

PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE ACERO ELECTROCINCADO CON PRODUCTOS NO TÓXICOS Y AMBIENTALMENTE ACEPTABLES

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

* *CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET), Av. 52 s/n entre 121 y 122 B1900AYB La Plata, Argentina.*
E-mail: direccion@cidepint.gov.ar

** *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CCTM, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000, São Paulo – SP, Brasil. E-mail: tomazuk@gmail.com*

Palabras Claves: cinc; películas de conversión; impedancia electroquímica; tecnologías verdes

RESUMEN

A lo largo de muchos años, los tratamientos de pasivación basados en cromatos han sido usados como promotores de recubrimientos de conversión con resultados altamente satisfactorios. Aunque su efectividad no permite duda alguna, su composición química genera una serie de problemas relacionados con el medio ambiente. Los compuestos de Cr(VI) son carcinogénicos y tóxicos en tal grado que dentro de muy pocos años su uso será prohibido a nivel mundial. Consecuentemente, diferentes productos alternativos formulados con sustancias químicas no tóxicas, o con muy baja toxicidad, han sido reportados. Desafortunadamente, ninguno de ellos provee una eficiencia protectora similar a la de los cromatos. En este trabajo se evalúa el comportamiento frente a la corrosión de acero electrolgalvanizado protegido con recubrimientos alternativos libres de Cr(VI). Para tal fin se han utilizando técnicas electroquímicas (curvas de polarización y espectroscopia de impedancia) durante la inmersión en soluciones 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl. La morfología de su superficie fue estudiada mediante microscopia electrónica de barrido y el análisis superficial fue realizado por EDS. Los resultados experimentales obtenidos hasta el momento permiten inferir que los recubrimientos pasivados con Cr(III) ensayados podrían constituir una alternativa aceptable a los basados en Cr(VI) aunque no han mostrado una efectividad equivalente a ellos.

1. INTRODUCCIÓN

Las tecnologías limpias son propias del nuevo milenio e implican el desarrollo de aquéllas que protejan al medio ambiente en toda la cadena de producción, eliminando la generación de agentes contaminantes desde la obtención de las materias primas hasta el envasado y transporte del producto final. Con este fin, el sector tecnológico ha invertido un enorme esfuerzo para aumentar la productividad y reducir el costo de las empresas mediante: 1) el tratamiento de los efluentes; 2) el uso de un sistema soporte para la sustitución de materias primas; 3) la mejora en los procesos de producción buscando minimizar la incidencia de los poluentes; 4) la reducción de los rechazos generados; 5) el reciclado, que involucra el diseño industrial de productos que respeten el medio ambiente; y por fin, 6) la concentración de esfuerzos para transformar las áreas industriales en regiones ambientalmente favorables.

Los compuestos basados en cromo hexavalente son ampliamente utilizados en acabados y en la protección anticorrosiva de superficies metálicas correspondientes a equipamientos eléctricos, industrias aeronáutica, alimenticia y automotriz, donde las chapas de acero electrocincado son tratadas con recubrimientos de conversión a base de cromatos para conferir buena adherencia al sistema de pintado a aplicar con fines de protección y estéticos. Cualquiera de esos compuestos es clasificado como cancerígeno, utiliza soluciones fuertemente ácidas que generan gases venenosos durante el proceso de producción y tiene características fuertemente oxidantes, todo lo cual torna económicamente inviables a los procesos de tratamiento de efluentes debido a regulaciones ambientales y protectoras de la biodiversidad cada vez más numerosas y restrictivas. Actualmente, los Estados Unidos y la Unión Europea imponen restricciones a la importación de productos que contienen cromo hexavalente, por consiguiente, en el ámbito global se está trabajando esforzadamente para encontrar alternativas a este tipo de compuestos y competir en esos mercados.

