

Tópico: C6. Corrosión, protecciones y electroquímica

Dos años de exposición a la intemperie de los sistemas “dúplex”. Influencia del pretratamiento.

C. Deyá^{a,b}, P.R. Seré^{a,b}, S. Roselli^a, C.I. Elsner^{a,b}, A.R. Di Sarli^a

^a CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET La Plata) Av. 52 s/n°, e/ 121 y 122, La Plata (B1900AYB), Argentina

^b Facultad de Ingeniería, UNLP, Av. 1 y 47, La Plata (B1900TAG) Argentina

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: estelectro2@iciddepint.gov.ar

ABSTRACT

One of the major problems in the use of painted galvanized steel (duplex system) is the short useful life of the system due the bad adhesion metal/coating. As a consequence, the surface preparation method and the pretreatment selection play an important role. In this work, the behavior against corrosion of electrogalvanized steel (EG) or hot deep galvanized steel (HDG), both pretreated with a commercial product based on silanes, γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO), or a Cr(III) based solution was studied. As control, a sample without pretreatment was used. The samples were covered by an alkyd anticorrosive paint developed at CIDEPINT and a compatible top-coat paint, also prepared in the laboratory. The samples were exposed in CIDEPINT's experimental station in an urban-industrial environment. The evolution of the different duplex systems was evaluated by loss of brightness, color variation, loss of adhesion, electrochemical impedance and visual observation. The metal/pretreatment interface was characterized by SEM and EDS. During the period under study, differences between the systems due to the pretreatments performance were observed. In the case of the commercial silane on HDG the adhesion failure occurred in the metal / pretreatment interface while in the rest of the duplex systems, the failure was in the pretreatment/coating interface.

Keywords: Silane, Electrogalvanized steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Interface

RESUMEN

Uno de los problemas de la utilización del acero galvanizado pintado (sistema dúplex) es su corta vida útil debido a la mala adhesión pintura/sustrato. Por lo tanto, la preparación superficial y el pretratamiento seleccionado juegan un rol decisivo. En este trabajo, se estudió el comportamiento frente a la corrosión de chapas de acero electrocincado (EG) o aplicado por inmersión en caliente (HDG) pretratadas con un producto comercial a base de silanos, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO), o una solución a base de Cr(III). Como blanco se utilizaron chapas de EG y HDG sin pretratamiento. Las muestras fueron recubiertas con una pintura anticorrosiva base alquídica desarrollada en el CIDEPINT y una pintura compatible de terminación, también preparada en el laboratorio. Las chapas fueron expuestas en la estación experimental del CIDEPINT en un ambiente urbano industrial. La evolución del comportamiento de los distintos sistemas dúplex se evaluó mediante pérdida de brillo, variación del color, pérdida de adhesión, impedancia electroquímica y observación visual. La interfaz metal/pretratamiento fue caracterizada mediante SEM y EDS. Durante el período de estudio se observaron diferencias en el comportamiento entre los sistemas debido a los pretratamientos ensayados. En el caso del silano comercial sobre HDG la falla de adhesión ocurrió en la interfaz metal/pretratamiento, mientras que en el resto de los sistemas dúplex la falla fue en la interfaz pretratamiento/pintura.

Palabras Clave: Silanos, Acero galvanizado, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Interfaz.

1. Introducción

Los ensayos acelerados, muy utilizados para estudiar los fenómenos de corrosión de sistemas recubiertos, son técnicas de laboratorio de corta duración que, en general, tratan de reproducir las condiciones que deberá soportar el material en sus condiciones normales de servicio [1,2]. Sin embargo, estos ensayos sólo consideran un factor degradante a la vez (ión agresivo, temperatura, radiación solar) y en condiciones extremas, con lo cual, sólo sirven para comparar resultados pero no dan información precisa sobre la vida útil que brinda la protección en uso. Los ensayos en condiciones de servicio, en cambio, son los que dan la información más precisa respecto a la durabilidad y eficiencia del sistema de protección pero, lamentablemente, requieren de largos períodos para su ejecución [3].

Así, teniendo en cuenta ventajas y desventajas de cada uno y a fin de evaluar el comportamiento protector de sistemas pintados es conveniente realizar los 2 tipos de ensayos.

