

EVALUACION DE LAS PROPIEDADES DE SUSTRATOS METALICOS QUE INFLUYEN EN LA ADHERENCIA DE PELICULAS POLIMERICAS ELECTRODEPOSITADAS

D. LAVERDE* ; R. CORREA* ; H. BARRAZA* ; A. RODRÍGUEZ** ;
M. ROMERO** ; J. GOMEZ**.

* Escuela de Ingeniería Química.

U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A, A.A. 678, FÁx 57/97/6350540

** Acerías de Colombia S.A. ACESCO, Parque industrial de Malambo-PIMSA, Malambo Atlántico.

RESUMEN

En este artículo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la caracterización de láminas o chapas de acero al carbono y acero galvanizado en caliente utilizados como sustratos metálicos recubiertos por pinturas electrodepositadas. Dicha caracterización se realizó mediante las técnicas de Observación Metalográfica Superficial, Ensayos de Tracción (ASTM E646, 1978) y la construcción de Figuras de Polos Inversos por difracción de rayos X.

Estos resultados forman parte del proyecto de investigación "Desarrollo de nuevos métodos de protección contra la corrosión mediante la electrodeposición de emulsiones poliméricas", financiado por COLCIENCIAS y la Universidad Industrial de Santander. Se pretende con este estudio preliminar obtener una base de información que permita, posteriormente, explicar la influencia que las principales propiedades del sustrato metálico puedan tener en la adherencia de recubrimientos poliméricos obtenidos por electrodeposición.

INTRODUCCION

Electrodeposición de Películas Poliméricas

La electrodeposición de pinturas o películas poliméricas se basa en la migración de "macro-iones" bajo la influencia de un campo eléctrico, con la consecuente descarga y deposición en el electrodo apropiado, es decir, en el metal a ser recubierto. Industrialmente se conocen dos tipos de electrodeposición: la anódica y la catódica.

La electrodeposición catódica consiste en la inmersión de un objeto electroconductor en una dispersión o emulsión acuosa de un material polimérico que contiene grupos catiónicos tales como iones de amonio cuaternario. Seguidamente se hace pasar una corriente eléctrica a través de la dispersión, entre el ánodo y el cátodo, lo cual origina la deposición del polímero sobre el cátodo.

En el proceso catódico hay una base polimérica insoluble que al adicionarle ácidos orgánicos, forma una sal soluble; paralelamente y debido a la producción de iones hidroxilos ($\text{pH} > 12$) en el cátodo, se presenta la coagulación de este material polimérico. El metal no se disuelve y los iones metálicos presentes son reducidos a su estado metálico por la electrólisis en el cátodo.

En la electrodeposición anódica la reacción de un álcali sobre el ácido polimérico RCOOH insoluble en agua, forma una sal soluble de alto peso molecular.

Durante el paso de la corriente eléctrica continua, en el ánodo ocurre la electrólisis del agua con producción de protones cerca de la superficie, descendiendo el pH a valores cercanos a dos. En la reacción opuesta se forma nuevamente un ácido polimérico insoluble que coagula sobre la pieza conectada al ánodo. La electrodeposición anódica va siempre acompañada de la disolución electroquímica de la pieza metálica de trabajo (a menos que se utilicen electrodos de Au y Pt). La subsecuente incorporación de los iones metálicos disueltos en el recubrimiento resultante, paulatinamente, puede disminuir la resistencia a la corrosión y producir decoloración. Un efecto similar ocurre cuando se trata de componentes fosfatados a partir de la disolución del fosfato, presentándose desprendimiento de oxígeno que puede reaccionar con el polímero o con la lámina de acero.

Entre las principales ventajas frente a otros métodos de protección, la electrodeposición presenta las siguientes: producción de recubrimientos uniformes; se facilita el control del espesor de película (ya que es función del tiempo de paso de corriente y del tipo de resina utilizada); se evita el problema de redisolución de la pintura en la fase de secado; al trabajar en medio acuoso se minimizan los riesgos de incendio y la emisión de gases tóxicos que se tendrían al trabajar con solventes orgánicos y,

finalmente; se alcanza una alta resistencia a la corrosión.

En cuanto a las desventajas se pueden mencionar : dificultad en la formulación de las pinturas ; el método es muy sensible al pretratamiento de la superficie metálica ; es necesario un cuidadoso control de las variables involucradas (pH, T, concentración), para asegurar la estabilidad del baño.

Influencia de las propiedades del sustrato metálico.

