

**EFFECTO DEL POSTRATAMIENTO CON SILANOS SOBRE LA PERFORMANCE
ANTICORROSIVA DE PELÍCULAS DE CONVERSIÓN A BASE DE LA SOBRE ACERO
GALVANIZADO**

Luisina Antonucci^{(1,2)*}, Gabriel Mendivil⁽¹⁾, Alejandro Di Sarli⁽¹⁾, Cecilia Elsner^(1,2), Cecilia Deyá^(1,2), Mauro Banera^(1,2)

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET-UNLP), Av. 52 s/n entre 121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Av. 1 y 47, B1900TAG, La Plata, Argentina.

*Correo Electrónico: l.antonucci@cidepint.ing.unlp.edu.ar

1. RESUMEN

Los recubrimientos metálicos a base de cinc han sido ampliamente empleados como revestimientos anticorrosivos para prolongar la vida útil de estructuras de acero mediante protección catódica. Si bien los aceros galvanizados poseen una mayor resistencia a la corrosión atmosférica, son susceptibles a la formación de óxido blanco cuando las piezas recién galvanizadas son expuestas a una atmósfera húmeda agresiva [1]. A fin de minimizar este fenómeno, es común el uso de películas de conversión basadas en Cr(VI), que constituyen un método eficiente y económico para proteger sustratos metálicos contra la corrosión. Sin embargo, los compuestos oxoaniónicos hexavalentes del cromo son altamente tóxicos, solubles en agua y fáciles de transportar a través de las membranas celulares [2]. Estas características han impulsado la investigación de sustitutos ecocompatibles y de baja toxicidad, como las películas de conversión a base de tierras raras o el uso de silanos funcionalizados [3].

El objetivo del presente trabajo es analizar el efecto del postratamiento con [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano, sobre la performance anticorrosiva de películas de conversión a base de lantano para acero galvanizado tipo hot-dip (HDG).

Las películas de conversión se obtuvieron por reducción potencioestática de las probetas, previamente desengrasadas con acetona y sometidas a una limpieza electroquímica, a -0,1 V respecto al potencial de circuito abierto (PCA), en una solución 5 g/L de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durante 5 minutos a temperatura ambiente (c.a. 22°C). El postratamiento se realizó por inmersión de las probetas, durante 60 segundos a temperatura ambiente, en una solución al 20% de [3-(2,3-epoxipropoxi)-propil]-trietoxisilano, previamente hidrolizada durante una hora. Las muestras sometidas al postratamiento se curaron en estufa durante una hora a 100°C. A fin de comparar el desempeño de estas muestras postratadas, se emplearon como referencia probetas de acero galvanizado, sin tratar (HDG), sometidas al postratamiento con silano (HDG + Si), muestras con el recubrimiento comercial a base de cromo hexavalente (Cr) y muestras con películas de conversión sin postratamiento de silano (La 5 min). El desempeño anticorrosivo de las películas obtenidas se evaluó mediante curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), en una solución 0,05 M de NaCl. Se utilizó una celda típica de tres electrodos, con una placa de acero inoxidable como contraelectrodo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y la probeta a ensayar como electrodo de trabajo. Las curvas de polarización se obtuvieron en un rango de potencial de ± 100 mV alrededor del PCA, con una velocidad de barrido de 0,1667 mV/s en dirección anódica. Los espectros de impedancia se llevaron a cabo en un rango de frecuencia de 50 kHz a 10 mHz, aplicando una señal de 10 mV rms C.A. respecto al PCA. La morfología superficial de las películas generadas se evaluó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), mientras que su composición se analizó por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

Los datos obtenidos a partir de las CPP (**Tabla 1**) muestran que, los recubrimientos de conversión La 5 min, silano (HDG + Si) y el esquema en dos etapas (La 5 min + Si) reducen al menos un orden de magnitud la densidad de corriente de corrosión, al actuar como una barrera entre la superficie metálica y el medio agresivo. El postratamiento con silano permite obtener un desempeño anticorrosivo similar al brindado por el recubrimiento comercial de Cr, al disminuir dos órdenes de magnitud la velocidad de corrosión con un desplazamiento del potencial de corrosión en dirección anódica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas.

