

CORROSION OF CONDUCTOR ROLLS IN THE ELECTROGALVANIZING LINE AT SIDERCOLOR

Walter A. Egli ⁽¹⁾
Pablo Seré ⁽¹⁾
Sonia Bruno ⁽²⁾
Héctor A. Lazzarino ⁽³⁾

ABSTRACT

After some time in service, conductor rolls in the electrogalvanizing line suffer a surface deterioration that has been attributed to a corrosion-erosion process. This process leads to an increase in roughness and finally produces a pattern on the roll surface that is transferred or copied to the electrogalvanized strip surface originating quality defects that lead to rejections in high quality products.

To evaluate the conductor rolls in real working condition, a system to determine conductor roll and steel strip electrochemical potentials was designed. An electrochemical experiment that represents in a better way what happens to the conductor roll surface was developed. Different alloys were submitted to this test and then characterized by Scanning electron microscopy (SEM). It was verified that the intensity and the pattern produced by the electrochemical treatment performed in the laboratory and the superficial attack on the discarded conductor roll were almost the same.

This work shows some interesting results that help in the understanding of the nature of this specific corrosion mechanism. A method to evaluate the corrosion resistance of new materials for conductor rolls is also presented. Different alloys were evaluated using this technique.

Key words: Corrosion, conductor roll, electrogalvanizing, nickel alloys

(1) CIDEPINT-CIC, calle 52 s/n, (1900) La Plata, Argentina, 0221 4831144, anelpire3@cidepint.gov.ar

(2) REDE-AR, Tenaris Siderca, Campana, Argentina.

(3) TENIUM SIDERAR, Florencio Varela, Argentina.

CORROSIÓN DE RODILLOS CONDUCTORES EN LA LÍNEA DE ELECTROCINCADO DE SIDERCOLOR

Walter A. Egli ⁽¹⁾
Pablo Seré ⁽¹⁾
Sonia Bruno ⁽²⁾
Héctor A. Lazzarino ⁽³⁾

RESUMEN

Los rodillos conductores en la línea de electrocincado de Sidercolor presentan luego de determinado período de trabajo un fenómeno de deterioro al cual históricamente se le ha asignado un origen corrosivo-erosivo que modifica el aspecto y la rugosidad de su superficie. Este proceso genera un dibujo que termina transfiriéndose a la chapa cincada causando un defecto cualitativo no apto para productos de alta calidad superficial.

Para resolver el problema, se analizaron las posibles causas y se diseñó un sistema de medición del potencial electroquímico en la superficie de los rodillos conductores para diferentes condiciones de proceso. Los resultados se utilizaron para el diseño de un ensayo electroquímico para simular lo que le ocurre a la superficie del rodillo en operación. Se seleccionaron diferentes aleaciones, se sometieron al ensayo y se caracterizaron por microscopía electrónica (SEM-EDAX). Se comparó la intensidad y morfología del ataque electroquímico realizado en laboratorio con lo que se observa en los rodillos descartados en la línea.

Este trabajo muestra resultados que permiten comprender la naturaleza de este fenómeno de corrosión. Se presenta también una nueva herramienta para evaluar la aptitud de los materiales de construcción de estos rodillos desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión para este uso específico. Finalmente se proponen aleaciones alternativas para mejorar la respuesta en servicio de los rodillos actuales.

Palabras clave: corrosión, rodillo conductor, cincado electrolítico, aleaciones

INTRODUCCIÓN

Los rodillos conductores en las líneas de galvanizado electrolítico presentan un exigente desafío en cuanto a su resistencia a la corrosión. Es sabido de los problemas de costos asociados al deterioro superficial de los mismos (paradas de línea para su cambio, repulido, corta vida útil) y además los eventuales problemas cualitativos que puedan causar al material que está produciendo la línea, sobre todo cuando se trata de altas calidades como, por ejemplo, industria automotriz.