El tipo de sustrato metálico, su estado superficial (limpieza, desengrasado), el pretratamiento de la superficie utilizada (conversión química), ciertas propiedades tales como el tamaño del grano y la orientación cristalográfica, pueden llegar a afectar la adherencia de la pintura. Al respecto, algunos investigadores como Leidheiser y Kim (1), al estudiar la influencia de elementos como el tamaño y la orientación del grano en la deformación de acero galvanizado y su relación con la adhesión de la pintura, concluyeron que sobre un amplio rango de láminas galvanizadas prepintadas producidas comercialmente, los

granos orientados con su plano basal paralelo a la superficie de la lámina tienden a promover una mejor adherencia de la pintura que aquellos granos con orientación no basal, (Ver figura 1). Lo anterior se debe, en parte, al tipo de deformación que originan las diferentes orientaciones ; como también, al incremento de la cantidad de contaminantes carbonáceos retenidos en los granos con orientación no basal, topográficamente más irregulares.

Algunas otras propiedades mecánicas del sustrato, tales como el límite de fluencia, la resistencia máxima a la tracción, el índice de endurecimiento por deformación (n), y el coeficiente de anisotropía (r), etc. ; si bien no parecen tener una influencia directa sobre la adherencia de los recubrimientos poliméricos, sí marcan el límite de utilización del conjunto sustrato metálico - película polimérica. Esto es posible, especialmente en aquellas situaciones en que dicho conjunto tenga que ser posteriormente conformado, tal como ocurre en la industria del automóvil, de electrodomésticos y en general en la industria del acero estructural.

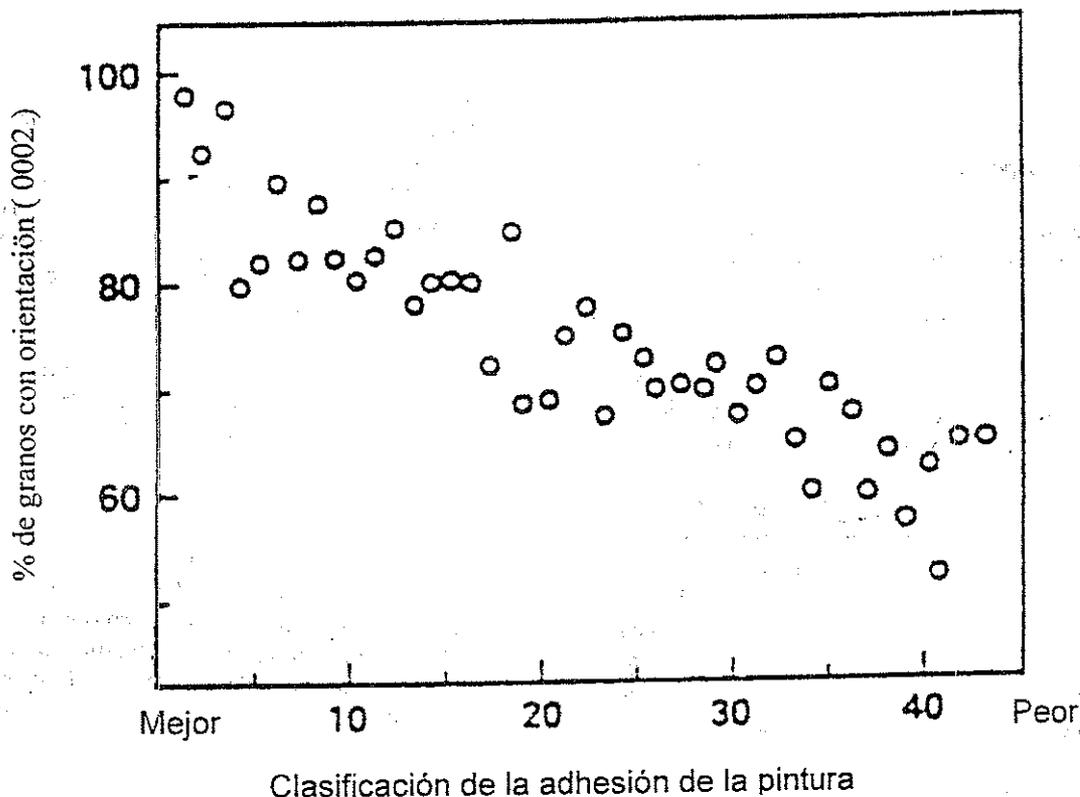


Figura 1. Relación entre la orientación de los granos de Zinc y la adhesión de la pintura. Tomado de Leidheiser y Kim (1).

TECNICAS EXPERIMENTALES

La primera actividad que se ha desarrollado en el proyecto mencionado anteriormente, ha sido la caracterización de los sustratos metálicos, acero al carbono y acero galvanizado en caliente.

