



13<sup>er</sup> Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013

SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

## CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO RECOCIDO (“GALVANNEAL”) PINTADO

P.R. Seré<sup>(1,2)</sup>, C. Deyá<sup>(1,2)</sup>, C.I. Elsner<sup>\*(1,2)</sup>, A.R. Di Sarli<sup>(1)</sup>

(1) CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET La Plata), Av. 52 s/n entre 121 y 122. C.P. 1900, La Plata, Bs. As., Argentina. [anelpire@cidepint.gov.ar](mailto:anelpire@cidepint.gov.ar).

(2) Facultad de Ingeniería – UNLP, 1 esq. 47 CP 1900, La Plata, Bs. As., Argentina  
e-mail de autor de correspondencia: [anelpire@cidepint.gov.ar](mailto:anelpire@cidepint.gov.ar)

**Palabras claves:** “Galvanneal”, Acero Galvanizado, Corrosión, Pintura, Sistema Dúplex

### RESUMEN

El acero galvanizado recocido (“Galvanneal”) se obtiene realizando un tratamiento térmico al acero galvanizado. El resultado es un recubrimiento formado por fases de Fe-Zn. Su principal ventaja frente al galvanizado es que no presenta la “flor” característica de estos recubrimientos y al tener hierro posee mejor soldabilidad que el galvanizado. En este trabajo se estudió la corrosión de acero galvanizado y “Galvanneal” pre-tratados y pintados con esquemas ambientalmente amigables. Como promotor de adhesión se utilizó  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano. La pintura utilizada fue una poliuretánica base acuosa desarrollada en el CIDEPINT. Se realizaron ensayos en cámara de niebla salina y cámara de humedad. La adhesión de la pintura se determinó por los métodos de la cuadrícula e impacto. La degradación fue evaluada mediante inspección visual, microscopía óptica, SEM, EDXS y espectroscopia de impedancia electroquímica. El MTMO demostró ser un buen promotor de adhesión de estos sistemas en los medios ensayados.

**Keywords:** Galvanneal, Galvanized steel, Corrosion, Paint, Duplex system.

### ABSTRACT

The annealing galvanized steel (Galvanneal) is produced from hot-dip galvanized steel treated thermally. The result is a coating formed by Fe-Zn phases. Its main advantage over the conventional galvanized steel is the absence of the characteristic flower affecting these coatings and the presence of iron provides better weldability than the pure zinc coating. In this work, the corrosion behavior of pre-treated and painted with environmentally friendly schemes, conventionally hot-dip galvanized, and annealing galvanized (Galvanneal) steel was studied. A pretreatment  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano was used. A waterborne polyurethane paint developed at the CIDEPINT was used. Assays were performed in the salt spray and controlled humidity chambers. The metal-paint adhesion was determined by Tape Test. The systems deterioration was evaluated by means of periodical visual inspections, optic and electronic microscopies, EDXS, and electrochemical impedance measurements. The MTMO showed to be a good adhesion promoter for the systems exposed to the present testing conditions.

### 1. INTRODUCCIÓN

En la industria automotriz, los requerimientos cada vez más exigentes del mercado han hecho que en los últimos años aumente considerablemente el porcentaje de uso de chapa de acero revestida, tanto para la fabricación de carrocerías como partes estructurales de los automóviles. En este sentido, el electrocincado y el “Galvanneal” son los dos materiales más utilizados [1,2]. Este último está ganando cada vez más mercados como consecuencia de su bajo costo y excelentes condiciones de soldabilidad. El proceso de “Galvanneal” consiste en aplicar un tratamiento térmico luego del galvanizado por inmersión en caliente con el objetivo de eliminar la “flor” característica de estos recubrimientos, aumentar la rugosidad para mejorar la adherencia de la pintura y mejorar la soldabilidad. Durante este recocido se forman por difusión distintas fases de Fe-Zn, obteniendo como resultado un recubrimiento compuesto por capas de

intermetálicos con contenidos de Fe decrecientes desde la interfaz recubrimiento/sustrato a la superficie, llegando en ésta a valores entre el 9 y el 12%.

