo adicional necesario para proteger los materiales del medio salino en el que se encuentran. Esta diferencia de coste inicial se compensaría con un aumento de la durabilidad de la instalación, superior a 35 años, y una reducción significativa de los costes de mantenimiento [1].

Para garantizar la durabilidad de los materiales durante toda la vida útil de los aerogeneradores y reducir los costes de mantenimiento de los mismos durante dicho periodo, es necesario diseñar y desarrollar nuevos materiales, pretratamientos y recubrimientos protectores que mejoren las soluciones que hoy en día se están empleando [1].

En la actualidad, las soluciones para prevenir la corrosión consisten en el uso de recubrimientos orgánicos (pinturas) que evitan la interacción entre el agua de mar y el acero, siendo su protección proporcional a su espesor, ya que actúan como barrera protectora de la superficie de acero. Además, en otros casos (en componentes sumergidos como jackets o pilares), se puede utilizar otro tipo de soluciones como los ánodos de sacrificio (tales como Zn, Mg, Al o sus aleaciones), materiales que se corroen antes que el acero y evitan su degradación [1].

Sin embargo, aun tomando todas las medidas citadas anteriormente, las estructuras offshore siguen presentando grandes problemas de corrosión. La mayoría de estos fallos se debe no solo a fallos

en el recubrimiento, sino también a una incorrecta aplicación de los mismos y a una preparación inadecuada de la superficie de acero [1].

2.2.2 Zonas de corrosión en las estructuras eólicas offshore

Teniendo en cuenta que el material objeto de estudio va a estar formado por un acero al carbono de construcción es interesante conocer el comportamiento general del acero en un medio marino. Para ello hay que tener en cuenta que la estructura eólica offshore puede estar expuesta a diferentes condiciones corrosivas, dependiendo de la posición de sus diferentes partes en relación con el nivel del mar. Estas cinco zonas, descritas desde la parte superior a la inferior son (Figura 2):

- Zona atmosférica: zona que no está en contacto directo con el mar, pero va a estar parcialmente afectada por las salpicaduras. Debido a la acción del viento las partículas sólidas del mar (sal) se pueden depositar en esta zona. La cantidad de sal presente decrece en función de la distancia al nivel del mar. También se ve afectada por la dirección y velocidad del viento. Para proteger esta zona se emplean recubrimientos protectores de pintura.
- Zona de salpicaduras (splash): zona de alcance de las olas al romper. El punto más alto de salpicadura viene determinado por la altura de las olas, la velocidad y la dirección del viento.
- Zona de mareas: zona que alterna tiempos de inmersión y tiempos de secado en función de la subida y bajada de la marea. Esta zona va a estar afectada por ciclos de secado y mojado que se repiten de manera cíclica durante todo el servicio.
- Zona sumergida: zona que se encuentra siempre por debajo del nivel del mar y por tanto siempre está en contacto con el agua marina. Para evitar la corrosión de esta zona, generalmente se emplea el uso de recubrimientos superficiales y protección catódica.
- Zona enterrada en el lecho marino: zona que se encuentra por debajo del fondo del mar. La corrosión en el suelo es dependiente del contenido en minerales del suelo y de la naturaleza de éstos, de la materia orgánica presente, del contenido en agua y del contenido en oxígeno. La corrosividad del suelo se encuentra fuertemente influenciada por el grado de aireación. Cuando las estructuras enterradas encuentran diferentes tipos de suelos, con diferentes contenidos en oxígeno, con diferentes niveles freáticos, etc., pueden formarse celdas de corrosión, que son causa de corrosión localizada (picaduras).

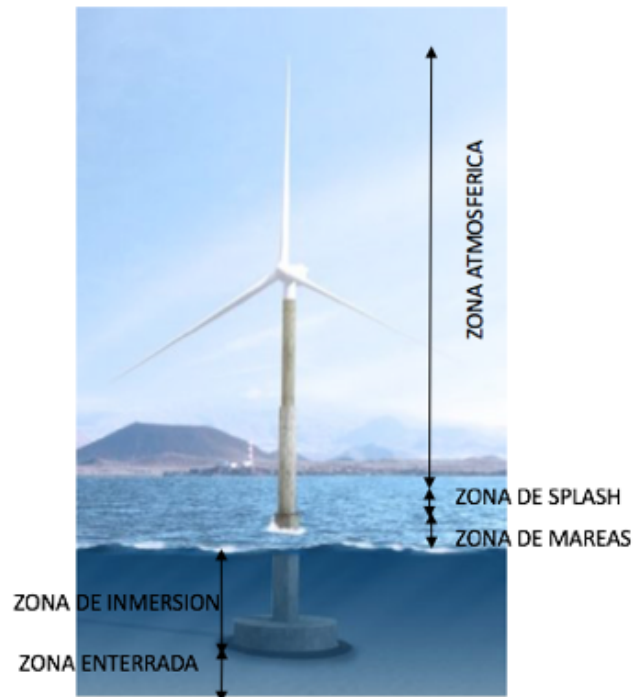


Figura 2. Zonas corrosivas en una estructura offshore [12]

La corrosión en las estructuras offshore también se puede clasificar en función de su morfología. Así se distinguen los siguientes tipos [13]: (1) corrosión uniforme o generalizada, (2) corrosión por picaduras, (3) corrosión filiforme, (4) corrosión galvánica, (5) corrosión-erosión, (6) corrosión intergranular, (7) desaleación y (8) corrosión asistida por el medioambiente (corrosión fatiga y fragilización por H). A menudo también puede haber corrosión influenciada por microorganismos (aunque suele aparecer en forma de picaduras) que se adhieren a los pilares de estas estructuras, tales como algas, moluscos, etc.

2.3 Modos de protección frente a la corrosión

Tal y como se comentó anteriormente, los materiales (mayormente acero) empleado en la industria offshore, se encuentra sometido a condiciones corrosivas muy severas, tanto por lo que se refiere a la radiación ultravioleta como, especialmente, a los ciclos de secado y mojado de agua salada. Por ello, es obligatoria la protección del acero frente al ambiente, siendo la pintura el método más ampliamente utilizado.

De manera general, existen los siguientes modos de protección frente a la corrosión en los aceros: recubrimientos barrera, protección catódica, pasivación anódica, inhibición electroquímica e inhibidores activos de la corrosión. Estos mecanismos se presentan en la Figura 3.

Los sistemas de pintado consisten básicamente en aplicar varias capas de pintura que forman una barrera contra la penetración de agua y de los contaminantes (el cloro es el principal ion en el agua de mar) [1]. Existe una gran variedad de pinturas resistentes a la corrosión, que incluyen poliuretanos, latex, resinas epoxi, poliésteres y siliconas alquídicas. Son dos los mecanismos principales responsables de la ineficacia de la protección del recubrimiento: difusión del agua a través del mismo, ya que estos recubrimientos son permeables a pequeñas moléculas como el agua y el oxígeno [14] y pérdida de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato [15].

Actualmente, en el caso de las estructuras offshore, con las soluciones de pinturas anticorrosivas se consigue una vida útil de 15 años. Para aumentar el tiempo de vida útil, es necesario la creación constante de nuevos productos, así como una mejora de los mismos para tratar de alargar la protección, para lo que se puede recurrir al uso de nanomateriales.

La mayoría de los revestimientos protectores usados convencionalmente proporcionan mejores resultados al aumentar su espesor, así como en virtud de cambios en las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas de los mismos, por lo que es necesario desarrollar materiales en forma de capas delgadas, que causen el mínimo cambio en las propiedades del material que se protege [16].

Entre los diversos revestimientos protectores, las resinas epoxi se usan comúnmente debido a su fuerte capacidad de adhesión a los sustratos metálicos, su resistencia a los productos químicos y su alta resistencia mecánica y al impacto. Pero estas resinas presentan el gran inconveniente de exhibir una absorción y permeabilidad muy altas al vapor de agua, que difunde hasta alcanzar la intercara epoxi/sustrato, en condiciones de alta humedad. Por lo tanto, en los últimos años se han desarrollado productos que mejoran las propiedades barrera de estas resinas y de los recubrimientos en general [14]. Una manera de potenciar las propiedades de los recubrimientos poliméricos es mediante la adición de nanopartículas, que conducen a la formación de materiales nanocompuestos.

La protección catódica se consigue por medio de un metal que sea altamente electropositivo que polariza el sustrato de acero y se comportándose como ánodo y por ello se corroe antes que el propio sustrato. Desde hace mucho tiempo Zn, Al o Mg han sido utilizados como elementos de protección catódica en sustratos de acero. De hecho, este sistema de protección es el empleado en las estructuras sumergidas en los aerogeneradores marinos offshore. El problema deriva en la reacción redox que tiene lugar, pero si no se hace correctamente y no se llega a polarizar el sustrato como para prevenir la corrosión, puede dar lugar a defectos perjudiciales, como la corrosión alcalina [17]. Sin embargo, el galvanizado de aceros es el método más empleado para proteger las superficies metálicas. En este caso la estrategia para prevenir la corrosión estriba en depositar una capa de zinc sobre la superficie del metal que además del efecto barrera provee de protección catódica [17].

Además de los anteriores métodos, también existe la inhibición electroquímica que evita la corrosión al dificultar la migración de iones entre el cátodo y el ánodo. Se trata de impedir que el electrolito, en este caso agua salina (con NaCl proveniente del agua de mar), entre en contacto con el metal, formando bloques compactos impermeables a los iones [17].

Por último, los inhibidores activos de la corrosión dan un paso más e introducen unos componentes que se liberan cuando se ha producido el daño en el recubrimiento, de tal manera, que se reconstruye la barrera protectora en la superficie del metal [6,18]. El fundamento físico de estos inhibidores se basa en la precipitación superficial de ciertos compuestos aun en condiciones de baja concentración, actuando de este modo directamente sobre el revestimiento dañado [17].

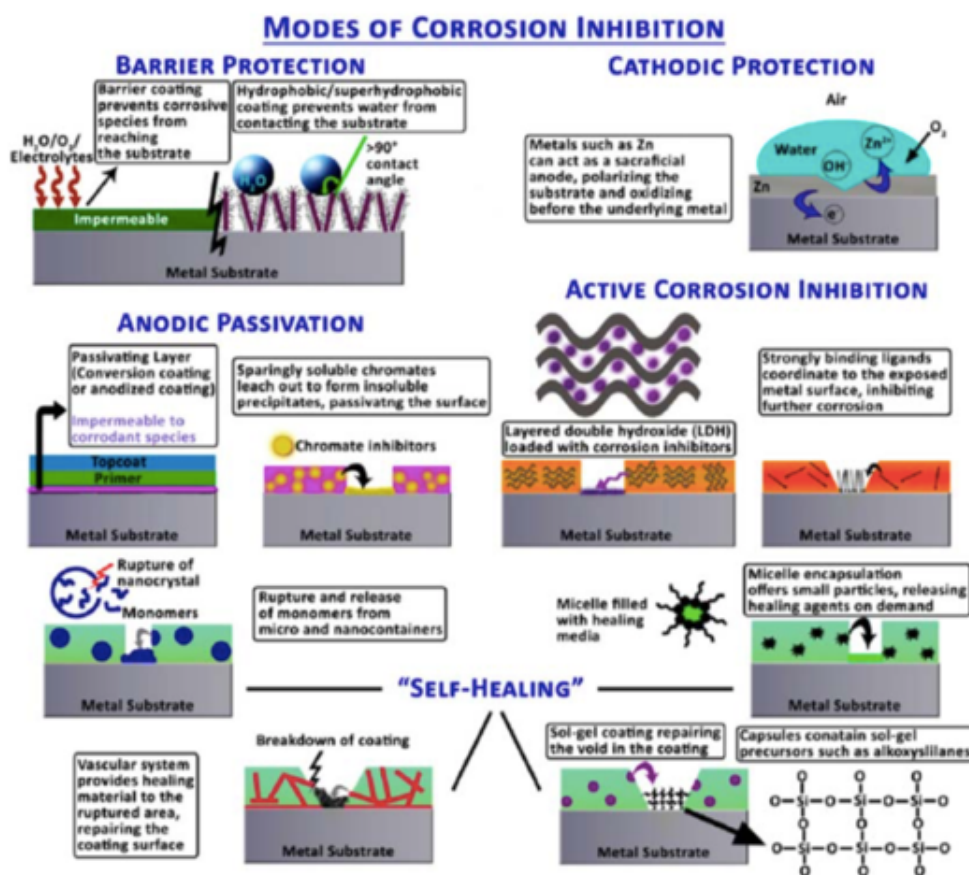


Figura 3 Sistemas de protección contra la corrosión [17]

2.4 Perspectiva en recubrimientos: "smart coatings"

Los avances recientes en la producción recubrimientos intentan utilizar sistemas combinados de protección contra la corrosión con objeto de expandir la vida útil del recubrimiento y proporcionar

una inhibición de la corrosión duradera en el tiempo y en medios altamente corrosivos. A continuación, se pasará a explicar algunos avances en nuevos recubrimientos, ya que algunos de ellos se han utilizado en el procedimiento experimental de este trabajo.

Se definen como “smart coating” o “recubrimientos inteligentes”, aquellos que son capaces de adaptarse de manera dinámica a los estímulos del exterior, para proporcionar una respuesta ante ellos. Algunos ejemplos de este tipo de recubrimientos son recubrimientos antimicrobianos, pinturas antiincrustantes (antifouling), recubrimientos autocurables y con autolimpieza, recubrimientos con nanocápsulas, entre otros.

La reparación de los daños visibles o internos en los revestimientos se puede lograr utilizando técnicas convencionales, pero estas son complicadas y costosas, por lo que industrialmente no son aplicables y la cuestión más importante es la necesidad de hacer frente a los defectos internos y a los daños ocultos o invisibles. En consecuencia, el desarrollo de nuevos revestimientos inteligentes con capacidad de autorreparación constituye una tecnología muy importante para tratar eficazmente con grietas internas o daños difícilmente invisibles.

Además, al formarse a base de componentes nanométricos, las propiedades del material varían al disminuir el tamaño de las nanopartículas, pues con ella varía la relación superficie/volumen y también debido a efectos cuánticos (confinamiento cuántico). Por lo tanto, los materiales de tamaño nanométrico presentarán unas propiedades diferentes a las que tienen en su forma macroscópica [19].

Las técnicas de fabricación de los materiales nanométricos pueden dividirse en dos tipos. Los procesos *top-down*, que comienzan con la fabricación de materiales normales, que se van reduciendo hasta alcanzar la escala nanométrica. Estos métodos ofrecen fiabilidad y complejidad en los dispositivos, aunque normalmente conllevan elevados costes energéticos, una mayor imperfección en la superficie de las estructuras, así como problemas de contaminación [19].

Por otro lado, la fabricación mediante métodos *bottom-up* supone la construcción de estructuras, átomo a átomo, o molécula a molécula. El grado de miniaturización alcanzable mediante este enfoque es superior al que se puede conseguir con los procesos *top-down*, ya que hoy día se dispone de una gran capacidad para situar átomos y moléculas individuales en un lugar determinado.

2.4.1 Recubrimientos autorreparables (“self-healing coatings”)

Estos tipos de recubrimientos se basan en la habilidad que tienen para reparar de manera automática e independiente cualquier tipo de imperfección o daño que se produjera en el recubrimiento [17]. Para conseguir este efecto se utilizan dos tipos de tecnologías: adición de

nanocapsulas poliméricas o bien inhibiendo las zonas potenciales de corrosión a través de inhibidores.