Las muestras de dichos sustratos fueron suministradas por la compañía ACESCO S.A. y los ensayos fueron realizados en los laboratorios del Departamento de Materiales del Centro de Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa, CEIT, San Sebastián, España. En la *tabla 1* se resumen las composiciones típicas de los sustratos evaluados.

Tabla 1. Composiciones Típicas de los Sustratos.

Sustrato	C (%) (máx)	Mn (%) (máx)	Si (%) (máx)	Zn (%)	Al (%)	Espesor (mm)	Pb (%)
Acero al carbono	0,1	0,45	0,03	—	—	0,9	—
Acero Galvanizado	0,1	0,45	0,03	99,7	0,3	0,9	0,08

Microestructura

Tanto el sustrato de acero base al carbono como el recubrimiento Zn-0.16%Al de las láminas de acero recubiertas se analizaron microestructuralmente mediante observaciones metalográficas superficiales y en secciones transversales. Debido al relieve superficial intergranular, el tamaño de la "flor" se puede determinar sin ataque. Para el tamaño de grano del acero, éste se manifestó mediante ataque con "Nital". El pulido de las secciones transversales multicapas requiere precauciones especiales y fue necesaria su realización con alcohol puro (reactivo analítico) y secado al aire, esto para evitar el ataque al Zn producido por el agua. El tamaño del grano del sustrato de láminas de acero al carbono y el de la "flor" (tamaño de grano superficial) del recubrimiento de galvanizado se determinaron utilizando las técnicas de metalografía cuantitativa por intersección lineal media, (2).

Caracterización Mecánica

Tanto la lámina de acero base desnudo, calmado al aluminio, como la lámina con el recubrimiento de galvanizado se caracterizaron mediante los ensayos convencionales de tracción según la norma ASTM (E646, 1978) para determinar los parámetros de límite elástico, índice de endurecimiento (n), índice de anisotropía (r), etc.

Orientación Cristalográfica

Con el objetivo de evaluar la influencia de la orientación cristalográfica o grado de textura, tanto del sustrato de acero base, como en el recubrimiento

de Zn - Al, en la adherencia de las películas poliméricas, se midió este parámetro mediante la construcción de la Figura de Polos Inversos. (3,4). Para ello, se contó con la ayuda de un Difractómetro de Rayos X, PHILLIPS, compuesto por un Goniómetro PW 1820, un generador PW 1825 y un Software APD 1700. Las condiciones de los ensayos fueron las siguientes:

Generador : 40KV y 40mA

Radiación : α - del Cu con monocromador de grafito,

$\lambda = 1,54060$ y $1,54439 \text{ \AA}$

Angulo de barrido (2θ) : de 20 a 140°

Velocidad de barrido : 0.05°/seg.

El método de ensayo consistió en realizar, inicialmente, un análisis cualitativo para identificar los planos difractantes y posteriormente, mediante un análisis cuantitativo, determinar las intensidades integradas de cada uno de esos planos, con la corrección pertinente del ruido de fondo.

Conocidos los valores de intensidades de cada uno de los planos difractados en la muestra problema, y conocidas también las intensidades de esos mismos planos en una muestra de polvo de hierro o zinc según el caso, con orientación al azar, se puede aplicar la siguiente ecuación para determinar la densidad de polos según el método de Morris modificado, (4).

$$P_{hkl} = \frac{\left(\sum N_{hkl}\right) * I_{hkl} / I_{Rhl}}{\sum \left(N_{hkl} * I_{hkl} / I_{Rhl}\right)} \quad [1]$$

Donde : P_{hkl} es la densidad de cristales en un agregado policristalino con un plano (hkl) particular paralelo a la superficie, relativa a la densidad de los mismos en una probeta sin textura (distribución uniforme de orientaciones).

I_{hkl} es la intensidad integrada de cada uno de los planos, medida en el difractómetro, de la muestra problema (y corregida).

I_{Rhl} es la intensidad de cada plano en una muestra de hierro o zinc según el caso, orientada al azar, y medida también experimentalmente en el difractómetro.

N_{hkl} es el factor de multiplicidad de cada plano en la red primitiva (sistema cúbico y hexagonal en estos casos). Estos valores se encuentran reportados en la literatura (3).

