

PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE METALES EN LA ATMÓSFERA (PATINA). RESULTADOS DE DOS AÑOS DE EXPOSICIÓN

Lilibeth De Gracia de Araque ⁺, Agnes F.de Bósquez ⁺⁺, Mariela S. de Villaláz ⁺

⁺ Universidad Tecnológica de Panamá, Apartado 6-2894, El Dorado
Panamá, Rep. de Panamá de Panamá

⁺⁺ Universidad de Panama

RESUMEN

Recubrimientos metálicos protectores de base zinc, aluminio y de aleaciones de ambos fueron aplicados sobre paneles de acero de bajo carbono de 10 x 15 cm., utilizando varios procesos: inmersión en caliente, electrólisis y metalizado. Las probetas se colocaron en bastidores con una inclinación de 45° con respecto a la horizontal y mirando hacia el mar, en la estación de ensayo de Colón previamente clasificada como **Marina**. En este trabajo se presentan los resultados de las velocidades de corrosión por el método gravimétrico y las evaluaciones del aspecto físico correspondientes a 24 meses de exposición.

Palabras claves: recubrimientos metálicos, corrosión atmosférica, velocidad de corrosión, aspecto físico.

ABSTRACT

Metallic protective coatings of zinc, aluminum and his alloys were applied on 10 x 15 cm. Low carbon steel coupons , by differents production methods: hot dip, electroplating and metallized. The coupons were supported on racks at 45° from horizontal facing the seashore and exposed in the atmospheric corrosion site of Colón, previously classified as **marine station**. This paper presents the corrosion rates by the gravimetric method and the evaluations of physicals aspects corresponding to 24 months of atmospheric exposition.

Keywords : metallic coatings, atmospheric corrosion, corrosion rate, physical aspect.

1. Introducción

La Red Temática **PATINA XV.D** “Protección Anticorrosiva de Metales en la Atmósfera”, Sub-programa **XV Corrosión, Impacto Ambiental sobre Materiales del Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)** estuvo integrada por 14 países de la Región Iberoamericana , los mismos que participaron en el **Proyecto MICAT** (Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica).

En el MICAT se estudió el comportamiento de metales desnudos, se caracterizaron las estaciones de ensayo según su agresividad y finalmente cada país elaboró sus Mapas de

Corrosividad Atmosférica. La red **PATINA**, en cambio, se dedicó al *estudio y evaluación del comportamiento de recubrimientos anticorrosivos* aplicados sobre algunos de éstos metales.

En Panamá, se utilizan a diario grandes cantidades de materiales metálicos galvanizados (recubiertos con zinc principalmente por el proceso de inmersión en caliente) entre los que podemos mencionar: láminas, ángulos, clavos, alambres, tornillos, etc. Asimismo ha ido en aumento la comercialización de recubrimientos electrolíticos y de aspersión térmica (metalizado). El uso extenso de estos recubrimientos justificaría futuras

investigaciones acerca de su comportamiento en nuestro medio que nos permitirían hacer recomendaciones en cuanto al uso y selección de los mismos.

Se consideró que en Panamá, la estación que ofrecía mayor interés para este tipo de estudio era la de Colón clasificada en el MICAT como una estación **Marina**.

Todos los recubrimientos metálicos estudiados fueron a base de zinc, aluminio y sus aleaciones, los cuales a parte de constituir una barrera física entre el medio y el metal pueden desempeñar el rol de ánodo de sacrificio [1, 2].

2. Parte Experimental

2.1. Las probetas de acero de bajo contenido de carbono recubiertas con zinc y sus aleaciones fueron suministradas por España, México y los Estados Unidos y las de aluminio y sus aleaciones por Argentina, Brasil y España para todos los participantes del proyecto. En la **Tabla # 1** se presentan los detalles referentes al metal base y a los recubrimientos [3,4].

2.2. Se expusieron probetas con y sin incisión. La incisión no es más que un rayado longitudinal que llega al metal base quedando éste al descubierto. Las probetas con incisión fueron utilizadas para evaluar la protección catódica [5], las probetas sin incisión para determinar la pérdida de peso y para estudios especiales.