Cuando el acero galvanizado es expuesto a un medio muy agresivo o por aspectos estéticos aquél es usualmente pintado se da lugar al llamado sistema “dúplex” el que actúa sinérgicamente; ya que la protección aportada por la pintura y el recubrimiento de cinc es superior a la suma de cada uno por separado [3-6]. Dentro de las fallas que afectan considerablemente la vida útil en servicio de estos sistemas, las más relevantes están relacionadas con los problemas de adhesión entre el recubrimiento orgánico y el metálico. En este sentido, los pretratamientos de superficie han sido un paso fundamental para mitigar ese tipo de fallas. Actualmente, en Argentina la mayoría de los pretratamientos son a base de Cr(VI), sin embargo, debido a que estos productos son nocivos para el medio ambiente y la salud, desde hace algunos años se están realizando numerosos estudios para su reemplazo y, en este sentido, los pretratamientos a base de silanos han demostrado ser una de las alternativas más interesantes [7-9]. Los silanos forman una película protectora sobre el sustrato adhiriéndose al mismo mediante enlaces covalentes del tipo Si-O-Metal formados por los productos de la hidrólisis de los grupos R'O- y la película de oxi-hidróxidos presente en el metal mejorando considerablemente la adhesión pintura/sustrato [10].

Por otro lado, las pinturas poliuretánicas al solvente tienen una excelente resistencia a la intemperie bajo condiciones atmosféricas diversas como ambientes marinos, de alta humedad y radiación solar, sin alterar sus características de brillo y color [11]. Pero los solventes orgánicos son contaminantes, esto ha llevado a estudiar alternativas para bajar su concentración o reemplazarlos cambiando las formulaciones de las pinturas, una de las alternativas es utilizar agua como disolvente. Comparadas con las base solvente, estas pinturas tienen menor resistencia a la intemperie pero en los últimos años se han logrado formulaciones cuya performance es altamente satisfactoria.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de acero galvanizado convencional obtenido por inmersión en caliente y acero galvanizado recocido (“Galvanneal”) pretratados y pintados con esquemas ambientalmente amigables, es decir, libres de cromo y solventes orgánicos. Como promotor de adhesión se utilizó  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) y como recubrimiento orgánico una pintura poliuretánica base acuosa desarrollada en el CIDEPINT. Para evaluar el comportamiento a la corrosión las muestras fueron expuestas en cámara de niebla salina (CNS) y cámara de humedad (CH). Se evaluó la adhesión seca y húmeda de la pintura mediante los métodos de la cuadrícula e impacto mientras que la degradación de los sistemas fue cuantificada mediante inspección visual, microscopias óptica y electrónica, EDXS y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

Se prepararon muestras de 15x7,5x0,70 cm de acero galvanizado (ZN) y “Galvanneal” (GAL) de origen comercial fabricadas por inmersión en caliente en continuo. Como sustrato se utilizó acero SAE 1010. Todas las muestras fueron sometidas a una limpieza electroquímica sumergiéndolas durante 20 s en una solución 10% p/v de NaOH y aplicando una corriente de 9 A. La rugosidad de los sustratos fue medida con un rugosímetro Hommel Tester T1000, y sus resultados se muestran en la Tabla 1, donde Ra es la rugosidad media y Rt la rugosidad total o máxima. Para evaluar el efecto del MTMO como promotor de adhesión, algunas muestras se pretrataron con silano en las condiciones detalladas en la Tabla 2. Para ello, 3,6 mL de MTMO se mezclaron con 5,4 mL de una solución 60% en volumen (v/v) de metanol y 40% v/v de agua destilada. El pH de esta última solución fue ajustado a 4,0 con ácido acético antes de agregarle el silano. Luego de 1 h de hidrólisis con agitación constante, la solución obtenida fue diluida con 81,3 mL de la misma solución metanol-agua destilada. La concentración final de MTMO fue de 4% v/v. Las muestras se sumergieron en la solución de MTMO hidrolizado durante 1 min y fueron curadas en forma vertical en estufa a 80±1°C durante 10 min [12]. Las muestras se mantuvieron en ambiente de laboratorio hasta su pintado. Todas las muestras fueron recubiertas con una pintura poliuretánica de tres componentes base agua desarrollada en el CIDEPINT (Tabla 3). Los espesores de los recubrimientos metálicos fueron medidos por gravimetría y los orgánicos por el método magnético, de acuerdo a la norma ASTM B 499, los valores se reportan en la Tabla 4.