Entre las propiedades a evaluar en un sustrato pintado, la adhesión es determinante. Una adecuada adhesión pintura-sustrato evita la falla prematura del sistema de pintado, alargando de forma importante la vida útil del mismo. En el caso del acero galvanizado pintado (sistema dúplex) la falta o pérdida temprana de adhesión es una de las principales causas de falla, por lo tanto, la preparación superficial y el pretratamiento seleccionado juegan un rol decisivo en su performance protectora y en la definición de su vida útil en servicio. En este sentido, los pretratamientos a base de Cr(VI) han sido los más utilizados como protectores temporarios de la corrosión y promotores de adhesión del galvanizado pintado, pero estos productos son tóxicos para el ser humano y contaminantes [4]. Esto ha llevado a estudiar distintas alternativas para su reemplazo, entre las

cuales, los pretratamientos a base de silanos y Cr(III) se presentan como una de las opciones más satisfactorias [5].

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el comportamiento de los diferentes sistemas dúplex diseñados durante su exposición en la estación experimental del CIDEPINT, sita en la ciudad de La Plata (34°54'S y 57°55'O) en un medio urbano-semi-industrial (lluvia media anual 101mm/mes, humedad media anual 77,8%, promedio de días con lluvia: 104, temperatura media anual 17,2°C). Se estudió el comportamiento frente a la corrosión de chapas de acero electrocincado (EG) y de acero galvanizado aplicado por inmersión en caliente (HDG) pretratadas con un producto comercial a base de silanos; con mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) o una solución a base de Cr(III). Como blanco se utilizaron chapas de ambos materiales sin pretratar. Las muestras fueron recubiertas con una pintura anticorrosiva base alquídica desarrollada en el CIDEPINT y una pintura compatible de terminación, también preparada en el laboratorio. Las probetas fueron expuestas en la estación experimental del CIDEPINT durante 30 meses y la evolución del comportamiento de los distintos sistemas dúplex se evaluó mediante observación visual periódica acompañada con determinaciones de pérdida de brillo, variación del color, pérdida de adhesión y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica. La interfaz metal/pretratamiento fue caracterizada mediante SEM y EDS. Durante el período de estudio se observaron diferencias de comportamiento entre los distintos sistemas ensayados por efecto del tipo de pretratamiento. En el caso del producto comercial sobre HDG la falla de adhesión ocurrió en la interfaz metal/pretratamiento, mientras que en el resto de los sistemas dúplex que presentaron falla, ésta fue en la interfaz pretratamiento/pintura.

2. Parte experimental

Se prepararon muestras de 15 x 7,5x 0,07 cm de acero electrocincado y de acero galvanizado en caliente, de origen comercial. Previa a la aplicación del pretratamiento 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. Para evaluar el efecto del producto comercial a base de silanos (Dynasilan SIVO 160®) algunas muestras fueron inmersas 30 s en solución 50% v/v, usando agua destilada como solvente y curadas 20 horas a 20 °C [6]. Para evaluar el efecto del MTMO algunas muestras fueron inmersas 1 min en solución de este silano (MTMO/agua destilada/metanol = 4,0/38,4/57,6 v/v) curadas en una estufa a 80 ± 1 °C durante 10 min [7]. Las muestras con Cr(III) fueron preparadas sumergiéndolas en solución de SurfTec 609 Zeta Coat Concentrate® diluida al 50% con agua destilada a pH 4 durante 30 seg y curadas a 20°C durante 20 horas [8].

Tabla 1–Composición de las pinturas (% en volumen).

Composición	Anticorrosiva	Terminación
Molibdofosfato de cinc	9,4	---
TiO ₂	3,8	10,8
Barita	9,1	---
Talco	9,1	---
Resina alquídica (1:1)	43,6	66,2
Aguarrás	25,0	23,0

Los paneles se pintaron inmediatamente después de curados. Además, se pintaron muestras de EG y de HDG sin pretratamiento. Se dieron 3

manos de una pintura anticorrosiva alquídica (espesor de película seca = 170 µm) y una única mano de una pintura de terminación (espesor de película seca = 30 µm) compatible con la anterior (Tabla 1).

La Tabla 2 muestra la nomenclatura empleada para los paneles pintados.

Los paneles recubiertos fueron expuestos a la intemperie durante 30 meses. Se realizó una inspección visual de los mismos cada 6 meses para evaluar el grado de corrosión, de ensuciamiento, de ampollado y de tizado, empleando las normas ASTM D 610, 659, 714, 5590, respectivamente).

