

Tópico: S06 - 4031. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Comparación de dos silanos como protectores temporarios de acero electrocincado.

P.R. Seré^{1,2*}, L.N. Bengoa^{1,2}, W.A. Egli¹, A.R. Di Sarli¹, C. Deyá^{1,2}

1. CIDEPINT, Centro de investigación y desarrollo en tecnología de pinturas (CICPBA-CONICET), Av. 52 entre 121 y 122 S/N, La Plata, CP. 1900, Argentina.

2. Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47, La Plata, C.P 1900, Argentina.

*Dirección de correo electrónico: anelpire2@cidepint.gov.ar

ABSTRACT

Interesting replacement alternative of surface chromate-based treatments for temporary protection of electrogalvanized steel sheet are the silanes. In the present work, the corrosion behavior of two silane, γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO) and 3-aminopropyltriethoxysilane (AMEO), applied to electrogalvanized automotive quality steel sheet has been studied. The morphology, composition and porosity of silane coatings were characterized by SEM, EDS and cyclic voltammetry. Corrosion protection was evaluated by polarization curves, electrochemical noise and accelerated humidity chamber testing. The results showed that the two silanes temporarily protect the electrogalvanized steel from corrosion. The MTMO form a relatively thick (about 500nm) and cracked film. The AMEO film was so thin that it could not be observed by SEM but silicon was detected on the metal surface by EDS.

Keywords: Silane, Electrogalvanized, Surface treatments, Temporary protection.

RESUMEN

Los silanos son una de las alternativas de reemplazo de los cromatos para la protección temporaria de chapa electrocincada. En este trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de dos silanos γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) y 3-aminopropiltriétoxisilano (AMEO), aplicados sobre chapas de acero electrocincado de calidad automotriz. La morfología, composición y porosidad de los recubrimientos fueron caracterizadas por SEM, EDS y voltametría cíclica. La protección anticorrosiva fue evaluada mediante curvas de polarización, ruido electroquímico y ensayos acelerados en cámara de humedad. Los resultados indican que los dos silanos protegen temporalmente al acero electrocincado de la corrosión. En el caso del MTMO pudo observarse la formación de una película relativamente gruesa (aprox. 500nm) y con fisuras, en el del AMEO la película era tan delgada que no se pudo observar por SEM pero se detectó silicio sobre la superficie metálica por EDS.

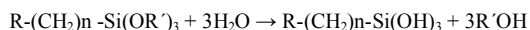
Palabras Clave: Silanos Electroincado, Tratamiento de superficie, Protección temporaria.

1. Introducción

Los tratamientos de conversión basados en Cr(VI) se vienen utilizando desde hace muchos años para proteger el acero galvanizado contra la corrosión durante su almacenamiento y uso. Además, estos tratamientos promueven la adhesión de recubrimientos orgánicos cuando el sustrato metálico es pintado. A pesar de ser muy eficiente, el Cr(VI) tiene alta toxicidad y carácter cancerígeno [1]. Esto hace que exista la necesidad de buscar nuevas alternativas amigables con el ambiente y la salud pública. Por consiguiente, en los últimos años se han realizado numerosas investigaciones con pretratamientos basados en Cr(III), Ce(III), La(III) [2-5], con resultados prometedores, sin embargo, los pretratamientos a base de soluciones de silanos funcionalizados parecen

constituir una de las mejores alternativas [6,7]. A pesar de no proveer el efecto de auto-reparación ("self-healing") que ofrecen los recubrimientos de Cr(VI), los silanos no son tóxicos ni contaminantes, tienen buena estabilidad térmica y son más resistentes a la erosión [8]. El mecanismo de protección que brindan los recubrimientos de silanos al sustrato es sólo por efecto de barrera [9-13]. Por lo tanto, la capacidad de protección no sólo depende de la porosidad y el espesor de la película, sino también de la naturaleza del silano. La presencia de cadenas hidrófobas o hidrófilas en la estructura del mismo puede controlar la velocidad de difusión del agua a través de la película del recubrimiento. Además, características del sustrato tales como rugosidad, estructura de metal e impurezas deben tenerse en cuenta ya que la adhesión del silano al metal podría ser favorecida o disminuida.