Para la construcción de la Figura de Polos Inversos es necesario primero la construcción del triángulo fundamental (Zinc y Hierro), para lo cual se toma una porción de la red de Wulff que incluya todas las simetrías del cristal a proyectar, se calcula el ángulo entre los planos y después se proyectan éstos utilizando la siguiente fórmula:

$$S = r * \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad [2]$$

Para el sistema hexagonal, el ángulo entre planos esta dado por :

$$\cos \theta = \frac{[h_2 k_2 + 0.5(h_2 + h_3 k_1) + 0.75\left(\frac{a}{c}\right)^2 L_1 L_2]}{\left[\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + 0.75\left(\frac{a}{c}\right)^2 L_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + 0.75\left(\frac{a}{c}\right)^2 L_2^2\right)\right]^{1/2}} \quad [3]$$

Para el sistema cúbico:

$$\cos \theta = \frac{[h_1 h_2 + k_1 k_2 + L_1 L_2]}{\left[h_1^2 + k_1^2 + L_1^2\right]^{1/2} \left[h_2^2 + k_2^2 + L_2^2\right]^{1/2}} \quad [4]$$

En la figura 2 se muestran los triángulos fundamentales del zinc y del hierro- α con indicación de los planos cristalográficos más importantes.

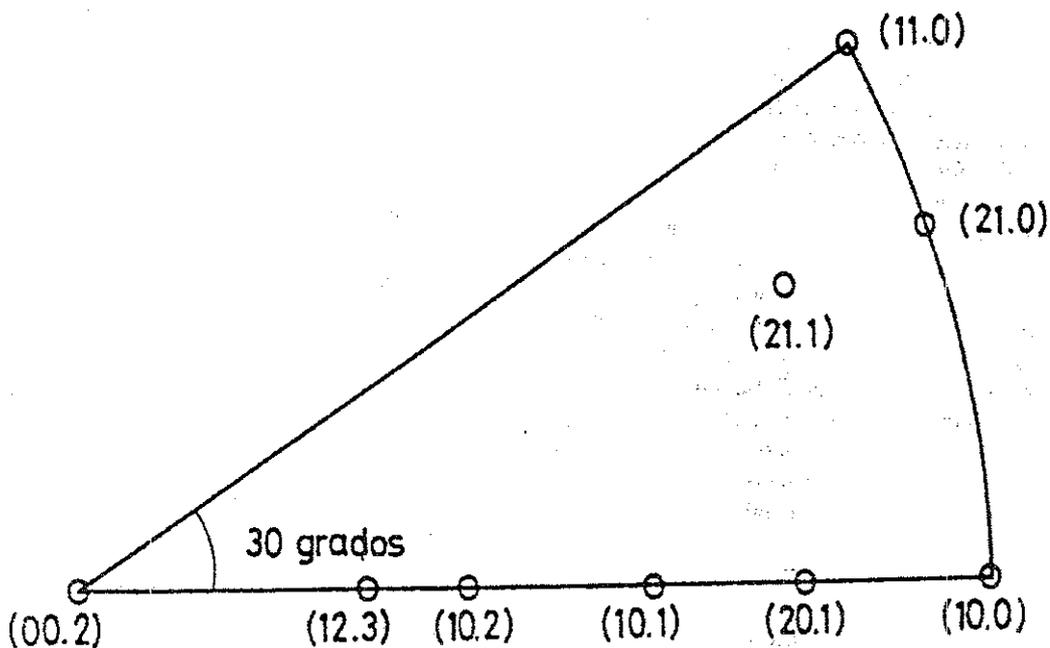


Figura 2a. Triángulo fundamental para el Zinc (HCP).