Las muestras pintadas fueron mantenidas en un desecador a 25°C durante 72 h para el correcto curado de la pintura.

**Tabla 1.** Rugosidad de la superficie de los recubrimientos metálicos

Muestra	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rt ( $\mu\text{m}$ )
GAL	1,26	10,2
ZN	0,44	3,14

**Tabla 2.** Condiciones de aplicación del silano utilizado como pretratamiento

Silano	Concentración % (V/V)	Tiempo de inmersión (min)	Tiempo. de curado (min)	Temperatura de curado ( $^{\circ}\text{C}$ )
MTMO	4	1	10	80

**Tabla 3.** Componentes de la pintura poliuretánica utilizada

Componente de la pintura	% (p/p)
A - Base acrílica	87,46
B - Convertidor: isocianato	8,75
C - Pigmento disperso: ocre "ferrite"	3,79

**Tabla 4.** Espesores de los recubrimientos metálicos y orgánicos

Muestra	Espesor de la película galvánica ( $\mu\text{m}$ )	Espesor de la película de pintura ( $\mu\text{m}$ )
ZN	20	112
GAL	11	115

Luego de curada la película de pintura, su adhesión al sustrato antes y después de los ensayos fue evaluada mediante el método de la cuadrícula, norma ASTM D-3359. También se realizaron ensayos de impacto tomando como referencia la norma ASTM D2794. Finalizados los mismos, a las muestras se les realizó un corte hasta el sustrato en uno de los bordes para simular una falla en servicio y posteriormente fueron colocadas por triplicado en cámara de humedad (CH) (ASTM D – 2247) y en cámara de niebla salina (CNS) (ASTM B – 117). Las muestras fueron retiradas a distintos tiempos de exposición para un registro fotográfico y la realización de las mediciones de EIE en cada extracción.

La celda electroquímica era una típica de tres electrodos en la cual se colocaba sobre las muestras un tubo de acrílico que dejaba un área expuesta al electrolito de  $15,9 \text{ cm}^2$ , éste fue mantenido a presión sobre la muestra y el sello se realizó mediante un O-ring de goma. Como electrolito se utilizó una solución 0,5M NaCl, mientras que los electrodos auxiliar y de referencia fueron, respectivamente, una malla de platino y un electrodo de calomel saturado (ECS). Los barridos de impedancia se realizaron en modo potencioestático al potencial de corrosión, la amplitud de señal fue de 15 mV pico a pico y el rango de frecuencia de  $1.10^{-2}$  a  $1.10^5$  Hz. Como parámetro de evaluación del comportamiento del sistema frente a la corrosión se tomó el módulo de la impedancia a bajas frecuencias considerado como la resistencia total del sistema [13-16].

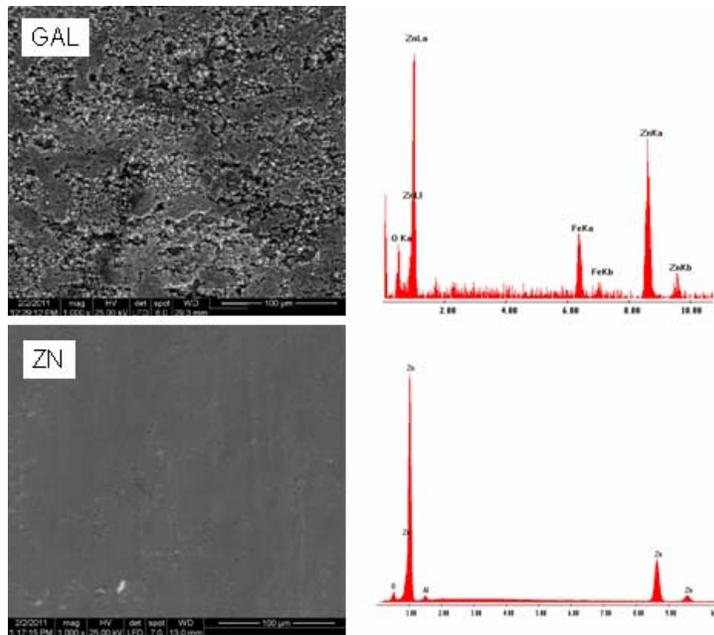
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de los sustratos

