

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Influencia de la preparación superficial en el comportamiento frente a la corrosión de sistemas Dúplex

P.R. Seré^{1, 2}, C. Deyá^{1, 2}, C.I. Elsner^{1, 2*}, A.R. Di Sarli¹

¹Grupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CCT-CONICET La Plata, Av. 52 s/n entre 121 y 122. CP 1900, La Plata-Argentina

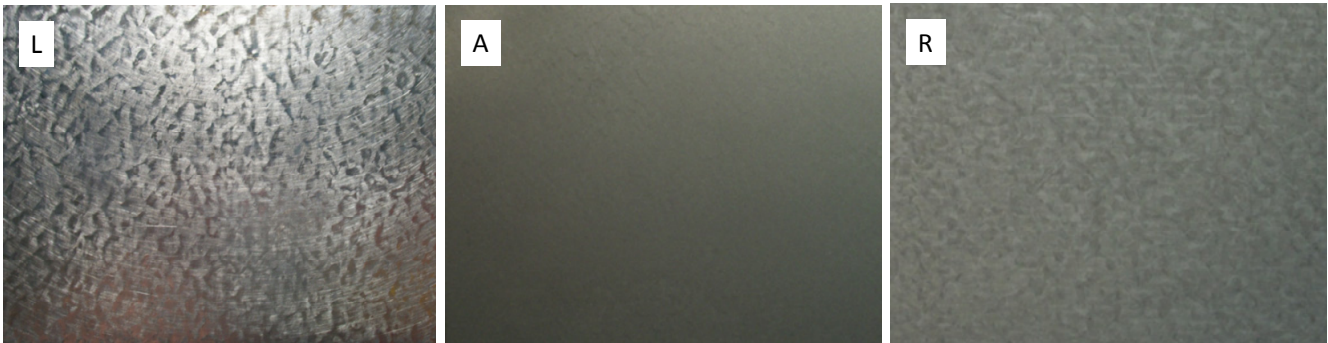
²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Av. 1 esq. 47. CP 1900, La Plata-Argentina

Email: cielsner@ing.unlp.edu.ar, anelpire2@cidepint.gov.ar, estelectro2@cidepint.gov, ardisarli@cidepint.gov.ar

Preferencia de presentación (oral o póster): póster

Palabras Claves: Sistema dúplex, Preparación superficial, Galvanizado.

Resumen Grafico:



En la figura se presenta una fotografía de la superficie de las muestras luego de ser sometidas a las distintas preparaciones superficiales. Es muy difícil obtener buena adherencia de la pintura sobre superficies nuevas recubiertas con zinc. Un método utilizado para mejorar la adhesión es exponer la chapa a la intemperie durante un período mayor a 6 meses, en el que se forma carbonato de cinc. Esto modifica la tensión superficial y la rugosidad mejorando la adhesión. Otra alternativa es utilizar pretratamientos químicos a base de cromatos y/o fosfatos los cuales son perjudiciales para la salud de las personas y el medio ambiente. En el presente trabajo chapas de acero galvanizado fueron sometidas a distintas formas de preparación superficial: lijado (L), arenado (A) y recocido (R). Las muestras se pintaron con una pintura al solvente. Se evaluó la adhesión y el comportamiento frente a la corrosión de los sistemas dúplex mediante ensayos de inmersión en solución 0,5 M NaCl, en cámara de niebla salina (CNS) y en cámara de humedad (CH). Se evaluó la adhesión, el nivel de ampollado y el grado de corrosión. En CH el arenado mostró un excelente comportamiento. En CNS el recocido tuvo la mejor performance.