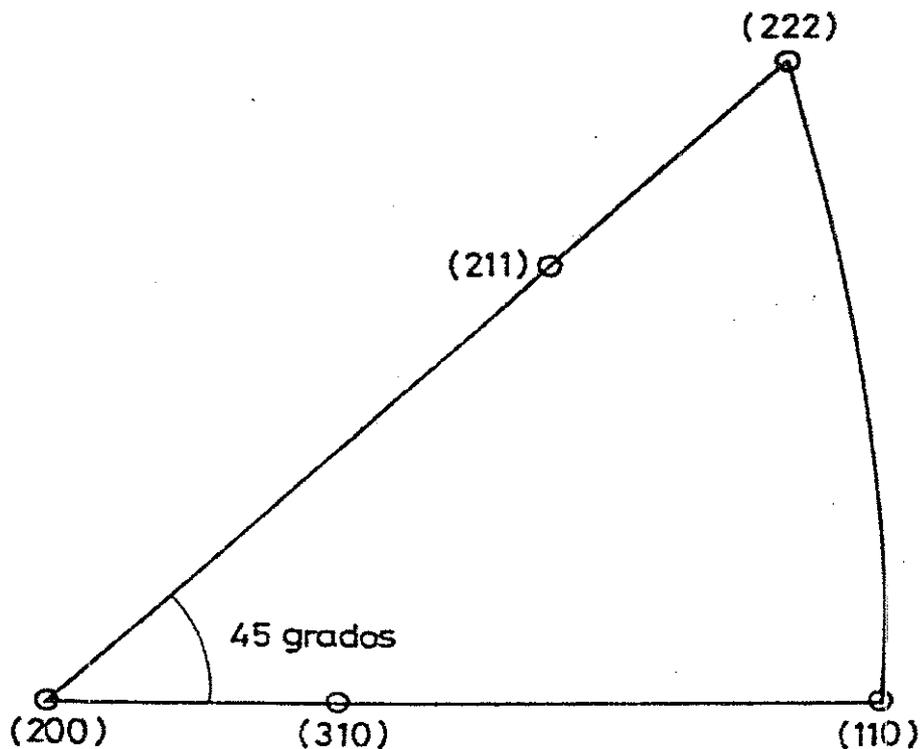


Figura 2b. Triángulo fundamental para el Hierro BCC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microestructura

En la figura 3 se muestran dos micrografías, tomadas en microscopio óptico, donde se puede apreciar el aspecto de la "flor" del recubrimiento de Zn de las muestras de acero galvanizado. Dicha micrografía permite distinguir claramente las

hendiduras asociadas a las juntas de grano (Figura 3a), y el relieve correspondiente al crecimiento dendrítico de los granos de Zn (Figura 3b). La orientación de los árboles dendríticos deja translucir la simetría de la orientación basal en casi todos los granos.

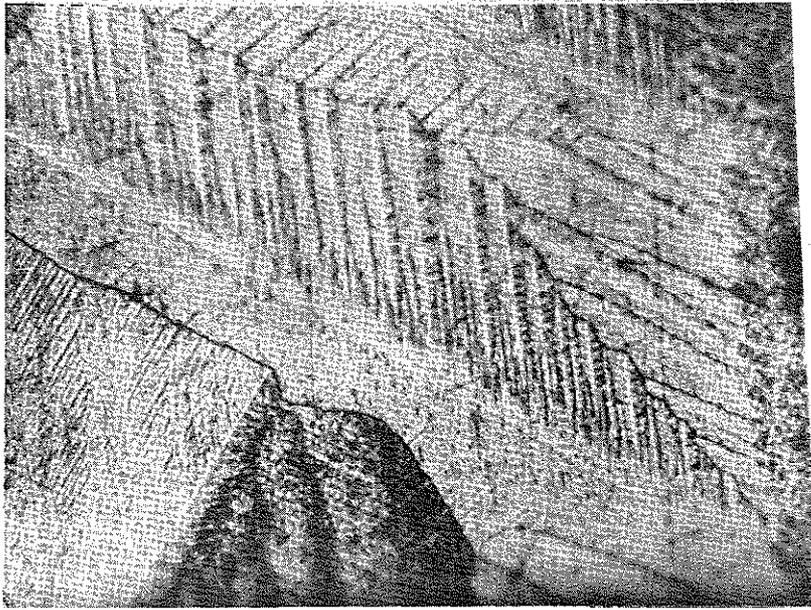


Figura 3a. Hendiduras asociadas a juntas de grano.

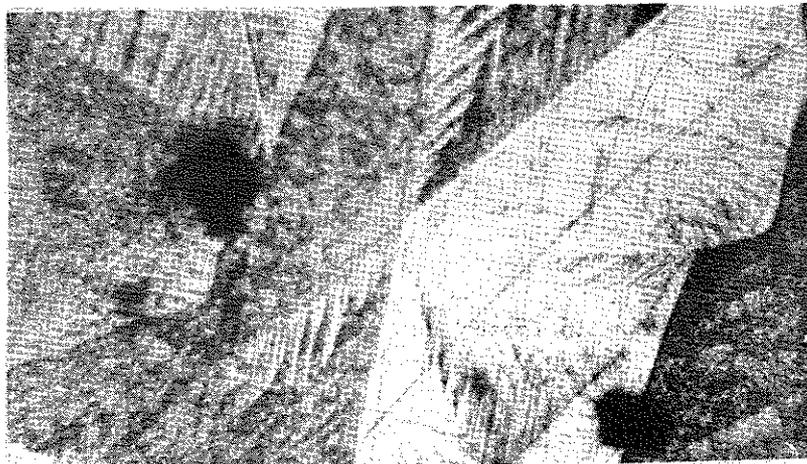


Figura 3b. Crecimiento dendrítico de los granos de Zinc.

