

EVALUACIÓN DE LA PERFORMANCE PROTECTORA DE SISTEMAS DÚPLEX EN ATMÓSFERA URBANO INDUSTRIAL Y CÁMARA DE NIEBLA SALINA

P.R Seré*, C.I. Elsner* y A.R. Di Sarli*

* CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CCT-CONICET).
Av. 52 s/n, 121 y 122. CP 1900 La Plata. E-mail: direccion@cidepint.gov.ar

Palabras claves: Corrosión atmosférica, sistema dúplex, impedancia electroquímica.

RESUMEN

Fue evaluado el comportamiento frente a la corrosión y degradación atmosférica de chapas de acero galvanizado y acero/55%Al-Zn, desnudas o recubiertas con un sistema de pintado alquídico, epoxídico o poliuretánico. 280 muestras fueron expuestas durante 12 años en atmósfera urbano - industrial u 80 días en cámara de niebla salina (CNS). El deterioro del sustrato metálico y del recubrimiento fue periódicamente evaluado mediante observación visual, ensayos fisicoquímicos y electroquímicos. Los productos de corrosión fueron analizados mediante microscopía óptica y SEM.

Los resultados obtenidos permiten inferir que: en la atmósfera urbano - industrial, el deterioro del acero/55%Al-Zn fue menor que el del acero galvanizado; la adhesión metal/sistema poliuretánico fue baja pero, en 12 años de exposición, este sistema mostró escasa degradación del color, baja delaminación, ampollado y/o corrosión filiforme en la zona del corte. Excepto el "primer", el sistema base alquídica se degradó totalmente luego de 6-7 años en tanto que el epoxídico lo hizo luego de 6 años debido a su baja resistencia al UV.

En CNS, la mejor performance fue la del sistema poliuretánico mientras que el epoxídico presentó ampollamiento y delaminación luego de 65 días, y el alquídico ampollamiento en toda la superficie después de 5 días de exposición.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista práctico, a temperatura ambiente y en una atmósfera seca la corrosión metálica puede ser ignorada; en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies humedecidas, siendo el mecanismo electroquímico [1-2]. El electrolito puede estar constituido sólo por una película de humedad extremadamente delgada (unas pocas monocapas). Está demostrado que la humedad relativa (HR) ejerce un papel decisivo en la corrosión atmosférica, pero para que la velocidad de corrosión sea realmente considerable es necesario que la atmósfera esté, además, contaminada.

Entre los factores externos que resultan determinantes para definir la intensidad del proceso de corrosión deben mencionarse: 1) el tiempo de humectación de la superficie metálica; 2) la composición química de la atmósfera (contaminación con gases, vapores ácidos, niebla marina), y 3) la temperatura ambiente. En ambientes industriales, el SO₂ se comporta como un oxidante capaz de imprimir una fuerte aceleración al proceso catódico y, por ende, al corrosivo.

Con esto en mente, es posible inferir que la estabilidad de un metal o aleación en un determinado medio agresivo dependerá tanto de las propiedades protectoras de la película orgánica y/o inorgánica como de la formada por los productos de corrosión depositados sobre la superficie. Características de estas películas tales como composición química, conductividad, adherencia, solubilidad, higroscopicidad y morfología son las que determinan su capacidad como barrera controlante del tipo de ataque y de la velocidad de corrosión [3]. En tal sentido, un ejemplo común es la protección galvánica del acero por el cinc debida no sólo a que este último se corroe preferencialmente sino también al efecto barrera aportado por los productos de corrosión que precipitan sobre la superficie metálica [4]. Sin embargo, si las condiciones de exposición son tales que prima la falta de aire o un medio que contiene agentes agresivos tales como cloruros o sulfatos, el cinc se disuelve formando productos de corrosión solubles, de baja densidad, escaso efecto protector y que, en algunos casos, conducen al fenómeno de corrosión localizada [4-5]. La elección del tipo de recubrimiento inorgánico y/u orgánico para un uso particular implica una cuidadosa selección con el fin de lograr la mayor expectativa de vida útil de un producto en servicio al menor costo. La naturaleza reactiva de estos