El método más usado es el de adicionar microcápsulas que actúen directamente en las zonas dañadas. Estas microcápsulas contienen algún tipo de nanopartícula líquida, sólida o gaseosa, que da lugar a la reparación del recubrimiento [20,21]. Este tipo de nanomateriales fueron aplicados por primera vez en el año 2001 por White et al. [22]. En la Figura 4 se puede observar la actuación que tienen estos tipos de recubrimientos ante la presencia de un defecto (grieta) en la pintura. En este caso, cuando el daño generado rompe la cápsula, se desprende el monómero que contiene, que reacciona con el catalizador existente en el recubrimiento, para sellar la grieta.

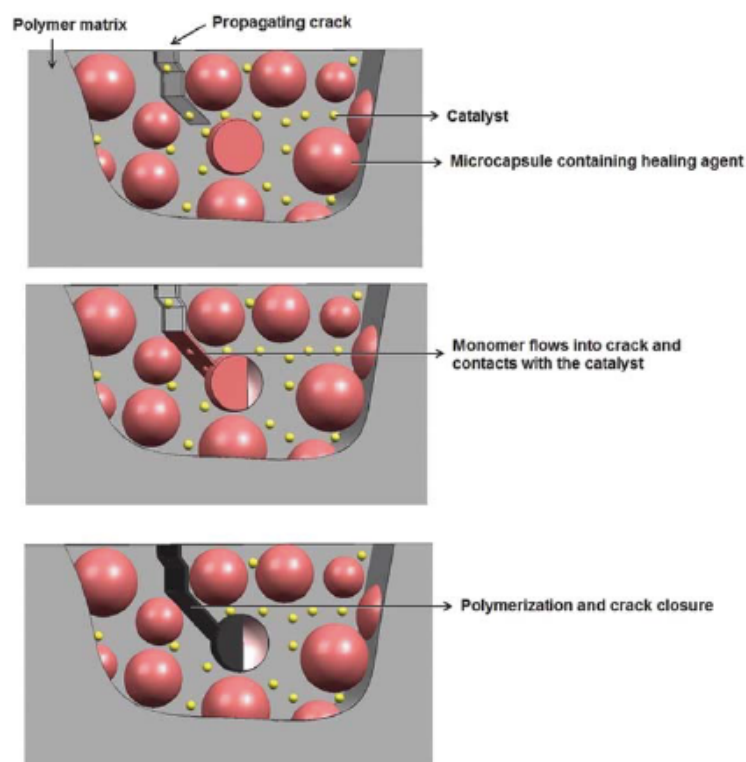


Figura 4. Actuación de los recubrimientos autorreparables

2.4.2 Recubrimientos orgánicos con nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) tiene un tamaño medio aproximado de entre 1 y 50 nanómetros, que cuando estas nanopartículas se disponen formando nanocajas 2D, permiten actuar como barreras para la difusión de pequeñas moléculas [14]. El funcionamiento de las nanopartículas, dispersas en una resina epoxi, es el siguiente. Para que exista corrosión tiene que existir un electrolito que esté

en contacto con el sustrato (acero) y que dé lugar a zonas anódicas y catódicas. Por ello, si se evita que el electrolito entre en contacto con la superficie que se desea proteger, se reducirá notablemente la corrosión. En este sentido, las nanopartículas dispersas por ejemplo en resina epoxi tiene las siguientes funciones: reducen los defectos microscópicos y los poros y disminuyen las vías de difusión del electrolito a la entercara revestimiento/metal. Por lo tanto, los defectos del recubrimiento se reducen y el transporte entre el ánodo y el cátodo se bloquea, por lo que la corrosión disminuye así las vías de difusión del electrolito al sustrato sean más tortuosas y complejas, formándose así cantidades menores de productos de corrosión, herrumbre y ampollas en la superficie del acero [23].

Entre las NPs más usadas, actualmente está cobrando interés aquellas basadas en estructura 2D como nanoarcillas o grafeno. Existen numerosos artículos en revistas científicas como el de Shuan LiuGu et al. [24] en el que se dispersó grafeno en resinas epoxi y se estudió su comportamiento bajo niebla salina. Estos autores demostraron que el grafeno mejora las propiedades de corrosión. También, Aneja et al. [25] estudiaron la adición de grafeno a un acero al carbono llegando a la conclusión, desde un punto de vista termodinámico, que la incorporación de grafeno aumentaba la energía para la difusión del agua y, por lo tanto, dificultaba su paso a través del recubrimiento.

En la parte izquierda de la Figura 5 se puede observar como el camino de difusión de los electrolitos en el epoxi es recto (rápido), mientras que, en la parte derecha con las nanopartículas de grafeno, este camino de difusión aumenta, es más tortuoso, lo que dificulta la corrosión.

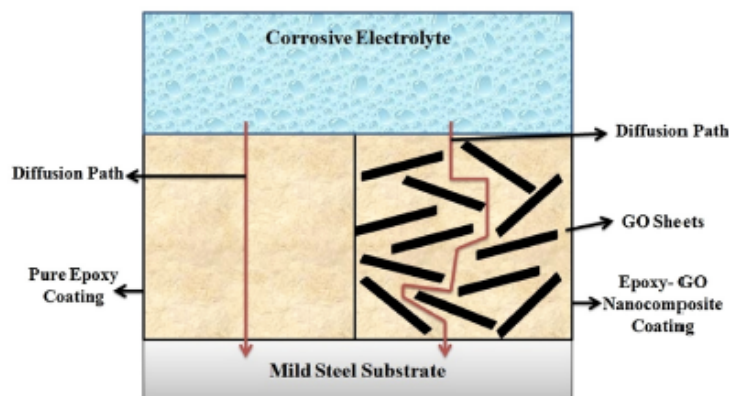


Figura 5. Influencia de las láminas de grafeno en el camino de difusión del electrolito a través del recubrimiento. Representación esquemática del mecanismo de protección con nanopartículas de grafeno en sustrato de acero [23]

2.4.3 Nanomateriales cerámicos

Actualmente también se está implantando el uso de nanomateriales cerámicos como la alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) o la zircona (ZrO_2). El objeto de añadir estas nanopartículas en la matriz epoxídica es crear una barrera que impida el contacto físico o químico del metal con el medio que lo rodea.

Estos recubrimientos combinan tanto las propiedades mecánicas del sustrato como la baja inercia frente a la corrosión y oxidación de los materiales cerámicos. Los óxidos cerámicos tienen además una elevada resistencia al desgaste, baja actividad química, alta resistencia eléctrica y térmica, buena resistencia al rayado, etc., ofreciendo una excelente resistencia tanto frente a la corrosión como al desgaste [26].

Dependiendo de cómo se produzca la adición de nanopartículas se habla de dos tipos de procesos. En los procesos por vía húmeda, las cerámicas se dispersan en una matriz (epoxi, por ejemplo) para formar una dispersión, para posteriormente aplicarse sobre el sustrato deseado. En los procesos secos, las cerámicas están en forma de polvo y se aplican directamente, aunque sus características superficiales deben modificarse antes de su aplicación [27].

A través de diversos artículos publicados en revistas internacionales se ha demostrado la eficaz barrera frente a la corrosión de estas nanocerámicas. Entre ellos destacan el artículo publicado por Behzadnasab et al. [28] en el que estudian el comportamiento frente a la corrosión de cuatro materiales diferentes, resina epoxi y esta misma resina aditivada con 1, 2 y 3% wt de ZrO_2 , respectivamente (zircona). Utilizando ensayos climáticos en cámara de niebla salina, observaron que la adición de zircona en el recubrimiento reduce considerablemente la aparición de corrosión hasta las 480 h (1% wt ZrO_2), frente a las 72 horas en la resina sin nanopartículas cerámicas. Además, la duración superó las 2000 horas en niebla salina en el caso de las probetas con porcentajes de zircona de 2 y 3% wt.

Conradi et al. [29] compararon las propiedades anticorrosivas de dos tipos de cerámicas diferentes, sílice (SiO_2) y titania (TiO_2). A través de técnicas potenciodinámicas (curvas de Tafel), demostraron la reducción de la velocidad de corrosión frente a la de la resina epoxi (1.1 mm/año). Además, la adición de las nanopartículas cerámicas de titania dio lugar a menores velocidades de corrosión (0.2 mm/año) que las de sílice (0.7 mm/año).

2.4.4 Recubrimientos con nanocápsulas de carbono

A menudo los agentes autorreparables pueden ir embebidos en contenedores de carbono, como los nanotubos de carbono (CNTs) basta con enrollar sobre sí láminas de grafeno, obteniendo así nanotubos de carbono de pared simple. Si en vez de tener una lámina, se parte de varias y se enrollan, se obtienen los nanotubos de pared múltiple. Además, dependiendo de la orientación con la que se enrolle la lámina de grafeno, se generan tres tipos de nanotubos diferentes: con estructura de tipo brazo de silla, zigzag y quiral [19].

Al respecto existen numerosos artículos publicados. Por ejemplo, Lanzara et al. [30] investigaron el uso de CNTs como almacenamiento de nanoinhibidores autoreparables en su interior. De este modo, cuando se produce una grieta en la matriz que llega y rompe la pared de estas nanocápsulas, se liberan los inhibidores de corrosión, bloqueando el avance de la misma (Figura 6).

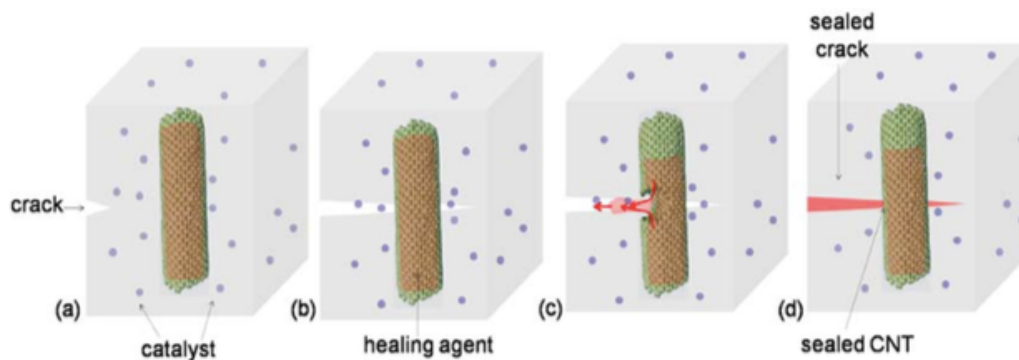


Figura 6. Reparación de una grieta mediante microcápsulas basadas en CNT [17].

2.5 Aplicación industrial de los recubrimientos

2.5.1 Preparación superficial

Uno de los principales factores que determina la durabilidad y el comportamiento de los recubrimientos es la preparación previa de la superficie a tratar. Si, además, el sustrato es acero, la preparación superficial toma mayor importancia para cualquier tratamiento anticorrosivo que se quiera dar. Existen tres grados diferentes de preparación de la superficie según el método de limpieza que se utilice: la limpieza con chorro abrasivo, la limpieza manual mecánica y la limpieza por llama.

Actualmente, la protección del acero frente a la corrosión en la industria offshore viene regulada por varias normativas. Los más importantes son las dos siguientes:

- UNE-EN-ISO 12944-2 (2008) [31] : *"Paint and varnishes. Corrosion protection of steel structures by protective paint system"*
- NORSOK M501-6 (2012): *"Surface preparation and protective coating"*

La UNE-EN-ISO 12944-2 define el sistema de protección en función de la localización del componente que se quiere proteger. Así, se definen cinco categorías de corrosividad, desde la denominada C1 (atmósfera no corrosiva de interior) hasta la categoría industrial y marina (C5-I y C5-M). También existen otras categorías Im1 a Im3 que describe la corrosividad en contacto con agua y con el suelo. Para estructuras marinas offshore, se exige un sistema de protección C5-M y en componentes sumergidos IM2. Esta norma, recomienda usar sistemas multicapa con espesores comprendidos entre 320-500 μm (exposición atmosférica C5-M) y de 480-1000 μm para sistemas sumergidos (Im-2), asegurando una vida útil superior a los 15 años.

Por otro lado, la NORSOK M501 solo especifica espesores mínimos. Esta norma NORSOK para un grado de exposición atmosférico de C5-M recomienda un espesor mínimo de 280 μm , mientras que para componentes sumergidos (Im 2) recomienda 350 μm . Por ejemplo, la NORSOK M501 recomienda para el acero al carbono operando a temperaturas inferiores de 120°C, los valores de preparación de superficie, rugosidad y espesor de capa seca que se muestran en la Tabla 2.

Application (if not specified under others)	Surface preparation	Coating system	MDFT μm
Carbon steel with operating temperature < 120 °C - Structural steel - Exteriors of equipment, vessels, piping and valves (not insulated)	Cleanliness: ISO 8501-1 Sa 2½	1 coat zinc rich primer:	60
	Roughness: ISO 8503 Grade Medium G (50 μm to 85 μm , R_{vs})	Minimum number of coats: 3 MDFT of complete coating system:	280

Tabla 2. Valores de preparación superficial, rugosidad y espesor de capa seca recomendados por la NORSOK M-501

De este modo, el usuario final es que el determina el espesor total, la composición y el número de capas de recubrimiento protector para garantizar una total protección de la estructura offshore.

2.5.2 Método de pintado

La metodología empleada para el pintado de las estructuras offshore va desde métodos clásicos, como es el empleo de rodillos a otros métodos más habituales como el uso de pistolas o incluso sistemas automatizados. El uso de uno u otro, depende generalmente del tamaño de la superficie a pintar. Así en caso de estar pintando superficies pequeñas, y para pequeñas reparaciones, se hace uso del rodillo. También el rodillo se utiliza para aumentar el espesor de capa en zonas de bordes. En caso de requerir cubrir un área mayor, se hace uso de la pistola, que agiliza el pintado de manera significativa.

Actualmente, la mayoría de los sistemas de eólica offshore llevan un proceso de pintado de tres capas: la primera de ellas, denominada *primer*, la segunda y más importante, la capa epoxídica y la última capa *top-coat*. Los espesores de cada una de ellas, generalmente, son: 60, 100 y 60 μm aproximadamente. En la Figura 7 se ve dicho sistema de pintado, aunque depende en última instancia de los requerimientos de la empresa encargada de construir la torre y de las condiciones a las que está sometida la zona de la torre (la zona de splash siempre tiene espesores mayores que el resto de zonas de la torre).

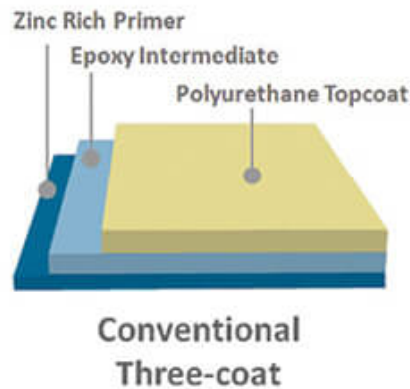


Figura 7. Sistema de tres capas de recubrimientos usados en aplicaciones offshore

La primera capa denominada *primer* es importante ya que va a ser la capa que va a servir de nexo entre el sustrato (generalmente acero) y las capas subsiguientes. Por ello, hay que garantizar que dicha capa adhiera lo mejor posible a la superficie del sustrato. A continuación, se aplica la segunda capa intermedia de epoxi que va a ser la que evite la corrosión dado que es la que más espesor tiene y, por último, para embellecer se aplica la capa superior o *top-coat*, que de manera general añade color y pigmentación al sistema, además de brillo y demás características.