2.3. Las probetas se limpiaron, las que no tenían incisión se pesaron (utilizando balanza analítica) luego se midieron sus espesores (con medidor digital), posteriormente todas se codificaron (de acuerdo con la codificación establecida en el proyecto), se colocaron en los bastidores de la estación de Colón de acuerdo con lo establecido en la Norma ISO 4542 [6]

referente a ensayos de exposición atmosférica (altura mínima de los bastidores, inclinación de las muestras, etc.). Finalmente se fotografiaron todas las probetas.

2.4. Con el objeto de precisar la aparición de herrumbre en las incisiones (rayados) las observaciones físicas de estas probetas se iniciaron a la primera semana, luego a la segunda, al mes, a los tres y posteriormente a los 6, 12, 18, 24, 30, 36 y 42 meses. Se procedió así con la finalidad de evaluar la duración de la protección catódica del recubrimiento. Las evaluaciones de las probetas sin incisiones se iniciaron a los 6 meses y se continuó con la misma periodicidad arriba mencionada. Las retiradas se efectuaron a los 12, 24, y 42 meses.

2.5. Los aspectos físicos evaluados periódicamente en todas las probetas, a excepción de las muestras **2G** que tenía un sellador de poros y por lo tanto se trató como si fuera una muestra pintada, fueron los siguientes: formación de productos de corrosión del revestimiento, formación de productos de corrosión del acero del sustrato (acero base), descascaramiento del revestimiento, corrosión en los bordes, corrosión a partir de la incisión, picaduras y otras [7, 8, 9].

2.6. Se efectuó mensualmente la captación y el análisis de los contaminantes atmosféricos dióxido de azufre y cloruros [10]. Los datos de clima (temperatura, humedad relativa y precipitación) se obtuvieron de la estación meteorológica del entonces Instituto de Recursos Hidráulicos y de Electrificación, ubicada en Colón.

2.7. Al término del tiempo estipulado, las probetas se retiraron de la estación de ensayo, se colocaron en bolsas plásticas cerradas y en el laboratorio se procedió a efectuar la limpieza según el método ISO / DIS 8407 [11].

RECUBRIMIENTOS BASE ZINC Y SUS ALEACIONES			
Metal base: Placas y Chapas de acero de bajo carbono de las siguientes dimensiones: 10 x 15 cm.X 1mm (placas) 10 x 15 cm.X > 1mm (chapas)			
Probeta	Tipo de recubrimiento	Espesor promedio (μm)	Norma
1G con y sin incisión	GALVANIZADO EN CALIENTE (Discontinuo)	70	ASTM A-123a
2G con y sin incisión	METALIZADO (sellador de poros, tipo "wash primer")	220	ASTM B-883
3G con y sin incisión	ELECTROCINCADO (cincada en frío)	6	ASTM B-879
4G con y sin incisión	SENZIMIR (chapa galvanizada en caliente, continuo)	22	ASTM A-525 A-526 A-875
5G con y sin incisión	GALFÁN, Zn, 5% Al (chapa galvanizada en continuo)	25	ASTM A-525 A-526 A-875
RECUBRIMIENTOS BASE ALUMINIO Y SUS ALEACIONES			
Probeta	Tipo de recubrimiento	Espesor promedio (μm)	Acero Base
AG con y sin incisión	ALUMINIZADO (aluminio aplicado por inmersión en caliente)	44	Acero de bajo carbono de 10 x 15 cm x 0.5 mm C=0.052%, Mn=0.18% S=0.01% , Cu=0.02% P=0.014%, Si=0.02%
BG con y sin incisión	METALIZADO CON ALUMINIO (más sellador vinílico)	144	Acero de bajo carbono de 10 x 15 cm x 2.0 mm C=0.66%, Mn=0.35% S=0.16%, Cu<0.01 P=0.02%, Si=0.04%
CG con y sin incisión	METALIZADO CON ALEACIÓN Al / Zn (85% Zn, 15% Al, sin sellador)	180	Acero de bajo carbono de 10 x 15 cm x 2.0 mm C=0.66%, Mn=0.35% S=0.16%, Cu<0.01 P=0.02%, Si=0.04%
DG con y sin incisión	GALVALUME (55% Al, 1.6% Si, 43.4% Zn)	19	Acero de bajo carbono de 10 x 15 cm x 1.0 mm C=0.019%, Mn=0.34% S=0.16% , Cu=0.01 P=0.015%, Si=0.01%

Tabla 1: Recubrimientos de base zinc, aluminio y sus aleaciones aplicados sobre placas y chapas de acero de bajo carbono con sus respectivos espesores.