recubrimientos hace que, dependiendo de las características del medio de exposición, los productos de las reacciones de corrosión afecten de manera importante el mecanismo de protección tornando aún más complicado el procedimiento de selección. Sin embargo, teniendo en cuenta que todos los factores que afectan las propiedades eléctricas y electroquímicas son importantes en los procesos de degradación de sistemas sustrato metálico/recubrimiento expuestos a la atmósfera [6], es posible realizar análisis cinéticos y mecanísticos usando técnicas electroquímicas, SEM y métodos de análisis de superficie [7].

En el presente trabajo fue evaluado el comportamiento frente a la corrosión de chapas de acero recubiertas por inmersión en caliente con Zn o con una aleación 55%Al-Zn las que fueron expuestas, desnudas o pintadas con diferentes sistemas anticorrosivos, a la atmósfera urbana-industrial de La Plata durante 12 años y en CNS durante 80 días. Los estudios para caracterizar los productos de corrosión formados a distintos tiempos de exposición y tratar de dilucidar el mecanismo de protección de cada sistema fueron realizados mediante SEM, EDAX y DRX, complementados con ensayos de adhesión (ASTM D 3359/09) y electroquímicos aplicados a probetas sumergidas durante 1h en una solución 0,5M de Na₂SO₄ usada como electrolito soporte.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Fueron utilizadas muestras de chapa de acero/recubrimiento metálico de tipo comercial las cuales se pintaron con los esquemas comerciales indicados en la **Tabla 1**. El espesor de película fue medido con un Elcometer mod. 300, usando como referencia una chapa de acero desnudo y películas patrón de espesor conocido; los valores medidos son mostrados en la **Tabla 1**.

Para los ensayos electroquímicos fue usada una celda “ad-hoc” en la que una chapa desnuda o bien una pintada era el electrodo de trabajo. El área geométrica expuesta al electrolito en cada celda fue de 15,9 cm². Como electrodos de referencia y auxiliar fueron utilizados un electrodo calomel saturado (ECS) y una malla de Pt-Rh, respectivamente. El electrolito soporte, una solución 0,5M de Na₂SO₄ que proporciona un medio conductor poco agresivo, fue agregado a la celda 1h antes de realizar cada medida con el fin de permitir la humectación de la película existente sobre el sustrato. Los espectros de impedancia (EIE), realizados en función del tiempo de exposición al ambiente agresivo, fueron realizados en modo potencioestático al potencial de corrosión, en el rango de frecuencia $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 10^5 \text{ Hz}$ usando un FRA Solartron 1255 acoplado a una EI Solartron 1286. La amplitud de la señal fue de 10mV pico a pico. El procesamiento de los datos fue llevado a cabo mediante un conjunto de programas desarrollados por Boukamp [8]. Los valores promedio de las variables atmosféricas son presentados en la **Tabla 2**.

Tabla 1. Espesores medidos (µm)

Sistema	Rec. Metálico	Imprimación	Terminación	Espesor total
A/Z/SA	18	22	52	92
A/ZA/SA	20	22	52	94
A/Z/SE	18	4	87	109
A/ZA/SE	20	4	87	111
A/Z/SP	18	4	48	70
A/ZA/SP	20	4	48	72

Nota: A/Z/SA: acero galvanizado/sistema de pinturas base alquídica; A/ZA/SA: acero con recubrimiento 55%Al-Zn/sistema de pinturas base alquídica; A/Z/SE: acero galvanizado/sistema de pinturas base epoxídica; A/ZA/SE: acero con recubrimiento 55%Al-Zn/sistema de pinturas base epoxídica; A/Z/SP: acero galvanizado/sistema de pinturas base poliuretánica. A/ZA/SP: acero con recubrimiento 55%Al-Zn/sistema de pinturas base poliuretánica