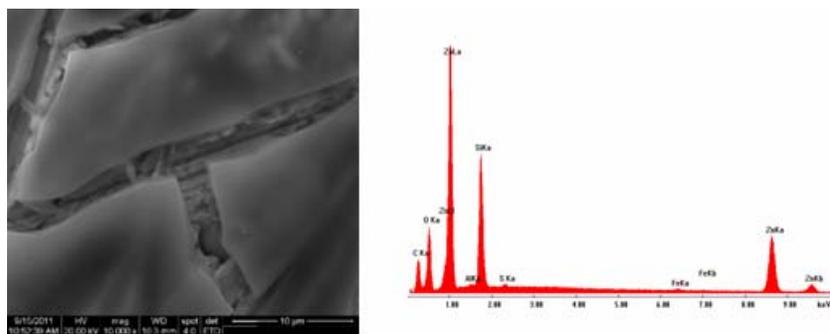
La Figura 1 exhibe la superficie de los dos sustratos sin pretratamiento. En ella se puede observar que la muestra GAL tiene un aspecto más rugoso que la ZN, lo que coincide con los valores de rugosidad medidos. Además, el contenido de hierro en la superficie de la muestra GAL, determinado por EDXS, fue del 11%, y se encontraba distribuido uniformemente sobre la superficie y su concentración coincide con la fase delta ( $\text{FeZn}_{10}$ ) [17]. En cambio, en la muestra ZN se encontró Zn y pequeñas cantidades de Al, elemento agregado al baño de cinc para evitar el crecimiento de fases FeZn.

La fotografía SEM de la superficie de una muestra ZN luego de ser pretratada con MTMO, Figura 2, permite observar que la película de silano se encontraba uniformemente distribuida pero con presencia de fisuras de aprox.  $2 \mu\text{m}$  de ancho.

El espesor de la película de silanos fue de aproximadamente 500 nm. Por EDXS se determinó que la película de MTMO estaba constituida por 41,7% de carbono, 29,7% de oxígeno, 28,4% de silicio y 0,2% de azufre.



**Figura. 1.** Fotografías SEM (1000X) y espectros EDXS de los sustratos ensayados.



**Figura 2.** Fotografía SEM (10000X) y espectro EDXS de una muestra ZN pretratada con MTMO.

### 3.2 Adhesión seca, antes de los ensayos de corrosión

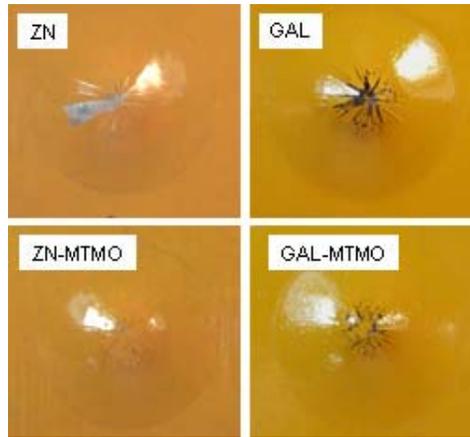
El ensayo de adhesión por el método de la cuadrícula mostró resultados satisfactorios ya que en todos los casos la calificación ASTM fue 4B o superior con menos del 5% de área removida. Sin embargo, el método de impacto, más exigente que el anterior, puso de manifiesto algunas diferencias. En ambos sustratos las muestras pretratadas con MTMO presentaron menor desprendimiento de la película de pintura, indicando que éste es un adecuado promotor de adhesión. Además, las muestras ZN con y sin pretratamiento tuvieron una mejor performance que las GAL, (Figura 3).

### 3.3 Envejecimiento en Cámara de Humedad (CH)

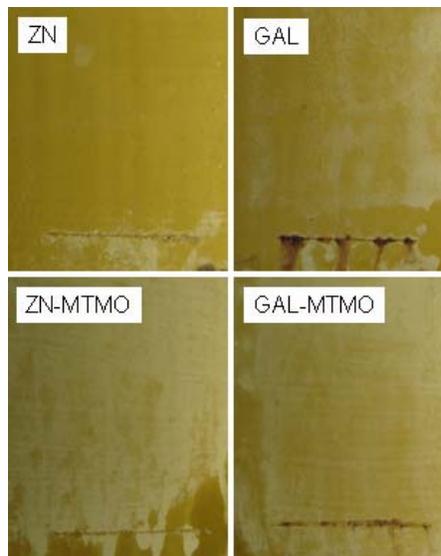
En la zona donde la película de pintura estaba sin dañar todos sistemas exhibieron un buen comportamiento, sin ampollado, pero en todos los casos se observó pérdida de brillo y color en la pintura (Figura 4). Sin embargo, al evaluarse la adhesión en la zona intacta luego del ensayo se observaron marcadas diferencias, el sistema con mejor adhesión húmeda fue el ZN-MTMO (Figura 5).