En la planta Sidercolor, el proceso de electrocincado se lleva a cabo en diez celdas horizontales con una densidad de corriente máxima en cada celda de 90 A/dm². En la Figura 1 se muestra un esquema de una celda. Los ánodos y la chapa se encuentran sumergidos en una solución de sulfato de zinc (400-500 g ZnSO₄·7H₂O por litro), sulfato de sodio y ácido sulfúrico en agua desmineralizada, a un pH comprendido entre 1.9 y 2.0. La temperatura de trabajo de la solución es de 60-65°C. Los rodillos conductores se encuentran ubicados entre las celdas y son de acero inoxidable SAF 2205. Están humectados con el mismo electrolito, excepto los de entrada y salida de la línea, que se humectan con agua acidulada.

(1) CIDEPINT-CIC, calle 52 s/n, (1900) La Plata, Argentina, 0221 4831144, anelpire3@cidepint.gov.ar

(2) REDE-AR, Tenaris Siderca, Campana, Argentina.

(3) TENIUM SIDERAR, Florencio Varela, Argentina.

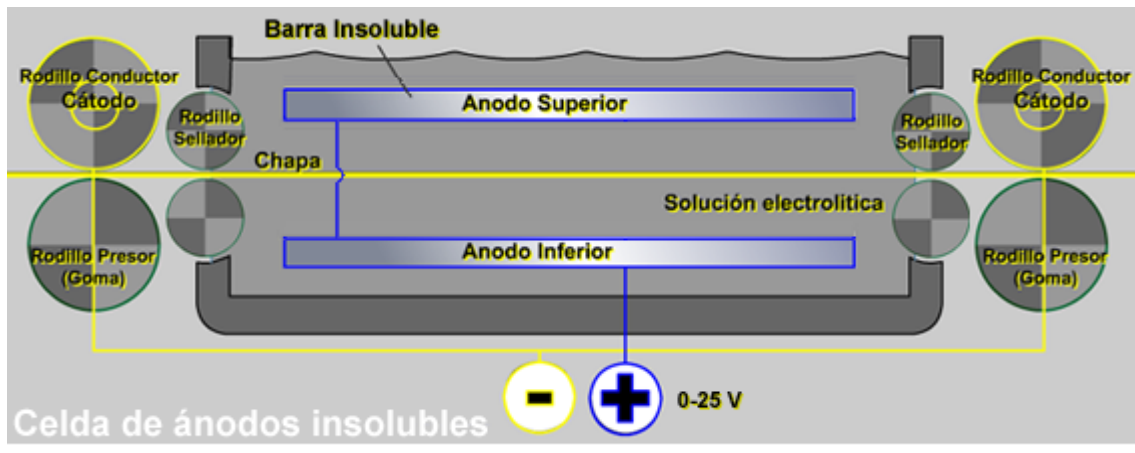


Figura 1. Esquema de una celda de electrocincado
Figure 1. Schematic illustration of an electrogalvanizing cell

En las campañas de fabricación de material recubierto en las dos caras, se observa un rápido deterioro de la superficie de los rodillos al cual históricamente se le ha asignado un origen corrosivo-erosivo que modifica el aspecto y la rugosidad de su superficie. Este proceso genera un dibujo que termina transfiriéndose a la chapa cincada causando un defecto cualitativo no apto para productos de alta calidad superficial (Véase figura 2). Este defecto no depende de la densidad de corriente, no se produce durante las campañas de una cara y tampoco se observa en los rodillos humectados con agua.



Figura 2. Vista del rodillo conductor atacado
Figure 2. Corroded conductor roll

Se relevó el defecto en varias campañas y se analizaron las posibles causas: condiciones de proceso, falla o selección inadecuada del material, proveedores, tratamiento superficial, humectación, etc. De este análisis surgió que el desgaste podría atribuirse a una corrosión electroquímica.

La selección de materiales para este tipo de rodillos se realiza en base a ensayos normados [1, 2, 3, 4] que si bien son muy exigentes para evaluar ciertas características frente a agentes oxidantes o medios particulares, no representan la situación real de esta aplicación. También se han mencionado en la literatura tratamientos con ciclado de corrientes anódicas [4] que sensibilizan el material para su ataque corrosivo, pero tampoco representan la situación de una aleación conectada a un polo catódico de un circuito electrolítico. Townsend et al. [5] también proponen un sistema de acople cíclico con electrodos de cinc pero sin llegar a confirmar que la situación es la misma que en la línea de producción.