Los tratamientos de conversión involucran la exposición de una superficie metálica a una solución química con el objetivo de generar una fina capa de un producto de reacción fuertemente adherido. Si este producto es electroquímicamente activo (por ej., cinc, estaño o sus aleaciones) suele ser sometido a pretratamientos químicos especiales, adaptados para cada aplicación individual, con el propósito de hacerlo cumplir las demandas de calidad (color, resistencia al manchado), propiedades de conformado, resistencia a la corrosión, adherencia de la pintura y resistencia de sus películas a la delaminación en bordes. Las principales funciones de la capa de conversión son: a) retardar el inicio de la corrosión del cinc; b) dar brillo y/o pulir química o electroquímicamente las capas de cinc recién depositadas; c) aumentar la adherencia de las películas de pintura aplicadas posteriormente, y d) conferir color a la capa de cinc [1]. Conforme a los resultados obtenidos por Gigandet y Azzerri [2], la capa de conversión no se forma sin la disolución del metal (cinc). Por su parte, el recubrimiento contiene cromo en los estados de oxidación de Cr^{3+} y Cr^{6+} , el primero brindando un efecto barrera aislante y el segundo un efecto de auto sellado. Los cromatos son relativamente móviles dentro del recubrimiento y esta propiedad sería la responsable del efecto de auto sellado cuando se daña la película superficial, lo cual favorece la resistencia a la corrosión. La capa formada es muy blanda y se daña fácilmente antes de secarse. Se cree que durante el proceso de secado ($\approx 24\text{h}$ a temperatura ambiente) se produce la transformación del hidróxido de cromo en óxidos de cromo hidratados [3-5].

Si bien el empleo de Cr^{6+} en el baño de cromatización está aún permitido, directivas europeas, japonesas y americanas, siempre más atentas a los aspectos ecológicos, tienden a restringir su uso [6]. Es decir, el desafío planteado al conocimiento implica la ejecución de un intenso esfuerzo científico-tecnológico con el fin de intentar desarrollar recubrimientos de conversión ambientalmente amigables (“green chemistry solutions”), y capaces de alcanzar niveles de calidad y durabilidad comparables a los ofrecidos por el Cr^{6+} . Por tal motivo, actualmente están surgiendo nuevas formulaciones pasivantes para películas de cinc o estaño.

En el presente trabajo son presentados resultados obtenidos con acero electrogalvanizado sometido a un tratamiento de pasivación basado en Cr^{3+} . La morfología superficial de estas muestras fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mientras que su comportamiento frente a la corrosión en contacto permanente con una solución $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl fue monitoreado usando técnicas electroquímicas de AC y DC.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Preparación de las muestras: chapas de acero electrogalvanizado de $(7,5 \times 10 \times 0,1\text{ cm})$ fueron fabricadas industrialmente usando un baño libre de cianuro que contenía $\text{Zn}^{2+} 10\text{ g.L}^{-1}$, $\text{NaOH } 140\text{ g.L}^{-1}$ y aditivos comerciales ($T = 25^\circ\text{C}$, densidad de corriente catódica 2 A.dm^{-2} durante 45 minutos). Después de la deposición de cinc, las muestras fueron sumergidas en baños conteniendo sales de cromo trivalente con el propósito de formar complejos a base de óxidos de cromo constituyentes de las siguientes películas de conversión: Cr^{3+} azul (UF); Cr^{3+} amarillo (UY), o Cr^{3+} verde (Z80). Para cada tratamiento fue formulado un baño comercial específico de acuerdo a las recomendaciones establecidas por el respectivo proveedor (Tabla 1). Las superficies fueron activadas en solución $0,5\%$ HNO_3 durante 10s y luego enjuagadas con agua desionizada antes de aplicar el tratamiento de conversión. Posteriormente, vueltas a enjuagar y dejadas secar a temperatura ambiente. La identificación y características de los recubrimientos son mostradas en la Tabla 2.