En ningún caso se observó delaminación de la película de pintura en la región adyacente al corte. No obstante, en las muestras GAL y GAL-MTMO se formaron productos de corrosión de hierro (Figura 6) atribuidos a su alto contenido en la superficie del recubrimiento no a la corrosión del acero base. Esta coloración de los productos de corrosión tiene un carácter meramente cosmético. Sin embargo, muchos usuarios consideran estas manchas inaceptables desde el punto de vista cualitativo. En las muestras ZN se observaron los característicos productos blancos de corrosión del cinc en este medio (Figura 6). El

pretratamiento tuvo un efecto importante reduciendo la cantidad de óxido generado lo cual implica que, además de ser un adecuado promotor de adhesión, el MTMO es un buen protector temporario contra la corrosión.

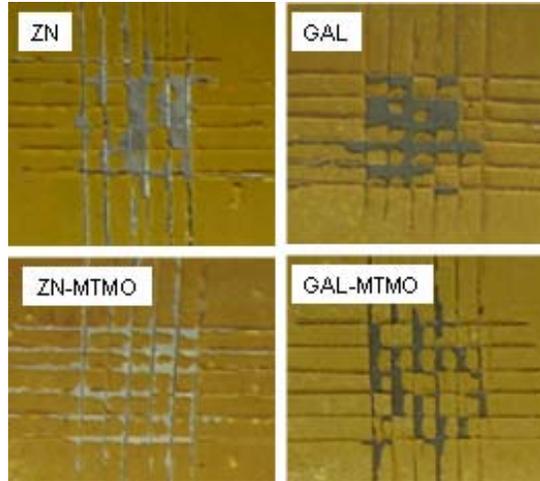


**Figura 3.** Muestras luego del ensayo de impacto



**Figura 4.** Fotografía de las muestras después de 42 días de exposición en CH.

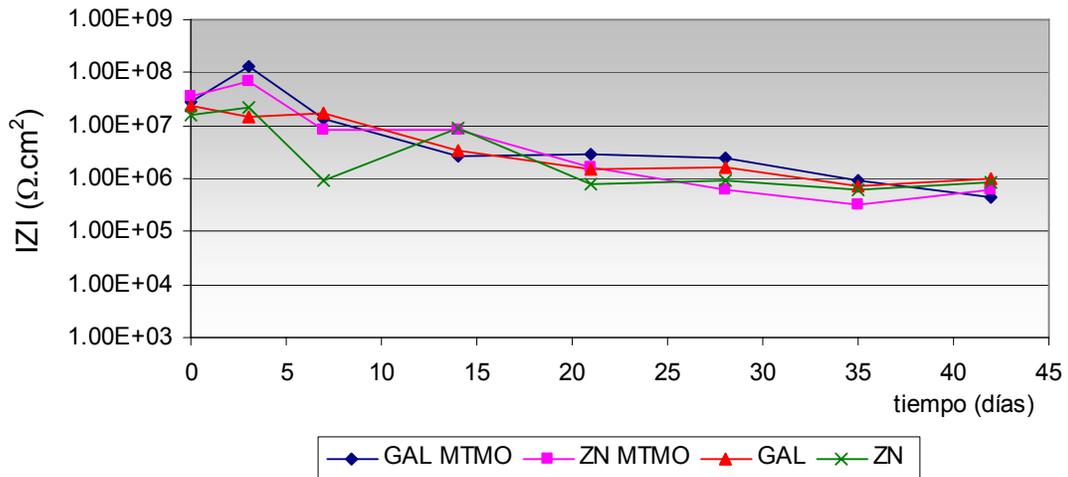
En cuanto a las medidas de EIE, realizadas sobre las muestras extraídas de la CH, la Figura 7 muestra que el comportamiento de todos los sistemas estudiados fue similar. Las fluctuaciones en los valores de la impedancia ocurridas en algunos casos fueron atribuidas al comportamiento dinámico de los procesos interfaciales que tienen lugar en estos sistemas ya que, cuando el electrolito difunde por alguno de los defectos del recubrimiento y llega hasta el sustrato metálico, el valor de la impedancia total puede decaer; sin embargo, la característica dieléctrica de la mayoría de los productos de corrosión que se forman sellan esos defectos haciendo que la impedancia aumente nuevamente. A medida que el tiempo de exposición crecía, la tendencia en todos los casos fue que la impedancia disminuyera, estabilizándose en valores cercanos a  $8 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$  a los 42 días de exposición. Tal estabilización es indicativa de que proceso de deterioro del sistema metal/pintura en cuestión evolucionaba muy lentamente.