En el presente trabajo se determinaron en primer lugar los parámetros convencionales que caracterizan un sistema corrosivo (Potenciales y velocidades de corrosión en las diferentes soluciones de la línea) y se diseñó e implementó un sistema de medición del potencial electroquímico de la superficie de los rodillos conductores y de la chapa para diferentes condiciones de trabajo durante la operación de la línea sin alterar su régimen productivo, a los fines de evaluar la situación real de trabajo de los rodillos. En base a estos resultados se diseñó un tratamiento electroquímico que reproduce las condiciones del proceso industrial y que permite evaluar la resistencia a la corrosión de las aleaciones con que están contruidos los rodillos conductores.

DESARROLLO

1. Determinación de potenciales electroquímicos en la línea de producción

Con el objeto de evaluar las condiciones de trabajo de los rodillos en la línea de producción, se diseñó un sistema de medición del potencial electroquímico de la superficie de los diferentes rodillos conductores para distintas condiciones de proceso.

Para ello se construyeron electrodos de referencia de calomel saturado adecuados para el ambiente de trabajo y un soporte que permite llegar hasta las posiciones de medida con la línea en marcha. Adosado a dicho soporte se colocó una solapa de goma que permite acumular el líquido existente sobre los rodillos y sumergir la punta del electrodo de referencia. En la figura 3 se muestra un esquema de cómo se realiza la medida sobre un rodillo. De modo similar se realiza la determinación sobre la chapa.

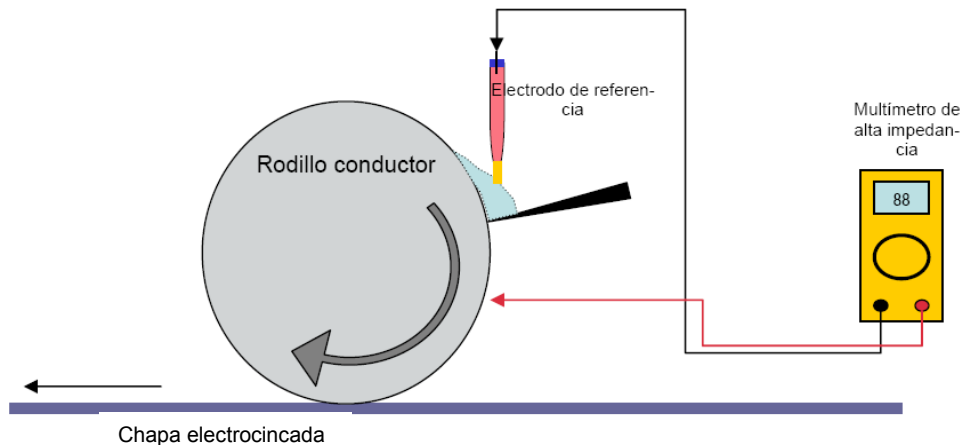


Figura 3. Medición de potencial electroquímico sobre rodillo conductor en operación
Figure 3. On line electrochemical potential measurement setup

2. Electrodo de trabajo

En la actualidad los rodillos conductores de la línea de electrocincado están contruidos con acero inoxidable duplex SAF2205. Se procedió a extraer una muestra de un rodillo conductor que había salido de servicio. Se lo aisló con acrílico y se pulió con distintos grados de lijas y finalmente con polvo de diamante de 1 μm . En la figura 4 se muestra el electrodo obtenido y la superficie en banco metalográfico.