Sobre algunas muestras pintadas, antes de la exposición, se les realizó un corte horizontal a través del recubrimiento orgánico hasta alcanzar el sustrato metálico para simular un defecto y evaluar la progresión de la pérdida de adhesión a partir del corte. La evaluación de estas muestras se realizó cada 6 meses acorde a la norma ASTM D 1654.

Tabla 2–Nomenclatura de las muestras pintadas.

Nombre	Sustrato	Pretratamiento
E	EG	---
ES	EG	Silano comercial
EM	EG	MTMO
EZ	EG	Cr(III)
Z	HDG	---
ZS	HDG	Silano comercial
ZM	HDG	MTNO
ZZ	HDG	Cr(III)

Las muestras en las que se observaron fallas de adhesión en el corte fueron retiradas de la estación experimental y dicha zona observada mediante microscopía electrónica de barrido. La composición de la superficie fue evaluada mediante EDS.

Algunos paneles fueron retirados luego de 12 y 24 meses de exposición a fin de medir brillo y color. Sobre estas muestras también se realizaron medidas de impedancia electroquímica. El brillo y el color se midieron empleando un Photvolt Glossmeter. La celda electroquímica para realizar las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) 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 cm², 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 de agua destilada, 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 potencióstático 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 1.10⁵ 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 [9-12].

3. Resultados

La observación visual de las muestras pintadas, cada 6 meses, y luego de 30 meses de exposición mostró que el grado de ensuciamiento fue alto

(6S), al igual que el de tizado (4S) desde la primera observación. En ningún caso aparecieron puntos de corrosión ni ampollas en las zonas donde la pintura no presentó fallas de adhesión durante el tiempo de ensayo.

La adhesión pintura/sustrato en el corte comienza a fallar en el caso del pretratamiento con el producto comercial a base de silanos, con cualquiera de los 2 sustratos (ES y ZS) a los 18 meses de exposición (Fig. 1a). El desprendimiento de pintura continúa avanzando luego de 24 meses de exposición (Fig. 1b) y al finalizar el ensayo, la pérdida de adhesión de la pintura es casi total, también aparecieron puntos de corrosión de hierro sobre el sustrato. En el caso de EZ, la pérdida de adhesión en el corte comenzó luego de 30 meses de exposición; en las otras muestras no se observó pérdida de adhesión en el corte durante el período de ensayo (Fig. 1c).

Al analizar con SEM la interfaz galvanizado/pretratamiento/pintura en la zona de falla se observó que, en la muestra ES, dicha falla tuvo lugar en la interfaz silano/pintura ya que existía una película sobre el metal y, además, se detectó silicio mediante EDS (Fig. 2). En el caso de ZS, la falla ocurrió entre el pretratamiento y el acero electrogalvanizado, ya que no se detectó silicio sobre la superficie.

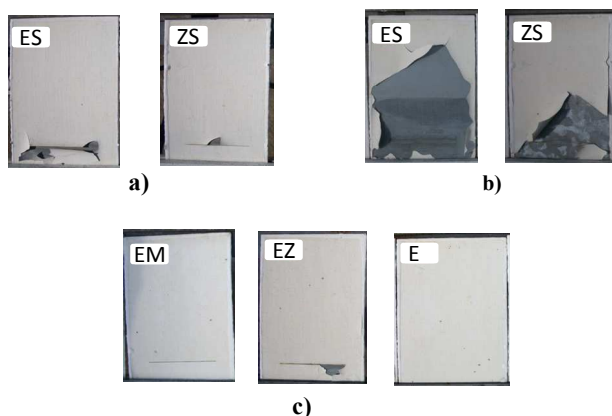


Figura 1. Muestras expuestas a la intemperie luego de a) 18 meses, b) 24 meses, c) 30 meses.

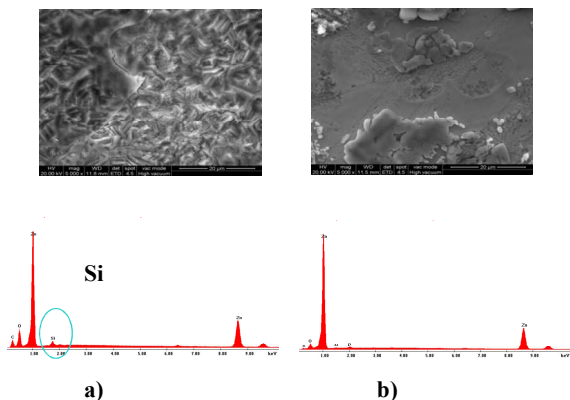


Figura 2. SEM y EDS del sustrato de la muestra ES en la falla luego de 24 meses de exposición a) ES, b) ZS

La evolución de las coordenadas de color con el tiempo de exposición fue despreciable en tanto que la pérdida de brillo fue muy significativa, aproximadamente el 80% dentro de los primeros 12 meses de exposición (Figura 3). Estas propiedades son características de la pintura de terminación y no están relacionadas con el pretratamiento empleado, pero indican el principio de la degradación del sistema de protección.