3 Procedimiento experimental

En este apartado se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para el desarrollo de los objetivos del presente proyecto. Se detalla el material utilizado, el tratamiento superficial realizado, los equipos empleados y los procedimientos aplicados en la caracterización de todas las probetas, así como los ensayos realizados en estas probetas.

La experimentación del proyecto se ha dividido en dos fases. Una primera fase cuyo objetivo ha sido evaluar recubrimientos comerciales de la empresa Smallmatek (*Small Materials and Technologies*), situada en Aveiro, Portugal (en formato polvo y líquido) y una segunda fase en el que se han desarrollado recubrimientos propios partiendo de una resina Epoxi comercial de la casa Hempel.

El procedimiento experimental se estructuró de la siguiente manera. En primer lugar, se comienza con una definición del material de partida, común a ambas fases, dando a conocer su composición química, tratamiento térmico al que ha sido sometido y propiedades mecánicas.

En segundo lugar, se pasará a explicar los ensayos realizados tanto de granallado, rociado de las muestras, las medidas de rugosidad y los ensayos de cámara de niebla salina y adherencia (ensayo de adherencia por tracción y corte por enrejado), explicando en cada caso las diferencias encontradas.

3.1 Material de partida

El material de partida fue proporcionado directamente por ArcelorMittal de su factoría de Avilés. Consistió en 50 chapas de dimensiones 100x150 (mm) y 2 (mm) de espesor de acero C-Mn tipo S355 JR. Según las especificaciones del fabricante el material ha sido extraído en dos direcciones, transversal (TT) y longitudinal (TL), de las bobinas laminadas en caliente. En la Tabla 3 se muestra la composición química del acero S355 JR en % en peso, según los datos proporcionados por el fabricante y extraídos del certificado de calidad del material.

C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	N
0,20	1,50	0,02	<0.01	<0.01	0.05	<0,55	<0,009

Tabla 3. Composición química del acero S355 JR en % en peso

En cuanto a las propiedades mecánicas del acero, la Tabla 4 muestra los valores que ha proporcionado el fabricante de módulo elástico (E), el límite elástico (σ_y), la resistencia a la tracción (σ_r), el alargamiento (A) y la estricción (Z) en las dos direcciones de extracción de las probetas.

	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	A(%)	Z(%)
TL	200	497	565	28	100
TT	200	497	572	18	100

Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero S355 JR en las direcciones longitudinal (TL) y transversal (TT)

3.2 Tratamiento superficial: granallado

Sobre todas las probetas se realizó un granallado, según UNE-EN-ISO 12944-5 [31] con la finalidad principal de eliminar la capa superficial de óxido y grasas que pudieran tener las chapas provenientes del taller de laminación, a la vez que para dejar una superficie lo bastante rugosa como para permitir una buena adhesión de los recubrimientos al acero base.

Para las probetas de la fase 1 (epoxi y recubrimientos comerciales) la granalla seleccionada fue polvos de corindón (White Corundum Cristalba CAR). Se trata de una alúmina casi pura, muy fina, de forma angulosa y alta dureza, por lo que su efecto principal que proporciona es la de arranque progresivo y controlado del material superficial.

Todos estos tratamientos de granallado de la fase 1 fueron realizados en el departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón. Para ello se utilizó una máquina neumática de proyección por presión directa, constituida por una cabina modelo GUYSON Euroblast 4 PF (Figura 8), un depósito tipo G27, un ciclón motorizado tipo 75/16 y un colector de polvo modelo DC400. La boquilla de proyección era de carburo de wolframio y tenía un diámetro de 5 mm, siendo el semiángulo de salida de proyectiles de aproximadamente 7.7° [32].

El funcionamiento del equipo es el siguiente. El equipo está conectado a un sistema de aire comprimido que es el encargado de impulsar la granalla, en este caso el corindón, a través de la boquilla, que impacta sobre la pieza a tratar. Uno de los motores crea una presión negativa que hace retornar la granalla al colector de polvo. Además, un segundo motor es el encargado de eliminar las partículas que están en mal estado, permitiendo que la granalla que solo está en buen estado caiga por gravedad al depósito.



Figura 8. Granalladora GUYSON Euroblast 4 PF

Para conseguir el granallado se disparó esta granalla de corindón sobre todas las probetas a una presión de 4 bar, con un paso de caudal de 2 vueltas, manteniendo una distancia constante de 240 mm.

Para las probetas de la fase 2 (epoxi y zircona a diferentes concentraciones) se utilizó una granalla de un tamaño mayor. El granallado se llevó a cabo en la *Fundación ITMA Materials Technology*, situada en el Parque Empresarial PEPA de Avilés, Asturias.

3.3 Medidas de rugosidad

Los procesos de granallado provocan una modificación significativa de la topografía superficial de las probetas. Por ello se realizaron medidas de rugosidad, siguiendo la norma UNE-EN-ISO 82301:1986 [33] sobre la mitad de las probetas elegidas aleatoriamente como proceso de verificación de la rugosidad obtenida con el granallado previo. Las medidas de rugosidad se han realizado con un rugosímetro constituido por una unidad de evaluación Mahr Marsurf M300 y una unidad de medida Mahr Marsurf RD18, que se puede ver en la Figura 9.



Figura 9. Rugosímetro Mahr Marsurf

Para lograr unos buenos valores de rugosidad hay que configurar previamente unos parámetros. Estos parámetros son la longitud total de palpado (L_T), la longitud de medida y el número de tramos a considerar (N), teniendo en cuenta que el rugosímetro de manera automática mide dos tramos adicionales, uno al principio y otro al final, que posteriormente se eliminan. Para las medidas realizadas sobre las probetas seleccionadas la configuración ha sido la siguiente: $L_T= 15$ mm y $N= 5$ mm con un L_C (cut-off) de 0,8 mm.

Sobre las probetas seleccionadas se realizaron tres medidas diferentes de rugosidad repartidas de forma aleatoria por la probeta en direcciones, tanto horizontal como vertical. Los parámetros más significativos que se obtienen tras realizar las medidas de rugosidad son R_a y R_{max} .

R_a o rugosidad media, representa la media aritmética del valor absoluto de las distancias desde la línea media al perfil $R(Y_i)$ dentro de la longitud de la muestra. Por su parte el valor R_{max} es el valor de la rugosidad más alta que se ha medido en cada uno de los cinco tramos en los que se ha dividido el perfil de rugosidad (Figura 10).

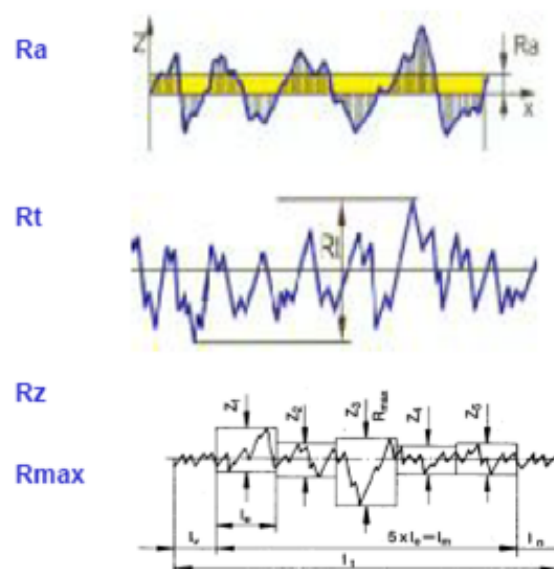


Figura 10. Perfiles de rugosidad: R_a , R_t y R_{max} [34]

3.4 Preparación de los recubrimientos

Para el rociado de cada uno de los cinco tipos diferentes de recubrimientos se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros.

- Epoxi Hempadur 47309. Está formado por dos componentes A y B. El componente A constituye la base y el B es el agente de curado (curing agent). La proporción de la mezcla

es 4:1. Además, también se añadió un adelgazante (thinner) para que la densidad del producto fuera la adecuada, ya que de lo contrario no se podría rociar con la pistola disponible. Además, contiene ortofosfato de zinc en cantidad inferior al 1%.

- SMT Addprime en forma líquida. La preparación del Epoxi es similar al caso anterior, pero además se añadió un 10 % wt de aditivo líquido.
- SMT Addprime en forma de polvos. La preparación de la resina Epoxi sigue el mismo procedimiento que en los casos anteriores, pero ahora se añade un 3% wt del aditivo en forma de polvo a la mezcla y se agita durante 10 minutos a 10 000 rpm en el Dispermat para lograr la homogeneidad total de la mezcla. En caso de quedar muy espeso, se añade un poco de adelgazante citado con anterioridad.
- NPs cerámicas de zircona. La resina epoxi se volvió a preparar como en los casos anteriores y a continuación se añadió un 1% wt de zircona a la resina epoxi. Seguidamente se agitó durante 10 minutos a 10000 rpm en el Dispermat hasta lograr una completa homogeneidad de la misma. El mismo procedimiento se siguió en el caso de las NPs de zircona al 3% wt.

3.5 Rociado de las muestras

Una vez se ha comprobado que el perfil de rugosidad es el adecuado para asegurar la adherencia correcta de los recubrimientos sobre el sustrato, se procedió a rociar los recubrimientos sobre las chapas.

Se han diferenciado cinco tipos diferentes de probetas en función del recubrimiento aplicado:

- Diez probetas con resina epoxi bicomponente de la marca Hempadur 47309 (Figura 11 izquierda) que servirán de referencia para comparar con los otros tipos de probetas aditivadas.
- Cinco probetas con resina epoxi Hempadur + comercial SMT Addprime en forma de polvo (powder) (Figura 12 derecha)
- Seis probetas con resina epoxi Hempadur + comercial polvo SMT Addprime en forma líquida (slurry) (figura 12 derecha).
- Diez probetas con resina epoxi Hempadur + NPs cerámicas de zircona con un tamaño variable entre 20-30 nm, de las cuales cinco tenían una concentración de zircona del 1% wt y las cinco restantes, del 3% wt. La Figura 12 muestra una micrografía TEM de las nanopartículas de ZrO_2 .

A continuación, se procedió al rociado de las muestras con pistola de gravedad según el procedimiento explicado anteriormente a una presión de 2 bar y manteniendo una distancia

aproximada con la chapa entre 150-300 mm, dispuesta de manera horizontal sobre la superficie de pintado.



Figura 11. Recubrimientos Epoxy Hempadur de Hempel (izquierda) y recubrimientos comerciales SMT (derecha)

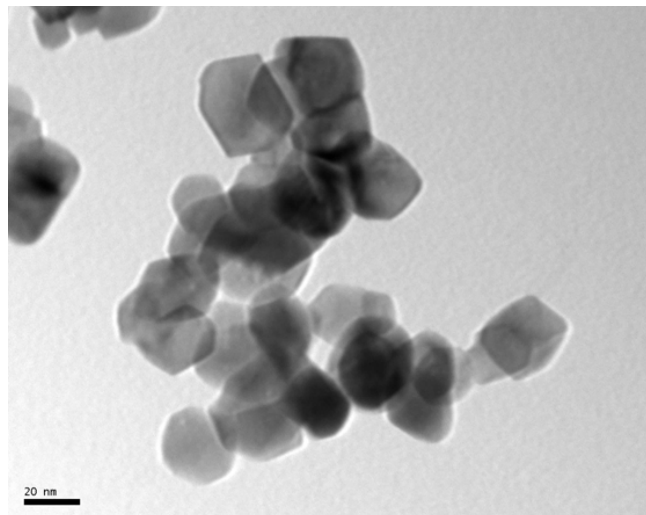


Figura 12. Micrografía TEM de las nanopartículas de ZrO_2 .

3.6 Medidas de espesores (dry coating thickness test)

Una vez realizado el rociado de todas las muestras se procedió a la verificación de los espesores de los recubrimientos de todas las probetas mediante el uso de corrientes Eddy (UNE-EN-ISO 2178:2017 [35]) en capa seca. Las medidas se realizaron con el medidor de espesores de la casa Fischerscope (Figura 13). Para ello se llevaron a cabo seis medidas repartidas a lo largo de la probeta.

Este equipo permite medir espesores de recubrimientos no magnéticos. Para ello se posiciona un electroimán sobre el recubrimiento, que origina un campo magnético alterno y dado que las líneas

de campo magnético tienen diferentes comportamientos en un material magnético que en otro que no lo es, se origina una señal que se atenúa en mayor medida en cuanto mayor es el espesor del recubrimiento. De esta manera es posible determinar el espesor de capa seca de cada recubrimiento.



Figura 13. Medidor de espesores de los recubrimientos.

3.7 Ensayos en la cámara de niebla salina

Los diversos recubrimientos propuestos se sometieron a degradación ambiental en condiciones de niebla salina durante un periodo prologando, 500 horas y 315 horas aproximadamente, simulando el medio corrosivo que se da en ambientes marinos, pero de un modo acelerado, al utilizar una mayor temperatura y electrolito más ácido que el agua de mar. El modelo de la máquina de niebla salina utilizado fue el Dycometal serie SSCK, que permite controlar humedad y temperatura, mostrado en la Figura 14.

Las condiciones del ensayo fueron las siguientes acordes a la norma UNE-EN-ISO 9227:2012 [36] la temperatura medida en el interior de la cámara pulverizada fue de 35 ± 2 °C, presión del aire 1,2 bar, pH de la solución comprendido entre 6,5 y 7,2 y flujo de 1-2 ml/h. Las probetas se posicionaron en la cámara formando un ángulo de 20° con la vertical, sin contacto con ningún material metálico y con libre acceso de la niebla salina en toda su superficie.

El objetivo que persigue este ensayo es simular e investigar cómo se comporta el recubrimiento ante un daño, en este caso un rayado, durante la exposición en ambiente de alta humedad y elevada temperatura, para obtener una respuesta acelerada durante el ensayo de corrosión e investigar la durabilidad de un recubrimiento en su conjunto [37]. La norma de referencia es la UNE-EN-ISO 17872:2007 [37].

Para las probetas con recubrimientos comerciales como para los recubrimiento desarrollados, se realizó una incisión en forma de "X" acorde con la norma UNE-EN-ISO 17872:2007 [37]. El primer

grupo de probetas estuvieron en contacto con niebla salina durante un periodo de 504 horas (20 días), mientras que para las probetas con recubrimientos desarrollados el tiempo de exposición a niebla salina fue de 315 horas (14 días).

Para todas las probetas cada un cierto número de horas se realizó una parada, llevando a cabo una inspección visual y ensayo de gravimetría en balanza de precisión. También se midió la anchura de la incisión antes y después de la cámara de niebla salina.

Acabado el ensayo, el tratamiento posterior de las muestras consistió en dejarlas secar durante un tiempo aproximado de media hora, a continuación, se eliminaron cuidadosamente los residuos de la solución pulverizada depositados sobre a superficie de las probetas con agua tibia y por último se secaron pistola de aire a presión.



Figura 14. Cámara de niebla salina Dycometal serie SSKK

3.8 Ensayos de adherencia

Se evaluó la adherencia tanto de los recubrimientos comerciales, incluida la resina Epoxi que sirve como referencia, y de los recubrimientos desarrollados en el marco de este Trabajo Fin de Máster.