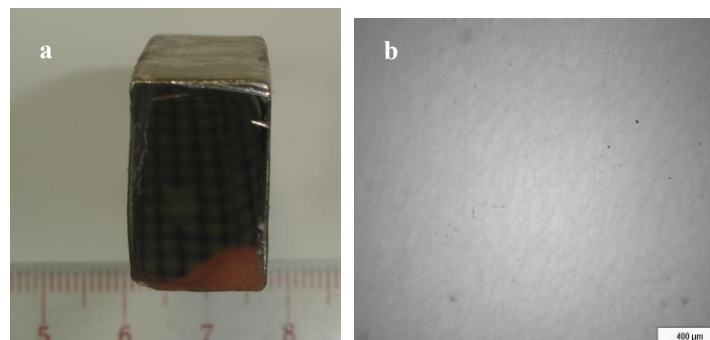


Figura 4. a) Electrodo de trabajo SAF 2205; b) micrografía superficie pulida (escala 400 μm)
Figure 4. a) SAF 2205 working electrode; b) Same electrode surface microphotograph (scale 400 μm).

Se realizó una búsqueda bibliográfica [1, 2, 3] para seleccionar aleaciones que tengan una adecuada resistencia a la corrosión en medios acuosos ácidos no oxidantes. En la tabla 1 se muestran las aleaciones seleccionadas para incluirlas en este estudio, donde además se agrega en forma comparativa la composición del SAF2205. Se realizaron inclusiones en araldite de cada una de estas aleaciones, las muestras fueron pulidas con el mismo procedimiento que la de SAF2205.

	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb/Ta	C	N	Cu	Co	W
SAF 2205	5	22	Balance	3.2	--	0.03 max	0.18	--	--	--
Inconel C625	Balance	20-23	5 max	8.0-10.0	3.15-4.15	0.1 max	--	--	1 max	--
Hastelloy C 276	Balance	14.5-16.5	4.0-7.0	15-17	--	0.01 max	--	--	2.5 max	3-4.5
Hastelloy C22	Balance	20-22.5	2.0-6.0	12.5-14.5	--	0.015 max	--	--	2.5 max	2.5-3.5
Alloy 20	32-38	19-21	Balance	2.0-3.0	8xC-1	0.07 max	--	3.0-4.0	--	--

Tabla 1: Composición química de aleaciones (%)
Table 1: Selected alloys and SAF 2205 chemical composition (%)

3. Ensayos electroquímicos

Se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR273A controlado con una PC y el software CorrWare2, y una celda electroquímica de 3 electrodos con control de temperatura ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Se seleccionó una temperatura de trabajo de 50°C por analogía con el proceso industrial para todas las experiencias. Todos los potenciales electroquímicos en este trabajo están expresados en V respecto de SCE (0.241 vs. SHE). El electrolito utilizado es una solución de ZnSO_4 (90 g/l Zn^{+2}) a pH 1.6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Potenciales electroquímicos y velocidad de corrosión

Se realizaron determinaciones de los potenciales de corrosión del acero SAF2205 y de todas las otras aleaciones seleccionadas (tabla 1) luego de estabilizar durante 30 min. Posteriormente se registraron las curvas de polarización lineal obteniendo las resistencias de polarización (R_p), las velocidades de corrosión (V_{corr}) y las densidades de corriente de corrosión (I_{corr}). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Aleación	E_{corr} (SCE)	R_p (M Ω)	V_{corr} (mpy)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
SAF2205	0.058	0.07	0.124	0.37
C625	0.240	0.08	0.120	0.33
C276	0.224	0.07	0.134	0.35
C22	0.236	0.06	0.166	0.44
A20	0.228	0.10	0.093	0.27

Tabla 2. Parámetros de corrosión
Table 2. Corrosion rate data

Se realizaron determinaciones de los potenciales de los rodillos conductores (E_r) y de la chapa cincada (E_{ch}) para diferentes condiciones de trabajo. Debido a que en la práctica el ataque corrosivo de los rodillos es más intenso cuando se procesa chapa cincada en ambas caras y menos intenso cuando se procesa material cincado solo en una cara, se efectuaron determinaciones para estos dos casos en particular. En la tabla 3 se muestran los valores obtenidos.