Finalmente se calculó la velocidad de corrosión siguiendo el método gravimétrico ISO 9226 [12].

3. Resultados Experimentales

3.1. Velocidad de corrosión

En la **tabla # 2** se presentan los resultados de las pérdidas de masa y las velocidades de corrosión, obtenidas por el método gravimétrico, correspondientes a 12 y 24 meses de exposición.

3.1.1. La velocidad de corrosión de las muestras electrocincadas (**3G**) no se determinó por el método gravimétrico, ya que al año de exposición todas estaban totalmente recubiertas de herrumbre, tanto así que ni siquiera se distinguía la incisión en aquellas que la tenían. Los resultados de los ensayos electroquímicos que aparecen en otros artículos [13, 14], revelan que el potencial de reposo de éstas muestras es muy similar al del hierro y no al del zinc.

3.1.2. Las probetas pertenecientes al tipo **2G** (metalizada) no estaban destinadas a ser evaluadas por pérdida de peso, ya que se les aplicó un sellador de poros tipo “wash primer”.

3.1.3. Las probetas del grupo **4G** (senzimir, chapa galvanizada en caliente continuo) correspondientes a 12 y 24 meses de exposición se extraviaron como resultado de inconvenientes en el sitio de ubicación de la estación.

3.2. Evaluaciones del Aspecto Físico de las Probetas

3.2.1. Las probetas **1G** (galvanizadas por inmersión en caliente, discontinuo) presentaron puntos negros y de herrumbre en la cara, los bordes se mantuvieron en buen estado, la incisión presentó 80% de óxido

blanco (típicos del recubrimiento de Zn), sin presencia de herrumbre.

3.2.2. En la incisión de las probetas **2G** (metalizadas con zinc más sellador de poros) se observó 100% de herrumbre en la incisión, pero sólo dentro de la incisión.

3.2.3. Las probetas **3G**, galvanizadas por electrólisis, al término de un año de exposición estaban totalmente recubiertas de herrumbre (ni siquiera se distinguía la incisión), es decir que se perdió todo el recubrimiento protector y por esto fueron retiradas del bastidor al término de los 30 meses de exposición.

3.2.4. Las evaluaciones de la cara de las probetas **5G** (galfán, Zn / 5%Al) es similar a la de la **1G**, a diferencia de los bordes que presentaron corrosión incipiente, además de que en la incisión se observó 100% de herrumbre.

3.2.5. En la cara de las probetas **AG** (aluminio aplicado por inmersión en caliente) y **DG** (galvalume, 55% de Al, 43.4% de Zn) se observaron puntos de herrumbre, puntos negros y picaduras profundas.

3.2.6. En los bordes de las probetas **AG** y **DG** se observó corrosión a partir de los bordes de hasta 4mm de extensión. En las probetas **DG** la herrumbre de los bordes es más densa y porosa.

3.2.7. En las muestras **AG** y **DG** no sólo hay 100% de herrumbre en la incisión sino que hay corrosión a partir de la incisión de hasta 4mm.

3.2.8. En la cara de las probetas **BG** (metalizadas con aluminio más sellador vinílico) y **CG** (metalizadas con aleación 85% de Zn, 15% de Al, sin sellador) se observan puntos negros y de herrumbre, con menor cantidad en las muestras **CG**.

Probeta	Pérdida de masa (g)		Velocidad de corrosión ($\mu\text{m/año}$)	
	1 año	2 años	1 año	2 años
1G	0.8424	1.487	3.88	3.38
5G	0.3848	0.7211	1.83	1.72
DG	0.4177	0.8994	2.99	3.16

Tabla 2: Resultados de las pérdidas de masa y las velocidades de corrosión, obtenidas por el método gravimétrico, correspondientes a 12 y 24 meses de exposición.