Tabla 1. Características del baño y condiciones de operación

Identificación	Concentración (%)	pH	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de inmersión (s)
UF	25	2,0	25	30
UY	20	2,4	25	60
Z80	12,5	1,8	60	60

Tabla 2. Identificación y características de los recubrimientos

Identificación	Descripción	Composición	Espesor medio (μm)
UF	Zn + Cr^{3+} azul	1,2%Cr; resto Zn	$12,72 \pm 0,76$
UY	Zn + Cr^{3+} amarillo	3,3%Cr; 0,6%S; resto Zn	$16,62 \pm 1,73$
Z80	Zn + Cr^{3+} verde	7,3%Cr; 0,6%Co; resto Zn	$8,60 \pm 0,18$

Medidas del espesor: el espesor del recubrimiento fue medido con el equipo Helmut Fischer DUALSCOPE MP4 conforme a la norma ASTM B499:1996(2002). Para evaluar el espesor de la capa de conversión, las muestras fueron cortadas, pulidas y luego su sección transversal analizada mediante SEM.

Morfología y análisis químico semi-cuantitativo: la morfología de los recubrimientos fue observada mediante SEM mientras que el microanálisis de la superficie fue realizado usando EDS.

Ensayos electroquímicos: Se utilizó una celda electroquímica con tres electrodos en la que, el electrodo auxiliar era una chapa de Pt, el de referencia uno de Calomel saturado (ECS) y el de trabajo cada muestra a estudiar. Los ensayos de polarización potenciodinámica fueron realizados con el equipo Solartron 1280 a una velocidad de barrido de $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en el intervalo $\pm 0,3\text{V}$ con respecto al potencial de circuito abierto. Antes de comenzar cada barrido, realizado desde el límite catódico hacia el límite anódico, se dejó estabilizar el sistema durante 10 min para determinar el potencial de circuito abierto.

Para las medidas de impedancia electroquímica (EIE), dos tubos de acrílico (polimetil-metacrilato) fueron pegados sobre cada chapa metálica (electrodo de trabajo) con un adhesivo adecuado, definiendo en cada caso un área geométrica de $15,9\text{cm}^2$. Una abertura en la parte superior de cada celda permitía incorporar en el momento de la medida el contra-electrodo, una malla de Pt-Rh con muy baja impedancia orientada paralela al electrodo de trabajo, y junto a él un electrodo de referencia de Calomel saturado (ECS). El electrolito usado fue una solución acuosa $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Los espectros de impedancia fueron obtenidos, en modo potencioestático y al potencial de corrosión, usando un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1255 FRA acoplado a una interfase electroquímica Solartron EI 1286 y a una PC controlados todos por el programa Zplot®. El intervalo de frecuencias barrido fue $10^{-2} \leq f \text{ (Hz)} \leq 10^5$ y la amplitud de la señal sinusoidal 15mV . El tiempo de inmersión total fue el necesario para que los productos de corrosión blancos depositados sobre las distintas superficies fuesen visibles a ojo desnudo. Los datos colectados en las distintas instancias de muestreo a lo largo del período de inmersión fueron analizados e interpretados en base al método desarrollado por Boukamp [7]. Todos los experimentos electroquímicos fueron ejecutados a la temperatura del laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$) y usando una jaula de Faraday para minimizar cualquier tipo de interferencia electromagnética.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Tabla 2** ilustra que el espesor total de las muestras **UY** era mayor que el de las **UF** y **Z80**; además, ellos eran uniformes y exhibían una apariencia brillante en toda su superficie. El análisis semi-cuantitativo de las superficies realizado con EDXS reveló la presencia de azufre en las muestras **UY**, asociado, probablemente, con los iones sulfato contenidos en el baño de tratamiento, y de cobalto en las **Z80**, el cual fue incorporado con el fin de mejorar las propiedades protectoras del recubrimiento [8].