Proceso	E_r	E_{ch}
1 Cara	-0.3	-0.7
2 Caras	-0.4	-1.4

Tabla 3 Potenciales electroquímicos en operación (V vs. SCE)
Table 3. Conductor roll and steel strip electrochemical potentials for one and two faces products.

Del análisis de los resultados se puede inferir que en el electrolito empleado y a la temperatura estudiada ni el SAF2205 ni ninguna de las aleaciones estudiadas sufre corrosión ($I_{corr} \approx 10^{-7}$ A/cm²). También se pone en evidencia la polarización catódica de los rodillos durante la operación. En el caso del acero SAF2205 está polarizado unos 0.3 V a 0.4 V catódicos respecto de su potencial de corrosión. Resulta claro además que cuando se está procesando material cincado en las dos caras la polarización es más catódica aún.

2. Polarización catódica a potencial de operación.

El electrodo SAF2205 se mantuvo al potencial E_r para proceso de dos caras en el electrolito utilizado en la línea de producción. Luego de 3 horas, tiempo suficiente teniendo en cuenta que los primeros indicios de corrosión en la práctica industrial para un rodillo nuevo es de 30 minutos, no se observó ninguna evidencia de corrosión sobre la superficie del electrodo.

3. Ciclado de potencial

Dado que el tratamiento potencioestático no mostró evidencias de producir un ataque corrosivo en el acero SAF2205, se decidió no aplicar el mismo a las otras aleaciones por falta de representatividad. En su lugar se diseñó una experiencia electroquímica que pueda simular lo que le ocurre a la superficie del rodillo cuando se está procesando chapa. Considerando que el rodillo tarda τ segundos en cumplir una revolución completa y que t_c es el tiempo de contacto entre la chapa y el rodillo, se propone una onda cuadrada asimétrica repetitiva de potencial (OCARP) como la del esquema de la figura 5 en donde la superficie del electrodo permanece $\tau - t_c$ segundos al potencial E_r y t_c segundos a E_{ch} . De este modo con cada ciclo de la OCARP se representa un giro del rodillo.

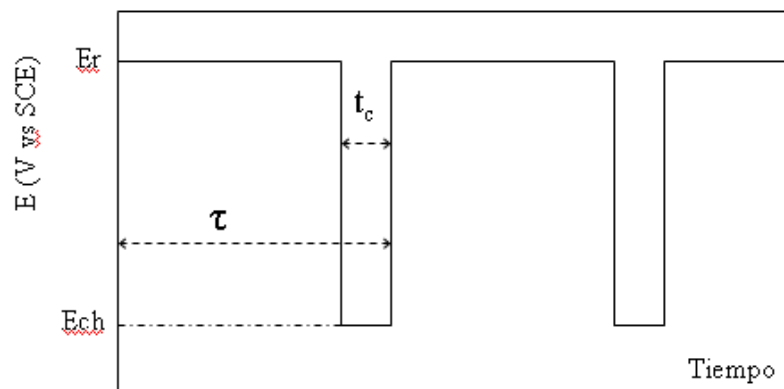


Figura 5. Onda cuadrada asimétrica repetitiva de potencial (OCARP)
Figure 5. Asymmetric repetitive square wave potential signal (ARSW)

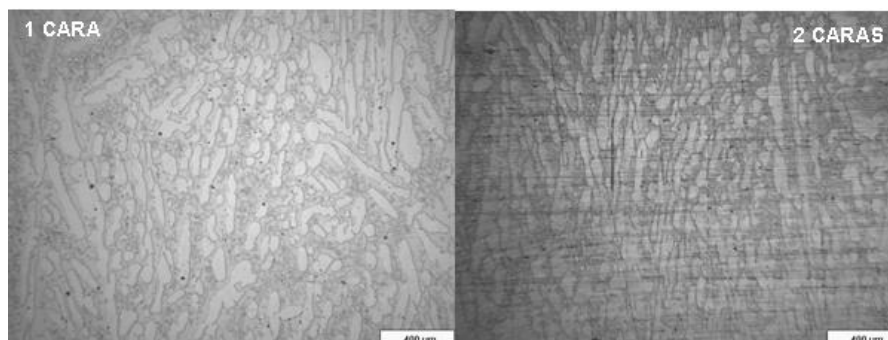


Figura 6. Aplicación de OCARP para 1 cara y 2 caras en SAF 2205
Figure 6. ARSW treatment for one face and two face product for SAF 2205 electrode. Scale 400 μ m.