El ensayo de adhesión en la zona intacta demostró que las muestras retiradas luego de 12 meses de exposición ya presentaban una degradación importante de esta propiedad, especialmente en el caso de las muestras ES, EM, E y ZS, dónde la pérdida de adhesión fue total (0B). Es decir, las muestras pretratadas con el silano comercial (ES y ZS) pierden en forma importante su adhesión a la pintura aún cuando no están dañadas. Las medidas de EIE revelaron que todas las muestras presentaron altos módulos de impedancia $|Z|$ ($\sim 8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) a bajas frecuencias luego de 24 meses de exposición, lo cual indica la persistencia del efecto barrera aportado por la pintura.

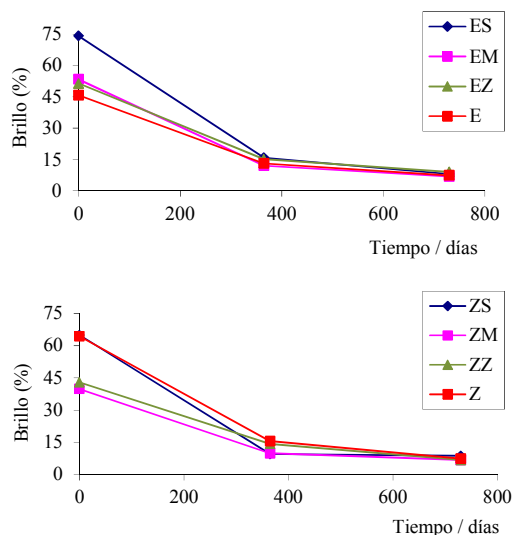


Figura 3. Variación del brillo en función del tiempo de exposición para los distintos sistemas dúplex

4. Conclusión

Si bien el ensayo continúa ya que se diseñó para un tiempo de servicio de 5 años, los resultados obtenidos luego de 30 meses de exposición a la atmósfera de la Plata permiten concluir que: 1) los sistemas de pintado diseñados e investigados protegieron al acero galvanizado de la corrosión durante el período ensayado; 2) si por algún motivo la pintura es dañada, el producto comercial a base de silanos no mantiene la adhesión en esa zona y la pintura se desprende, provocando una pérdida prematura de la protección; y 3) en las muestras electrogalvanizadas la pérdida de adhesión tuvo lugar en la interfaz silano/pintura, mientras que en las galvanizadas por inmersión en caliente se produjo en la silano/cinc.

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 de Camsi-X por los silanos para llevar a cabo este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] G. B. Joo, K.S. Hwan, K.I. Tae, L.S. Hoon, Galvatech 2013 & APGALVA 2013, Beijing, China, (2013) 704.
- [2] R.P. Edavan, R.K. Kopinski, Corr. Sci., **51** (2009) 2429-2442.
- [3] M. Morcillo, Prog. Org. Coat., **36** (1999) 21.
- [4] Toxicological Profile for Chromium. Report N° ATSDR/TP-88/10. Agency for Toxic Substances, US Public Health Service, July 1989.
- [5] B. Chico, D. de la Fuente, M.L. Perez, M. Morcillo, J. Coat. Technol. Res., **9**, (2012) 3.
- [6] P. Albert, European Coating Conference, Berlin, (2009).
- [7] U. Bexell, T. Mikael Grehk, Surf. Coat. Technol., **201** (2007) 4734.
- [8] Hoja técnica de SurTec 609 ZetaCoat Concentrate, file:///C:/Documents%20and%20Settings/Cecilia/Mis%20documentos/Downloads/ZetaCoatE.pdf.
- [9] G. Barceló, M. Sarret, C. Müller, Electrochim. Acta **43** (1998) 13.
- [10] M.W. Kendig, et. al. Corrosion **55** (1999) 222.
- [11] E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino, Surf. Coat. Technol. **106** (1998) 97.
- [12] A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, Electrochim. Acta **44** (1999) 4281.