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Exposición atmosférica

Durante su exposición atmosférica en la estación urbano-industrial del CIDEPINT el acero galvanizado y el acero/55%Al-Zn mostraron distinto grado de deterioro. Mientras el recubrimiento de cinc mostró en general el desarrollo de abundantes productos de corrosión, fundamentalmente ZnO y Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O, sobre el 55%Al-Zn y debido a la compleja estructura de la aleación, se observó el desarrollo de corrosión localizada como consecuencia de la disolución preferencial de la zona interdendrítica rica en cinc y la formación de una fina película de óxido de aluminio. Estos comportamientos condujeron a lo largo de los 12 años de exposición a una pérdida de espesor de recubrimiento que resultó ser 5 veces mayor para el cinc que para la aleación. La disminución de espesor del cinc fue de 11µm, lo que es indicativo de una velocidad promedio de disolución de 7,1g.m⁻²; estos valores son concordantes con los obtenidos por Rosales et al. [9] en ensayos

realizados en la estación de Villa Martelli, que posee niveles de SO_2 similares a los encontrados en La Plata. El estado final de las probetas se muestra en la **Figura 1**. Esto indica que la presencia del SO_2 tiene un marcado efecto acelerador sobre la velocidad de corrosión del cinc [10-12] ya que en ambientes sin este poluyente, su velocidad de corrosión es aproximadamente la mitad de la medida en este estudio [9]. La aleación 55%Al-Zn no mostró sensibilidad al ataque de este anión.

Tabla 2. Valores de las variables atmosféricas del período de exposición

Parámetro	Promedio anual	Parámetro	Promedio anual
Temperatura media ($^{\circ}\text{C}$)	15,9	Velocidad media del viento (Km.h^{-1})	13,8
Precipitación media (mm)	93,7	Tiempo de humectación	0,6
Humedad relativa (%)	79,7	SO_2 ($\text{mg.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)	7,3

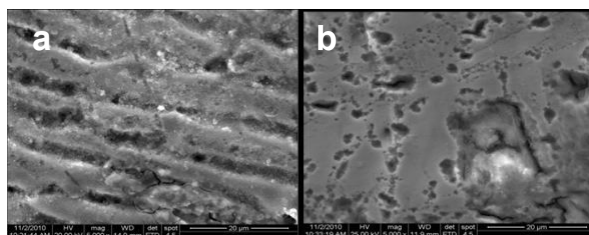


Figura 1. SEM luego de 12 años de exposición (5000X). a) 55%Al-Zn, b) Zn

El seguimiento periódico de las probetas realizado a través de ensayos electroquímicos puso en evidencia que al comienzo de la exposición los potenciales de corrosión estuvieron, para ambos sustratos, en valores cercanos a $-1,00$ V(ECS) y que en los primeros estadios de exposición, debido a la formación de la película de productos de corrosión fueron desplazándose hacia valores más nobles. Este efecto fue más marcado en el caso de 55%Al-Zn debido a la formación de una capa de óxidos protectores sobre la superficie [13]. Sin embargo, hasta los 1500 días de exposición se observaron oscilaciones de los valores de E_{corr} , atribuidos a la posible remoción de estas especies por el agua de lluvia. A partir de ese momento ambas superficies presentaron un comportamiento más estable, alcanzado la aleación 55%Al-Zn valores de potencial ligeramente más nobles.

Los espectros de impedancia obtenidos indican la presencia de dos constantes de tiempo, las que pueden asociarse a la compleja estructura de la película de productos de corrosión formada sobre la superficie constituida por una compacta capa interna de ZnO y a otra externa, porosa de $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6.\text{H}_2\text{O}$. El semicírculo de alta frecuencia es asociado con la contribución de la capa interna, es decir, R_1 y C_1 son, respectivamente, la resistencia y la capacidad correspondientes a la capa pasiva. La **Figura 2** muestra el diagrama de impedancia y el circuito equivalente propuesto. Las fluctuaciones observadas de los valores de estos componentes en función del tiempo de exposición se atribuyen a que, durante el proceso de corrosión atmosférica, una capa estructuralmente compleja de productos crece sobre la superficie de estos materiales. Este “film” superficial parece inhibir una mayor disolución del metal base aunque son las condiciones ambientales (régimen de lluvias, vientos, ciclos de humedad, temperatura y concentración de poluentes) las que determinan en qué extensión progresa la corrosión debido a que existe una competencia entre las cinéticas de remoción del “film” y de las reacciones que lo forman [12]. Para similares condiciones de exposición, la influencia de la composición del recubrimiento desnudo sobre la magnitud de las componentes resistivas-capacitivas de su impedancia es mostrada en la Fig. 3a-b.