El parámetro τ está relacionado con la velocidad de línea (v) y el diámetro del rodillo y t_c depende de v y de la longitud de la zona de contacto entre rodillo y la chapa (L). Empleando film sensible a la presión se obtuvo el ancho de la zona de contacto entre chapa y rodillo para distintas condiciones operativas, tomando 5 mm como valor representativo promedio.

Con los valores de diámetros reales de los rodillos de la línea y la distribución de velocidades de proceso se pudo determinar $t_c=0.01s$ y $\tau=1.5s$. Se aplicó esta OCARP al electrodo SAF2205 durante 30 minutos (1200 ciclos) con los valores de E_r y E_{ch} de la tabla 3, generando ataque intergranular y picado (figura 6).

Es clara la mayor intensidad del ataque en el caso de la OCARP con los valores de potencial correspondientes al proceso de dos caras donde además, la superficie se cubre de productos de corrosión, tal como se observa en el proceso industrial. Por lo tanto se efectuó el mismo tratamiento a las otras aleaciones seleccionadas, mostrándose en la figura 7 los resultados para el Hastelloy C22. Es importante destacar que tanto en este caso como para el resto de las aleaciones no se detectan indicios de corrosión para el proceso de 1 cara y se observa un cambio de coloración para el de 2 caras. Hay antecedentes de generación de picado en aceros inoxidables por pulsos potencioestáticos pero a potenciales más anódicos que el potencial de corrosión [6]. Es la primera vez que se presenta este efecto a potenciales catódicos.

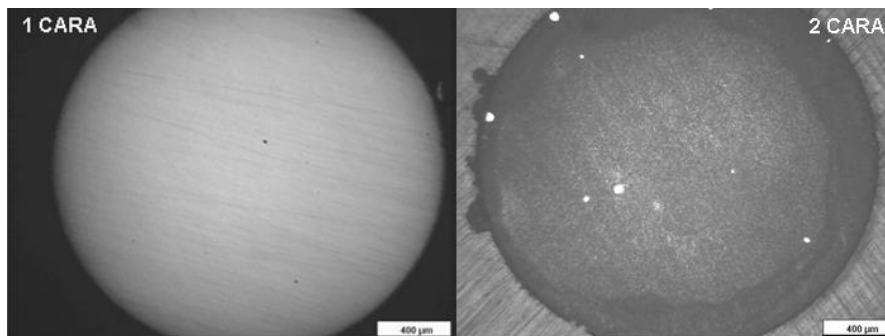


Figura 7 Aplicación de OCARP para 1 cara y 2 caras en Hastelloy C22

Figure 7. ARSW treatment for one face and two face product for Hastelloy C22 electrode. Scale 400 µm.

4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis EDAX.

En la figura 8 se muestran imágenes MEB del electrodo SAF2205 luego del tratamiento con OCARP 2 caras. En las mismas se confirma el revelado de la estructura cristalina y la existencia de picado. Además se confirmó por EDAX la existencia de cristales de cinc sobre la superficie. Con respecto a las otras aleaciones se pudo verificar que el tratamiento OCARP 1 cara no altera la superficie y se determinó que el cambio de coloración del OCARP 2 caras se debe a la presencia de cristales de cinc. A los efectos de caracterizar las superficies libres de cinc, se realizó un decapado con ácido sulfúrico 1N. El examen minucioso de las muestras decapadas permitió encontrar evidencias de corrosión en algunas de las aleaciones. Por ejemplo en la figura 9 se muestra el picado leve producido en las aleaciones C625 y C276. En base a la intensidad de los efectos ocasionados por el tratamiento de OCARP 2 caras se pudo ordenar a las aleaciones de acuerdo a su resistencia a la corrosión en estas condiciones según:

$$C22 > C625 \geq C276 \approx A20 \gg SAF 2205 \quad [1]$$

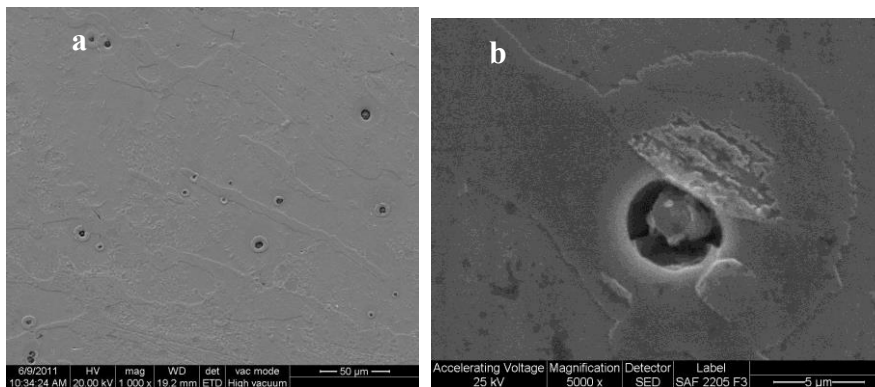


Figura 8 Imágenes MEB para SAF2205 luego de OCARP 2 caras (a=1000X, b=5000X)

Figure 8. SEM micrographs for SAF 2205 after ARSW two face treatment. a) 1000X, b) 5000X.

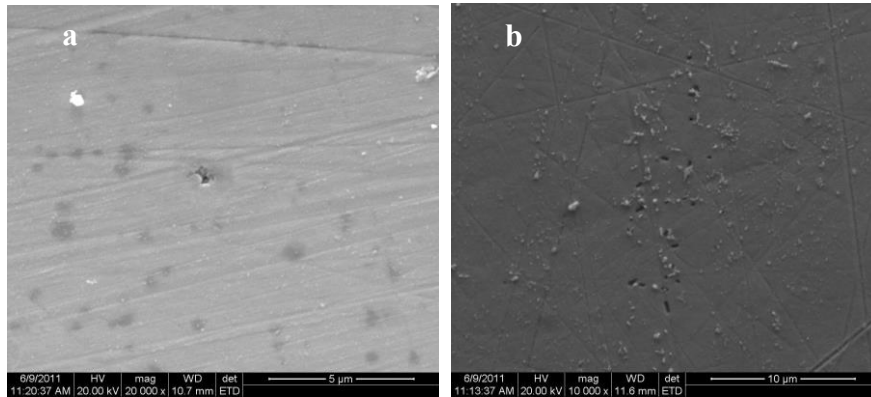


Figura 9 Imágenes MEB para a) C625 (20 000X) y b) C276 (10 000X) luego de OCARP 2 caras
Figure 9. SEM micrographs a) C625 (20 000X) y b) C276 (10 000X) after ARSW for two face treatment.

5. Observación microscópica de la superficie de un rodillo usado

Con el objeto de caracterizar la superficie de un rodillo utilizado en una campaña de producción y que haya presentado el defecto estudiado, se obtuvieron fotografías empleando un microscopio digital portátil de hasta 200X de magnificación. En la imagen de la figura 10 se muestra el aspecto general del rodillo seleccionado. Se observa un grado importante de corrosión sobre la superficie del rodillo (figura 11 a). además, la intensidad y morfología del ataque presenta el mismo patrón que la misma aleación luego del tratamiento OCARP 2 caras (figura 11 b).