Se realizaron tanto ensayos de adherencia por tracción como ensayos de corte por enrejado. En la Figura 15 se muestra como se realizó la división de estas probetas para realizar los ensayos:

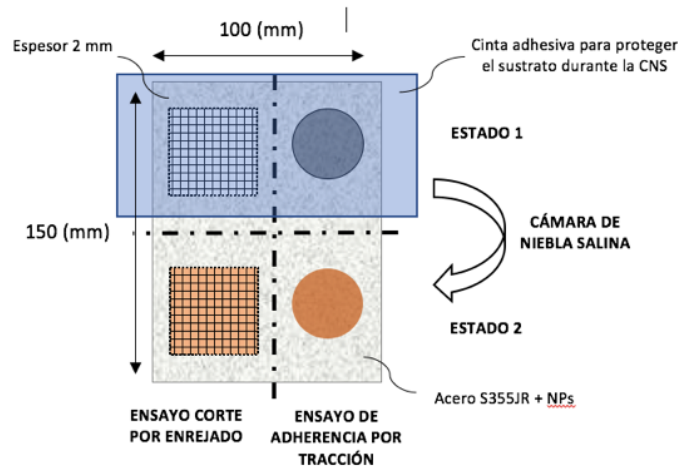


Figura 15. Ensayos de adherencia por tracción y corte por enrejado en probetas

3.8.1 Ensayo de adherencia por tracción (pull-off test)

El ensayo de adherencia por tracción sirve para evaluar la adherencia el recubrimiento aplicado sobre el sustrato de acero mediante la medida del esfuerzo en tracción necesario para desprender o romper el recubrimiento aplicado en dirección perpendicular al sustrato. La norma de referencia es la UNE-EN-ISO 4624:2003 [38].

Los cilindros de 2 cm de diámetro se pegaron sobre la superficie de las probetas con un adhesivo de alta resistencia (Loctite 480). La parte superior de los cilindros se conectó con la máquina de tracción (Instron 5582 con una célula de carga de 10 kN) a través de un conjunto de bisagras y un pin, mientras que la probeta se sujetó al bastidor inferior de la máquina de ensayo. La velocidad de ensayo fue de 1 mm/min. Este parámetro se seleccionó conforme a la UNE-EN ISO 4624 "Pinturas y barnices. Ensayo de adherencia por tracción" que especifica que la "probeta debe romperse en un tiempo inferior a 90 segundos". En la Figura 16 se muestra el montaje del ensayo.

Finalmente, sobre la superficie de rotura, se cuantifica cualitativamente el tipo de fractura: porcentaje de la superficie de la probeta rota por la intercara sustrato-recubrimiento (adhesiva) y porcentaje de rotura en el recubrimiento (cohesiva).



Figura 16. Pull-off test

3.8.2 Ensayo de corte por enrejado

El ensayo de corte por enrejado sirve para evaluar la resistencia que ofrece el recubrimiento de pintura al ser separados de sus substratos cuando se realiza una serie de incisiones en forma de enrejado cuadrado sobre el recubrimiento de modo que alcanzan el substrato. La norma de referencia es la UNE-EN-ISO 2409:2003 [39].

Para realizar el ensayo se seleccionó la herramienta de corte Neurtek (Figura 17), que en función del espesor conseguido durante la fase de rociado utiliza una cuchilla u otra. A continuación, se pega cinta de adherencia transparente sobre el enrejado cuadrado realizado, y se tira de ella un ángulo de 60°.



Figura 17. Herramienta de corte Neurtek

Se evaluó la adherencia de todas las probetas antes y después de ser sometidas a degradación ambiental en condición de niebla salina (estado 1 y 2 en la figura 15).

En este ensayo, en función del grado de desprendimiento de la pintura, se describen diferentes categorías:

- Categoría 0: los bordes de las incisiones son perfectamente lisos y ningún cuadrado de las incisiones se ha desprendido
- Categoría 1: se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada no es superior al 5%.
- Categoría 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 inferior al 15%.
- Categoría 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 menor que el 35%.
- Categoría 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 inferior al 65%.
- Categoría 5: se observa un grado de desprendimiento superior al de la categoría 4.

4 Resultados obtenidos y discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la realización de los distintos ensayos realizados a lo largo del proceso experimental llevado a cabo en el presente proyecto.

Se comienza en primer lugar por describir los resultados obtenidos en cuanto a las rugosidades obtenidas con las diferentes granallas empleadas y la medida de los diferentes espesores de los recubrimientos obtenidos. Después se exponen los resultados relativos a los ensayos en cámara de niebla salina, junto con los valores obtenidos en el ensayo gravimétrico durante la realización del mismo y, por último, se finaliza con los resultados obtenidos en los ensayos de adherencia, tanto por tracción, como por corte por enrejado de las diferentes series de probetas.

4.1 Rugosidad

En la Tabla 5 y en la Figura 18 se muestran los valores medios de la rugosidad R_{max} , así como la desviación estándar, obtenidas en 8 probetas, elegidas de forma aleatoria para cada una de las granallas utilizadas. La granalla 1 hace referencia al corindón blanco (White Corundum Cristalba CAR), mientras que la granalla 2 corresponde a la granalla de la *Fundación ITMA Materials Technology*.

Valores medios y desviación de R_{max} (en micras) en dos granallas diferentes		
Probeta	Granalla 1	Granalla 2
1	21,76±2,90	54,74±2,38
2	13,32±1,85	54,85±7,67
3	35,01±12,56	53,71±8,62
4	16,48±1,14	41,49±1,94
5	14,97±3,44	60,05±2,04
6	22,27±4,57	54,50±2,11
7	32,69±13,27	47,73±2,35
8	16,07±1,58	54,85±7,22
Media	21,57±8,22	52,15±2,96

Tabla 5. Valores medios y desviación de R_{max} (micras) en dos granallas diferentes

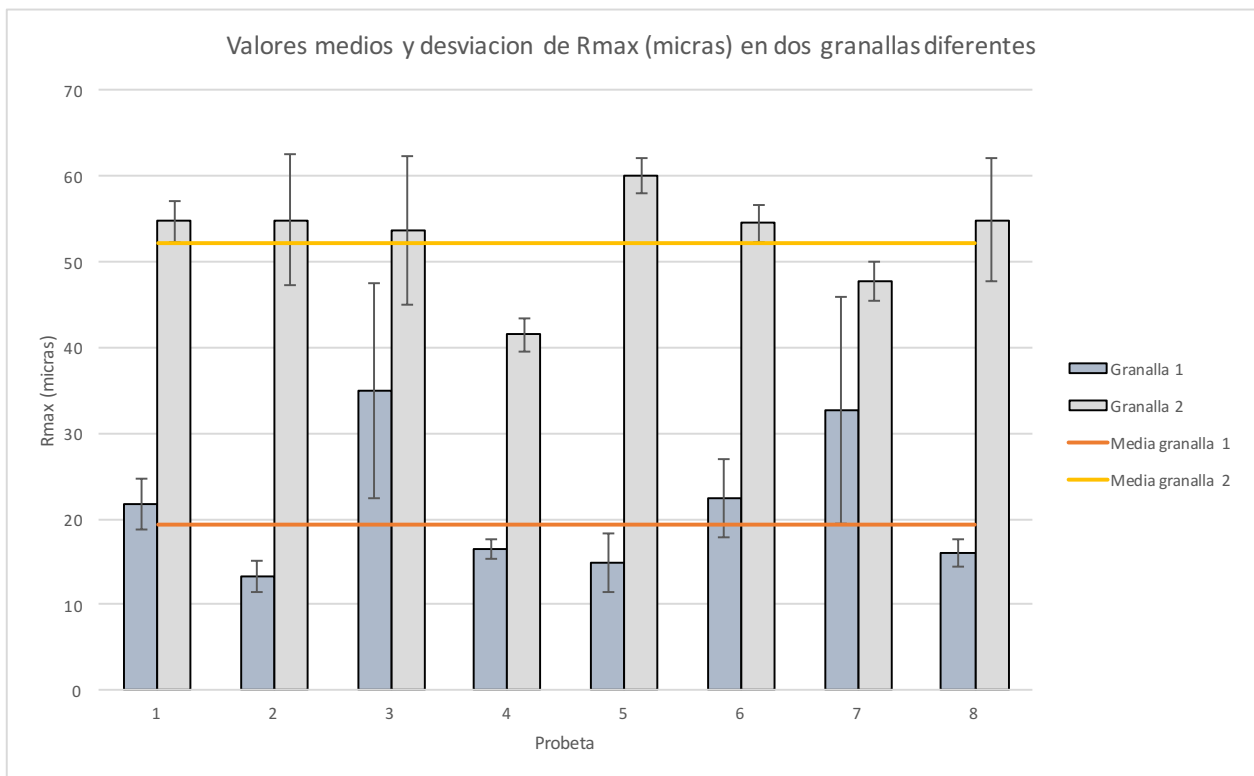


Figura 18. Valores medios y desviación de R_{max} (micras) en dos granallas diferentes

Se pone así de manifiesto que la aplicación de la segunda granalla aumenta significativamente la rugosidad superficial de las probetas, pasando de casi 22 micras con el corindón blanco a más de 52 micras con la segunda granalla. Por tanto, a priori, cabe esperar conseguir una mejor adherencia de la pintura sobre el sustrato acero al utilizar la granalla 2, de mayor tamaño.

El perfil de rugosidad obtenido con cada una de las granallas se muestra a continuación. En la Figura 19 se observa que el perfil que deja la granalla 1 es menos rugoso que el correspondiente a la granalla 2.

Además, según la norma NORSOK M-501 para aplicaciones offshore, junto con la UNE-ISO 8503, recomiendan una preparación superficial de "grado medio G" (variable entre 50 y 85 micras, respectivamente de R_{max}). Se destaca entonces que, con la primera granalla, no se consiguió alcanzar los valores recomendados por las citadas normas.

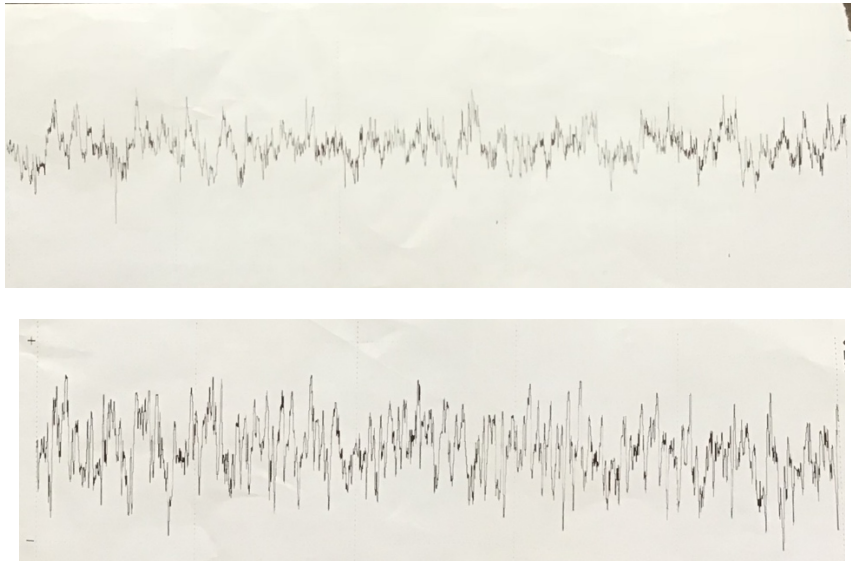


Figura 19. Perfil de rugosidad de la granalla 1 (superior) y de la granalla 2 (inferior)

El aumento de la rugosidad conseguido al utilizar la segunda granalla es debido a que en este caso se utilizó una granalla de un tamaño mayor que el de la primera.

4.2 Espesor de capa seca (dry coating thickness test)

En la Tabla 6 se muestra los valores obtenidos en las medidas del espesor de los recubrimientos.

Valores medios y desviación en medidas de espesor de capa seca de recubrimientos (en micras)		
Recubrimiento	Probeta	Espesor
Recub. Comercial	Resina epoxi	312±29
	SMT Slurry	287±78
	SMT Powder	180±12
Recub. Desarrollados	Resina epoxi	160±10
	NPs Zircona 1%	130±25
	NPs Zircona 3%	149±39

Tabla 6. Media y desviación medidas de espesor en capa seca (micras)

En la Figura 20 se muestran los resultados del espesor de los distintos recubrimientos en un gráfico de barras:

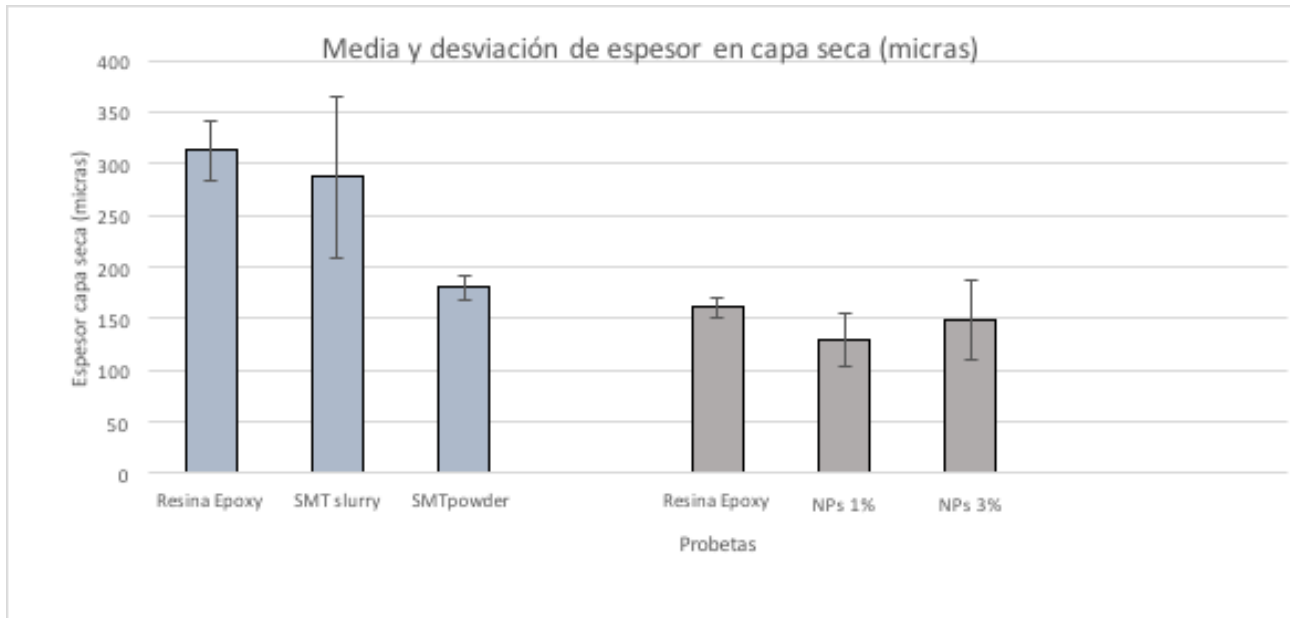


Figura 20. Media y desviación de espesor de capa seca (micras)

Se puede concluir que en la segunda fase del trabajo se consiguió controlar de manera más homogénea el proceso de rociado sobre las probetas, lográndose así espesores de los tres recubrimientos muy parecidos, a diferencia de lo que había sucedido en la primera fase del trabajo.

La falta de repetividad en la fase 1 de probetas es debido a que todavía no se tenía un control total sobre la aplicación de los recubrimientos comerciales y el uso de diluyentes para dispersar y aplicar dichos productos. En efecto, en la Tabla 6 se aprecia que las probetas recubiertas con epoxi han dado valores de capa seca mayores que el resto, al llevar menos diluyente que aquellas que llevan aditivos nanoestructurados, por lo que en estas últimas el recubrimiento se evapora antes que en el caso de las probetas epoxi, para un mismo tiempo de preparación desde su dispersión hasta la aplicación.