Los grupos órgano-funcionales (-R) más utilizados en la práctica son los siguientes: -SH, -OH, -CHOCH₂, -COOH, -NH₂, y se los selecciona en base a la química del grupo funcional de la pintura a formular. A menudo, un requisito adicional es que el grupo órgano-funcional del silano no debe interactuar con la superficie del sustrato para así estar disponible hacia la superficie exterior e interactuar con la pintura promoviendo su adhesión. En este tipo de aplicaciones el patrón de reacción más común consiste en la hidrólisis de la molécula de silano, es decir:



lo cual lleva a la formación de grupos silanol altamente reactivos. Los grupos silanol reaccionan con los óxidos e hidróxidos del sustrato metálico y forman fuertes enlaces silicio-oxígeno-metal, Fig. 1 [14-16]. En la bibliografía se ha reportado que las películas formadas por estos tratamientos de conversión aplicados sobre diferentes sustratos metálicos funcionan bien en combinación con un recubrimiento orgánico [16-18]. En la actualidad existen diferentes alternativas de pretratamientos comerciales a base de silanos órgano-funcionales.

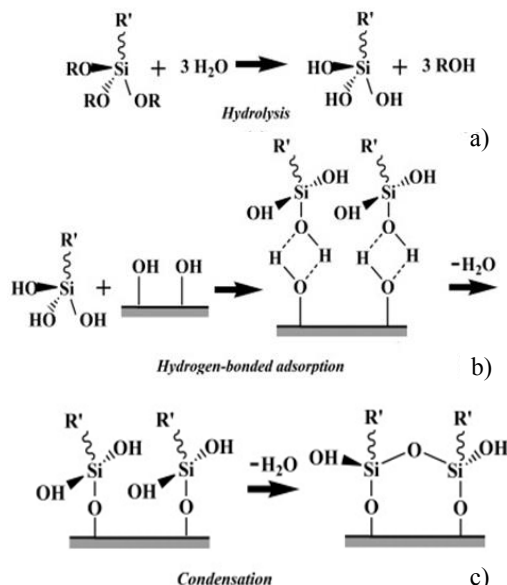


Figura 1 - Etapas de formación de la película de silanos; a) hidrólisis, b) proceso de adsorción y c) condensación.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de acero electrocincado de calidad automotriz (EG) pretratado con γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) y con 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO). Como referencia se utilizaron muestras EG pretratadas con una solución de Cr(VI) y EG sin pretratamiento. Como electrolito se utilizó una solución 0,05 mol/L de NaCl. La porosidad de los recubrimientos fue evaluada mediante inmersión en sulfato de cobre y voltametría cíclica (VC). El

comportamiento frente a la corrosión se estudió realizando curvas de polarización (CP), ruido electroquímico (RE) y exponiendo las muestras en cámara de humedad y temperatura controlada (CH). La morfología de los recubrimientos y el grado de corrosión fueron evaluados mediante SEM mientras que la composición de los recubrimientos se analizó con EDS y Fluorescencia de rayos X (FRX).

Experimental

Se prepararon muestras de 7,5x10,0x0,06 cm de acero electrocincado comercial de calidad automotriz, el acero base utilizado fue grado SAE 1004 y el espesor del recubrimiento de cinc de 7 μ m. A todas las muestras se les realizó una limpieza electroquímica en una solución de NaOH al 10% v/v aplicando una densidad de corriente de 0,12 A/cm², la temperatura se controló a 40°C. La solución de MTMO se preparó añadiendo 4% v/v de MTMO a una solución de agua destilada/metanol (3:2 v/v) y el pH se ajustó a 4 con ácido acético [16]. La solución de AMEO se preparó añadiendo 2% v/v de AMEO a una solución de agua destilada/isopropanol (0,5/99,5% v/v), a pH 10 [17]. Las soluciones se agitaron durante 1 hora. Posteriormente las muestras se sumergieron en las soluciones de silanos, se secaron con aire caliente y se curaron en un horno siguiendo las condiciones que se muestran en la Tabla 1. El tratamiento de cromatizado se realizó sumergiendo las muestras durante un minuto a temperatura ambiente en una solución de 2,2 g/L de K₂Cr₂O₇, luego las muestras se secaron con aire.

Tabla 1. Condiciones de aplicación de los silanos.

Silano	% (v/v)	Tiempo de inmersión (min)	Tiempo de curado (min)	Temperatura de curado (°C)
MTMO	4	1	10	80
AMEO	2	1	15	75

Las películas de silano obtenidas luego del curado fueron observadas mediante SEM utilizando un microscopio Quanta 200® FEI con detector de electrones Apollo 40, microscopía óptica (USB portátil DigiView) y la composición de la película se determinó mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) utilizando un detector EDAX. Además se realizó un análisis de composición de los recubrimientos mediante Fluorescencia de rayos X (FRX).