Figura 10 Fotografía de rodillo conductor usado
Figure 10. Photograph of a worn roll

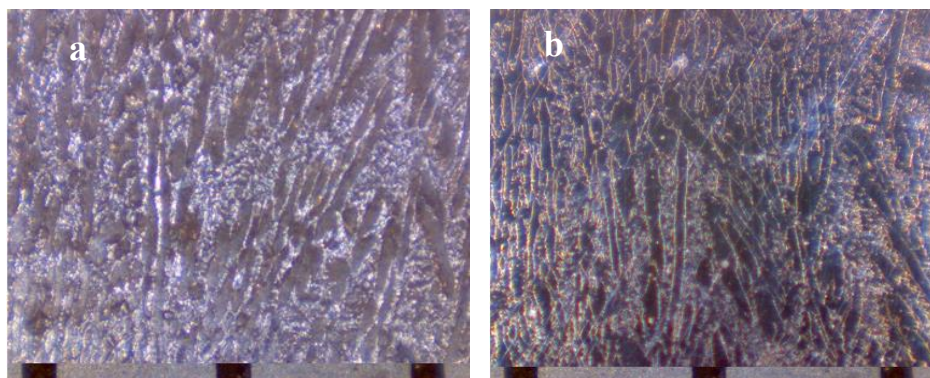


Figura 11 a) Fotografía de rodillo conductor usado a 200X; b) SAF 2205 con OCARP 2 Caras. 200X.
Figure 11. a) In situ microphotograph of a worn roll surface 200X; b) SAF 2205 electrode after two faces treatment ARSW 200X.

CONCLUSIONES

La corrosión observada en los rodillos fabricados con acero inoxidable SAF2205 es un proceso electrolítico dinámico, generado por la variación de potencial electroquímico de la superficie del rodillo cuando giran y entran cíclicamente en contacto con la chapa. Estos valores de potencial fueron medidos en forma estable y repetitiva en la línea de producción sin alterar su régimen. Se descarta que la erosión cumpla un papel de importancia en el deterioro de los rodillos ya que la aplicación del tratamiento OCARP por sí solo en los electrodos genera el mismo patrón de ataque corrosivo que en los rodillos utilizados en la línea de producción en el caso del SAF2205.

Los conocimientos adquiridos en este trabajo permiten explicar por qué los rodillos se corroen sólo donde toman contacto con la chapa sin necesidad del proceso de erosión, así como también la diferencia de agresividad del proceso corrosivo cuando se procesa material de una cara o dos caras. Aunque se deberían completar más mediciones en línea, se puede prever que un incremento de la corriente que circula por los rodillos (eventual aumento de producción) no alteraría este proceso corrosivo, excepto que el balance térmico del sistema se vea muy alterado.

Se ha desarrollado una nueva técnica de evaluación de materiales para la construcción de rodillos conductores. Incluso permite adaptarla a cada proceso productivo en particular cambiando el electrolito, los diámetros de los rodillos, la velocidad de línea y la zona de contacto entre rodillo y chapa. De las diferentes aleaciones estudiadas en el presente trabajo (SAF 2205, Inconel C625, Hastelloy C22, Alloy 20) se determinó que el Hastelloy C22 es la más resistente a la corrosión para este uso específico.

AGRADECIMIENTO

Los autores del trabajo agradecen a la CICPBA y al CONICET por el apoyo económico brindado para su ejecución y al ing. Ricardo Gregorutti por su apoyo en las preparaciones metalográficas y observaciones en banco metalográfico.

REFERENCIAS

- 1- Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie. 2000 John Wiley & Sons Inc. (*libro*)
- 2- ASM HANDBOOK, Volume 13B, Corrosion: Materials. 2005. (*libro*)
- 3- ASM HANDBOOK, Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries. 2006. (*libro*)
- 4- Raul Bebak, CORROSION 97, paper nº 264, Haynes International (*artículo en acta de congreso*)
- 5- Corrosion of Stainless Steel Conductor Rolls in a Continuous Sheet Electro galvanizing Line. H. Townsend, R. Steinbicker, Y. Yau. Corrosion Vol. 46, N° 5 418-423. May – 1990.
- 6- Determination of pitting initiation of duplex stainless steel using potentiostatic pulse technique. J Gao, Y. Jiang, B. Deng, Z. Ge, J. Li. Electrochimica Acta 55 (2010) 4837 – 4844.