4.3 Ensayos en cámara de niebla salina

En la cámara de niebla salina se estudió la evolución de la corrosión cuando en un sustrato se produce un daño, ya sea intencionado o accidental, que expone el metal a proteger al ambiente salino que lo rodea. También, con estos ensayos se podrá hacer una estimación de la durabilidad de un recubrimiento en su conjunto, observando a la velocidad que se propaga la corrosión durante la exposición.

Según la norma UNE-EN-ISO 12944-2 con una duración aproximada de 500 horas (para recubrimientos comerciales) y 315 horas (para recubrimientos desarrollados) de niebla salina corresponde a una categoría C5-M, es decir, con una categoría de corrosividad media-alta.

4.3.1 Probetas con recubrimientos comerciales

Esta fase corresponde a las probetas Epoxi Hempadur 47300 de la marca comercial Hempel, junto con dos recubrimientos comerciales, en forma líquida y en forma de polvo, de nanopartículas aditivadas sobre la misma resina epoxi.

Todos los resultados de los ensayos acelerados de degradación ambiental se muestran en el Anexo 1. En ellos se puede observar que las probetas con el recubrimiento epoxi (con zinc) presentan un mejor comportamiento a corrosión durante la exposición prolongada en niebla salina que aquellas probetas con la misma resina epoxi, pero aditivadas con nanopartículas inhibidoras de la corrosión.

En la Figura 21 se muestran los tres tipos de recubrimientos comerciales al finalizar el ensayo de cámara de niebla salina (504 horas), donde se aprecia la menor superficie corroída observada en los recubrimientos con resina epoxi y, por lo tanto, su mejor comportamiento al envejecimiento.



Figura 21. Probetas con recubrimiento comercial a las 500 horas de envejecimiento en niebla salina. De izquierda a derecha, probeta con resina epoxi, SMT slurry y SMT powder

El efecto del zinc en la pintura es el de disolverse anódicamente impidiendo la corrosión del sustrato (cátodo). De este modo se consigue disponer del material de la pieza a proteger unido a una aleación metálica menos noble (zinc, en este caso). Al sumergir el conjunto en un electrolito como el agua de mar, se disuelve el metal menos noble, el zinc, para formar cationes y desprender electrones. Los cationes pasan al electrolito, mientras que los electrones llegan hasta el metal, para evitar su corrosión [17].

Según el proveedor de las nanopartículas comerciales Smallmatek, el objetivo y la capacidad para lo que están diseñadas las nanopartículas es la de inmovilizar, transportar y liberar compuestos activos para impedir la corrosión. Estos aditivos son estructuras (nanoarcillas, nanocápsulas de sílice y/o microcápsulas poliméricas) en las que las moléculas activas para la protección del sustrato están encapsuladas. Por ello, al aditivar estas nanopartículas en la resina epoxi se conseguirá una combinación de protección pasiva (portadores) y una protección activa (portadores más inhibidores de la corrosión), tal y como se ve en la Figura 22.

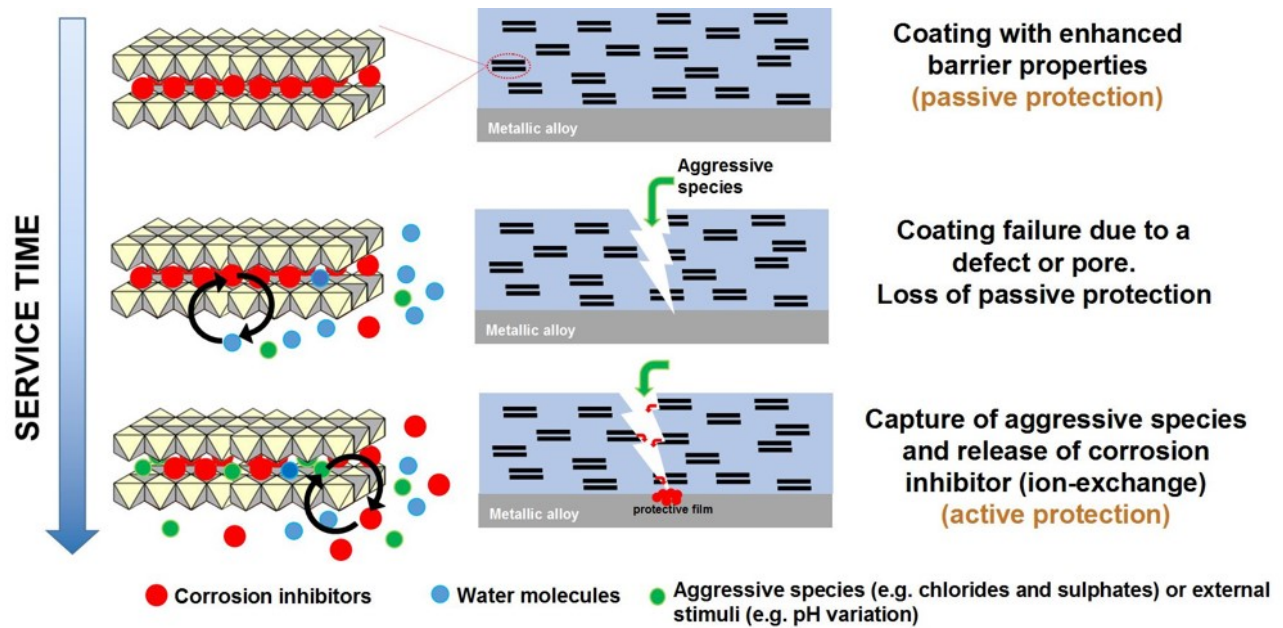


Figura 22. Modo de trabajo de las nanopartículas comerciales (líquido y polvo) [40]

El problema surge debido a la cantidad de aditivos que se están añadiendo. Cuando se introducen diferentes tipos de nanopartículas, la adherencia entre las diferentes partículas y la resina será diferente y lo lógico es que el comportamiento frente a la corrosión cambie. También, al añadir dichas nanopartículas se modifica la viscosidad de la mezcla, y podría disminuir la protección activa que deberían ejercer las nanopartículas por sí solas. Además, al aumentar el porcentaje de las partículas, aumentará el área superficial de las mismas y, por lo tanto, aumentan las fuerzas de Van der Waals entre ellas, lo que origina una mayor atracción entre sí, de manera que tienden a aglomerarse en un espacio en concreto, reduciendo la reactividad química de las nanopartículas.

4.3.2 Probetas con recubrimientos desarrollados

En el Anexo 2 pueden observarse los resultados del envejecimiento sufrido por las probetas con los recubrimientos desarrollados. De cualquier manera, al igual que ocurrió en la serie anterior de ensayos, las probetas aditivadas solamente con zinc han mostrado un mejor comportamiento frente

a la que las demás probetas. El motivo ya ha sido explicado anteriormente: el zinc actúa como ánodo de sacrificio frente al sustrato acero.

En la Figura 23 puede verse las probetas al finalizar el ensayo en la cámara de niebla salina.

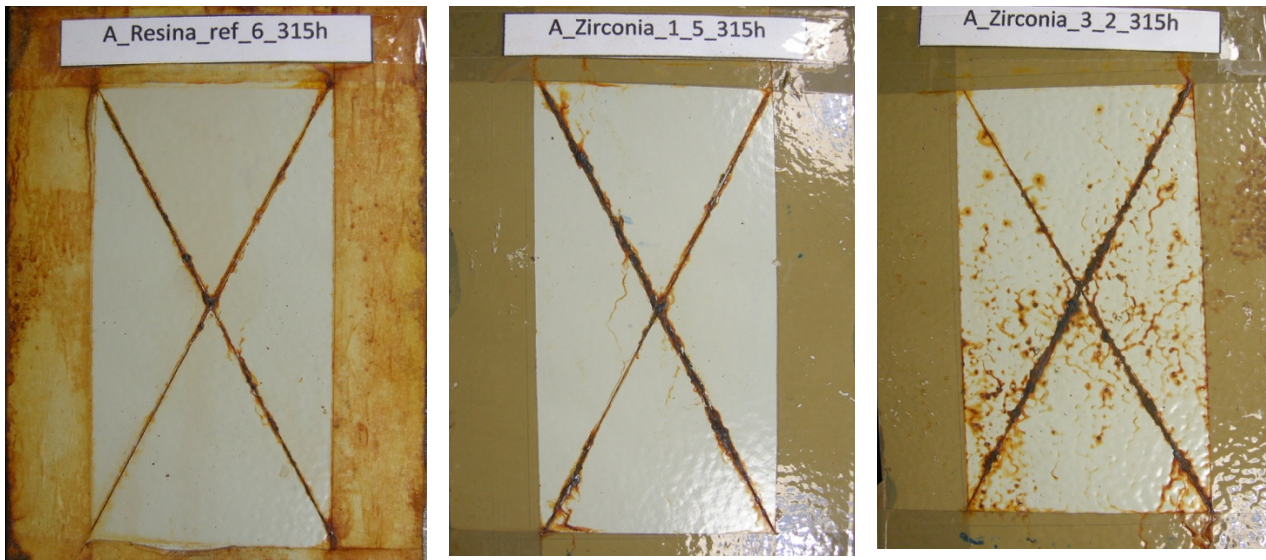


Figura 23. Probetas con recubrimientos desarrollados al finalizar el ensayo de niebla salina (315 horas). De izquierda a derecha, resina epoxi, NPs zircona 1% y 3%, respectivamente.

En el caso de las probetas aditivadas con NPs de zircona, a nivel superficial, las probetas con 1% wt de zircona presentan un mejor aspecto que las de 3%. Para justificar estos resultados, suponemos que cuantas más NPs se añaden a la mezcla, más interacciones puede haber con el zinc y, por lo tanto, mayor será la posibilidad de que se aglomeren y se inhiba el proceso anticorrosivo para el que se han diseñado. También, puede ser porque el zinc y la zircona no se complementen a la hora de inhibir la corrosión.

4.4 Ensayos gravimétricos

Durante la realización de los ensayos en la cámara de niebla salina se pesaron las probetas al inicio del ensayo (0 horas) y tras finalizar el ensayo (500 y 315 horas respectivamente). Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

4.4.1 Probetas con los recubrimientos comerciales

Los resultados de estos ensayos gravimétricos se muestran en la Tabla 7.

Variación de masa en recubrimientos comerciales					
Probeta	Masa inicial (0h)	Masa final (504 h)	Δ masa (g)	Δ masa (g/m^2)	Media variación masa (g/m^2)
Resina_ref_1	241,6	244,4	2,80	1866,67	1200
Resina_ref_2	244,7	245,5	0,80	533,33	
SMT_Slurry_1	241,5	242,8	1,30	866,67	1156
SMT_Slurry_2	241,3	242,4	1,10	733,33	
SMT_Slurry_3	244,6	247,4	2,80	1866,67	
SMT_Powder_1	242,8	244	1,20	800,00	778
SMT_Powder_2	242,5	243,7	1,20	800,00	
SMT_powder_3	243,3	244,4	1,10	733,33	

Tabla 7. Variación de masa en probetas con recubrimiento comercial

En la UNE-EN- ISO 12944:2 se recoge que la variación de masa típica en un ambiente con una categoría de corrosividad muy alta (C5-M) está comprendida entre $650 \text{ g}/\text{m}^2$ y $1500 \text{ g}/\text{m}^2$.

En la tabla anterior se puede observar como la media de variación de masa en cada una de las tres series de probetas ensayadas está dentro de los valores admitidos por la norma UNE. De aquí se desprende que se ha realizado el ensayo acorde a la normativa. Además, dado que la repetitividad de las medidas era elevada, solo se decidió realizar una medida de cada una de ellas.

También, se observa que la variación de masa en las probetas recubiertas con resina epoxi es ligeramente mayor que la medida en la misma resina aditivada, debido principalmente a la gran capacidad que tiene la resina epoxi para absorber la humedad y ser muy permeable a moléculas de agua, como han comprobado Merachtsaki et al. [14].

Comparando las probetas con el recubrimiento comercial, se observó que el recubrimiento que tiene un mayor porcentaje de nanopartículas dispersas tiene una variación de masa mayor que el que posee un menor número de nanopartículas, ya que las probetas aditivadas con comercial líquido (10% wt) han mostrado una variación de masa mayor que el de las probetas con recubrimiento en polvo (3% wt). Esto puede ser debido a que, al dispersar las nanopartículas líquidas en la resina epoxi, gran parte de ellas se disuelven en el disolvente empleado y su efecto de protección activa se reduce notablemente. Sin embargo, al aditar las nanopartículas en formato polvo, la disolución de las partículas es mucho más difícil.

4.4.2 Probetas con los recubrimientos desarrollados

Los resultados del ensayo gravimétrico realizado con las probetas con los recubrimientos desarrollados se muestran en la Tabla 8.

Variación de masa en recubrimientos desarrollados					
Probeta	Masa inicial (0h)	Masa final (315h)	Δ masa (g)	Δ masa (g/m ²)	Media variación masa (g/m ²)
Resina_ref_1	246,2	248,0	1,8	1200,0	1613
Resina_ref_2	242,2	244,5	2,1	1400,0	
Resina_ref_4	248,1	249,0	2,3	1533,3	
Resina_ref_5	246,3	244,8	2,7	1800,0	
Resina_ref_6	241,6	244,8	3,2	2133,3	
Zircona_1_1	239,0	241,6	2,6	1733,3	1617
Zircona_1_2	239,0	246,9	2,7	1800,0	
Zircona_1_3	244,2	250,1	2,1	1400,0	
Zircona_1_5	248,0	248,3	2,3	1533,3	
Zircona_3_2	246,0	248,2	2,7	1800,0	1483
Zircona_3_3	245,5	245,6	2,1	1400,0	
Zircona_3_4	243,5	247,6	2,3	1533,3	
Zircona_3_5	245,3	246,6	1,8	1200,0	

Tabla 8. Variación de masa en las probetas con los recubrimientos desarrollados

Como se puede observar en la Tabla 8, ha ocurrido algo similar a lo apuntado en el caso anterior. La menor variación de masa ha correspondido a la zircona al 3% wt. Dicha zircona se añade a la resina epoxi en forma de polvo, que como en la serie anterior era como se había conseguido el mejor resultado. Además, también se hace notar que, al aumentar el porcentaje en peso de la zircona, la variación de masa por metro cuadrado, disminuye.

4.5 Evaluación de la corrosión a lo largo de la incisión

En las probetas que antes del ensayo de niebla salina habían sido rayadas con un corte en "X", se procedió a evaluar la corrosión a lo largo de la incisión, según la norma de referencia ISO 12944-6: 1998 [31].

Según la norma "después del ensayo de niebla salina, se mide la anchura máxima de la corrosión, C , en milímetros, transversalmente a la incisión y se calcula la corrosión del sustrato en la región de la incisión, M (crecimiento del ancho de la incisión), usando la siguiente ecuación (1):

$$M = \frac{C - W}{2} \quad (1)$$

donde W es la anchura original de la incisión, en milímetros.

La incisión original ha sido la misma para todas las probetas, con un valor constante igual a 0,24 mm y 0,35 para la fase 1 y 2, respectivamente. Los resultados de las medidas obtenidas en todos los ensayos realizados se muestran en la Tabla 9, mientras que la Figura 22 muestra sendas fotografías del aspecto de una probeta poco afectada (Figura 24 izquierda) junto al de otra, por el contrario, muy afectada por la estancia en la cámara de niebla salina (Figura 24 derecha).