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Influencia de la preparación superficial en el comportamiento frente a la corrosión de sistemas Dúplex

P.R. Seré^{1,2}, C. Deyá^{1,2}, C.I. Elsner^{1,2*}, A.R. Di Sarli¹

¹Grupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CCT-CONICET La Plata, Av. 52 s/n entre 121 y 122. CP 1900, La Plata-Argentina

²Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Av. 1 esq. 47. CP 1900, La Plata-Argentina

*Autor correspondiente: cielsner@ing.unlp.edu.ar

ABSTRACT

It is very difficult to obtain good paint adhesion on new zinc surfaces. One of the most used methods to improve paint adhesion is to expose outdoor the galvanized steel sheet during a period longer than six months. During this time zinc carbonate on the surface is formed, this modifies the surface tension and roughness improving adhesion. Another alternative is to use chemical pretreatments based in chromate and/or phosphates that are damaging to the health of people and the environment. In this paper mechanical (sanding or polished) or thermal (annealing at 460 °C for 10 min) pretreatments were tested on galvanized steel obtained by hot dip. Then the samples were painted with a solvent base paint free of anticorrosive pigments. Adhesion and corrosion behavior of duplex systems was evaluated through immersion tests in 0.5 M NaCl solution, or exposure to the salt spray or humidity chamber. An artificial defect was made in the samples to simulate damage to the organic coating in service. The film blistering and delamination level as well as the corrosion degree in the area adjacent to the defect were evaluated by visual inspection according to ASTM standards. The three surface pretreatments showed differences in the adhesion degree and the corrosion behavior during accelerated aging tests. In environments with high humidity but aggressive anions-free sandblasting showed an excellent performance. In presence of chloride the thermal annealing treatment had the best performance.

Keywords: Duplex systems, Surface treatments, Galvanized steel.

RESUMEN

Es muy difícil obtener buena adherencia de la pintura sobre superficies nuevas recubiertas con zinc ya sean pasivadas o no. Uno de los métodos más utilizados para mejorar la adhesión de la pintura es exponer la chapa a la intemperie durante un periodo mayor a 6 meses para que se oxide. Durante este tiempo sobre la superficie se forma una película de carbonato de cinc que al modificar la tensión superficial y la rugosidad mejora la adhesión. Otra alternativa es utilizar pretratamientos químicos a base de cromatos y/o fosfatos los cuales se conoce son perjudiciales para la salud de las personas y el medio ambiente. En el presente trabajo se ensayaron pretratamientos mecánicos (arenado y lijado) o térmico (recocido a 460 °C durante 10 min) sobre acero galvanizado obtenido por inmersión en caliente. Luego las muestras se pintaron con una pintura base solvente sin pigmentos anticorrosivos. Se evaluó la adhesión y el comportamiento frente a la corrosión de los sistemas dúplex mediante ensayos de inmersión en solución 0,5M NaCl, o de exposición en cámara de niebla salina o en cámara de humedad y temperatura controladas. A las muestras se les introdujo un defecto artificial para simular un daño del recubrimiento orgánico en servicio. El nivel de ampollado, la delaminación en la zona adyacente al defecto y el grado de corrosión se evaluaron mediante inspección visual de acuerdo a normas ASTM. Los tres pretratamientos superficiales mostraron diferencias en el grado de adhesión y en el comportamiento durante los ensayos acelerados de envejecimiento. En ambientes con alta humedad y ausencia de aniones agresivos el arenado mostró un excelente comportamiento. En presencia de cloruros, el tratamiento térmico de recocido tuvo la mejor performance.

Palabras Claves: Sistema dúplex, Preparación superficial, Galvanizado.