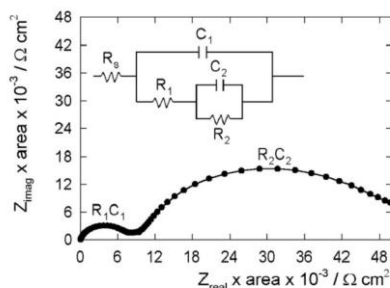


Figura 2. Espectro de impedancia y circuito equivalente propuesto.

Para similares condiciones de exposición, la influencia de la composición del recubrimiento galvánico sobre los valores de impedancia se muestra en la **Figura 3**. En ella puede observarse que el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_1) correspondiente a la aleación 55%Al-Zn es, en general, ligeramente mayor que la correspondiente al recubrimiento de cinc, mientras que la contribución resistiva de la película externa y porosa, R_2 , no muestra diferencias significativas entre los dos recubrimientos. Este mejor comportamiento de la aleación se atribuye a que la generación de una compacta película de productos de corrosión sella los sitios activos (fase interdendrítica rica en cinc) y, por ende, disminuye el ataque selectivo de la misma [14].

Los resultados obtenidos de la inspección visual periódica de las probetas pintadas pusieron en evidencia que en la atmósfera de La Plata el deterioro de los diversos sistemas dúplex procedió muy lentamente. En ningún caso se observó la aparición de productos de corrosión del acero ni delaminación, craqueado o agrietado del recubrimiento orgánico. A partir del cuarto año de exposición y debido al efecto de los rayos ultravioletas, los SE mostraron un significativo deterioro por tizado del recubrimiento. La película de terminación del SA exhibió importantes cambios de color y brillo acompañados de tizado, esto último condujo a la exposición del “primer” a partir del séptimo año. Ninguna muestra presentó ampollado o corrosión filiforme en la zona cercana a la cruz. El estado final de las mismas puede verse en la **Figura 4**.

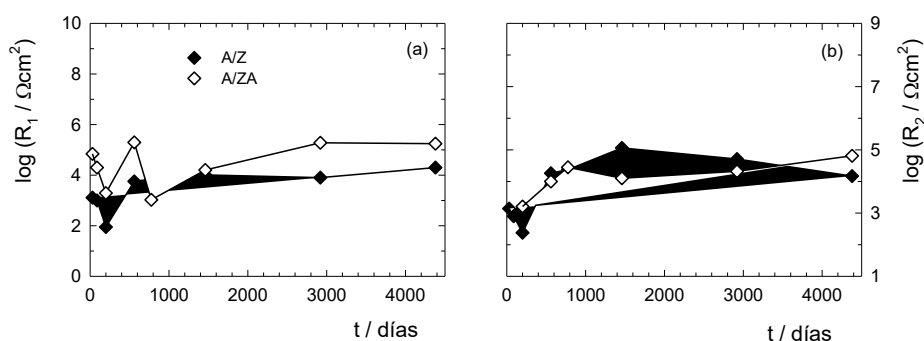


Figura 3. Evolución de R_1 y R_2 en función del tiempo de exposición.