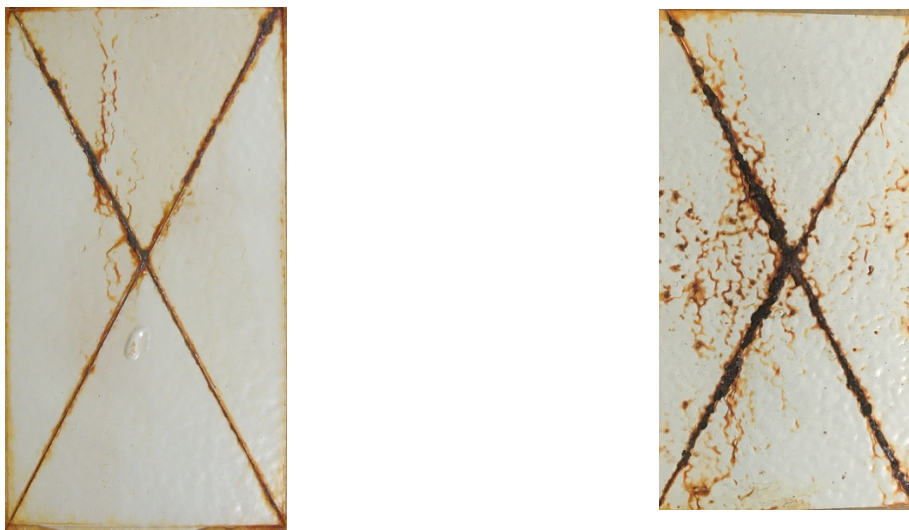


Figura 24. Crecimiento del ancho de la incisión tras envejecimiento en niebla salina durante 500 horas

Valores medios de medidas de crecimiento de entalla en cámara de niebla salina				
Recubrimiento	Probeta	Ancho inicial (mm) 0h	Ancho final (mm) 500 h	Crec. Incisión (mm)
Recub. Comercial	Resina Epoxi	0,24	0,76	0,26
	SMT Slurry	0,24	2,07	0,92
	SMT powder	0,24	1,07	0,41
Recubrimiento	Probeta	Ancho inicial (mm) 0h	Ancho final (mm) 315 h	Crec. Incisión (mm)
Recub. Desarrollado	Resina Epoxi	0,35	1,81	1,46
	NPs Zircona 1%	0,35	2,89	2,54
	NPs Zircona 3%	0,35	2,44	2,09

Tabla 9. Valores medios de medidas de crecimiento de entalla en cámara de niebla salina

En los ensayos realizados en la fase 1 del trabajo, el crecimiento del ancho de la incisión debido a la corrosión ha sido inferior en la resina epoxi, siendo algo mayor cuando se utilizó el producto comercial en forma de polvo y ya bastante mayor con el comercial líquido, con valores de 0,26; 0,41 y 0,92 mm, respectivamente.

Además, vuelve a ponerse de manifiesto que la adición de las nanopartículas en forma líquida da lugar a un peor comportamiento que las nanopartículas en forma de polvo.

Se destaca también que los recubrimientos comerciales no han mostrado un buen comportamiento frente a la corrosión en esta prueba, aun cuando la variación de masa era menor en estos que cuando se utilizó solo la resina.

En las probetas de la fase 2, se observa de nuevo como el crecimiento del ancho de la incisión de las probetas con resina epoxi es sustancialmente inferior al de los otros dos recubrimientos. Nuevamente, al aumentar el contenido de zircona se consigue disminuir la corrosión.

4.6 Ensayo de adherencia por tracción (pull-off test)

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de adherencia por tracción. En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos en función de la granalla utilizada (recuérdese que la

granalla 2 conferiría una mayor rugosidad al sustrato) para los diferentes recubrimientos analizados. La tabla recoge la carga de rotura (en MPa) medida antes y después (500 h y 325 h) del ensayo en la cámara de niebla salina, así como el tipo de rotura obtenido acorde a la norma UNE-EN-ISO 4624:2002.

Ensayo de adherencia por tracción					
Granalla	Probeta	Tipo de rotura (0 h)	Carga rotura 0 h (MPa)	Tipo de rotura (504 h)	Carga rotura 504 h (MPa)
Granalla 1	Resina Epoxi	Adhesivo (100%)	3,05±1,34	Adhesivo (100%)	2,7±0,31
	SMT Slurry	Adhesivo-Cohesivo (90/10 %)	2,4±0,31	Adhesivo (100%)	0,13±0,006
	SMT Powder	Adhesivo-Cohesivo (90/10 %)	1,86±0,29	Adhesivo (100%)	0,28±0,19
Granalla	Probeta	Tipo de rotura (0 h)	Carga rotura 0 h (MPa)	Tipo de rotura (315 h)	Carga rotura 325 h (MPa)
Granalla 2	Resina Epoxi	Adhesivo-Cohesivo (80/20 %)	3,18±0,25	Adhesivo-Cohesivo (95/5 %)	2,78±0,23
	NPs Zircona 1%	Adhesivo-Cohesivo (80/20 %)	2,25±0,60	Adhesivo-Cohesivo (60/40 %)	3,82±0,67
	NPs Zircona 3%	Adhesivo-Cohesivo (80/20 %)	2,39±0,08	Adhesivo-Cohesivo (80/20 %)	2,49±0,55

Tabla 10. Ensayos de adherencia por tracción

4.6.1 Probetas con los recubrimientos comerciales

En la Figura 26 se muestran en un diagrama de barras los resultados obtenidos con los recubrimientos ensayados en la fase 1. Se ha graficado la resistencia a la tracción obtenida antes y después (500 horas) del ensayo en la cámara de niebla salina.

En el Anexo 3 se muestran las fotografías tomadas de las superficies de rotura de cada probeta donde se diferencia claramente la rotura adhesiva de la rotura cohesiva. En la Figura 25, a modo de ejemplo de cada tipo predominante de rotura, se muestra a la izquierda una rotura 100% adhesiva (rotura de la intercara entre el recubrimiento y el sustrato) y a la derecha una rotura mezcla adhesiva-cohesiva.

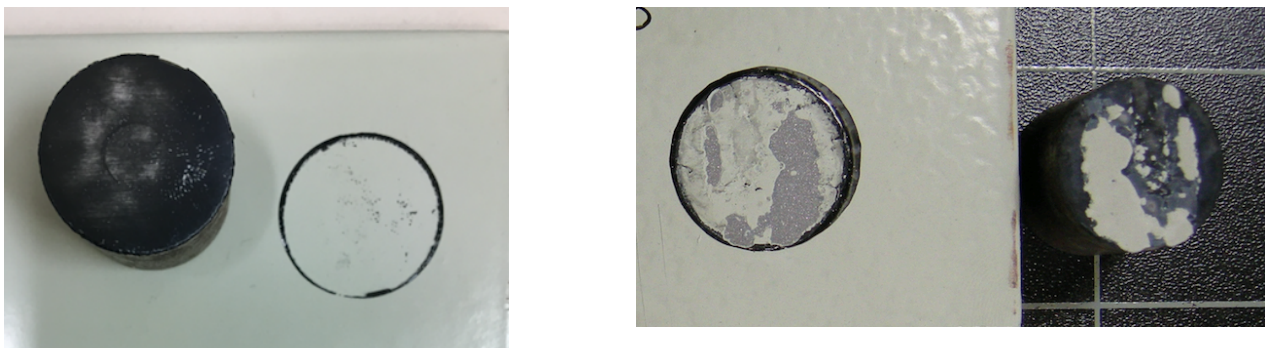


Figura 25. Ejemplos de modos de rotura. A la izquierda rotura 100% adhesiva y a la derecha ejemplo de rotura adhesiva-cohesiva

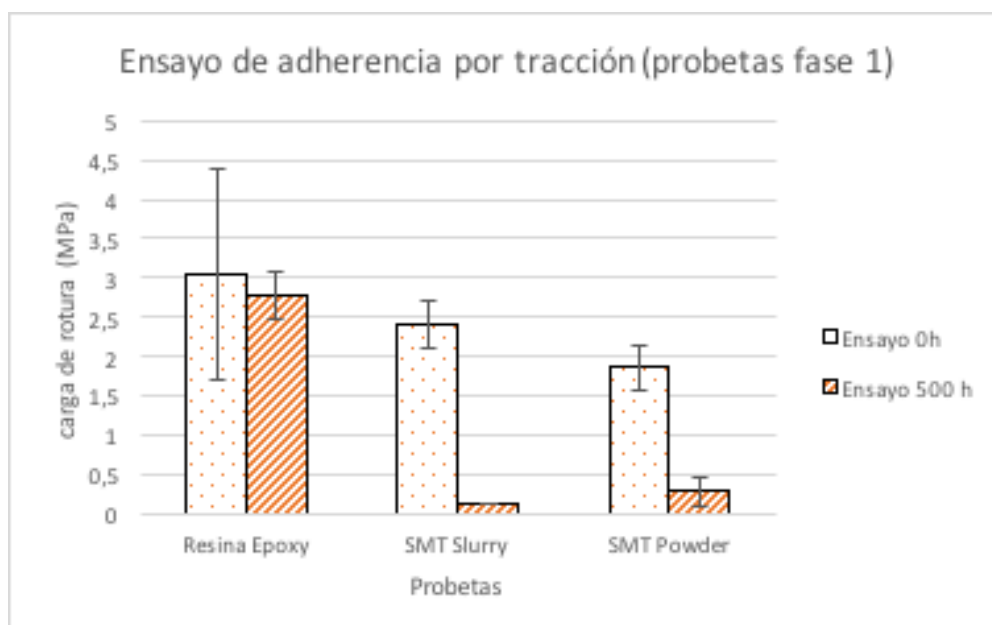


Figura 26. Ensayo de adherencia por tracción (probetas fase 1)

Como se puede observar, la máxima tensión de rotura en los ensayos realizados antes del proceso de corrosión (0 horas) se ha obtenido con el recubrimiento de resina epoxi, seguida del comercial en forma de líquido (SMT slurry) y la menor resistencia a la tracción correspondió al comercial en forma de polvo (SMT powder). De este modo, se ha comprobado que la resistencia a la tracción del recubrimiento disminuye al aumentar la concentración de nanopartículas (recuérdese que la resina epoxi no tiene nanopartículas y que el comercial en polvo tenía el mayor porcentaje de éstas, 10%).

También se ha visto que los recubrimientos aditivados con nanopartículas muestran una disminución bastante drástica de la tensión de rotura tras la permanencia de 500 hora en la cámara de niebla salina, debido a que se van formando ampollas submicrométricas entre el sustrato y el recubrimiento que disminuyen su adherencia de manera significativa, como se ve en la Figura 27. De hecho, las roturas tras el ensayo en cámara de niebla salina fueron todas 100% adhesivas. Las Figuras 28 y 29 muestran la variación del mecanismo de rotura que se acaba de apuntar.

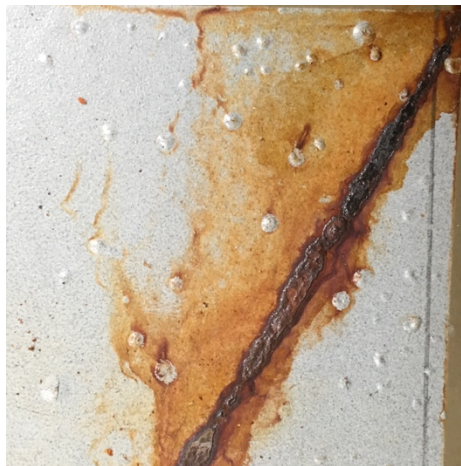


Figura 27. Creación de ampollas submicrométricas entre el sustrato y el recubrimiento

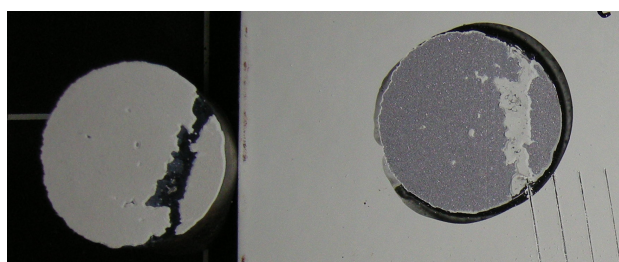


Figura 28. Rotura adhesiva-cohesiva (antes del ensayo en la cámara de niebla salina)

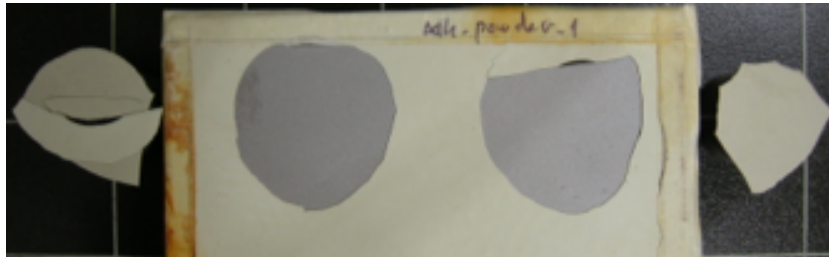


Figura 29. Rotura 100% adhesiva (después del ensayo en la cámara de niebla salina)

4.6.2 Probetas con los recubrimientos desarrollados

En la Figura 30 se muestran, en un diagrama de barras, los resultados obtenidos con los recubrimientos ensayados en la fase 2. Se ha graficado la resistencia a la tracción obtenida antes y después (315 horas) del ensayo en la cámara de niebla salina. En el Anexo 4 se muestran las fotografías tomadas de las superficies de rotura de cada probeta.

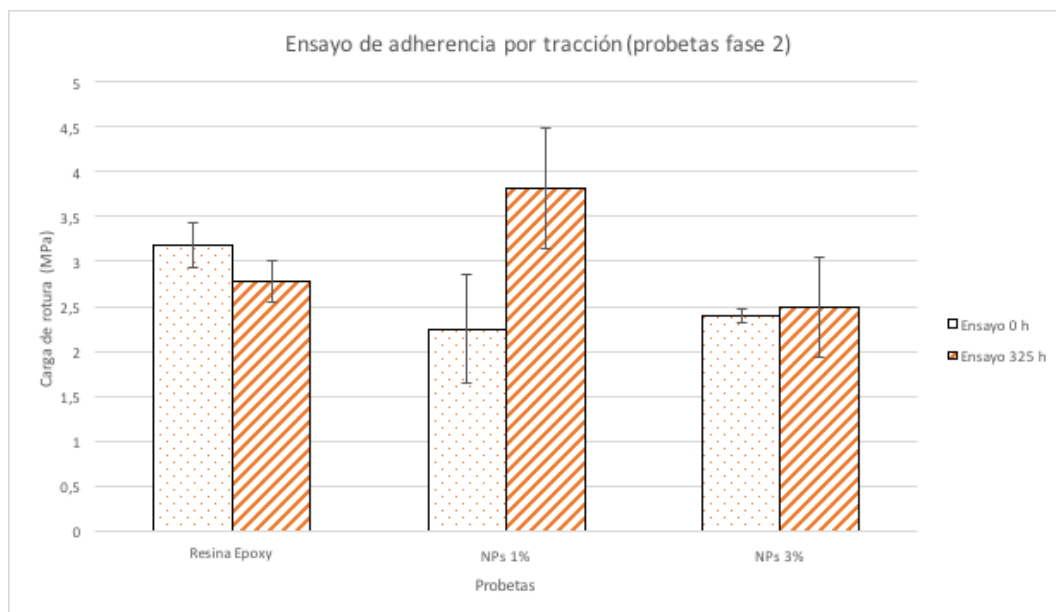


Figura 30. Ensayo de adherencia por tracción (probetas fase 2)

Como se puede observar en la Figura 30, antes del ensayo en la cámara de niebla salina, la resina epoxi mostró la mayor tensión de rotura a tracción, aunque las diferencias entre estos tres recubrimientos no fueron demasiado altas.