Muestra	E_{corr} [mV vs ECS]	J_{corr} [$\mu A/cm^2$]	EP [%]
HDG	-963 ± 4	18 ± 7	---
Cr	-954 ± 4	$0,74 \pm 0,21$	96
HDG + Si	-933 ± 9	$1,46 \pm 0,19$	92
La 5 min	-997 ± 6	$2,30 \pm 0,22$	87
La 5 min + Si	-892 ± 6	$0,43 \pm 0,20$	98

Los espectros de impedancia de las muestras ensayadas (**Figura 1**) presentan dos constantes de tiempo bien definidas, una asociada al efecto barrera de la película, y la segunda a la doble capa electroquímica en la interface metal/solución. Al comparar la performance anticorrosiva global de los recubrimientos, a través del módulo de impedancia a bajas frecuencias $|Z|_{0,01Hz}$, se observa que el tratamiento en dos etapas brinda una mayor resistencia a la corrosión que los tratamientos individuales, con un desempeño equivalente al recubrimiento de Cr. El postratamiento con silano genera un aumento en el ángulo de fase asociado al efecto barrera de la película, y un desplazamiento a frecuencias más altas debido al mayor grado de entrecruzamiento desarrollado durante el curado [4].

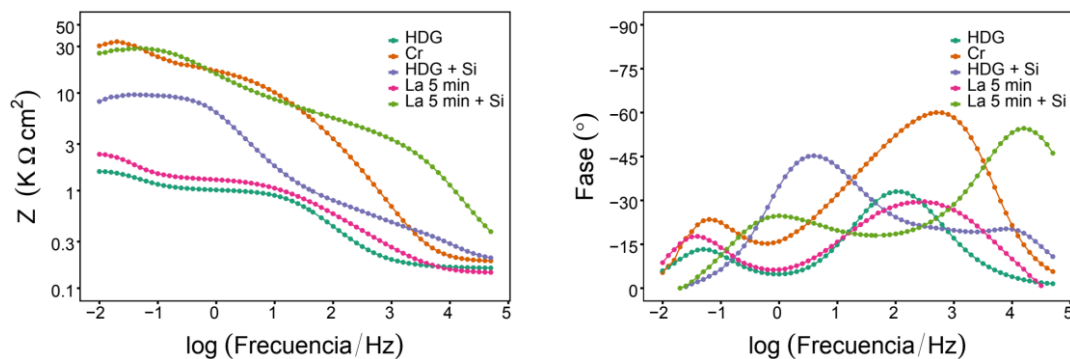


Figura 1. Diagrama de Bode de los espectros de impedancia electroquímica para los distintos tratamientos, en NaCl 0,05 M a 2 h de inmersión.

Del análisis de las imágenes SEM obtenidas para las distintas probetas, surge que la película de La posee morfología irregular y es lo suficientemente delgada para identificar los defectos existentes en el sustrato base, mientras que en las probetas con el postratamiento de silano se observa una película uniforme con menor número de aglomerados brillantes debidos a la acumulación de óxidos e hidróxidos de lantano. En el caso de las probetas postratadas, los espectros EDS permiten confirmar la presencia de lantano y silano sobre la superficie metálica.

Los resultados obtenidos indican que la generación de los recubrimientos en dos etapas aporta un efecto sinérgico que permite mejorar significativamente la performance del sistema, alcanzándose un desempeño equivalente al de las probetas con el recubrimiento comercial a base de Cr(VI).

2. REFERENCIAS

- C. Li, T. Liang, R. Ma, A. Du, Y. Fan, X. Zhao, and X. Cao, "Superhydrophobic surface containing cerium salt and organosilane for corrosion protection of galvanized steel", *J. Alloys Compd.*, vol. 825, p. 153921, 2020.
- B. Volarič, and I. Milošev, "Rare earth chloride and nitrate salts as individual and mixed inhibitors for aluminium alloy 7075-T6 in chloride solution", *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 52:3, pp. 201-211, 2017.
- Z. Gao, D. Zhang, X. Li, S. Jiang, and Q. Zhang, "Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 546, pp. 221-236, 2018.
- P. Seré, W. Egli, A. Di Sarli and C. Deyá, "Preparation and characterization of silanes films to protect electrogalvanized steel", *J. of Mater. Eng. and Perform.*, vol. 27, pp 1194-1202, 2018.