**Figura 5.** Fotografía de las muestras luego del ensayo de adhesión por el método de la cuadrícula. 42 días de exposición en CH



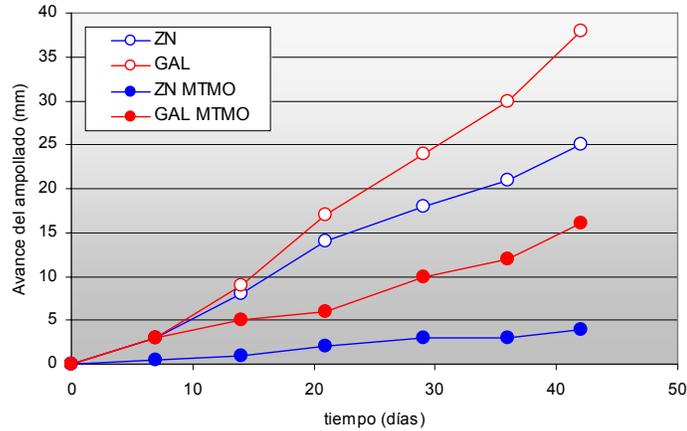
**Figura 6.** Fotografía tomada con el microscopio óptico (50X) en la zona del corte de las muestras Zn y GAL luego de ser expuestas 42 días en CH.



**Figura 7.** Evolución del módulo de la impedancia a bajas frecuencias en CH.

### 3.4 Envejecimiento en Cámara de Niebla Salina (CNS)

En este ensayo se observaron claras diferencias con respecto a la evolución del ampollado desde el corte. La velocidad de delaminación fue prácticamente lineal a lo largo de 42 días de ensayo. Las muestras sin pretratar tuvieron una mayor velocidad de delaminación, con valores de 0,9 y 0,6 mm/día para las muestras GAL y ZN respectivamente (Figura 8).



**Figura 8.** Evolución del ampollado desde la marca en CNS.

La mayor delaminación conforme transcurre el tiempo de ensayo encontrada en las muestras GAL se atribuyó a que los productos de corrosión formados están constituidos mayoritariamente por productos de corrosión de Fe, identificados en este medio por Almeida et al. como maghemita ( $\gamma\text{FeO}_3$ ) y, en menor medida, por productos de corrosión de Zn como simoncoleita ( $\text{Zn}_6(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) [18]. En las muestras ZN los productos de corrosión estaban mayoritariamente constituidos por simoncoleita [19,20]. Como los productos de corrosión de hierro son más voluminosos que los de cinc aumentan la presión dentro de la ampolla causando pérdida de la adhesión y, consecuentemente, delaminación de la pintura en el borde de la misma (Figura 9). La morfología de los productos de corrosión en ambas muestras y los espectros EDXS se exhiben en la Figura 10.