Para evaluar la porosidad y estimar el espesor de las películas de conversión, se realizaron inmersiones en sulfato de cobre de acuerdo a la norma ASTM A 239 y VC.

Para el ensayo de inmersión en solución de sulfato de cobre se utilizó una solución de 36 g de CuSO₄·5H₂O en 100 mL de H₂O destilada, la solución se saturó en Cu(OH)₂ para neutralizarla. Las muestras se sumergieron durante 10 s en la solución y luego se enjuagaron en agua destilada. El Zn expuesto reacciona con el Cu²⁺ dando Cu⁰ que se deposita sobre la superficie revelando los poros. De esta manera por observación visual y microscopía óptica se puede evaluar el grado de porosidad de las películas de conversión en relación con la cantidad de sitios activos de

zinc en los cuales se depositó el cobre. Por otro lado, se realizó voltametría cíclica en una solución de borato aireado (35 g/L de H₃BO₃ y 40 g/L de Na₂B₄O₇·10H₂O) [19,20]. El barrido se realizó desde un potencial de -1500 mV a +500mV vs Electrodo de Calomel Saturado (ECS), con una velocidad de barrido de 100 mV/s a temperatura ambiente. En este electrolito, las VC para electrodos de zinc muestran un pico de disolución anódico seguido por una región pasiva. La integración de este pico da la carga anódica proporcional al área de la superficie de cinc activo.

Se realizaron ensayos potenciodinámicos de los cuales se obtuvieron curvas de polarización en una solución 0,05 mol/L de NaCl a 22±1 °C. La velocidad y amplitud de barrido del potencial fueron de 0,166 mV/s y ±50 mV a partir del potencial de circuito abierto (PCA), respectivamente. El área del electrodo de trabajo fue 1 cm². Una malla de platino de gran área se utilizó como contraelectrodo y un ECS como referencia. La densidad de corriente de corrosión (J_{corr}) fue obtenida por regresión lineal del gráfico E vs. log(j) en un rango de potencial ±10 mV con respecto al PCA [21]. Antes de cada barrido, los electrodos permanecieron sumergidos en el electrolito hasta obtener lecturas estables del potencial de circuito abierto. Las voltametrías cíclicas y las curvas de polarización se obtuvieron con un potenciostato/galvanostato PAR 273A controlado por el software CorrWear®. Para las medidas de ruido electroquímico se utilizaron dos electrodos de trabajo del mismo material e igual área y un ECS como referencia. Ambos electrodos de trabajo fueron conectados a través de una resistencia de baja impedancia (1,2Ω). El ruido de la corriente se midió mediante la fluctuación del voltaje a través de esta resistencia. Los bordes de las muestras se aislaron con cera dejando una superficie expuesta de 38 cm² en cada electrodo. Los tres electrodos se sumergieron en una solución de NaCl de concentración 0,05 mol/L. Se realizó un análisis estadístico de cada serie de datos y se calculó la resistencia de ruido (Rr) como: $Rr = \delta_E / \delta_i$, donde δ_E es la dispersión del potencial y δ_i es la dispersión de la corriente [22].

Para evaluar el grado de protección temporario de cada pretratamiento se realizaron ensayos acelerados en cámara de humedad y temperatura controladas de acuerdo a la norma ASTM D 2247.

2. Resultados

3.1. Evaluación de la uniformidad de los recubrimientos

Las películas de conversión a base de silanos son muy delgadas, su espesor es del orden de los 500 nm. Además, durante la polimerización de la película se generan tensiones internas que pueden provocar la aparición de defectos (fisuras, poros), característica muy importante de este tipo de recubrimientos ya que protegen por efecto barrera. En tal sentido se ha reportado que en películas delgadas la porosidad aumenta conforme disminuye el espesor [23]. Analizada con SEM, la película de conversión a base de MTMO presentó fisuras y su espesor se estimó en aproximadamente 500nm, Fig. 2. En cambio, la de AMEO no pudo ser vista, sólo se observó la superficie característica del acero electrocincado

y se detectó silicio por EDS y FRX aunque en menos cantidad que en el caso del MTMO, Fig. 3. Esto puede ser indicativo de que la película de AMEO es más delgada que la de MTMO. El recubrimiento de CrVI tampoco pudo ser visto con SEM pero el Cr se detectó mediante FRX (Tabla 2).