3.1 Morfología

La morfología superficial de los recubrimientos de conversión fue observada con SEM a 1.000X (**Figura 1**). Todas las muestras exhibieron rugosidad superficial. Asimismo, las **UF** (**Figura 1.a**) mostraron algunas fisuras superficiales (indicadas por las flechas) que disminuyeron sus propiedades protectoras. Por su parte, las **UY** (**Figura 1.b**) mostraron una estructura homogénea con crecimiento nodular y pequeñas fisuras; finalmente, las **Z80** (**Figura 1.c**), presentaron una estructura tipo gel sin presencia de la red de fisuras característica de los recubrimientos cromatados debido, tal vez, a su bajo espesor [9].

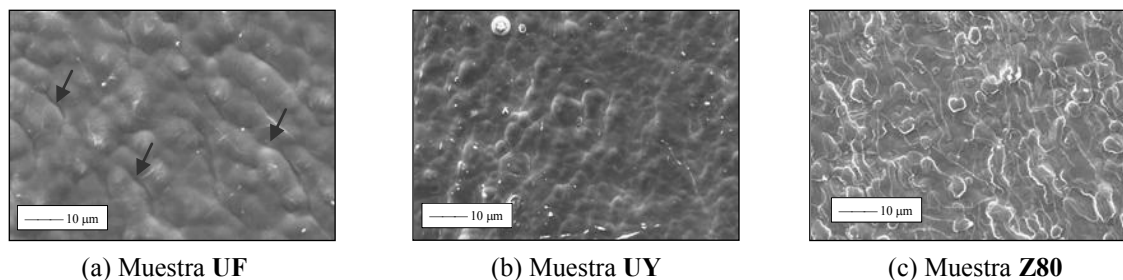


Figura 1. Microestructura de los recubrimientos ensayados.

3.2 Comportamiento electroquímico

3.2.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámica fueron trazadas para todas las muestras investigadas. En la **Figura 2** pueden verse curvas típicas obtenidas para acero electrolgalvanizado + tratamiento de conversión en contacto con la solución 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl. Las representaciones E vs. Log j presentadas ponen en evidencia que las muestras **UF** exhiben una mayor tendencia termodinámica a corroerse (E_{corr} más negativos) que las muestras **UY** y **Z80**. Esta mayor resistencia a la corrosión así como también un mayor efecto barrera pueden ser debidos no sólo a su mayor contenido de cromo sino también a la homogénea morfología de su recubrimiento superficial vistos en la **Figura 1.b** y **1.c**. Por otro lado, la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) de las muestras **Z80** fue un orden de magnitud menor que la correspondiente a las otras dos muestras investigadas y algo inferior a la de la muestra de Cr⁺⁶ usada como referencia. Tal decrecimiento de la velocidad de corrosión fue atribuido a la efectiva acción anticorrosiva aportada por el Co incorporado a la capa de conversión.

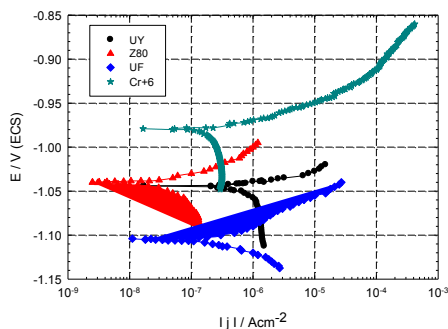


Tabla con valores de referencia

Muestra	$E_{corr} / V(ECS)$	$J_{corr} / A.cm^{-2}$
UY	-1,044	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Z80	-1,031	$1,0 \cdot 10^{-8}$
UF	-1,103	$1,8 \cdot 10^{-7}$
Cr ⁺⁶	-0,978	$6,1 \cdot 10^{-8}$

Figura 2. Curvas de polarización de acero electrolgalvanizado tratado con Cr³⁺ y Cr⁶⁺ (usado como referencia) en solución 0,5 mol.L⁻¹ NaCl y Tabla con valores de los parámetros determinados.