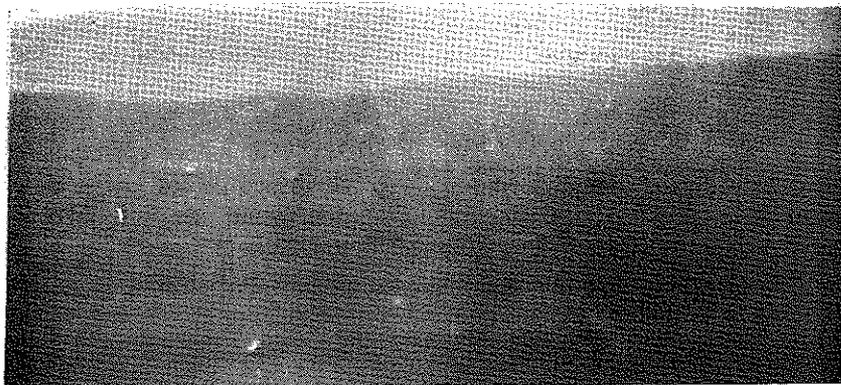


Figura 3c. Corte transversal de la lámina.

El tamaño del grano medio de la "flor" de Zn es de 3.5 μm ., resultado a primera instancia fuera de lo normal, respecto a los recubrimientos convencionales de galvanizado (tamaño medio de $\approx 3 \mu\text{m}$), pero por otra parte, también es lógico si se tiene en cuenta que la lámina de galvanizado no ha sufrido el proceso de minifloreado para reducción del tamaño del grano del recubrimiento de Zn de acuerdo con la bibliografía el tamaño de grano del recubrimiento al Zn es una variable muy importante a controlar, ya que entre más fino sea éste, existirá una mayor densidad de planos con cristalografía basal, lo cual a su vez se manifiesta en una menor velocidad de corrosión y en una mejor adherencia de las pinturas en el caso de recubrimientos de galvanizado que vayan a ser posteriormente pintados. (1,5).

Propiedades mecánicas

En la tabla 2 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas más importantes de los sustratos estudiados.

Como se puede observar, se aprecia una ligera disminución de las propiedades mecánicas de la lámina de acero al carbono en estado recocido cuando ésta se sumerge en el baño de galvanizado. Esto era de esperarse si se tiene en cuenta que el proceso de galvanizado se realiza a una temperatura de aproximadamente 450°C, lo cual es

ya suficiente para alterar la estructura del sustrato de acero.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los sustratos.

Sustrato	Límite elástico (σ_e) (Mpa)	Resistencia última (σ_{TS}) (Mpa)	Coefficiente de alargamiento por deformación (ϵ)	Índice de anisotropía (r)
Lámina de acero al carbono en estado de recocido sin galvanizar	238,9	303.3	0.18	1.72
Lámina de acero al carbono galvanizada	307	347.3	0.16	1.36

En términos generales, la lámina de acero al carbono en estado recocido presenta buenas propiedades de conformabilidad, pero ésta se ve disminuida durante el paso de la lámina de acero por el baño de galvanizado.

Orientación Cristalográfica

Se realizaron análisis de texturas, a través de la técnica de figura de polos inversos, tanto en la lámina de acero al carbono en estado de recocido, como en el recubrimiento de Zn de la lámina de acero galvanizada. Los resultados se muestran en las figuras 4 y 5 respectivamente.