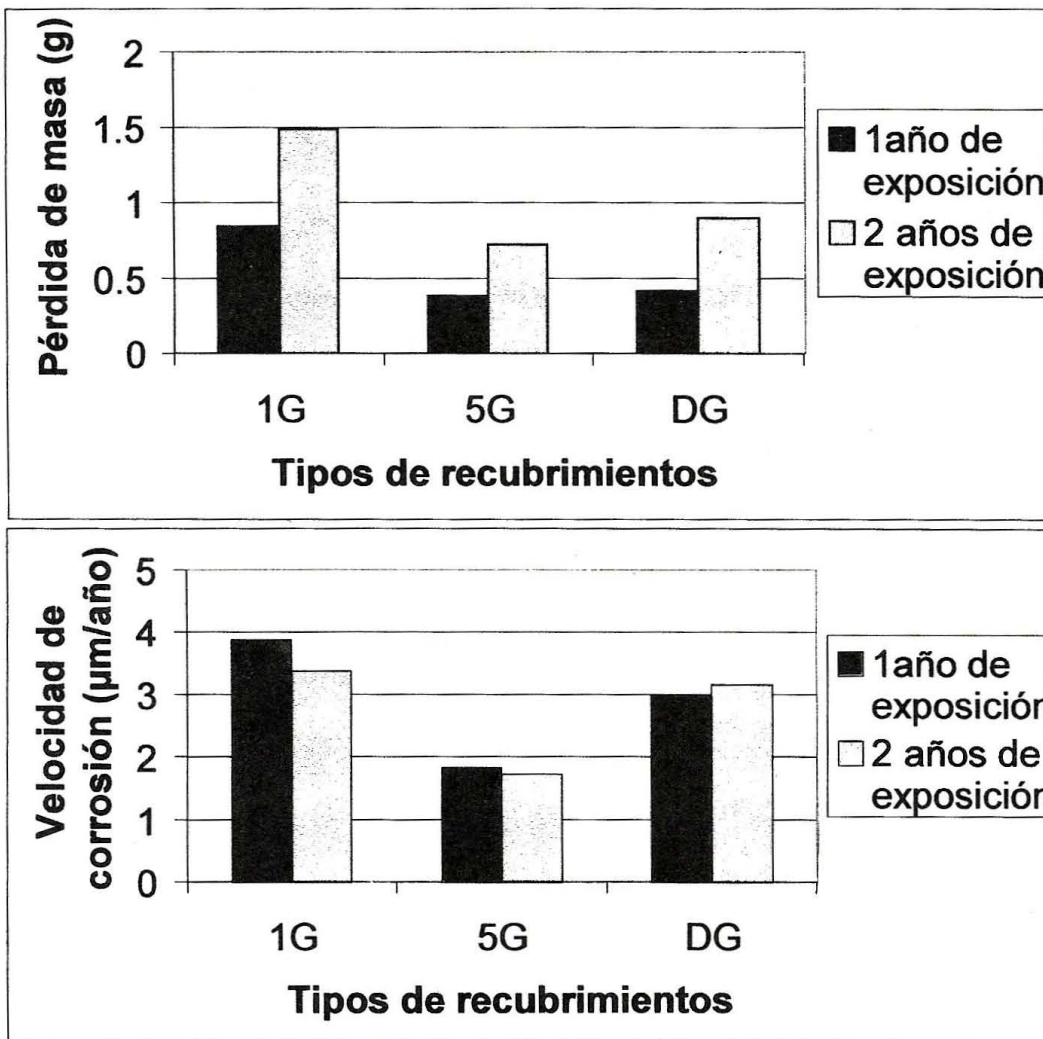


Figura 1: Representación gráfica de la Tabla #2, Resultados de las pérdidas de masa y las velocidades de corrosión, obtenidas por el método gravimétrico, correspondientes a 12 y 24 meses de exposición.

3.2.9. Los bordes de las probetas BG y CG se encuentran en buen estado .

3.2.10. En la incisión de las probetas BG y CG se observó 100% de herrumbre en la incisión, pero sólo dentro de la incisión o sea que no hay corrosión a partir de la incisión.

4. Conclusiones

4.1. El recubrimiento que mostró menor resistencia al medio, sin lugar a dudas fue el electrocincado (3G) que ya a los seis meses mostró severos indicios de corrosión y finalmente las retiramos a los 30 meses de exposición, es decir antes de finalizar el período total de evaluación.

Esto podría explicarse por su espesor que es mucho menor ($6\mu\text{m}$) en relación con el resto de los recubrimientos y también por la ausencia de compuestos intermetálicos entre la capa de zinc y el acero base.