1. Introducción

El acero galvanizado es cada vez más utilizado en las industrias de la construcción, automotriz, y de electrodomésticos dada su excelente performance frente a la corrosión y su bajo costo comparado con otros recubrimientos [1, 2]. Ya sea por razones estéticas y/o para incrementar su resistencia a la corrosión, en la mayoría de los usos el acero galvanizado es pintado dando lugar al sistema conocido como dúplex. En este, está fehacientemente acreditada la existencia de un efecto sinérgico, es decir, el sistema acero/cinc/pintura tiene una performance superior a la suma de los sistemas acero/pintura y acero/cinc [3, 4]. Para que este sistema provea una satisfactoria performance en servicio es importante seleccionar adecuadamente la pintura a aplicar y realizar una preparación superficial tal que asegure máxima adhesión entre la pintura y el acero galvanizado. Si bien no existe una consistente correlación entre la fuerza de adhesión en la interfaz pintura/sustrato metálico y la resistencia al agua o a la corrosión, el mantenimiento de algún nivel de adhesión es beneficioso para evitar la propagación de la corrosión y la delaminación de la película de pintura [5], principal causa de falla en servicio del acero galvanizado pintado [6]. Es bien conocido que la adhesión entre la pintura y acero galvanizado es muy baja si la superficie de este último es “nueva”, esto es luego del proceso de fabricación [6]. Para mejorar esa condición, las alternativas más utilizadas en la industria es efectuar tratamientos químicos que modifiquen la fisicoquímica de la superficie al aumentar la rugosidad superficial, generar una película pasiva adherente con mayor tensión superficial y, a partir de esto, facilitar el mojado de la pintura y aumentar la fuerza de adhesión por anclaje mecánico [7]. El inconveniente de estos pretratamientos es que la mayoría están compuestos por cromatos y fosfatos, ambos nocivos para la salud de las personas y el medio ambiente [8, 9]. Como alternativa, en la industria de la construcción, la chapa de acero galvanizado se deja expuesta al medioambiente durante un período que, en general, supera los 6 meses pero mayormente depende del tipo de ambiente, fundamentalmente del grado de humedad. Esta exposición permite que sobre la superficie de cinc crezca una película de carbonatos más rugosa que la superficie metálica, estable y firmemente adherida, todo lo cual contribuye a evitar la delaminación y/o ampollado de la película de pintura que se aplicará luego [10]. En el presente trabajo se plantean alternativas de preparación superficial del acero galvanizado que no utilicen sustancias químicas y permitan el pintado de superficies “nuevas” sin la necesidad de exponer largamente el material a la intemperie. Con ese fin se emplearon métodos mecánico (lijado o arenado) o térmico (recocido) para mejorar la adhesión y evitar la temprana delaminación cuando este material es pintado con pinturas base solvente.

2. Experimental.

Como sustrato se utilizaron chapas de acero galvanizadas por inmersión en caliente de origen comercial de 100x100x0,7 mm. El espesor de cinc, determinado por gravimetría, era = 11,3µm.

Antes de ser tratadas superficialmente, las chapas se sometieron a una limpieza electroquímica en solución 10% NaOH, corriente 9 A durante 20 s y temperatura 40 °C. Algunas muestras se trataron térmicamente en una mufla a 460 °C durante 10 min; otras fueron lijadas con lija al agua G600 durante 1 min y presión moderada y las restantes arenadas hasta un grado Sa 2 ½ (norma SIS 05 59 00).

Se realizaron medidas de pérdida de peso de las muestras tratadas mecánicamente para evaluar la disminución de masa del recubrimiento de cinc ya sea por tratamiento de lijado o arenado. Para ello algunas muestras fueron pesadas antes y después del tratamiento mecánico en una balanza OHAUS® modelo Adventurer con 0,001 g de resolución. La pérdida de masa de cinc luego de los procesos de arenado o lijado fue del 2,5 % y 1,5 % en peso, respectivamente.

Luego de ser tratadas superficialmente, las muestras se limpiaron con acetona. Previo al pintado, la tensión superficial del sólido se determinó según la interacción de gotas de soluciones de distinta concentración de alcohol etílico en agua con el sustrato metálico. El procedimiento consiste en dejar caer gotas de las distintas soluciones sobre el sustrato y registrar cuáles lo mojan y cuáles no. El mojado se produce cuando la tensión superficial de la solución es menor a la tensión superficial del sólido por lo que, conociendo la tensión superficial de las soluciones empleadas, es posible acotar el valor de tensión superficial del sólido por aproximaciones sucesivas.

Las muestras se pintaron con pincel con una pintura alquídica blanca sin pigmentos anticorrosivos marca Wanda®. El espesor de película seca se midió de acuerdo a la norma ASTM B 499 por el método magnético con un equipo marca SCHWYZ® modelo SC117 y fue de $160 \pm 6 \mu\text{m}$. Las muestras se almacenaron en un desecador hasta el momento de ser ensayadas.

La adhesión antes de los ensayos de envejecimiento se evaluó por el método de la cuadrícula, ensayo que consiste en trazar una cuadrícula de 5x5 cuadrados con un elemento cortante y donde cada uno de ellos mide 2 mm de lado; luego, sobre la superficie se pega una cinta adhesiva y se la despega rápidamente. Se evalúa el porcentaje del área de pintura removida (Tape test, ASTM D 3359).