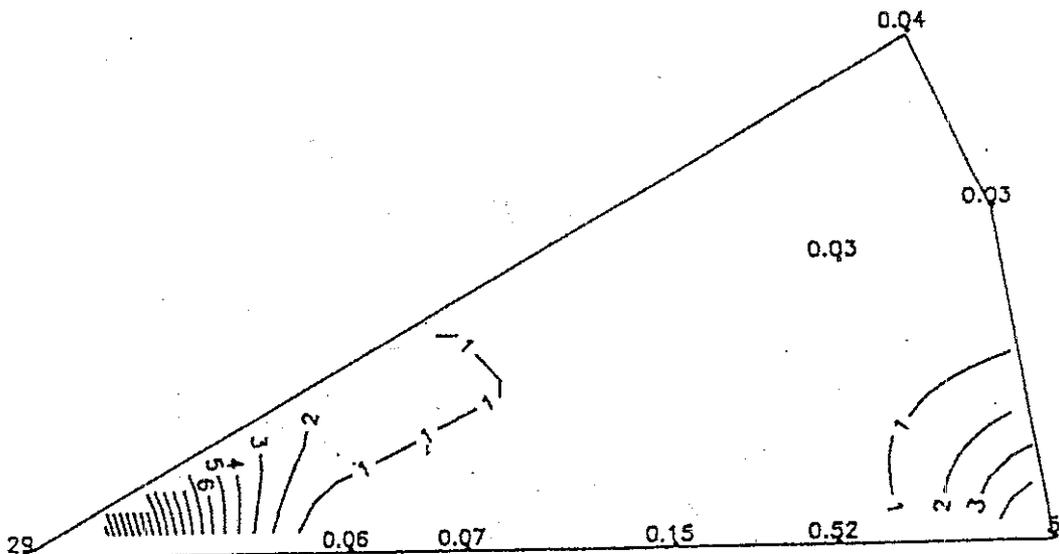


Figura 4a. Figura de Polos Inversos. (Zn)

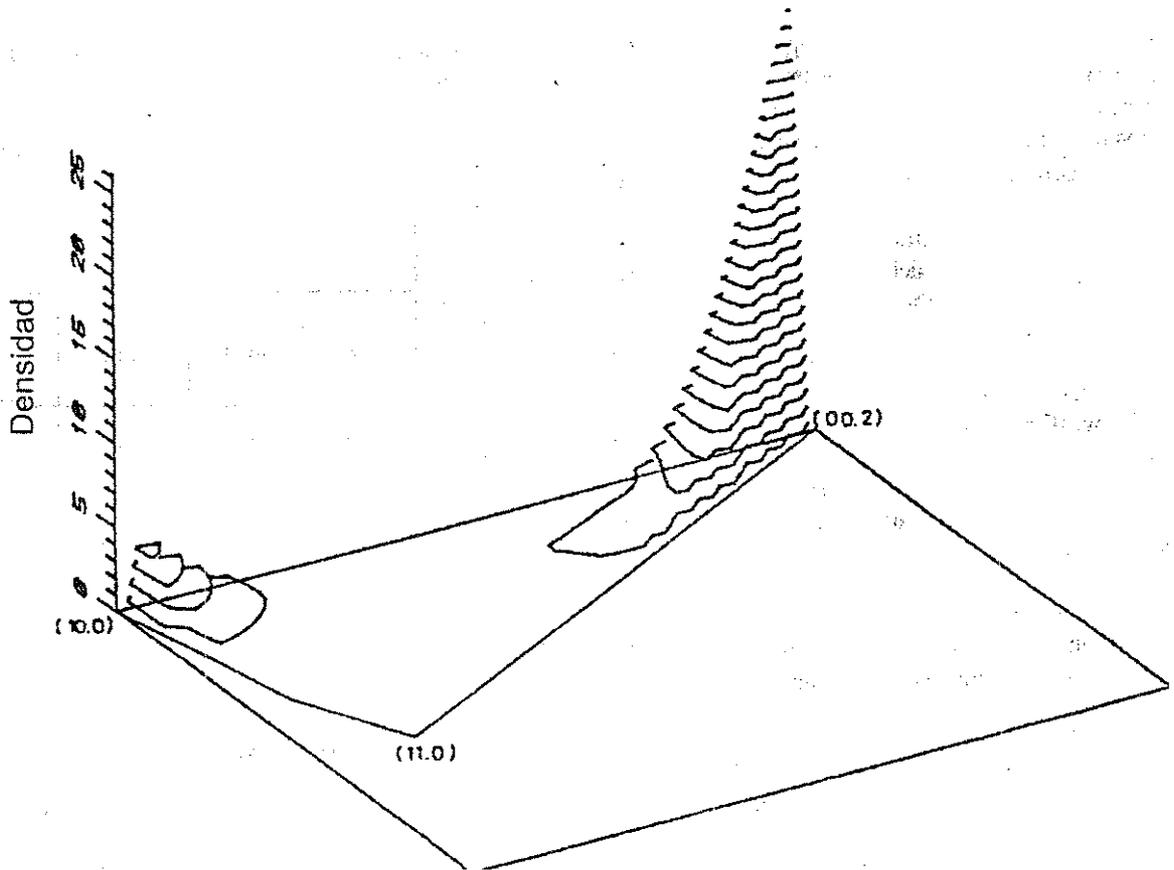


Figura 4b. Figura de Polos Inversos (Zn)

