

EPOXISILANO COMO PROMOTOR DE ADHESIÓN EN SISTEMAS DÚPLEX

Cecilia Devá

Investigadora Adjunta CONICET, JTP UNLP.

*CIDEPINT - Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET)
Av. 52 s/n entre 121 y 122. B1900AYB La Plata. Argentina, Tel: 54-221-483-1141, FAX: 54-221-427 1537.
e-mail: pinturashigienicas@cidepint.gov.ar.*

1. Introducción

La protección anticorrosiva es muy importante en materiales estructurales debido a que la corrosión modifica las propiedades físicas y químicas de los metales acortando su vida útil. Entre los métodos de protección anticorrosiva, las pinturas se encuentran entre los más usados. Pinturas metálicas, a base de zinc o de alguna de sus aleaciones, son usadas para proteger el acero en ambientes poco agresivos; sin embargo, cuando los ambientes son de alta agresividad, se prefieren las pinturas orgánicas. El sistema dúplex es el empleo conjunto de zinc metálico y pinturas orgánicas para la protección del acero. Este sistema protege el sustrato por más tiempo que el de la suma de las protecciones (zinc y pintura) usadas por separado¹⁻³. Esta mejora en la protección anticorrosiva es atribuida a la protección catódica brindada por el zinc, a un posterior bloqueo de los defectos de la pintura por sus productos de corrosión, a la inhibición de la corrosión debido al pigmento activo de la pintura y a un efecto barrera adicional debido a esta última. Sin embargo, la adhesión del acero galvanizado (acero protegido con zinc) a la pintura es un problema y pueden presentarse ampollas y delaminación³. Esta desventaja del sistema dúplex fue resuelta, en el pasado, con la incorporación de una película de cromatos o de fosfatos entre el zinc y la pintura pero, actualmente, el uso de estos compuestos está cuestionado por la toxicidad que presentan.

El empleo de silanos como promotores de adhesión mejora la interacción metal – pintura y la protección brindada por el sistema dúplex. Los silanos son compuestos de fórmula general R – OSi – (OR')₃, siendo R una cadena orgánica, funcionalizada o no, y R' grupos orgánicos (metoxi o etoxi) que reaccionan mediante hidrólisis y posterior condensación. El mecanismo general para mejorar la adhesión es la formación de un enlace covalente entre el silicio, el oxígeno y el metal (Si-O-Me) que involucra la parte hidrolizable de la molécula de silano y los oxihidroxidos presentes sobre el metal^{4, 5}. La parte “organica” de la molécula (R) puede elegirse de forma tal que sea compatible con la resina de la pintura, mejorando la adhesión silano-pintura^{4, 5}. El uso de silanos como pretratamiento permitiría mejorar la adhesión acero galvanizado / pintura sin contaminar el medio ambiente con compuestos de cromo.

El objetivo de este trabajo fue el de estudiar la protección brindada al acero mediante un sistema dúplex adicionado con un pretratamiento de glicidoxipropiltrimetoxisilano (glymo).

2. Metodología experimental

Una solución acuosa al 1% de glymo fue preparada, en peso, y agitada durante 1 hora. Debido a que ocurre poca oligomerización, la solución puede ser depositada sin que estén presentes oligómeros de alto peso molecular. La oligomerización, necesaria para obtener una buena adhesión será obtenida luego de la aplicación, por secado de la película^{6, 7}.

El sustrato empleado fue acero galvanizado comercial de 2 cm x 8 cm de área. Antes de ser usados, los paneles fueron desengrasados por inmersión en 5% Na₂CO₃, lavados con agua destilada y secados en condiciones de laboratorio.

Una vez secados los paneles, fueron sumergidos en la solución de glymo durante 20s y retirados de la misma a una velocidad de 32cm/min.

Los paneles recubiertos fueron curados en un horno a 100 ó 200°C y durante 0,5; 1,0 ó 2,0 horas. Muestras curadas a 25°C, en condiciones de laboratorio, durante 48 horas y paneles de acero galvanizado

sin pretratar también fueron estudiadas.

Los paneles curados permanecieron en un desecador a temperatura ambiente durante 3 días antes de ser ensayados.