3.2.2 Medidas de impedancia (EIE)

Las medidas de EIE en la solución 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl fueron realizadas hasta la aparición de productos de corrosión blancos detectables a simple vista. El módulo ($|Z|$) y ángulo de fase (θ) de los espectros de impedancia de las muestras **UF**, **UY** y **Z80** en función del tiempo de exposición son presentados en la **Figura 3**. Los gráficos ubicados a la izquierda de la figura corresponden a tiempos de inmersión cortos ($t \leq 24h$) y los de la derecha abarcan desde el primer día hasta el fin del ensayo.

3.2.2.1 Corto tiempo de inmersión

A bajas frecuencias puede observarse que la muestra **Z80** presenta valores iniciales de $|Z|$ mayores que los correspondientes a las muestras **UF** y **UY**. Este comportamiento resulta coherente con los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica y confirman que la protección contra la corrosión aportada por el tratamiento de conversión **Z80** resulta más efectiva debido a la estructura más compacta del recubrimiento. Luego de 60min de exposición, el $|Z|$ a medias y bajas frecuencias decrece casi un orden de magnitud, manteniéndose en aproximadamente $10^3 \Omega cm^2$, lo que sugiere la existencia de una interfaz electroquímicamente activa. Los valores del $|Z|$ a altas frecuencias están relacionados con el efecto barrera aportado por la película de conversión y un ligero incremento del $|Z|$ es indicativo de una mayor capacidad protectora de la película debido, probablemente, al bloqueo superficial provocado por la acumulación de los productos de corrosión dentro y sobre la película de conversión.

Para las muestras **UF** y **UY**, la levemente mayor impedancia de la muestra **UF** está en concordancia con la pequeña diferencia entre las velocidades de corrosión observadas en la **Figura 2**. Además, las oscilaciones del ángulo de fase observadas a lo largo del rango de frecuencias considerado sugieren un mecanismo activo de disolución-pasivación en la interfaz película de conversión/cinc a tiempos cortos de inmersión en el electrolito, el que puede ser relacionado con la presencia de fisuras en la película de conversión (**Figura 1a** y **1b**).

3.2.2.2 Largo tiempo de inmersión

Comparando los diagramas de Bode presentados en la **Figura 3** para tiempos cortos y largos de inmersión, puede observarse que los mayores cambios se producen durante el primer día de inmersión en la solución de NaCl. A tiempos mayores, el valor del módulo de impedancia a bajas frecuencias se mantiene en el orden de $10^3-10^4 \Omega cm^2$, lo que es indicativo de la existencia de actividad electroquímica en la interfaz tratamiento de

conversión/cinc. Este hecho hace que el espesor de la película de cinc juegue un importante rol en la protección anticorrosiva cuando deben ser considerados largos tiempos de inmersión. La detección de productos de corrosión blancos definió el fin del ensayo. Para las muestras **UF** estos fueron detectados a los 44 días, mientras que para las muestras **UY** y **Z80** la detección tuvo lugar a los 57 y 70 días, respectivamente.