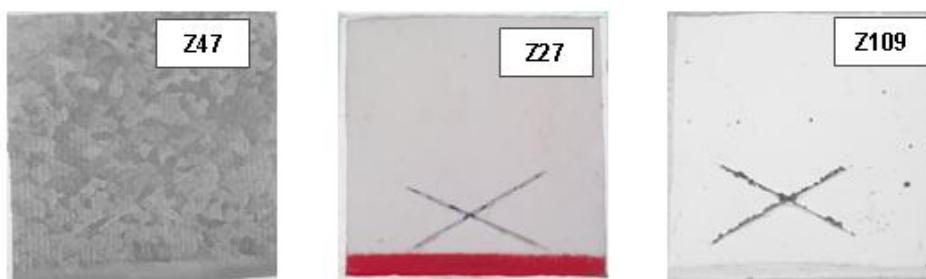


Figura 4. Sistemas dúplex base cinc luego de 12 años de exposición, a) SE, b) SA y c) SP.

A partir de los ensayos de impedancia fue factible distinguir la respuesta electroquímica de los distintos esquemas aplicados. En estos sistemas, el semicírculo de alta frecuencia se atribuye a la contribución del recubrimiento orgánico a la impedancia total del sistema y, dentro de aquélla, R_c y C_c representan respectivamente, la resistencia al flujo iónico y la capacidad dieléctrica. Por su parte, el de bajas frecuencias denota la existencia de un proceso de corrosión metálica en el que los componentes R_1 y C_1 permiten cuantificar la resistencia a la transferencia de carga y la capacidad de la doble capa electroquímica. Es importante remarcar que el proceso faradaico que ocurre sobre cierto tipo de superficies electroquímicamente muy activas es mucho más complejo y se describe mediante más de una constante de tiempo. Sin embargo, la simplificación asumida se debió a la imposibilidad de distinguir los distintos componentes de las complejas reacciones que ocurren sobre el Zn o la aleación 55%Al-Zn. Los valores de las componentes resistivas y capacitivas de la impedancia correspondiente a los tres sistemas ensayados durante 12 años son mostrados en el **Figura 5**. De acuerdo con ellos, las muestras A/Z/SP and A/ZA/SP ofrecieron un satisfactorio comportamiento anticorrosivo debido al elevado efecto barrera ($R_c \approx 10^7 - 10^8 \Omega\text{cm}^2$, $C_c \approx 10^{-10} - 10^{-9} \text{Fcm}^{-2}$); además, el único signo de corrosión localizado, detectado a los 12 años de exposición ($R_1 \approx 10^8 \Omega\text{cm}^2$, $C_1 \approx 10^{-10} \text{Fcm}^{-2}$) permite inferir que, aunque invisible a ojo desnudo, el proceso de corrosión en el sistema A/ZA/SP tenía lugar a una velocidad extremadamente baja. Tal comportamiento fue

fundamentalmente debido a que la estructuralmente homogénea y resistente película de pintura fue capaz de retener sus efectivas propiedades de barrera y, por lo tanto, evitar o limitar la corrosión del sustrato.

En los otros dos tipos de muestras valores más bien altamente fluctuantes (2 ó 3 órdenes de magnitud) de R_c fueron encontrados dentro de los primeros 1400 días de exposición pero luego, y hasta finalizar el ensayo, ellos permanecieron en el intervalo $10^6 - 10^4 \Omega\text{cm}^2$; por otro lado, su acoplada capacidad dieléctrica (C_c) siguió la misma tendencia inestable al comienzo del ensayo pero luego, el grado de deterioro alcanzado por los sistemas de pintado SA y SE a causa de las adversas condiciones climáticas, condujo a valores de $C_c \approx 10^{-6} - 10^{-5} \text{Fcm}^{-2}$, es decir, cercanos a los de las chapas A/Z y A/ZA desnudas.

De acuerdo a lo anterior y a pesar que la adhesión del sistema de pintado SP fue la más pobre al quitar la capa de pintura luego de la exposición el sustrato no mostró signos de corrosión (**Figura 6**).