A fin de obtener curvas de polarización, en modo Tafel, se emplearon un Potenciostato / Galvanostato EG&G PAR Modelo 273A y el software SOFTCORR 352. Las medidas se realizaron en una celda con tres electrodos siendo el electrodo de referencia uno de calomel saturado (ECS), el contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo el acero galvanizado recubierto con glymo. Las curvas se llevaron a cabo luego de 1, 6 y 25 horas de inmersión en solución de NaCl 0,5M con una amplitud de $\pm 250\text{mV}$ y una velocidad de barrido de $0,5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La Resistencia a la polarización con y sin compensación por caída óhmica (R_p^* y R_p , respectivamente) fueron calculadas a partir de curvas de polarización obtenidas con una amplitud de $\pm 20\text{mV}$ y una velocidad de barrido de $0,166\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Estas medidas se llevaron a cabo en una celda similar a la anterior y a los mismos tiempos de inmersión, pero el electrolito empleado fue NaCl 0,05M.

El potencial de corrosión en función del tiempo fue medido durante las primeras 2 horas de inmersión y luego de 24 horas. Se emplearon un ECS como electrodo de referencia y una solución 0,05M de NaCl como electrolito soporte.

A fin de ensayar los sistemas dúplex, paneles secados a 25°C durante 48 horas (paneles R) y paneles curados 1 hora a 100°C (paneles C) ó a 200°C (paneles D) fueron pintados con una pintura epoxídica en base solvente. La composición de la pintura fue, en volumen, 7,5% de molibdato de zinc, 7,3% de barita, 7,3% de talco, 2,9% de dióxido de titanio, 37,5% de resina epoxipoliámidica y 37,5% de una mezcla solvente (xileno, metilisobutilcetona y butoxietanol, 13/45/42% en peso) y la preparación de la misma puede verse en otro trabajo⁸. Los paneles pintados fueron mantenidos en ambiente de laboratorio durante 15 días antes de ser ensayados. Como control se ensayaron paneles de acero galvanizado sin pretratar (paneles B). La elección de 1 hora como tiempo de curado para las películas de glymo curadas 100°C ó 200°C antes de aplicar la pintura anticorrosiva se debe a los buenos resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos, en estas condiciones, y al gasto requerido para extender el curado a 2 horas.

Un conjunto de paneles fue ubicado en la cámara de niebla salina (ASTM B 117) durante 360, 1370 y 2900 horas, tiempo a los cuales se les evaluó el grado de corrosión (ASTM D 610) y el de ampollamiento (ASTM D 714). La adhesión de las pinturas fue evaluada mediante el ensayo de la cinta adhesiva (ASTM D 3359) antes de colocar los paneles en la cámara de niebla salina, luego de transcurridas 1344 horas de exposición y antes de removerlas, a las 2900 horas.

Las mediadas de ruido electroquímico se llevaron a cabo en una celda con tres electrodos, dos idénticos (paneles con sistema dúplex) y un ECS como electrodo de referencia. Una resistencia fue soldada entre los electrodos idénticos y el ruido de corriente fue medido como fluctuaciones de potencial a través de la resistencia⁹. El área expuesta de los paneles a una solución 0,5M de NaCl fue de $35,0\text{cm}^2$. Los datos fueron adquiridos empleando un osciloscopio NICOLET 310 digital con el software 310RSWFT. La sensibilidad de las medidas fueron, en la escala de potencial, $100\mu\text{V}$ y, en la escala de corriente, 100nA . La frecuencia de medida fue de 5 Hz, usada comúnmente para estudiar metales en corrosión¹⁰⁻¹², los datos se tomaron durante 800s. Cada juego de datos (corriente y potencial) se distribuyó según la distribución normal¹³. Se hizo un análisis estadístico en función del tiempo de la corriente y del potencial así como también de la resistencia de ruido (R_n), calculada según $R_n = \sigma_E / \sigma_i^{10-12}$, siendo σ_E y σ_i las desviaciones estándares del potencial y de la corriente, respectivamente.