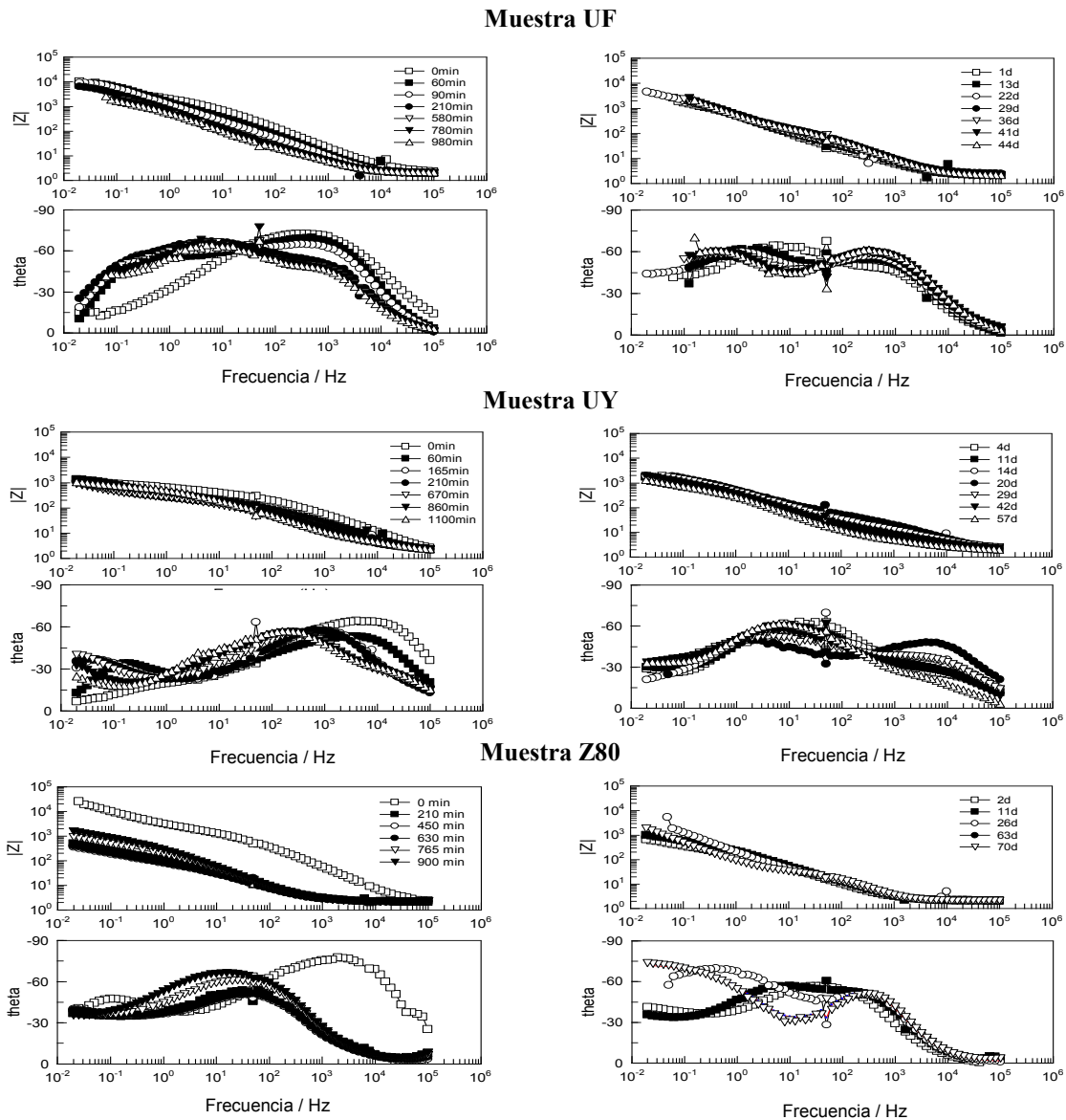


Figura 3. Espectros de impedancia para cortos y largos tiempos de inmersión.

3.2.3 Componentes resistivos y capacitivos de la impedancia

El circuito equivalente que permite describir adecuadamente el comportamiento de los sistemas en estudio presenta tres constantes de tiempo R_1C_1 (R_1C_1 asociada a la película de conversión, R_2C_2 (en serie con R_1) al proceso de corrosión del recubrimiento de cinc y R_3C_3 a los productos de corrosión acumulados en la base de los poros de la película de conversión) y una componente difusional asociada a la reacción de oxígeno. Como resultado de la dinámica de cambios superficiales y la heterogénea morfología de los productos de corrosión del cinc formados durante el ensayo se observó una alta dispersión de las constantes de tiempo asociadas al proceso.