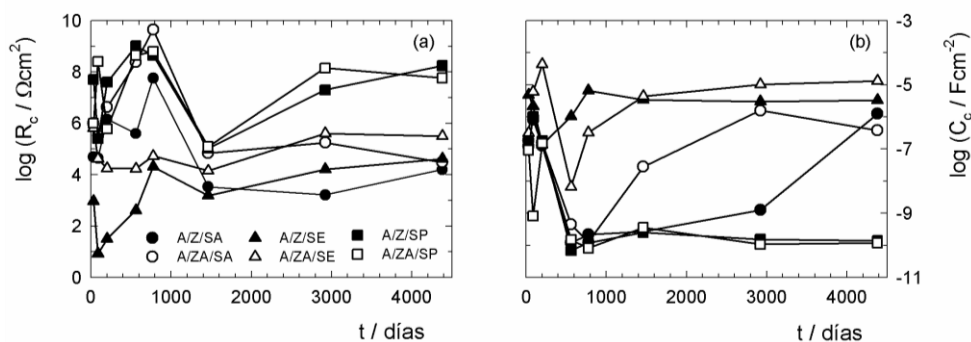


Figura 5. Evolución de los parámetros característicos de la película de pintura en función del tiempo de exposición

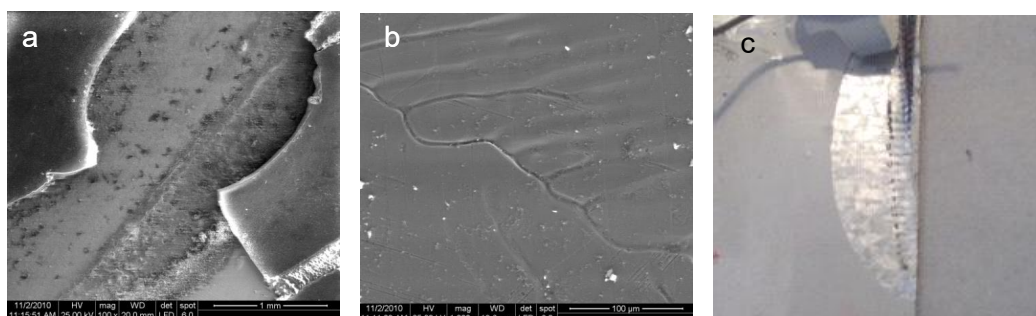


Figura 6. Fotografías del sistema A/Z/SP: a) SEM en zona de la cruz (100X), b) SEM de la misma zona luego de eliminar la pintura (1000X) y c) estado del sustrato al delaminar la pintura.

3.2 Exposición en Cámara de Niebla Salina

En CNS las diferencias de comportamiento de los sustratos sin pintar fueron muy marcadas. Luego de 200 h de exposición, las muestras de acero galvanizado en las que se hizo una cruz hasta llegar al acero base presentaron en esa zona óxido de hierro mientras que el resto de la superficie sufrió un importante ataque (aprox. 50% área corroída) con formación de un gran volumen de productos de corrosión identificados con DRX como simoncoleita ($\text{Zn}_6(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En cambio, en la aleación 55%Al-Zn la zona de la cruz exhibió productos de corrosión densos y oscuros (básicamente $\text{Al}(\text{OH})_3$) adheridos al sustrato. Como en el caso anterior, la cinética de corrosión del cinc estuvo fuertemente afectada por la presencia del anión agresivo. En el caso del 55%Al-Zn, la influencia del anión es nuevamente mucho menos marcada, presentando un buen efecto protector sobre el acero base y una baja velocidad de corrosión.

El ensayo acelerado de CNS mostró claras diferencias en el comportamiento de los tres sistemas dúplex estudiados. El mecanismo de deterioro observado en este caso fue distinto al del ensayo de intemperie ya que el anión, su concentración y el grado de humectación son diferentes y, además, en CNS la ausencia de radiación evitó que los recubrimientos presentaran cambios de color, brillo o significativa degradación por tizado.