Posteriormente, algunas muestras fueron expuestas en CH (ASTM D 2247) o en CNS (ASTM B 117). A todas estas muestras se les realizó un corte con un elemento cortante hasta llegar al sustrato para simular un daño de la pintura en servicio. A otras muestras se les pegó un tubo de acrílico de 5 cm de diámetro interno y se les realizó en el centro de la muestra un defecto con una broca hasta llegar al sustrato. El tubo se llenó con una solución 0,5 M de NaCl, cada 4 días se vació el contenido y se volvió a llenar con solución fresca.

3. Resultados y Discusión.

Caracterización de las muestras:

La **Tabla 1** muestra la rugosidad media (Ra) y la rugosidad total (Rt) de las muestras luego de cada preparación superficial.

ZN es una muestra galvanizada por inmersión sin preparación superficial, que se agregó como referencia.

Muestra	Ra (μm)	Rt (μm)
ZN (sin preparación)	0,36	2,82
L (lijada)	0,48	3,61
A (arenada)	1,82	16,1
R (recocida)	1,49	8,96

Tabla 1. Rugosidad de las muestras luego del tratamiento superficial.

Todos los tratamientos superficiales utilizados modificaron la rugosidad original del acero galvanizado; el mayor cambio se observó en las muestras A donde el incremento de Ra fue de aproximadamente 6 veces comparada con ZN. El tratamiento térmico de recocido también tuvo un importante impacto sobre este parámetro, el aspecto superficial de las muestras luego de cada preparación superficial se exhibe en la **Fig. 1**.

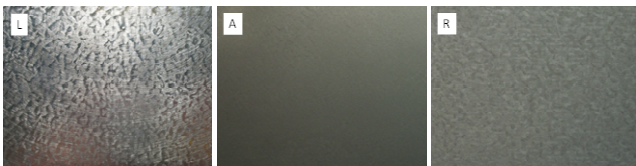


Fig. 1. Fotografía de las muestras luego de la preparación superficial: lijado (L), arenado (A) y recocido (R)

En cuanto a la composición superficial, las muestras lijadas presentaron la composición característica de los recubrimientos de cinc obtenidos por inmersión en caliente (**Tabla 2**).

Muestra	Zn	Al	Fe	Si	O
L (lijada)	92,61	3,00	-	-	4,39
A (arenada)	92,03	0,78	-	2,73	4,46
R (recocida)	80,32	3,41	11,08	-	5,19

Tabla 2. Composición (% en peso) de las muestras luego del tratamiento superficial determinada mediante EDS.

En las muestras A se observó la presencia de silicio, esto es debido a que pueden quedar fragmentos de sílice adheridos a la superficie luego del proceso de arenado. Las muestras R mostraron una importante presencia de Fe, esto es consecuencia de que, durante el tratamiento térmico, el Fe del acero base reacciona con el Zn del recubrimiento y se forman intermetálicos de Fe-Zn cambiando la composición superficial; estos crecen rápidamente desde la interfaz Fe-Zn hacia la superficie cambiando, además de la composición, la topografía superficial, **Fig. 2**.

Todos los tratamientos de preparación superficial aumentaron la tensión superficial del acero galvanizado pero el que produjo el cambio más importante fue el tratamiento térmico de recocido, **Tabla 3**.

El cambio en la composición superficial producido en las muestras R (11,08 % de Fe) es el responsable de esta variación.

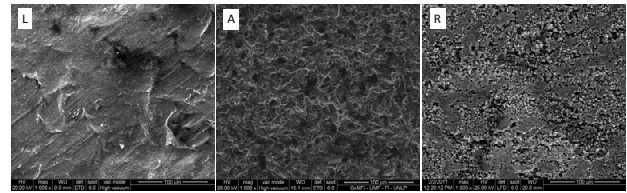


Fig. 2. Fotografía SEM de las muestras luego de la preparación superficial: lijado (L), arenado (A) y recocido (R)

Muestra	% de etanol en H ₂ O	Tensión superficial (dyn/cm)
ZN (sin preparación)	90-100	24,5-25,6
L (lijada)	80-90	26,6-26,0
A (arenada)	40-51	27,0-27,3
R (recocida)	0	>72,7

Tabla 3. Valor acotado de la tensión superficial de las muestras según el ensayo con soluciones de etanol.