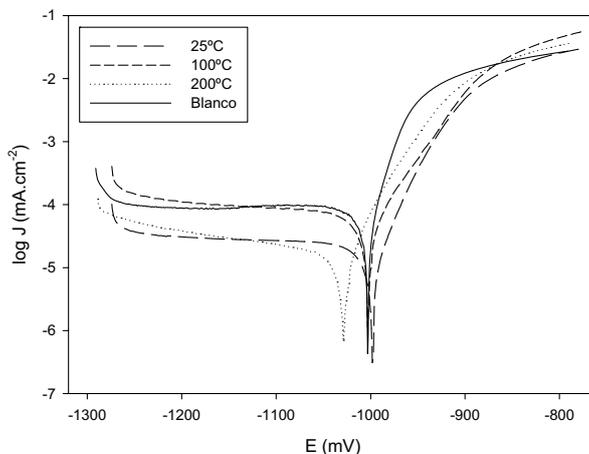
3. Resultados y discusión

Las curvas de Tafel presentan todas una misma tendencia y en ningún caso aparecen corrientes de pasivación, es por eso que únicamente las curvas de Tafel de los paneles que serán pintados aparecen en la Figura 1.

En el caso de los paneles secados a 25°C , los valores de corriente son menores que los del blanco durante todo el rango de sobrepotenciales estudiado. Las muestras curadas a 100°C tienen un comportamiento catódico similar al del blanco, con valores de J entre $7-10 \cdot 10^{-5} \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante un importante rango de sobrepotenciales. Sin embargo, la corriente anódica de las muestras curadas por largos tiempos es menor que en el caso del blanco, mientras que la corriente de la muestra curada 0,5 horas es la mayor a bajos sobrepotenciales.

La corriente catódica del blanco es, aproximadamente, 2 a 5 veces mayor que la de los paneles curados a 200°C . La corriente anódica del blanco es, a bajos sobrepotenciales, levemente mayor que la de los paneles curados largo tiempo pero, menor que la del panel curado 0,5 horas.

Figura 1. Curvas de Tafel del sistema acero galvanizado / glymo curado a diferentes temperaturas



La resistencia a la polarización con compensación por caída óhmica (R_p^*) es, en todos los casos, mayor que la del blanco, acero galvanizado sin pretratamiento. Los valores de R_p^* disminuyen en función del tiempo pero, luego de 25 horas de inmersión siguen siendo mayores que el del blanco, entre 1,5 y 4,5 veces, siendo, a su vez, más altos los valores de los paneles curados a 100°C (Tabla 2).

Los valores de R_p tienen el mismo comportamiento que los de R_p^* . Existe únicamente una pequeña diferencia entre los valores de R_p y R_p^* para cada panel, indicando que la protección por efecto barrera es muy poco importante o inexistente (Tabla 2).

Las corrientes de corrosión fueron en todos los casos menores que la del blanco ($71,6$ y $104,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ luego de 1 y 25 horas de inmersión, respectivamente) pero, se incrementan 1,5-2,5 veces cuando transcurre el tiempo (Tabla 2).

Tabla 2. Resistencia a la polarización, potencial de corrosión y corriente de corrosión de los sistemas acero galvanizado / glymo luego de 1 y 25 horas de inmersión

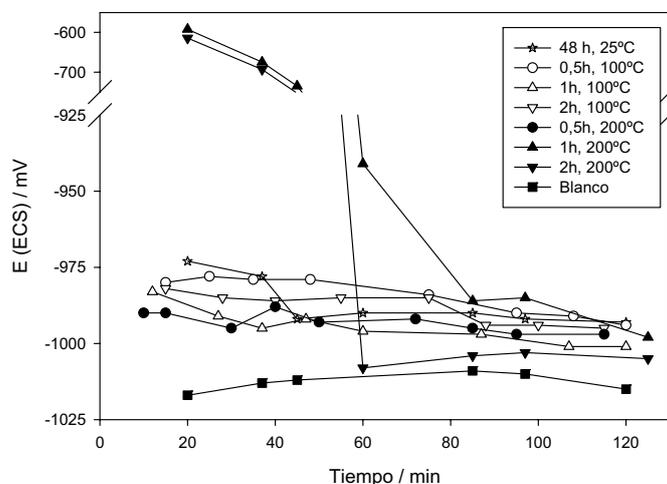
Temperatura de curado (°C)	Tiempo de curado (h)	R_p^* ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)		R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)		J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		- E corr (mV)	
		1 h	25 h	1 h	25 h	1 h	25 h	1 h	25 h
25	48	1,15	0,66	1,01	0,69	13,5	32,8	984	997
100	0,5	2,22	0,80	2,25	1,22	12,7	30,5	980	1002
	1,0	3,08	1,19	2,82	1,25	9,6	20,5	973	1004
	2,0	2,92	1,54	2,67	1,61	10,6	20,2	976	1006
200	0,5	1,19	0,54	1,19	0,69	26,1	57,2	983	1006
	1,0	1,20	0,53	1,27	0,80	33,6	48,8	977	997
	2,0	1,74	0,68	1,12	0,89	20,5	46,7	1025	989
Blanco		0,45	0,34	0,61	0,45	71,6	104,5	1007	1000