3.2.3.1 Evolución de los Componentes de la impedancia

Como se mencionara previamente, cuando se la utiliza sin otro tipo de protección, la extremadamente pobre protección barrera ($R_1 \approx 10^2-10^3 \Omega\text{cm}^2$) aportada por la película de conversión hace posible que la reacción de corrosión del cinc se inicie en los primeros minutos de inmersión en la solución de NaCl. Este hecho

quedó representado por el rápido crecimiento y altos valores ($10^{-5} - 10^{-6} \text{Fcm}^{-2}$) de la capacidad dieléctrica (C_1) asociada a la resistencia R_1 . Con el incremento del tiempo de inmersión, las diferencias de comportamiento observadas entre las muestras **Z80**, **UF** y **UY** fueron menos significativas. Sin embargo, el peor comportamiento protector fue exhibido por las muestras **UF**, cuyo ensayo se dio por terminado a los 44 días de inmersión debido a la intensa y uniforme degradación sufrida. Además, para ningún tiempo de inmersión se obtuvo un control difusional del proceso de disolución del cinc, debido, probablemente, a que el bajo contenido de Cr(III) presente en la película de conversión, (1,2%), no resultó suficiente como para proveer algún tipo de protección anticorrosiva al sustrato de cinc.

La película de conversión aplicada en las muestras **Z80** presentó las mejores propiedades protectoras contra el ataque de la base de cinc expuesta al medio corrosivo seguidas por las muestras **UY**. Luego de cierto tiempo de exposición, los valores de las componentes de la impedancia para ambas muestras se hacen más cercanos y presentan una tendencia a estabilizarse, lo cual es de esperarse debido a que los elevados valores capacitivos obtenidos evidencian el alto grado de corrosión y la formación de productos.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Con el recubrimiento más uniforme se obtuvo la menor velocidad de corrosión.
2. La morfología de las muestras **UF** y **UY** presentó fisuras que favorecieron la permeación del electrolito hacia el sustrato, induciendo una acelerada degradación del recubrimiento base cinc.
3. Las técnicas electroquímicas demostraron ser una herramienta poderosa para caracterizar los diferentes tratamientos de conversión.
4. A pesar de su menor espesor de película, el recubrimiento **Z80**, más uniforme, mostró la menor velocidad de corrosión.
5. Los tratamientos de conversión analizados muestran resultados interesantes pero la ya vigente legislación que impone la prohibición total de utilizar compuestos de Cr^{6+} en los tratamientos anticorrosivos exige la realización de nuevos y más profundos estudios destinados a generar productos alternativos efectivos y eficientes tanto desde el punto de vista anticorrosivo como del toxicológico.

5. AGRADECIMIENTOS

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) de Argentina, y al Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CCTM) de San Pablo, Brasil, por el apoyo económico brindado para su ejecución.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bibber, J., "An overview of nonhexavalent chromium conversion coatings—Part II: Zinc", *Metal Finishing*, Vol 100 (2002), p. 98-102.
- [2] Gigandet, M.P., Faucheu, J., Tachez, M., "Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 89 (1997), p. 285-291.
- [3] Lecourt, S. & Mysson, C., "Conversion Coatings", Cap. 29, 1996, *The Book of Steel*.
- [4] Shigeyoshi Maeda, "Surface Chemistry of Galvanized Steel Sheets Relevant to Adhesion Performance", *Review Paper, Progress in Organic Coatings*, Vol. 28 (1996), p. 227-238.
- [5] Nilsson, J., Hörnström, S., Hedlund, E. & Uvdal, K., "Characterization of Chromatized Hot-Dip Galvanized Steel and 55%Al-Zn Coated Steel Using ESCA and AES", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 19 (1992), p. 379-385.
- [6] WTO, World Trade Organization Committee on Trade on Environment Market Access Impact of Eco-labeling requirements, Bélgica, 1998.
- [7] Boukamp, B.A. "Equivalent Circuit", report CT88/265/128, CT89/214/128, 1989, University of Twente, The Netherlands.
- [8] Fratesi, R., Roventi, G., Tomachuk, C.R., "Zinc-cobalt electrodeposition from chloride baths", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 27 (1997), p. 1088-1094.
- [9] Martyah, N.M., McCaskie, J.E., Harrison, L., "Surface structures of zinc chromate coatings", *Metal Finishing*, Vol. 94, (1996), p. 20-27.