Adhesión:

La adhesión seca se midió 48 h después del pintado de las muestras. En las L la pintura no adhirió al sustrato, **Tabla 4**, ya que toda la película quedó pegada a la cinta adhesiva. En cambio, las muestras A y R presentaron una mayor fuerza de adhesión, el recubrimiento fue despegado del sustrato en los bordes y parcialmente dentro de algunos cuadrados, **Tabla 4**. Estos resultados indican que tanto la tensión superficial como la composición y rugosidad juegan un rol importante en el nivel de adhesión del sistema recubrimiento de cinc/pintura. La tendencia indica que a mayor tensión superficial y rugosidad, mayor es el grado de adhesión.

Muestra	Clasificación	% de Área removida
L (lijada)	0B	100
A (arenada)	1B	40
R (recocida)	2B	30

Tabla 4. Adhesión seca de las muestras de acuerdo a la norma ASTM D 3359.

Ensayos de envejecimiento acelerado:

En general, las muestras tuvieron una buena performance en CH; después de 912 h de exposición ninguna presentó signos de corrosión o deterioro generalizado, **Fig. 3**. El mejor comportamiento lo presentaron las muestras A, con muy bajo nivel de ampollado (**Tabla 5**) y sin evidencias de delaminación de la pintura en la zona adyacente al corte.

El ampollado en el borde inferior de las muestras A fue debido a un inadecuado enmascarado de la zona, por lo tanto, no fue considerado como falla. Las muestras R presentaron pequeñas ampollas de frecuencia media y no hubo delaminación en el corte. Las muestras L presentaron ampollas de mayor tamaño y frecuencia media. En la zona adyacente al corte se observó delaminación de la pintura.

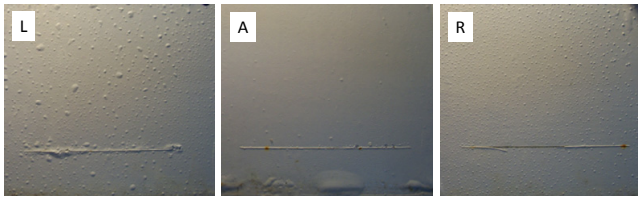


Fig. 3. Fotografía de las muestras luego de 912 h de exposición en CH.

Muestra	Tamaño (N°)	Densidad
L (lijada)	4	Media
A (arenada)	6	Baja
R (recocida)	6	Media

Tabla 5. Nivel de Ampollado de las muestras expuestas en CH, evaluación según norma ASTM D714.

En el ensayo acelerado de CNS las muestras R presentaron el mejor comportamiento, **Fig. 4**. El deterioro se produjo gradualmente por delaminación desde el corte, con la aparición de leve ampollado luego de avanzado el ensayo; la **Fig. 5** señala que el avance de la delaminación de la pintura desde el corte tuvo lugar conforme avanzó el tiempo de ensayo. A lo largo de este último, en el avance del proceso de corrosión juega un importante rol el grado de adhesión sustrato/pintura, i.e. cuando mayor es la adhesión (**Tabla 3**) menor es la velocidad de avance de la delaminación de la pintura (**Fig. 5**).

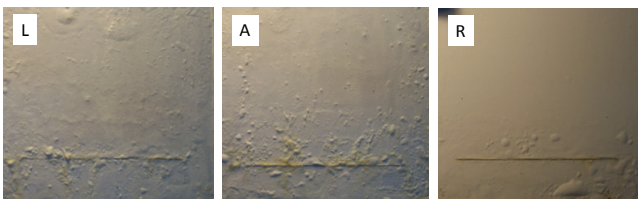


Fig. 4. Fotografía de las muestras luego de 912 h de exposición en CNS.