En este caso, desde el punto de vista la adherencia, la adición de NPs de zircona no ha sido perjudicial, ya que tras el paso por la cámara de niebla salina se han obtenido resistencias a la tracción relativamente altas.

Después de las 325 horas de envejecimiento en niebla salina, la mayor resistencia a la tracción se ha conseguido con la adición de 1% de nanopartículas que, curiosamente, ha mejorado significativamente el resultado que se había obtenido antes de la exposición a la niebla salina. El recubrimiento con 3% de nanopartículas apenas mostró cambio alguno en la tensión de rotura a tracción tras la exposición al medio corrosivo y solo la resina epoxi mostró en estos ensayos una ligera pérdida de adherencia con el paso por la cámara de niebla salina.

Los resultados anteriores se correlacionan con el tipo de rotura observada en cada una de las probetas. Se pone de manifiesto que la resistencia a la tracción aumenta a medida que lo hace el porcentaje de rotura cohesiva. De este modo, el recubrimiento con 1% de nanopartículas tras el paso por la cámara de niebla salina, que era el que había mostrado la mayor adherencia, es el que proporcionó el mayor porcentaje de rotura cohesiva (40%).

4.7 Ensayo de adherencia mediante corte por enrejado

Los resultados del ensayo de adherencia mediante corte por enrejado se muestran a continuación en función de la granalla empleada. Para definir la categoría acorde a la norma UNE-EN-ISO 2409: 2013, es necesario determinar primero el espesor del recubrimiento en cada probeta, para seleccionar la cuchilla adecuada a utilizar en el útil de rayado. Una vez efectuado éste, se define la categoría a la que corresponde, tal y como se indicó en el apartado correspondiente del Procedimiento experimental descrito en este trabajo. En la Tabla 11 se muestran las categorías definidas antes y después del paso de las probetas por la cámara de niebla salina (504 horas y 325 horas respectivamente en el caso de las fases 1 y 2 de este trabajo) de las probetas tratadas con las granallas 1 y 2. Se destaca que ya antes del inicio del proceso corrosivo (0 horas) se ha obtenido una categoría inferior (mejor adherencia) al utilizar la granalla 2, que era la que proporcionaba una mayor rugosidad.

Ensayo de corte por enrejado					
Granalla	Probeta	Espesor medio de capa (micras)	Paso cuchilla	Categoría (0 h)	Categoría (504 h)
Granalla 1	Resina Epoxi	316	4	1	1
	SMT Slurry	212	3	1	1/error (4)
	SMT Powder	332	4	0	1/error (4)
Granalla	Probeta	Espesor medio de capa (micras)	Paso cuchilla	Categoría (0 h)	Categoría (315 h)
Granalla 2	Resina Epoxi	140	3	0	2
	NPs Zircona 1%	145	3	0	1
	NPs Zircona 3%	128	3	0	1

Tabla 11. Resultados de los ensayos de corte por enrejado

En la Figura 28 muestra, a modo de ejemplo, el resultado de alguno de estos ensayos.

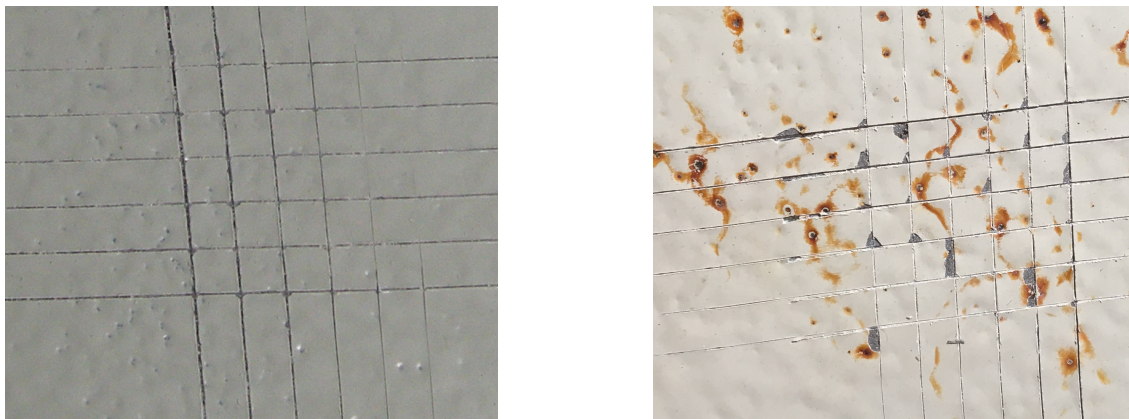


Figura 31. A la izquierda, corte por enrejado a las 0h (categoría 0) y a la derecha a las 504 h de envejecimiento en niebla salina (categoría 2).

4.7.1 Probetas con los recubrimientos comerciales

Las probetas preparadas superficialmente con la granalla 1 (White Corundum Cristalba CAR) mostraron un comportamiento en el ensayo de enrejado similar antes y después del proceso

corrosivo en la cámara de niebla salina, dando lugar a una categoría predominante 1 (área afectada <5%). La adición de nanopartículas no ha afectado a los resultados de este ensayo.

En algunas de las probetas se produjo un error operativo con el rayador (las cuchillas no eran las adecuadas para el espesor del recubrimiento) y dieron lugar a una categoría 4 (65% > área afectada >35%), que no debe ser tenida en cuenta.

En el Anexo 5 se muestra los resultados de todas las probetas.

4.7.2 *Probetas con los recubrimientos desarrollados*

Las probetas preparadas con los recubrimientos desarrollados mostraron un comportamiento excelente antes del ensayo de niebla salina (categoría 0 en los tres recubrimientos). Sin embargo, después de la estancia en la cámara de niebla salina (315 h), hubo un ligero empeoramiento, pasando a categoría 2 la resina epoxi y a categoría 1 los recubrimientos con las nanopartículas.

En el Anexo 6 puede verse el conjunto de todas las probetas sometidas a este ensayo, así como la categoría según la norma UNE correspondiente, antes y después del envejecimiento en niebla salina.

5 Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden extraer del trabajo desarrollado y descrito en esta Memoria, son las siguientes:

- a) En relación con el proceso de granallado previo, se ha demostrado que la rugosidad de las probetas que se granallaron con una granalla más gruesa aumentó de manera significativa, pasando de 19 a 52 micras, bajo unas condiciones operativas similares, en ambos casos. Con el uso de la segunda granalla se consiguió alcanzar los valores recomendados por la normativa para aplicaciones offshore NORSOK M-501, que establece un mínimo recomendable de 50 micras. Esto también repercutió de manera importante en la adherencia de las probetas antes y después del envejecimiento acelerado en niebla salina, ya que se obtuvieron unos valores de adherencia, medidos a través de la tensión de rotura a tracción más elevados con el uso de la segunda granalla. Este efecto también se pudo comprobar en el ensayo de corte por enrejado, donde las probetas con la granalla 2 dieron siempre un comportamiento definido por la "categoría 0" (comportamiento excelente) según la norma UNE correspondiente.
- b) Se ha puesto en evidencia que al aplicar los distintos recubrimientos utilizando una pistola de gravedad, es preciso controlar bien el proceso para asegurar la obtención de un espesor de recubrimiento uniforme. Este punto es especialmente importante en el caso de utilizar adiciones en forma líquida, donde el disolvente se puede evaporar en el curso del rociado.
- c) Los resultados de cámara de niebla salina demostraron que partiendo de la misma resina epoxi con un porcentaje menor del 1% de ortofosfato de zinc (Hempadur 47300), si se modifica dicha formulación mediante la adición de NPs orgánicas (nanopartículas comerciales) o cerámicas (zircona), su comportamiento frente a la corrosión se altera y, en vez de mejorar, puede llegar a ser hasta perjudicial. A medida que se va añadiendo una mayor cantidad de NPs, la viscosidad de la mezcla aumenta y por tanto su comportamiento ante la corrosión se modifica. Se ha demostrado que el zinc actúa como un inhibidor de la corrosión, actuando como ánodo de sacrificio en el recubrimiento, de tal forma que, con una pequeña cantidad del mismo, se consigue mejorar de manera significativa el comportamiento frente a la corrosión. También se ha podido comprobar que la adición de NPs a los recubrimientos afecta a muchos factores y que tiene una gran influencia la cantidad añadida.
- d) Mediante la evaluación de la corrosión a lo largo de las incisiones practicadas, por un lado, se aprecia la influencia notable que tiene el espesor del recubrimiento, ya que las probetas ensayadas en la fase 2, con un menor valor del espesor de capa seca, han mostrado un mayor crecimiento del ancho de la incisión que el de las probetas de la fase 1. También se ha apreciado la influencia negativa que tiene el aumento del contenido de NPs: las probetas con SMT slurry (con 10% wt) mostraron un crecimiento del ancho de la incisión de 0,92 mm,

frente a los 0,41 mm del SMT powder (3 % wt). Algo similar ocurrió también con las probetas con los recubrimientos desarrollados.

- e) El ensayo de adherencia por tracción se ha utilizado para evaluar la carga máxima de rotura que soporta el recubrimiento bajo la aplicación de una carga normal en dos estados: antes de sufrir corrosión en niebla salina (0 h) y después de la misma (504 horas para los recubrimientos comerciales y 315 horas para los recubrimientos desarrollados) y, también, para evaluar el tipo de rotura del recubrimiento bajo el esfuerzo de tracción, adhesiva o cohesiva. A este respecto se observó que la influencia del granallado previo es importante. Las probetas dotadas de una rugosidad mayor tienen unos mayores valores de adherencia a la tracción. Después del proceso corrosivo, en el caso de las probetas con recubrimiento comercial aditivadas se produjo una disminución drástica de la tensión de rotura, mientras que en los recubrimientos desarrollados con zircona el paso por la cámara de niebla salina no afectó a la adherencia e incluso en un caso llegó a incrementar la adherencia entre recubrimiento y sustrato. Se destaca el hecho de que el recubrimiento que tenía un 1% de NP de zircona dio lugar al mayor valor de la resistencia a la tracción tras corrosión en la cámara de niebla salina (3.82 MPa).
- f) Se observó también una correspondencia alta entre el valor de la adherencia y el tipo de rotura, de manera que a medida que aumentaba el porcentaje de rotura cohesiva, la tensión de rotura a tracción igualmente aumentaba.
- g) Finalmente, el ensayo de corte por enrejado reveló la importancia de la utilización de una granalla que aporte unos valores de rugosidad adecuados para la aplicación industrial donde se va a utilizar el recubrimiento, ya que al utilizar la granalla 2 (granulometría mayor), se alcanzó una categoría 0 (máxima adhesión) antes de la corrosión frente a una categoría 1 predominante en las probetas tratadas con la granalla 1.

Por último, como recomendaciones finales y líneas futuras de trabajo se indican las siguientes:

- Obtener una rugosidad superficial mayor mediante granallado, ya que actualmente en la industria offshore se está recomendando alcanzar rugosidades elevadas (en torno de 100 micras).
- Obtener un control más preciso del proceso de rociado del recubrimiento para asegurar un espesor uniforme y constante.
- La adición directa de inhibidores de la corrosión sobre una resina no parece un enfoque correcto, a pesar de las múltiples referencias bibliográficas existentes al respecto. Gracias a este trabajo se ha podido comprobar que la adición de inhibidores de la corrosión (nanopartículas) en una resina epoxi no mejora el comportamiento frente a la corrosión, y también se ha podido observar que es un proceso muy complejo que involucra muchos factores que afectan a la resistencia a la corrosión del recubrimiento.



- Como línea de trabajo futura se recomendaría repetir los mismos ensayos, pero utilizando una resina epoxi diferente a la utilizada en dicho proyecto, para estudiar si existen o no interacciones (aglomeraciones) de las nanopartículas y si en este caso se consigue mejorar el comportamiento frente a la corrosión.

6 Bibliografía

- [1] A. G. R&D, "Resumen antecedentes Avansurf," 2017, pp. 1–14.
- [2] "Recommendations for future EU innovation policy," 2014.
- [3] J. S. González and R. Lacal-arántegui, "A review of regulatory framework for wind energy in European Union countries : Current state and expected developments," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 588–602, 2016.
- [4] A. Colmenar-santos, J. Perera-perez, and D. Borge-diez, "Offshore wind energy : A review of the current status , challenges and future development in Spain," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 64, pp. 1–18, 2016.
- [5] L. Castro Santos and V. Diaz Casas, "Sensitivity analysis of floating offshore wind farms," *Energy Convers. Manag.*, vol. 101, pp. 271–277, 2015.
- [6] A. Myhr, C. Bjerkseter, A. Ågotnes, and T. A. Nygaard, "Levelised cost of energy for offshore floating wind turbines in a life cycle perspective q," *Renew. Energy*, vol. 66, pp. 714–728, 2014.
- [7] J. M. Jonkman and D. Matha, "Dynamics of offshore floating wind turbines — analysis of three concepts †," no. January, pp. 557–569, 2011.
- [8] L. Castro Santos and V. Diaz Casas, "Floating Offshore Wind Farms," *Green Energy Technol.*, vol. XVI, p. 193, 2016.
- [9] D. Roddier *et al.*, "WindFloat : A floating foundation for offshore wind turbines WindFloat : A floating foundation for offshore wind turbines," vol. 33104, 2010.
- [10] J. A. Oliveira, "Conectado a la red Hywind, el primer parque eólico marino flotante," 2017. [Online]. Available: <https://vadebarcos.net/2017/10/26/conectado-a-la-red-hywind-el-primer-parque-eolico-marino-flotante/%0A>. [Accessed: 27-Jun-2018].
- [11] O. Adedipe, F. Brennan, and A. Kolios, "Review of corrosion fatigue in offshore structures : Present status and challenges in the offshore wind sector," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61, pp. 141–154, 2016.
- [12] Esteyco, "Proyecto Elisa- Elican," 2018. [Online]. Available: https://www.esteyco.com/localidad_proyecto/arinaga/%0A.
- [13] J. . Davis, *Corrosion: understanding the basics*, ASM Intern. Ohio.