R_p^* : Resistencia a la polarización con compensación por caída óhmica

R_p : Resistencia a la polarización sin compensación por caída óhmica

Los valores de potencial de corrosión están levemente desplazados hacia valores más positivos que el del zinc en corrosión (-1021mV) durante las 2 horas de ensayo. Los paneles curados 1 ó 2 horas a 200°C presentan inicialmente valores altos de potencial, cercanos a -600mV pero luego caen alcanzando los -1000mV luego de 80 y 60 días respectivamente.

Figura 2. Potencial de corrosión del acero galvanizado / glymo curado a diferentes tiempos y temperaturas



Los resultados de la exposición a la cámara de niebla salina de los sistemas dúplex, mostraron que el pretratamiento con glymo retrasa el ampollado de la pintura en, al menos, 1200 horas. Sin embargo, transcurridas 2900 horas de exposición, sólo el sustrato pretratado y curado a 200°C se presenta sin ampollado. En ninguno de los casos se observó corrosión.

Tabla 3. Resultados de la exposición a la cámara de niebla salina

Sistema dúplex	1200 h		2570		2900 h	
	C	A	C	A	C	A
R	10	10	10	10	10	ZD
C	10	10	10	2F	10	2F
D	10	10	10	10	10	10
B	10	2F	10	2F	10	ZD

C: Grado de corrosión; A: Grado de ampollamiento; ZD: zonas delaminadas

La adhesión de las pinturas al sustrato fue, en todos casos 5B al inicio de la experiencia. Luego, cuando los paneles se expusieron en la cámara de niebla salina, el panel B perdió parte de su adhesión (4B) transcurridas 1344 horas. Cuando se dio por terminado el ensayo de cámara de niebla salina, luego de 2900 horas de exposición, los paneles R, C y B presentaban zonas delaminadas no así D, que tampoco presentaba ampollas.

Los potenciales de corrosión (Figura 3) del sistema R y del B presentan un pico dentro de los primeros días de ensayo con potenciales cercanos al del acero en corrosión, -650mV, indicando, probablemente, la existencia de una picadura en la protección con posterior bloqueo del lugar por los productos de corrosión del zinc. En el caso del sistema curado a 200°C, D, se observa pasivación, con aumento del potencial de corrosión durante la primera semana de inmersión; luego el potencial cae hasta alcanzar los valores del blanco a los 70 días. El sistema dúplex C rápidamente alcanza valores cercanos a -1000mV.

Los valores de la corriente de acoplamiento (Figura 4) se mantienen, en general, cercanos a 10^{-2} mA.cm⁻² durante todo el tiempo de ensayo. El acero galvanizado sin pretratar, B, presenta picos de corriente durante la primera semana y transcurridos 100 días de inmersión mientras que en el caso C, aparece un pico a los 132 días de inmersión.