4.2. Tomando en consideración las evaluaciones físicas periódicas (cara, bordes e incisión) y las velocidades de corrosión, las probetas recubiertas con zinc y sus aleaciones que han presentado mejor resistencia al medio (Colón) luego de 24 meses de exposición han sido la 5G y la 1G .

4.3. A pesar de que las probetas 2G no han sido incluídas en el ordenamiento anterior porque tienen un sellador verde-amarillo, es importante señalar que desde el punto de vista de las evaluaciones físicas y las mediciones electroquímicas su comportamiento ha sido muy bueno.

4.4. En cuánto a las muestras recubiertas con aluminio y sus aleaciones, tomando en consideración las evaluaciones físicas (cara, borde e incisión) las que presentaron mejor resistencia al medio fueron las probetas BG (metalizado con aluminio y sellador vinílico)

seguidas de las CG (metalizado con aleación Al/Zn, sin sellador).

4.5. De este mismo grupo las que se vieron más afectadas por la acción de la atmósfera fueron las del tipo AG (aluminizado, aluminio aplicado por inmersión en caliente).

4.6. En cuanto a las probetas DG (galvalume, 55% Al, 43.4% Zn) es importante señalar que las evaluaciones físicas reportan corrosión en bordes, corrosión a partir de la incisión y presencia de picaduras en la cara, sin embargo las velocidades de corrosión correspondientes al primer y segundo año de exposición son relativamente bajas, ya que para este cálculo se toma en consideración la pérdida efectiva de masa y no la penetración de las picaduras.

5. Bibliografía

- [1] G.Salas D., H.D.García S., *Recubrimientos metálicos- Guía práctica de la corrosión* CYTED 2. RICORR 1993.
- [2] R. Winston Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second Edition, Electrochemical Society Series, Wiley-Interscience, 2000.
- [3] Red Temática XV.D "PATINA" (Protección anticorrosiva de metales en la atmósfera) *Documento PATINA G3-1, marzo de 1996-*
- [4] Red Temática XV.D "PATINA" (Protección anticorrosiva de metales en la atmósfera) *Documento PATINA G4-1, marzo de 1996-*
- [5] Lilibeth De Gracia de Araque, Mariela S. de Villalaz y colaboradores, " *Estudio metalográfico de las probetas con incisión*". Red temática

- "PATINA", CYTED. Conferencia presentada en el V Congreso de SENACYT, agosto de 1999.
- [6] ISO 4542/81- *Metallic and other non organic coating. General rules of stationary outdoor exposure test.*
- [7] Proyecto Patina- Recubrimientos base zinc. *Informe de evaluación correspondiente a 24 meses de exposición.* Estación: Colón, abril 1998.
- [8] Proyecto Patina- Recubrimientos base aluminio. *Informe de evaluación correspondiente a 24 meses de exposición.* Estación: Colón, abril 1998.
- [9] Lilibeth De Gracia de Araque, Mariela S. de Villalaz y colaboradores, "Comportamiento de los recubrimientos de zinc, aluminio y sus aleaciones expuestos durante tres (3) años en un ambiente marino". Red Temática "PATINA", CYTED. Conferencia presentada en el V Congreso de SENACYT, agosto de 1999.
- [10] ISO/DIS 9225 " *Corrosion of metals and alloys- Agressivity of atmospheres-Methods of measurement of pollution data*".
- [11] ISO / DIS 8407 " *Metals and alloys- Procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens*".
- [12] ISO 9226/92- " *Corrosion of metals and alloys- Corrosivity of atmospheres - Determination of corrosion rate of standard specimens for evaluation of corrosivity*".
- [13] Agnes Fóti de Bósquez, Lilibeth de Araque, Mariela de Villalaz. " *Eficiencia de los recubrimientos anticorrosivos de zinc, aluminio y sus aleaciones sobre láminas de acero de bajo contenido de carbono*". Conferencia presentada en el Congreso IV de SENACYT, septiembre 1998.
- [14] Agnes Fóti de Bósquez, Lilibeth de Araque, Mariela de Villalaz: " *Estudio de recubrimientos de Zn, Al y sus aleaciones aplicados sobre matrices de acero*". Conferencia presentada en Latincorr'2000.