-
- [14] N. Coatings, D. Merachtsaki, P. Xidas, and P. Giannakoudakis, "Corrosion Protection of Steel by Epoxy-Organoclay," 2017.
- [15] A. Aglan, A. Allie, A. Ludwick, and L. Koons, "Formulation and evaluation of nano-structured polymeric coatings for corrosion protection," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 2, pp. 370–378, 2007.
- [16] A. S. Sai Pavan and S. R. Ramanan, "A study on corrosion resistant graphene films on low alloy steel," *Appl. Nanosci.*, vol. 6, no. 8, pp. 1175–1181, 2016.
- [17] A. Abdel and M. Madkour, "Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys : A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 253, pp. 11–22, 2018.
- [18] D. Grigoriev, D. Akcakayiran, and M. Schenderlien, "Corrosion," pp. 446–463, 2014.
- [19] E. C. Junquera, C. B. Llorente, P. S. Domingo, and J. Á. Martín-Gago, *El nanomundo en tus manos*. Editorial Critica.
- [20] C. Thies, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley. New York, 1987.
- [21] S. Benita, *Microencapsulation: Method and Industrial Applications*. New York, 1996.
- [22] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, and M. R. Kessler, "Autonomic healing of polymer composites," *J. Mol. Liq.*, pp. 409–794, 2001.
- [23] S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi, and M. R. Bagherzadeh, "Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel," *Corros. Sci.*, vol. 115, pp. 78–92, 2017.
- [24] S. Liu, L. Gu, H. Zhao, J. Chen, and H. Yu, "Corrosion Resistance of Graphene-Reinforced Waterborne Epoxy Coatings," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 5, pp. 425–431, 2016.
- [25] K. S. Aneja, H. L. M. Böhm, A. S. Khanna, and S. Böhm, "Functionalised graphene as a barrier against corrosion," *FlatChem*, vol. 1, no. July, pp. 11–19, 2017.
- [26] T. . Taylor, C. G. Bergeron, and R. A. Eppler, "Ceramic coatings," *Met. Handb.*, vol. 5, 1982.
- [27] G. Geiger, "Ceramic coatings enhance material performance," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 71, no. 10, pp. 1470–1481, 1992.
- [28] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri, and S. Jamali, "Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3 . 5 % NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 89–98, 2011.
-

-
- [29] E. Prevlek, O. S. Sio, I. N. Tio, N. Ki, M. Conradi, and A. Kocijan, "COMPARISON OF THE SURFACE AND ANTICORROSION PROPERTIES OF SiO₂ AND TiO₂ NANOPARTICLE EPOXY COATINGS," vol. 51, no. 6, pp. 1043–1046, 2017.
- [30] G. Lanzara, Y. Yoon, H. Liu, S. Peng, and W. Lee, "Nanotechnology," 2009.
- [31] AENOR, "UNE-EN-ISO 12944: 'Protección de estructuras de acero frente a la corrosión mediante sistemas de pintura protectores.'" p. 202, 1998.
- [32] M^a Elvira Segurado, "Mejora del comportamiento a fatiga del acero AISI 4340 mediante la combinación de tratamientos superficiales," Universidad de Oviedo, 2016.
- [33] AENOR, "UNE 82301:1986. 'SURFACE ROUGHNESS. PARAMETERS, THEIR VALUES AND GENERAL RULES FOR SPECIFYING REQUIREMENTS.'" 1986.
- [34] S. Morera, "Rugosidad. Definición y características." 2011.
- [35] AENOR, "UNE-EN ISO 2178:2017. 'Non-magnetic coatings on magnetic substrates - Measurement of coating thickness - Magnetic method.'" 2017.
- [36] AENOR, "ISO 9227: 'Corrosion tests in artificial atmospheres- Salt spray test.'" p. 28, 2006.
- [37] AENOR, "UNE-EN-ISO 17872:2007. 'Pinturas y barnices. Líneas directrices para la realización de incisiones a través de los recubrimientos aplicados sobre probetas metálicas para realizar ensayos de corrosión.'" p. 17, 2007.
- [38] AENOR, "UNE- EN-ISO 4624: 'Ensayo de adherencia por tracción,'" 2016.
- [39] AENOR, "UNE-EN-ISO 2409:2013. 'Ensayo de corte por enrejado.'" p. 20, 2013.
- [40] Smallmatek, "Addprime 4.0." Aveiro.



7 Presupuesto

El presente proyecto ha sido realizado en 5 meses, entre los meses de febrero y julio del 2018 en ArcelorMittal Global R&D Asturias y en el Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón adscrita a la Universidad de Oviedo. Han participado dos tutores (académico y de empresa), un investigador y también un técnico de laboratorio.

Hemos dividido el coste de realización del trabajo en cuatro subapartados: el coste de los materiales empleados, el coste de la realización de los diferentes ensayos, los costes externos y el coste del personal implicado en el proyecto.

Para la estimación de los honorarios del personal involucrado en este trabajo se ha tenido en cuenta los aspectos siguientes:

- El asesoramiento de los tutores en forma de reuniones de seguimiento que ha sido de 6 horas/mes, respectivamente, y equivaldría al coste de un Ingeniero Jefe de Proyecto (80 €/hora).
- El trabajo realizado por el investigador novel tiene un coste similar al de un ingeniero sin experiencia y su dedicación ha sido de 500 horas (20 €/hora)

Hay que tener en cuenta que el precio de los ensayos incluye también el coste de mano de obra.

La Tabla 12 enumera y cuantifica todos los costes del trabajo.

El coste final estimado del proyecto es de 23000 €.

Concepto	Coste unidad	Unidad de medida	Cantidad	Subtotal (€)
MATERIAL				
Chapa de acero S355 JR	350€/tonelada		1	10
Resina Epoxi Hempel Hempadur 47300	150 €/ud	Bote 750 ml	1	150
Nanopartículas líquidas comerciales Smallmatek	70€/ud	Bote 500 ml	1	70
Nanopartículas polvo comerciales Smallmatek	70€/ud	Bote 500 ml	1	70
Loctite 480	30 €/ud		1	30
Pistola de gravedad	100 €/ud		1	100
ENSAYOS				
Medidas de rugosidad	10€/probeta	Probeta	20	200
Medidas de espesor en capa seca	10€/probeta	Probeta	20	200
Preparación de los recubrimientos	15€/hora	Horas	8	120
Procedimiento de pintado	10 €/hora	Horas	8	80
Ensayo de cámara de niebla salina	1000 €/mes	Mes	1,16	1160
Ensayo de adherencia por tracción	50€/probeta	Probeta	22	1100
Ensayo de corte por enrejado	10€/probeta	Probeta	14	140
Medidas de entalla	50€/hora	Probeta	6	300
Medida de gravimetría	5€/probeta	Probeta	22	110
COSTES EXTERNOS				
Preparación superficial (granallado)	10€/probeta	Horas	16	160
Corte por agua	1,5€/probeta	Probeta	35	52,5
PERSONAL				
Ingeniero Jefe de Proyecto	80 €/hora	Horas	30	2400
Investigador novel	20 €/hora	Horas	500	10000
Técnicos de laboratorio	10€/hora	Horas	6	60
SUMA				16512,5
15% gastos generales				2476,9
SUMA				18989,4
21% IVA				3987,8
TOTAL PRECIO PROYECTO				22977,1

Tabla 12. Resumen de los costes del trabajo

8 Anexos

ANEXO 1. Ensayos en cámara de niebla salina (probetas recubrimientos comerciales)

ANEXO 2. Ensayos en cámara de niebla salina (probetas recubrimientos desarrollados)

ANEXO 3. Ensayos de adherencia por tracción (probetas recubrimientos comerciales)

ANEXO 4. Ensayos de adherencia por tracción (probetas recubrimientos desarrollados)














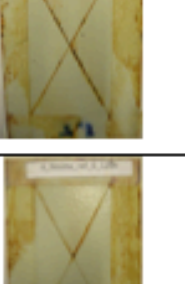



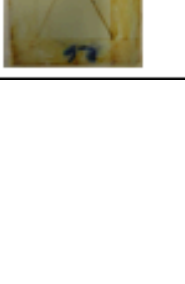


ANEXO 5. Ensayos de corte por enrejado (probetas recubrimientos comerciales)











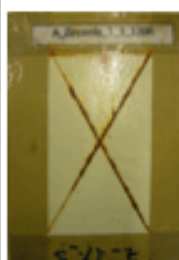
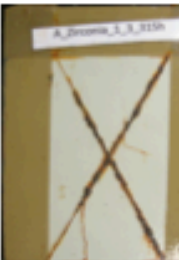




ANEXO 6. Ensayos de corte por enrejado (probetas recubrimientos desarrollados)




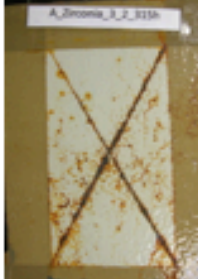







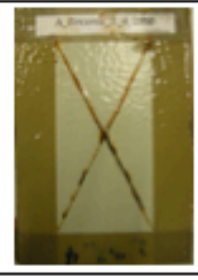




Anexo 1: Ensayo de cámara de niebla salina (probetas recubrimientos comerciales)

Ensayo de cámara de niebla salina (probetas recub. comercial)									
Probetas		t0= 0 h	t1= 72 h	t2= 144 h	t3=216 h	t4=288 h	t5= 360 h	t6= 432 h	t7= 504 h
Resina Epoxy	B_Resina_ref_1								
	B_Resina_ref_2								
SMT Polvos	B_SMT_powder_1								
	B_SMT_powder_2								
	B_SMT_powder_3								
SMT Liquido	B_SMT_slurry_1								
	B_SMT_slurry_2								
	B_SMT_slurry_3								


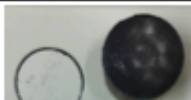





Anexo 2. Ensayo de cámara de niebla salina (probetas recubrimientos desarrollados)


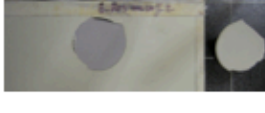





Ensayo de cámara de niebla salina (probetas recub. desarrollados)					
Probetas	t0= 0 h	t1= 120 h	t2= 195h	t3=325 h	
Resina Epoxy	Resina_ref_1				
	Resina_ref_2				
	Resina_ref_4				
	Resina_ref_5				
	Resina_ref_6				

Zirconia 1%	A_Zirconia_1_1				
	A_Zirconia_1_2				
	A_Zirconia_1_3				
	A_Zirconia_1_5				







Zirconia 3%	A_Zirconia_3_2				
	A_Zirconia_3_3				
	A_Zirconia_3_4				
	A_Zirconia_3_5				







Anexo 3. Ensayo de adherencia por tracción (probetas recubrimiento comercial)

Ensayo de adherencia por tracción (0h)						
Probeta	Fotografía	Tipo de rotura	Carga rotura (N)	Área (mm ²)	Tensión rotura (MPa)	
Resina Epoxy	B_Resina_ref_1		adhesivo	1256	314	4,00
	B_Resina_ref_2		adhesivo	657	314	2,09
					Media	3,05
SMT polvos	B_SMT_powder_1		adhesivo-cohesivo	646	314	2,06
	B_SMT_powder_2		adhesivo-cohesivo	769	314	2,45
	B_SMT_powder_3		adhesivo-cohesivo	845	314	2,69
					Media	2,40
SMT Líquido	B_SMT_slurry_1		adhesivo	518	314	1,65
	B_SMT_slurry_2		adhesivo-cohesivo	651	314	2,07
					Media	1,86







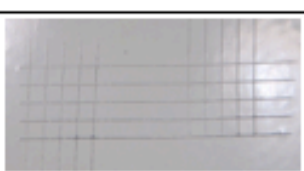
Ensayos adherencia por tracción (504 h)						
Probeta	Fotografía	Tipo de rotura	Carga rotura (N)	Área (mm ²)	Tensión rotura (MPa)	
Resina Epoxy	B_Resina_ref_1		adhesivo	194	314	0,62
	B_Resina_ref_2		adhesivo	335	314	1,07
					Media	0,84
SMT polvos	B_SMT_powder_1		adhesivo	40	314	0,13
	B_SMT_powder_2		adhesivo	44	314	0,14
	B_SMT_powder_3		adhesivo	40,5	314	0,13
					Media	0,13
SMT liquido	B_SMT_slurry_1		adhesivo	46	314	0,15
	B_SMT_slurry_2		adhesivo	131	314	0,42
					Media	0,28

Anexo 4. Ensayo de adherencia por tracción (probetas recubrimiento desarrollado)

Ensayo de adherencia por tracción (0h)						
Probeta	Fotografía	Tipo de rotura	Carga rotura (N)	Área (mm ²)	Tensión rotura (MPa)	
Resina Epoxy (nº3)	B_Resina_ref_1		adhesivo cohesivo	943	314	3,00
	B_Resina_ref_2		adhesivo cohesivo	1056	314	3,36
					Media	3,18
NPS 1% (nº4)	B_Zirconia_1_1		adhesivo-cohesivo	572	314	1,82
	B_Zirconia_1_2		adhesivo-cohesivo	839	314	2,67
					Media	2,25
NPS 3% (nº1)	B_Zirconia_3_1		adhesivo-cohesivo	730	314	2,32
	B_Zirconia_3_2		adhesivo-cohesivo	769	314	2,45
					Media	2,39



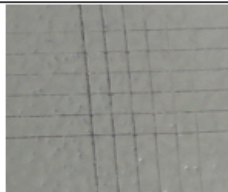
Ensayo de adherencia por tracción (315h)							
Probeta	Fotografía	Tipo de rotura	Carga rotura (N)	Área (mm ²)	Tensión rotura (MPa)		
Resina Epoxy (nº3)	B_Resina_ref_1		adhesivo cohesivo	948,07	314	3,02	
	B_Resina_ref_2		adhesivo cohesivo	800,07	314	2,55	
					Media		2,78
NPS 1% (nº4)	B_Zirconia_1_1		adhesivo cohesivo	1351	314	4,30	
	B_Zirconia_1_2		adhesivo cohesivo	1051,04	314	3,35	
					Media		3,82
NPS 3% (nº1)	B_Zirconia_3_1		adhesivo cohesivo	659,19	314	2,10	
	B_Zirconia_3_2		adhesivo cohesivo	906,54	314	2,89	
					Media		2,49

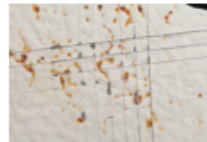
Anexo 5. Ensayo de corte por enrejado (probetas recubrimiento comercial)

Ensayo corte por enrejado (0 h)					
Probeta	Fotografía	Esesor de capa (micras)	Paso cuchilla (mm)	Cateoria	
Resina Epoxy	B_Resina_ref_1		301	4	1
	B_Resina_ref_2		331	4	1
SMT polvos	B_SMT_powder_1		228	3	1
	B_SMT_powder_2		196	3	1
	B_SMT_powder_3		214	3	1
SMT líquido	B_SMT_slurry_1		347	4	0
	B_SMT_slurry_2		318	4	1

Ensayo corte por enrejado (504 h)				
Probeta	Fotografía	Espesor de capa (micras)	Paso cuchilla (mm)	Categoría
Resina Epoxy	B_Resina_ref_1	301	4	1
	B_Resina_ref_2	331	4	1
SMT polvos	B_SMT_powder_1	228	3	1
	B_SMT_powder_2	196	3	1
	B_SMT_powder_3	214	3	4
SMT líquido	B_SMT_slurry_1	347	4	0
	B_SMT_slurry_2	318	4	4

Anexo 6. Ensayo de corte por enrejado (probetas recubrimientos desarrollados)

Ensayo corte por enrejado (0 h)				
Probeta	Fotografía	Espesor de capa (micras)	Paso cuchilla (mm)	Categoría
Resina Epoxy	B_Resina_Epoxy_3 	140	3	0
NPs Zirconia	B_Zirconia_1_4 	145	3	0
	B_Zirconia_3_1 	128	3	0

Ensayo de corte por enrejado (325h)				
Probeta	Fotografía	Espesor de capa (micras)	Paso cuchilla (mm)	Categoría
Resina Epoxy	B_Resina_Epoxy_3 	140	3	2
NPs Zirconia	B_Zirconia_1_4 	145	3	1
	B_Zirconia_3_1 	128	3	1