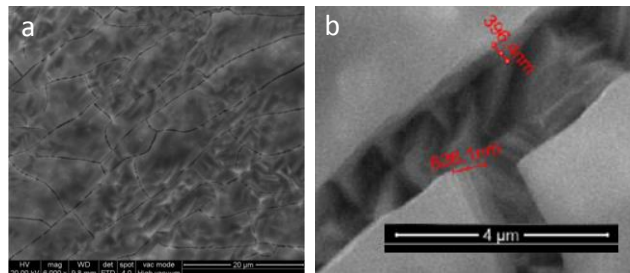


Figura 2 – Fotografía SEM de una muestra MTMO a) 6000X, b)24000X.

Tabla 2 – Análisis de composición de la película sobre el acero electrocincado.

Muestra	Cantidad del elemento (% en peso)
CrVI	0,28% de Cr
AMEO	4,4 % de Si
MTMO	6,2 % de Si

En las muestras EG, CrVI, AMEO y MTMO se evaluó el área de cinc activa expuesta a la solución conteniendo Cu⁺². En las muestras EG el cobre se deposita sobre toda la superficie, certificando que el 100% del área geométrica es cinc activo. En las muestras CrVI, AMEO y MTMO, el depósito de cobre se produjo únicamente en los sitios donde la barrera generada por la correspondiente película estaba ausente (poros y/o fisuras). Las muestras pretratadas mostraron resultados similares entre sí, con depósitos de cobre en unos pocos puntos aislados, Fig. 4.

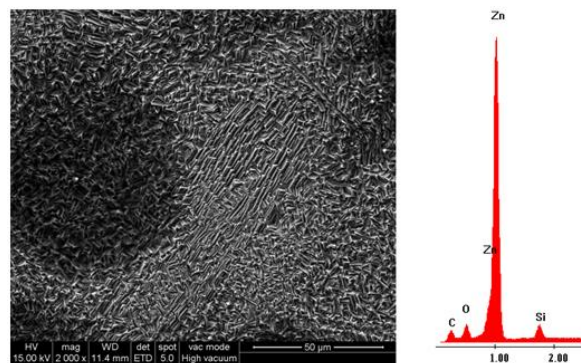


Figura 3 – Fotografía SEM de una muestra AMEO y parte del espectro EDS.

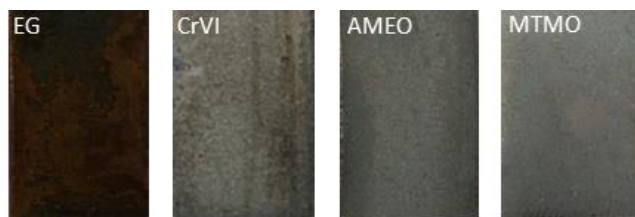


Figura 4 – Fotografía de la superficie de las muestras luego del ensayo con sulfato de cobre

La VC de la muestra EG mostró un pico anódico a aproximadamente -1,0 V/(ECS) (Fig. 5) seguido por una región pasiva. Este pico corresponde a la formación de una película de ZnO o Zn(OH)₂ que bloquea la superficie activa promoviendo el proceso de pasivación [19].

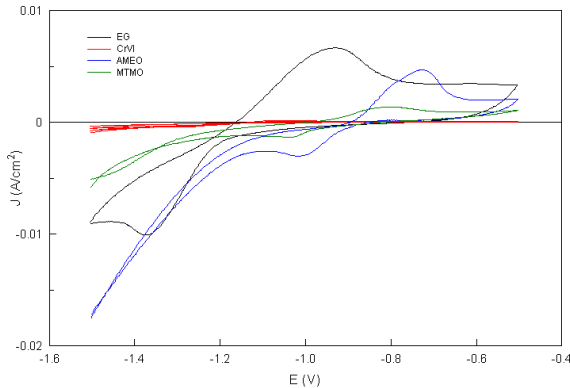


Figura 5 – Voltametría cíclica de las muestras.

Durante la polarización catódica inversa, la película de óxido-hidróxido se reduce. La evolución de H₂ y la reacción de reducción de O₂ contribuyen a aumentar la densidad de corriente en el pico catódico [24]. Evaluando el área bajo la curva del pico anódico se puede determinar el área activa expuesta al electrolito la cual está asociada a la porosidad del recubrimiento [20].