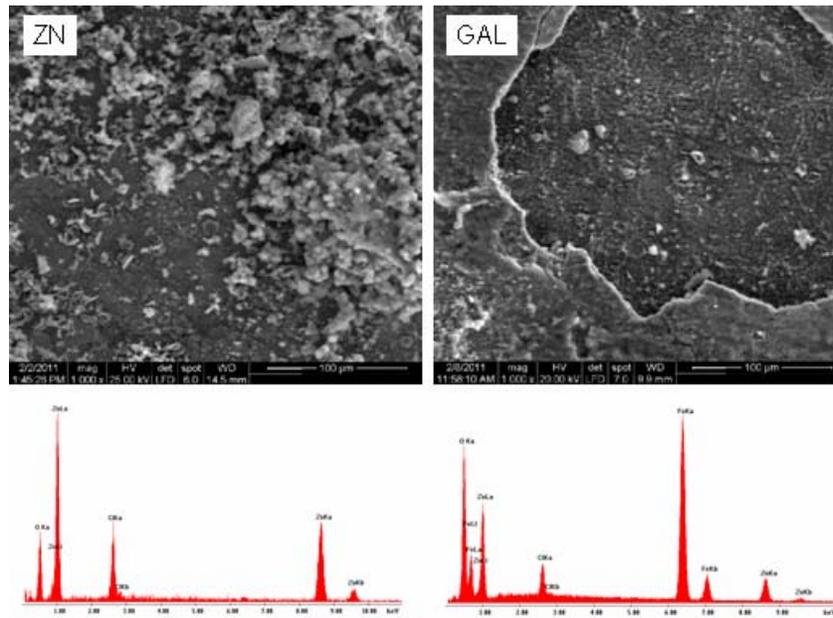
**Figura 9.** Fotografías tomadas con microscopio óptico (50X) en muestras expuestas 42 días en CNS en el borde de una ampolla levantada con un elemento cortante.

Al comparar el comportamiento de las muestras pretratadas con MTMO es posible observar que el correspondiente a la muestra ZN-MTMO fue más satisfactorio ya que su velocidad de delaminación fue la más baja, 0,09mm/día (Figura 8). Esto es indicativo de que el MTMO promueve la adhesión entre la pintura y los sustratos analizados sin provocar cambios en el proceso de corrosión, ya que no se detectaron diferencias en la morfología y composición de los productos de corrosión encontrados con y sin MTMO en CNS.

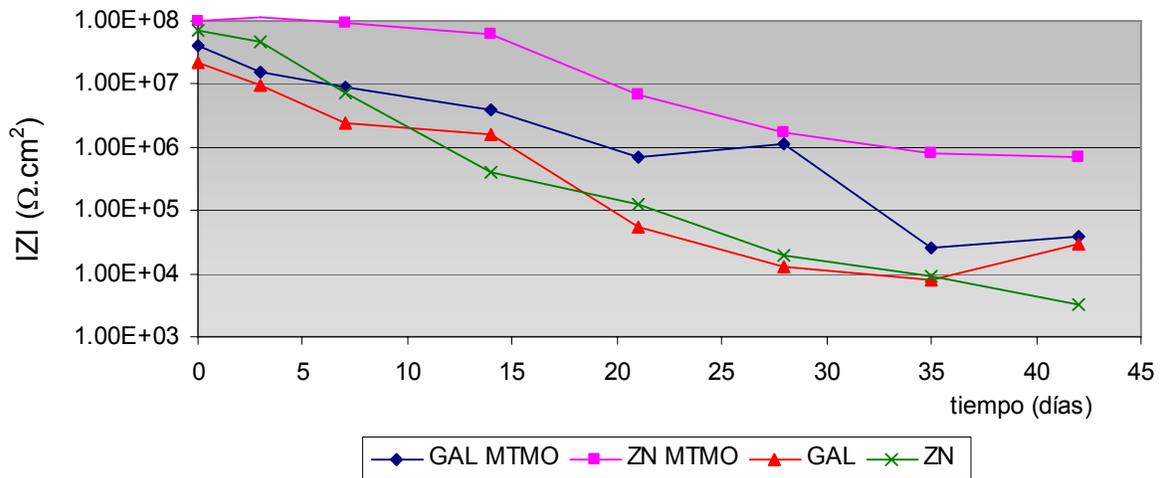
En la zona de las muestras donde la pintura se encontraba sin defectos no hubo cambio de brillo o color, tampoco ampollado. Sin embargo, en las muestras ZN y GAL sin pretratar con MTMO se observaron algunas pequeñas ampollas aisladas después de 20 días de exposición.

Las medidas de EIE mostraron diferencias en la evolución del módulo de impedancia de las muestras extraídas a distintos tiempos de ensayo (Figura 11). El mejor comportamiento fue el de las muestras ZN-MTMO, si bien se observa una caída de  $|Z|$  luego de 15 días de ensayo, este se mantuvo en valores altos durante todo el ensayo. El comportamiento más pobre fue el de las muestras sin pretratamiento. La caída del módulo es muy importante, llegando a valores similares a los del cinc sin recubrimiento antes de los 30 días. Esta diferencia de comportamiento se debe a que, en las muestras sin pretratamiento, el

electrolito llegó al sustrato por fallas en la adhesión en algunos sitios aislados donde se formaron pequeñas ampollas reduciendo considerablemente la impedancia del sistema.



