

CORROSION DE RODILLOS CONDUCTORES EN LINEAS DE CINCADO ELECTROLITICO

W. A. Egli^a, P. Sere^a, S. Bruno^b y H. A. Lazzarino^c

^aCIDEPINT, CIC, calle 52 s/n, (1900) La Plata, Argentina.

^bREDE-AR, Tenaris Siderca, Campana, Argentina.

^cSiderar, Tenium, Florencio Varela, Argentina.

E-mail (W. A. Egli): anelpire3@cidepint.gov.ar

Palabras claves: Corrosión, Acero inoxidable, Rodillo conductor, Cincado electrolítico en medio ácido.

RESUMEN

Los rodillos conductores en líneas continuas de cincado electrolítico en medio ácido de chapa laminada en frío presentan luego de determinado periodo 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 o mancha que termina transfiriéndose a la chapa cincada causando un defecto cualitativo no apto para cierto tipo de productos de alta calidad superficial. Este trabajo muestra resultados que permiten comprender la naturaleza de este fenómeno. Se presenta también una nueva herramienta capaz de 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.

1. 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. Los criterios de selección de materiales para este tipo de rodillos hasta ahora han sido fundados 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. Townsen 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 del medio) 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 una línea de galvanizado electrolítico 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 construidos los rodillos conductores.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Determinación de potenciales electroquímicos en 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 y 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 1 se muestra un esquema de cómo se realiza la medida sobre un rodillo. De modo similar se realiza la determinación sobre la chapa.

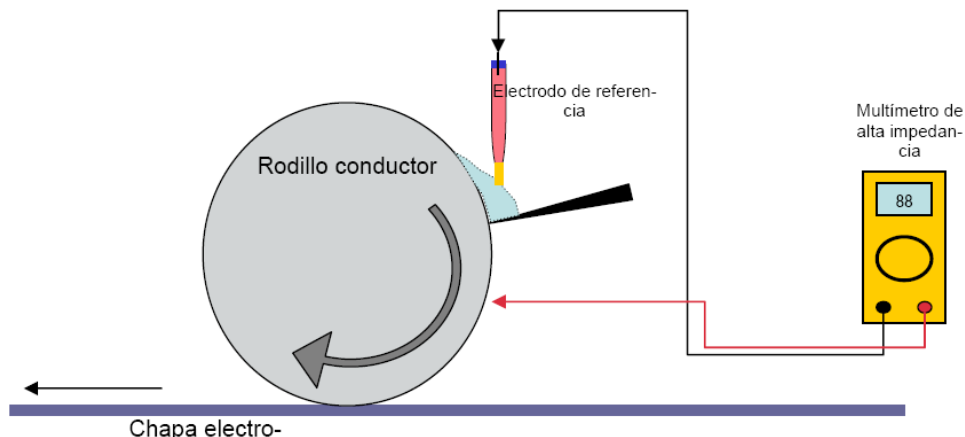


Figura 1 Medición de potencial electroquímico sobre rodillo conductor en operación.

2.2 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.

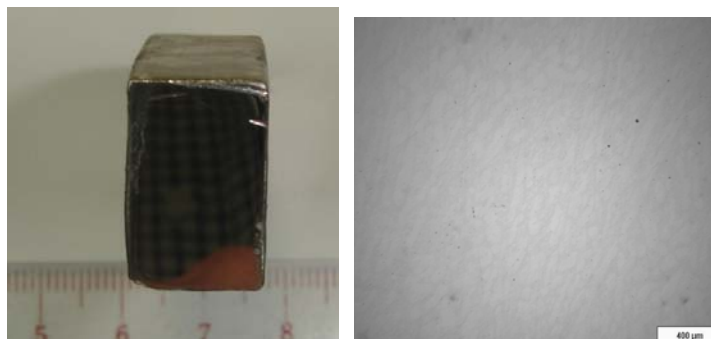


Figura 2 Electrodo y superficie pulida

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.

Tabla 1 Composición química de aleaciones (%)

	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	--	--

2.3 Ensayos electroquímicos

Se utilizó un potenciostato-galvanostato PAR273A controlado con una PC y el software CorrWare2, 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, así como también todos los potenciales electroquímicos en este trabajo se hayan expresados en V respecto de SCE (0.241 V SHE). El electrolito de trabajo es una solución de ZnSO_4 (90 g/l Zn^{+2}) a pH 1.6 tal como resulta la composición del electrolito de trabajo en la línea de producción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 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.

Tabla 2 Parámetros de corrosión

Aleación	E _{corr} (SCE)	R _p (MΩ)	V _{corr} (mpy)	I _{corr} (μA/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

Con el sistema descrito en el punto 2.1 se realizaron determinaciones de los potenciales de los rodillos conductores (E_r) y de la chapa cincada (E_c) 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.