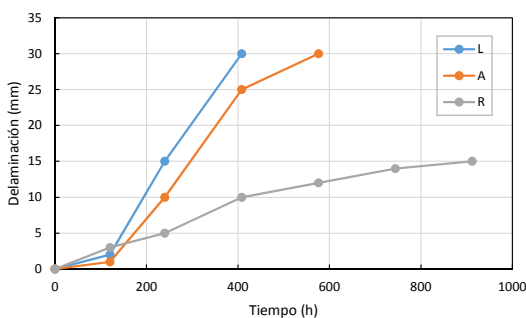


Fig. 5. Evolución de la delaminación desde el corte.

En el ensayo de inmersión, luego de 1152 h, pese a su mala adhesión, las muestras L no presentaron delaminación desde el defecto ni ampollado, sí se observaron productos de corrosión del Zn precipitados alrededor del defecto; por su lado, las R exhibieron delaminación de la pintura alrededor del defecto y muy poca cantidad de productos de corrosión precipitados,

mientras que las A lucieron ampollado y abundantes precipitados distribuidos al azar en toda la superficie, **Fig. 6**.

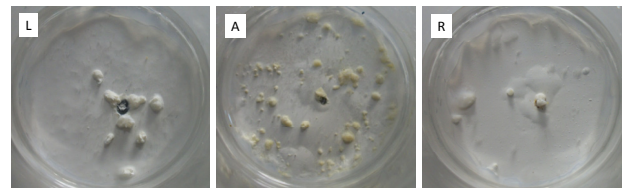


Fig. 6. Fotografía de las muestras luego de 1152 h de inmersión en solución 0,5 M NaCl.

Luego del ensayo, las muestras se dejaron secar durante 48 h y se eliminó parte de la pintura mediante una cinta adhesiva, en todas ellas el sustrato debajo de la pintura presentaba importantes signos de corrosión.

4. Conclusiones.

Los tratamientos superficiales ensayados provocaron cambios en la morfología de la superficie, la rugosidad superficial, la tensión superficial y, en el caso del arenado y el recocido, también cambiaron su composición. El aumento tanto de la rugosidad como de la tensión superficial del sólido mejoró la adhesión sustrato/pintura. El incremento de la fuerza de adhesión mejora el comportamiento frente a la corrosión del sistema. La mayor diferencia se observó en CNS donde, además de un ambiente altamente húmedo, hay una elevada concentración de cloruro, anión fuertemente agresivo para el sustrato metálico utilizado.

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.

REFERENCIAS

- [1].B. van Veldhuizen and J. Niermeijer "Galvanized Steel for the Construction Industry, the Past, the Present and the Future" *Galvatech 2011 Conference Proceeding*. **2011** 1 1-11
- [2].G. BongJoo, K. SoonHwan, K. InTae and L. SanHoon "Corrosion Properties of Painted Zn Coated steel Sheet for Automotive panels" *Galvatech 2013 & APGALVA Conference Proceeding*. **2013** 1 704-708
- [3].I. M. Zin, S. B. Lyon and A. Hussain "Under-film corrosion of epoxy-coated galvanised steel: An EIS and SVET study of the effect of inhibition at defects" *Prog. Org. Coat.* **2005** 52 (2) 126-135
- [4].C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino and X. R. Nóvoa "Comparative study between galvanised steel and three duplex systems submitted to a weathering cyclic test" *Corros. Sci.* **2002** 44 (3) 481-500

-
- [5].R. A. Dickie "Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry" *Prog. Org. Coat.* **1994** 25 (1) 3-22
- [6].I. Cabanelas, A. Collazo, M. Izquierdo, X. R. Nóvoa and C. Pérez "Influence of galvanised surface state on the duplex systems behaviour" *Corros. Sci.* **2007** 49 (4) 1816-1832
- [7].S. Maeda "Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance" *Prog. Org. Coat.* **1996** 28 (4) 227-238
- [8].U. S. P. H. Service, Toxicological Profile for Chromium, Agency for Toxic Substances, en, No. ASTSDR/TP-88/10 ed., U.S. Public Health Service (2010).
- [9].D. d. I. F. Belén Chico, M. L. Pérez, M. Morcillo "Corrosion resistance of steel treated with different silane/paint systems" *J. Coat. Technol. Res.* **2012** 9 (1) 3-13
- [10].GalvInfoNote "Preparing Galvanize for Field Painting" *Coating Processes and Surface Treatments.* **2011** 2.11 1-2