La menor densidad de corriente en el pico anódico lo presentó la muestra de CrVI, este efecto se atribuye a la presencia de una película pasiva de cromatos que cubre y bloquea homogéneamente la superficie de Zn activo. Por otro lado, de los tres pretratamientos utilizados, las muestras AMEO presentaron el pico anódico más alto indicando que la película formada por este silano es más porosa que las formadas por el MTMO o el CrVI, y por ende es la que deja mayor área de zinc expuesta al electrolito, Fig. 5. La evaluación de la porosidad de los recubrimientos se realizó calculando la relación *área del pico anódico de cada muestra/área de la muestra EG* y sus resultados se resumen en la Tabla 3. Esta técnica es más sensible que la de inmersión en sulfato de cobre, permitiendo evidenciar las diferencias de porosidad entre las distintas películas formadas [20].

Tabla 3 – Áreas del pico anódico relativas al EG.

Muestra	Área relativa (%)
CrVI	1,9
AMEO	42,7
MTMO	13,6

3.2 Evaluación de la protección temporaria de los recubrimientos.

Las curvas potenciodinámicas mostraron que los tres recubrimientos tienen un efecto protector sobre el sustrato de zinc ya que las densidades de corriente de corrosión (J_{corr}) fueron, en todas las muestras, inferiores a la de la muestra EG, Fig. 6. El mejor comportamiento lo mostró la muestra CrVI, Tabla 4.

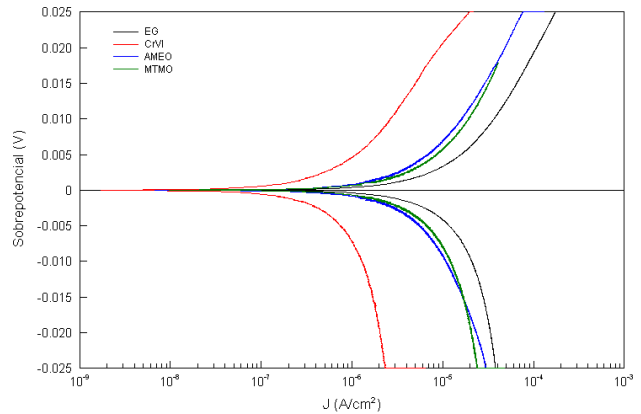


Figura 6 – Curvas de polarización de las muestras.

Tabla 4. Densidades de corriente de corrosión de las muestras.

Muestra	J _{corr} (A/cm ²)
EG	5x10 ⁻⁶
CrVI	3x10 ⁻⁷
AMEO	1x10 ⁻⁶
MTMO	2x10 ⁻⁶

En el ensayo de ruido electroquímico se observó que, en la mayoría de las muestras, la variación del potencial en función del tiempo era prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo, la excepción fueron las AMEO que presentaron un pico de -0,8 V a tiempos cortos, Fig. 7. La corriente de acoplamiento y la resistencia de ruido variaron entre -30 y 2 μA/cm² y entre 1 y 3,5 kW.cm², respectivamente. Esto indica que, estudiados aplicando medidas de RE, los distintos sistemas ensayados no presentaban diferencias significativas.

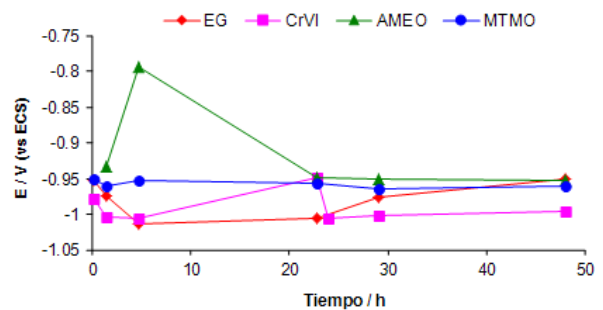


Figura 7 – Potencial en función del tiempo del ensayo de ruido electroquímico.

Por su lado, el ensayo acelerado de corrosión en cámara de humedad y temperatura controladas reveló marcadas diferencias entre las muestras expuestas. Luego de 168 h de exposición, las muestras EG presentaron un alto porcentaje de su área cubierta con Zn(OH)₂ (puntos blancos). Si bien todos los pretratamientos brindaron algún grado de protección temporaria, el desempeño de las muestras AMEO fue muy pobre ya que tempranamente aparecieron productos de corrosión de zinc. La mejor

performance perteneció a las muestras MTMO, ninguna evidencia de corrosión luego de 168 h de exposición; finalmente, las muestras CrVI exhibieron un comportamiento poco satisfactorio ya que se observaron algunos puntos con incipientes productos de corrosión de cinc, Fig. 8.