**Figura 10.** Fotografía SEM y espectro EDXS de la zona adyacente al corte de muestras expuestas 42 días en CNS



**Figura 11.** Evolución del módulo de impedancia a bajas frecuencias en CNS.

#### 4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que el MTMO es un buen promotor de la adhesión entre pinturas poliuretánicas base agua y acero galvanizado y “Galvanneal”. En medios con alta humedad y sin presencia de contaminantes (CH) todos los sistemas “dúplex” tuvieron un buen comportamiento sin presencia de ampollado luego de 42 días de exposición. Si se produce un defecto en la película de pintura, no hay delaminación de la misma. Pero, en el caso del Galvanneal, la presencia de hierro en los productos de corrosión produce una coloración rojiza afectando el aspecto estético del sistema pintura/Galvanneal. El pretratamiento con MTMO disminuyó la formación de productos de corrosión en la zona donde la pintura estaba artificialmente dañada.

En medios con presencia de un anión agresivo (CNS) se observó una importante delaminación desde la marca realizada en las muestras antes del ensayo. El mejor comportamiento lo presentaron las muestras pretratadas con MTMO. El “Galvanneal” sin pretratar tuvo el comportamiento más pobre debido a que los productos de corrosión que se forman debajo de la ampolla están constituidos principalmente por óxidos de hierro que son muy voluminosos y provocan un rápido avance de la delaminación de la pintura.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo. Además, agradecen a Bernardo Browne y Andrés Campbell de Camisi-X por los silanos utilizados para llevar a cabo este trabajo.

## REFERENCIAS

1. F. E. Goodwin, E.A. Silva, North American Zinc-Based sheet steel coating: review and prospects. Proceeding of Galvatech 2011, Genova, Italy.
2. Y. Suzuki, Galvanneal steel sheet: trends and developments in Japan. Proceeding of Galvatech 2011, Genova, Italy.
3. J.F.H. van Eijnsbergen, Duplex Systems: Hot-dip Galvanizing plus Painting, Elsevier Science, 1994, (Chapter X).
4. N. Kouloumbi, G.M. Tsangaris, S. Nitodas, S. Kyvelidis, Surf. Coat. Int. 81 (1998) 30.
5. W.J. van Ooij, R.C. Groot, Surf. Coat. Intern. 69 (1986) 62.
6. R.W. Drisko, J. Prot. Coat. Linings 12 (1995) 27.
7. W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, “Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview”, TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY, Volume 10, Number 6, Diciembre (2005), 639-664.
8. B.C. Dave, X.K. Hu, Y. Devaraj and S.K. Dhali, J. Sol-Gel Sci. Tech. 32(1-3), 143 (2004).
9. A. Conde, J. De Damborenea, A Duran, M. Menning, J. Sol-Gel Sci. Tech. 37, 79-85 (2006).
10. B. Chico, D. de , M. L. Pérez, M. Morcillo, J. Coat. Technol. Res. 9 (2012) 3.
11. C.I. Elsner, P.R. Seré, A.R. Di sarli, Inter. J. Corros. Vol. 2012, Art. ID 419640, 16 pag.
12. U. Bexell, T. Mikael Grehk, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 4734.
13. G. Barceló, M. Sarret, C. Müller, Electrochim. Acta 43 (1998) 13.
14. M.W. Kendig, et. al. Corrosion 55 (1999) 222.
15. E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino, Surf. Coat. Technol. 106 (1998) 97.
16. A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, Electrochim. Acta 44 (1999) 4281.
17. A.R. Marder, Prog. Mater. Sci. 45 (2000) 191.
18. E. Almeida, M. Morcillo, Surf Coat. Technol. 124 (200) 180.
19. F.M. Díaz Rodríguez, Tesis Doctoral, Estudio de la corrosión atmosférica del cinc y el acero galvanizado, Departamento de Química Física Universidad de la Laguna, Tenerife, España, septiembre del 2001.
20. P.R. Seré, M. Zapponi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, Corros. Sci. 40 (1998) 1711.