En concordancia con lo observado durante la exposición atmosférica y a pesar de la escasa adhesión del recubrimiento orgánico, el sistema con mejor performance fue el SP al mantener alta resistencia al flujo

iónico, inexistencia de ampollado e inalterable aspecto exterior a lo largo del ensayo. En el sistema SE, el ampollamiento seguido por delaminación del recubrimiento comenzó a los 65 días. El peor comportamiento fue el del sistema SA ya que luego de 5 días de exposición se observaron pequeñas ampollas distribuidas sobre toda la superficie. Las tendencias de comportamiento de los distintos sistemas dúplex resultaron independientes del sustrato considerado.

4. CONCLUSIONES

En la atmósfera estudiada, los recubrimientos galvánicos estudiados mostraron comportamientos diferenciados: el cinc permaneció reactivo y con una velocidad de corrosión relativamente elevada, mientras que la aleación 55%Al-Zn presentó una baja actividad electroquímica debido a la formación de una capa de óxidos protectores.

En el caso de los sustratos pintados, el sistema SP, a pesar de ser el que presentó menor adhesión, ofreció un mayor efecto barrera por lo cual aportó una mayor protección anticorrosiva. Por su parte, el sistema SA tuvo una buena performance hasta los 6-7 años, luego la película de terminación fue totalmente degradada por acción de la radiación UV, sin embargo, el “primer” mantuvo la adhesión y protección al sustrato por algunos años más. El sistema SE, si bien tuvo una excelente adhesión, fue el de peor performance debido a su baja resistencia al UV.

En CNS, el cinc tuvo un alto grado de corrosión con formación de productos de corrosión voluminosos. El 55%Al-Zn tuvo una buena performance con bajo grado de ataque y formación de productos de corrosión estables y protectores. En el caso de las probetas pintadas, también en este ensayo el sistema SP mostró la mejor performance protectora. Los otros dos sistemas fallaron por ampollado pero el comportamiento menos satisfactorio correspondió al sistema SA.

Dadas las características diferenciales generadas en cada uno de los ambientes de exposición, los mecanismos de falla de los sistemas en estudio fueron diferentes.

5. AGRADECIMIENTOS: *Los autores del trabajo 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.*

6. REFERENCIAS

- [1] S. Feliú y M. Morcillo, “Corrosión y protección de los metales en la atmósfera”, 1982, Bellaterra S.A., Barcelona.
- [2] V. Kucera and E. Mattson, “Corrosion mechanisms”, 1986, Ed. F. Mansfeld, M. Dekker Inc., New York.
- [3] S.G. Stratmann and H. Streckel, Corrosion Science, Vol. 30 (1990), p. 689.
- [4] A.R. Cook, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 23(3) (1976), p. 5.
- [5] Koji Tachibana, Yasufumi Morinaga, Masami Mayuzumi, Hot dip Wne Zn and Zn–Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area. Corrosion Science, Vol. 49 (2007), p. 149–157.
- [6] U.R. Evans, Nature, Vol. 1 (1965), p. 206.
- [7] S. Ito, H. Kihira and T. Murata, ASTM STP 965, 1988, Eds. S.W. Dean and T.S. Lee, ASTM. Philadelphia.
- [8] B.A. Boukamp, Report CT88/265/128, CT89/214/128, 1989, University of Twente, The Netherlands.
- [9] Mapas de corrosividad Atmosférica de Argentina. Ed. B.M. Rosales, (1997) p 127-132.
- [10] L. Veleva a, M. Acosta, E. Meraz, Atmospheric corrosion of zinc induced by runoff. Corrosion Science, Vol. 51 (2009), p. 2055–2062.
- [11] J. Morales, F. Díaz, J. Hernández-Borges, S. González. Atmospheric corrosion in subtropical areas: XRD and electrochemical study of zinc atmospheric corrosion products in the province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain), Corrosion Science, Vol. 48(2), p. 2006, 361-371.
- [12] D. de la Fuente, J.G. Castano, M. Morcillo, Long-term atmospheric corrosion of zinc. Corrosion Science, Vol. 49 (2007), p. 1420–1436.
- [13] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 1974, NACE, Houston, USA.
- [14] WGao, BE, ME D Phil, et al. IPENZ Transaction, Vol 24, N° 1/EMCh, (1997), p. 51 – 60.