Figura 3. Potencial de corrosión de los sistemas dúplex

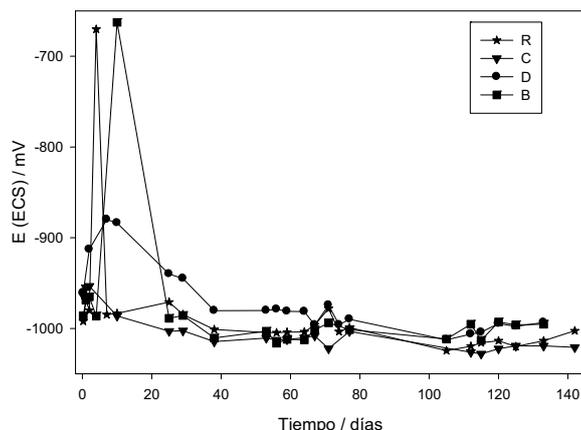
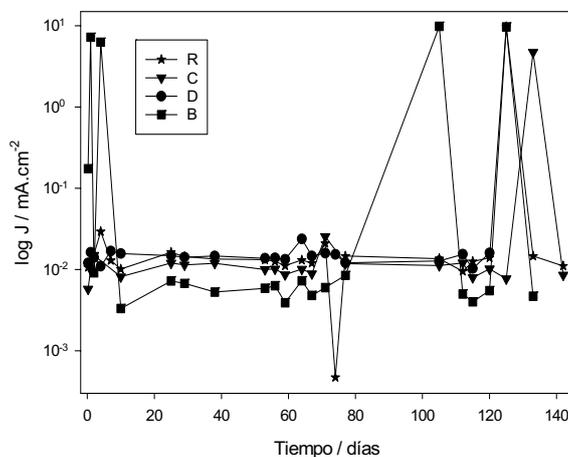
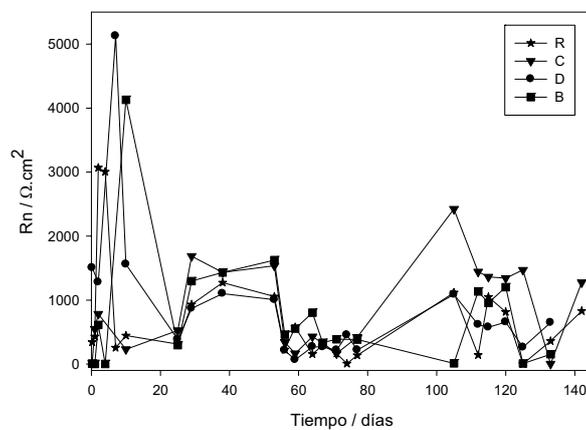


Figure 4. Corriente de acoplamiento de los sistemas dúplex



Los valores de resistencia de ruido electroquímica se pueden observar en la Figura 5. Éstos, relativamente bajos, no superan en ningún caso los $5500\Omega.cm^2$ y siguen aproximadamente el mismo comportamiento, con picos que indicarían ciertas restricciones a la reacción de corrosión.

Figura 5. Resistencia de ruido electroquímica de los sistemas dúplex.



4. Conclusiones

1. Las películas de glymo depositadas sobre acero galvanizado disminuyen la corriente de corrosión del metal pero no protegen el sustrato por un mecanismo de barrera.
2. La incorporación del pretratamiento de glymo en sistemas dúplex para proteger al acero mejora la adhesión de la pintura, especialmente en el caso del curado 1 hora a 200°C.

Agradecimientos

La autora agradece al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), UNLP (Universidad Nacional de La Plata) y a la CIC (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) por el apoyo dado para llevar a cabo el presente trabajo y a Bernardo Browne y Andrés Capmbell, CamSi-X por los reactivos empleados en este trabajo.

Referencias

1. B. del Amo, L. Veleva, A. Di Sarli, C. Elsner, Prog. Org. Coat., 20 (2004) 179.
2. Shreir
3. I. Cabanelas, A. Collazo, M. Izquierdo, X. Nóvoa, C. Pérez, Corr. Sci, 49 (2007) 1816.
4. U. Bexell, T. Grehk, Surf. Coat. Techn., 201 (2007) 4734.
5. E. Petrie, Metalfinish, (2007) 85.
6. M. Abel, J. Watts, R. Digby, J. Adhesion, 80 (2004) 291.
7. C. Bertelsen, F. Boerio, Prog. Org. Coat., 41 (2001) 239.
8. V. Vetere, C. Deyá, R. Romagnoli, B. del Amo, JCT, 73 (2001) 57.
9. P. Roberge, R. Beaudoin, V.S. Sastri, Corr. Sci., 29 (1989) 1231.
10. J. Kearns, J. Scully, P. Roberge, D. Reichert, J. Dawson (Editores), “*Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications*”, ASTM, STP 1277, USA, 1996.
11. R. Cottis, Corrosion, 57 (2001) 265.
12. F. Huet, “*Electrochemical noise technique*” in “*Analytical methods in corrosion science and engineering*” (Ed.: P. Marcus, F. Mansfeld), CRC Taylor & Francis, USA, 2005.
13. S. Mabbutt, D. Mills, C. Woodcock, Prog. Org. Coat., 59 (2007) 192.