Tabla 3 Potenciales electroquímicos en operación (V vs. SCE)

Proceso	E_r	E_c
1 Cara	-0.3	-0.7
2 Caras	-0.4	-1.4

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 ($I_{\text{corr}} \approx 10^{-7} \text{ A/cm}^2$). 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.

3.2 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.

3.3 Ciclado de potencial

Dado que el tratamiento potenciostático no mostró evidencias de producir un ataque corrosivo en el acero SAF2205 que se sabe que se corroe en la línea, 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 3 en donde la superficie del electrodo permanece $\tau - t_c$ segundos al potencial E_r y t_c segundos a E_c . De este modo con cada ciclo de la OCARP se representa un giro del rodillo.

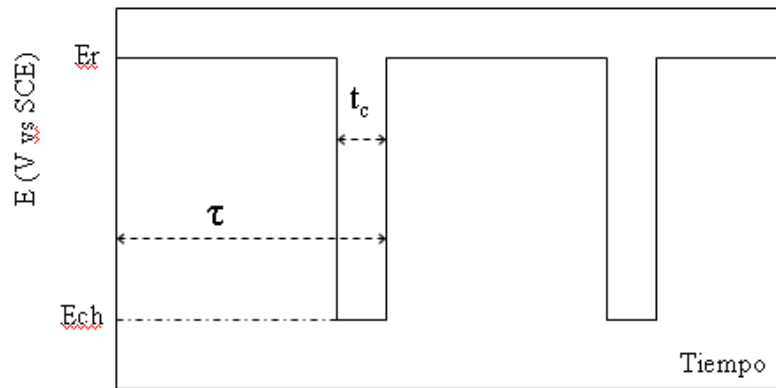


Figura 3 Onda cuadrada asimétrica repetitiva de potencial

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 4). 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 5 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 [6] de generación de picado en aceros inoxidable por pulsos potencioestáticos pero a potenciales más anódicos que el potencial de corrosión. Es la primera vez que se presenta este efecto a potenciales catódicos.

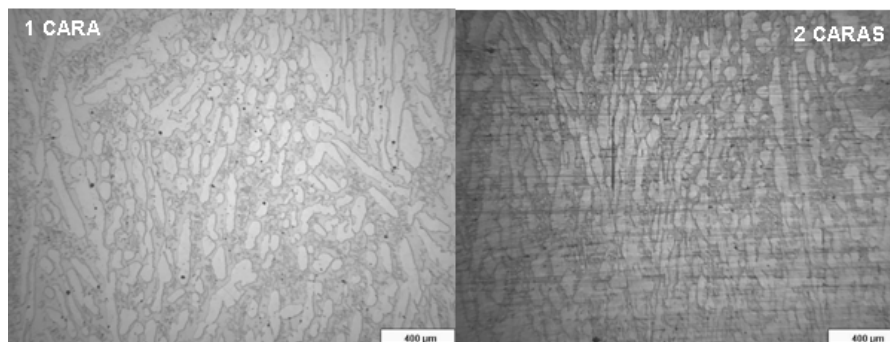


Figura 4 Aplicación de OCARP para 1 cara y 2 caras en SAF 2205

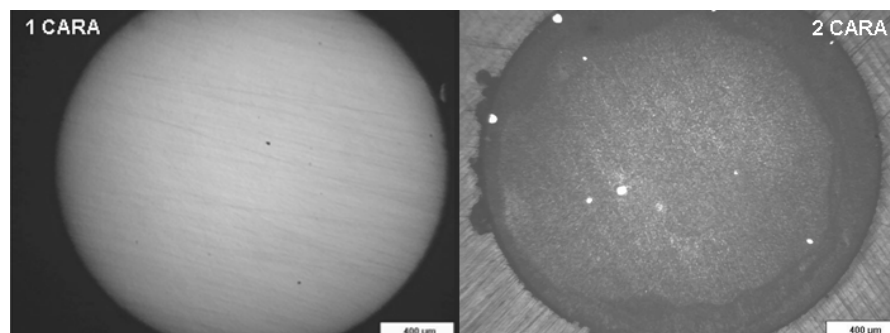


Figura 5 Aplicación de OCARP para 1 cara y 2 caras en Hastelloy C22

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

En la figura 6 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 8 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:

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

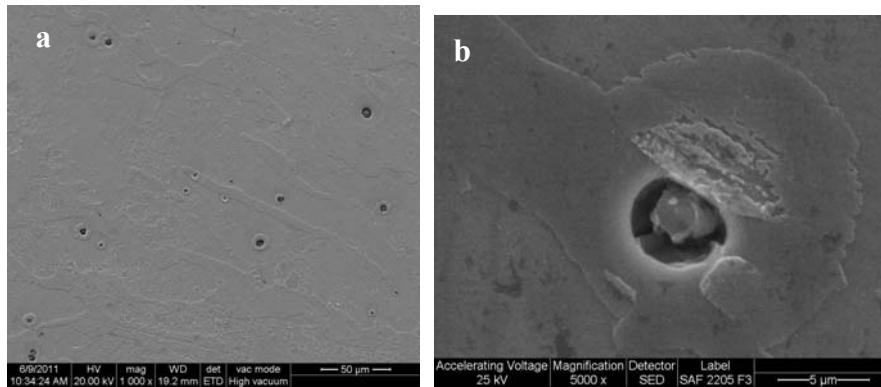


Figura 6 Imágenes MEB para SAF2205 luego de OCARP 2 caras (a=1000X, b=5000X)

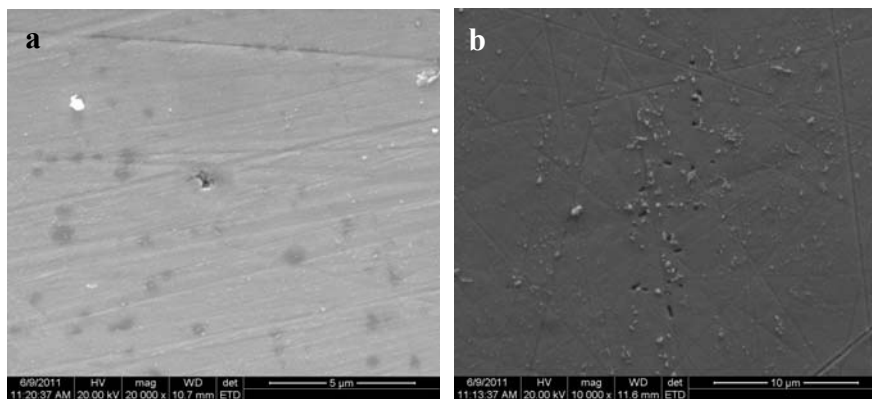


Figura 7 Imágenes MEB para a) C625 (20 000X) y b) C276 (10 000X) luego de OCARP 2 caras

3.5 Observación microscópica de la superficie de un rodillo usado

Con el objeto de caracterizar la superficie de un rodillo que ya fue 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 8 se muestra el aspecto general del rodillo seleccionado. Se observa un grado importante de corrosión sobre la superficie del rodillo (figura 9 a). además, la intensidad y morfología del ataque presenta el mismo patrón que la misma aleación luego del tratamiento OCARP 2 caras (figura 9 b).



Figura 8 Fotografía de rodillo conductor usado

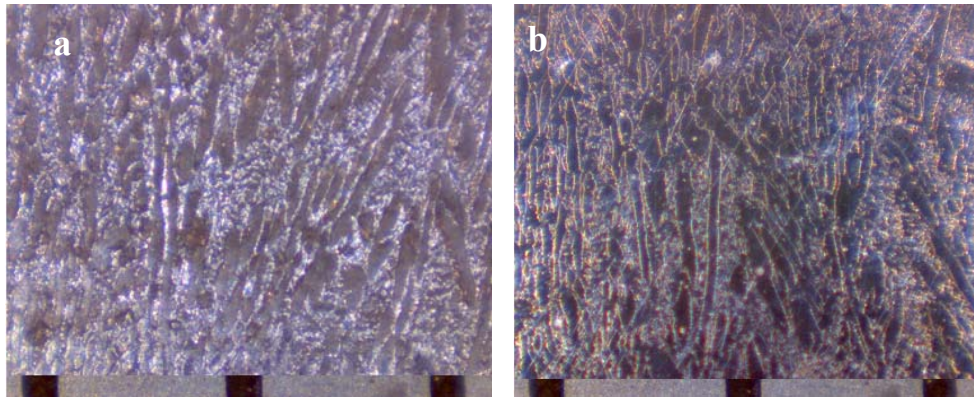


Figura 9 a) Fotografía de rodillo conductor usado a 200X; b) SAF 2205 con OCARP 2 Caras. 200X

4. CONCLUSIONES

La corrosión observada en los rodillos fabricados con acero inoxidable SAF2205 es un proceso electroquímico dinámico, generado por la variación de potencial electroquímico de la superficie del rodillo cuando gira y entra cíclicamente en contacto con la chapa. Estos valores de potencial fueron medidos por primera vez 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.

5.AGRADECIMIENTOS: Los autores del trabajo agradecen a la CICPBA y al CONICET por el apoyo económico brindado para su ejecución y al Investigador Asistente CIC, Ing Ricardo Gregorutti por su apoyo en las 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 n° 264, Haynes International (*artículo en acta de congreso*)
5. Corrosion of Stainless Steel Conductor Rolls in a Continuous Sheet Electro galvanizing Line. H. Townsen, 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.