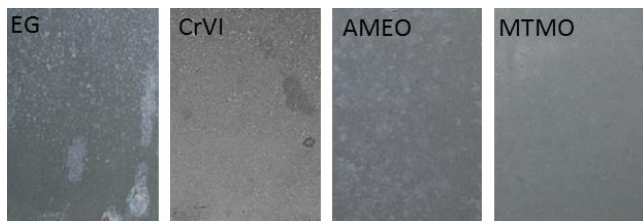


Figura 8 – Fotografía de las muestras expuestas 168 h en cámara de humedad.

4. Conclusión

Todos los pretratamientos ensayados mostraron algún grado de protección temporaria sobre el acero electrocincado. El recubrimiento de CrVI demostró ser el más homogéneo y menos activo en el ensayo electroquímico. El pretratamiento con el silano MTMO presentó menor porosidad y mayor espesor que el AMEO; tuvo, además, un muy buen desempeño como protector temporario de la corrosión en el ensayo de cámara de humedad, cualidades que lo habilitan a ser considerado como una interesante alternativa para reemplazar al Cr(VI) como protector temporario de la chapa electrocincada para uso automotriz.

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] Toxicological Profile for Chromium, Agency for Toxic Substances, U.S. Public Health Service, Report No. ASTSDR/TP-88/10.
- [2] X. Zhang, C. van den Bos, W.G. Slooof, A. Hovestad, H. Terryn, J.H.W. de Wit, *Surf. Coat. Technol.* (2005) **199** 92-104.
- [3] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* (2001) **43** 274-281.
- [4] A. Barbucci, M. Delucchi, G. Cerisola, *Prog. Org. Coat.* (1998) **33** 131-138.
- [5] G Kong, L Liu, J. Lu, Ch. Che, *Zh. Zhong. Corros. Sci.* (2011) **53** 1621-1626.
- [6] D. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.*(2004) **49** 42-53.
- [7] W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua, Sci. Technol.*(2005) **10** (6), December, 639-664.
- [8] W.E.G. Hansal, S. Hansal, M. Pölzler, A. Kornherr, G. Zifferer, G.E. Nauer, *Surf. Coat. Technol.* (2006) **200** 3056-3063.
- [9] B.C. Dave, X.K. Hu, Y. Devaraj, S.K. Dhali, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* (2004) **32** (1-3) 143-147.
- [10] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. Hirano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* (2004) **29**(3) 147-153.
- [11] X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten, J. Berg, *Surf. Coat. Techn.* , (2001) **140** 44- 50
- [12] J.H. Osborne, *Prog. Org. Coat.* (2001) **41** 280-286.
- [13] A. Conde, J. De Damborenea, A Duran, M. Menning, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* (2006) **37** 79-85.
- [14] U. Bexell, T.M. Grehk, M. Olsson, U. Gelius, *Surf. Interface Anal.* (2004) **36**(7) 624-631.
- [15] U. Bexell, M. Olsson, *Surf. Interface Anal.* (2003) **35** (11) 880-887.
- [16] U. Bexell, T. M. Grehk, *Surf. Coat. Technol.* (2007) **201** 4734-4742.
- [17] B. Chico, D. de la Fuente, M.L. Pérez, M. Morcillo, *J. Coat. Technol. Res.*,(2012) **93**-13.
- [18] B. Naderi, M. Mahdavian, *Surf. Coat. Technol.*, (2009) **203**1677-1681.
- [19] T. Titz, F. Hörzenberger, K. Van der Bergh, G. Grundmeier, *Corros. Sci.* (2010) **52** 378-386.
- [20] P. R. Seré, C. Deyá, W.A. Egli, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, *J. Mat. Eng. Perform.* (2014) **23** 342-348.
- [21] M. Dattilo, *J. Electrochem. Soc.* (1985) **132** 2557-2561.
- [22] Y. Tan, S. Bailey, and B. Kinsella, *Corros. Sci.*, (1996)**38** (10), p 1681.
- [23] F.C. Walsh, C. Ponce de Leon, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker, *Surf. Coat. Technol.* (2008) **202** 5092-5102.
- [24] L. Jiang, M. Wolpers, P. Volovitch, K. Ogle, *Surf. Coat. Technol.* (2012) **206** (13) 3151-3157.