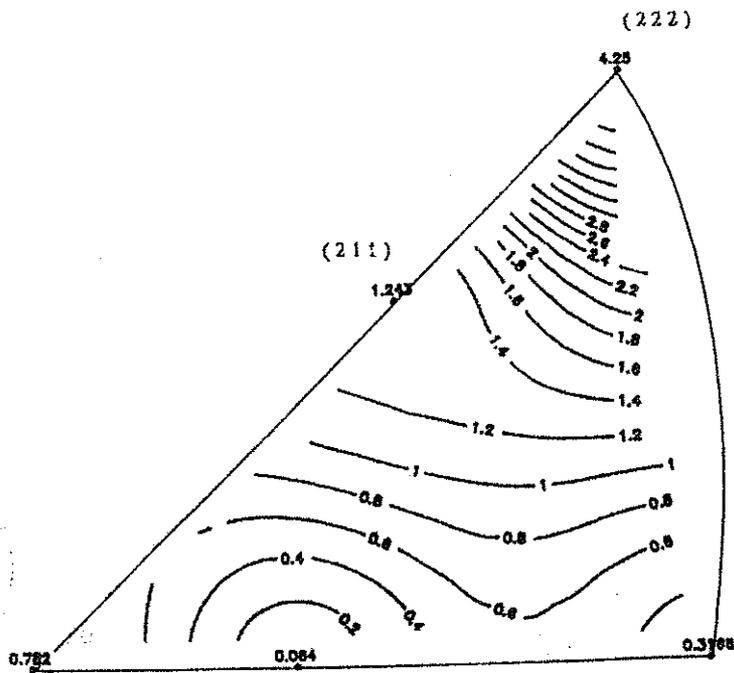


Figura 5a. Figura de Polos Inversos. Acero sin recubrimiento.

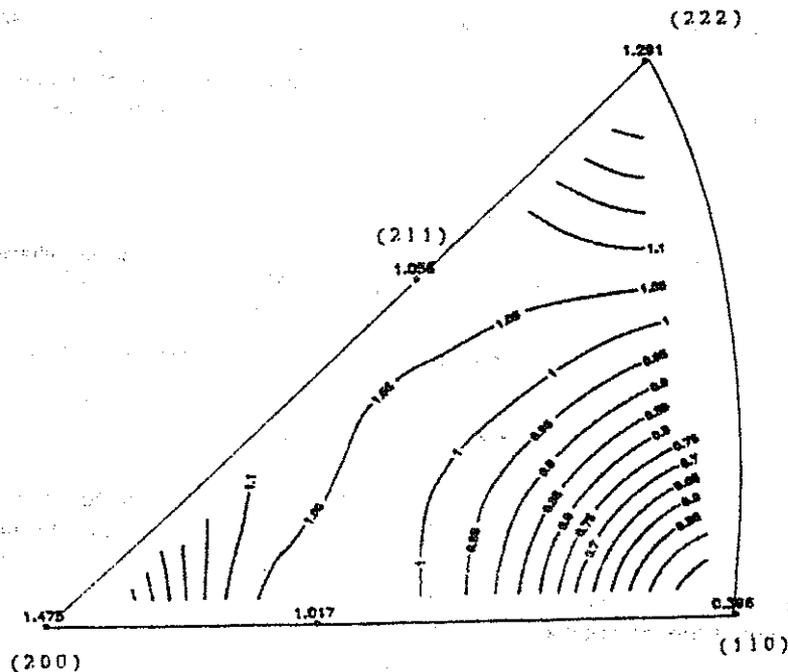


Figura 5b. Figura de Polos Inversos Acero recubierto con Zinc.

Para el caso de la lámina de acero al carbono desnudo, se observa que, antes del paso de la lámina de acero por el baño de galvanizado, ésta presenta la textura típica de la lámina laminada en frío con procesos de recocido posterior (Ver figura 4a), con componentes fuertes de planos (111) paralelos a la superficie de la lámina (4.3 veces la densidad presente en una distribución aleatoria de orientaciones). Sin embargo, después de galvanizada (Ver Figura 4b) la lámina presenta una disminución importante de la componente (111) y un aumento de la componente (100). Este comportamiento es explicable debido a que, como se ha mencionado, el paso de la lámina por el baño de galvanizado a 450°C ocasiona una ligera transformación de la estructura de acero. Lo anterior coincide también con la disminución observada en las propiedades mecánicas presentadas en la tabla 2.

En el análisis de la orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento de Zn en la lámina galvanizada (Ver figura 5), se puede observar que existe una fuerte textura basal, con planos (0001) paralelos a la superficie de la lámina. Sin embargo, la intensidad de dicha textura es bastante inferior a lo reportado en la bibliografía, (6,5) para el caso de recubrimientos de Zn antes del paso por los cilindros de aplanado de la "flor" o proceso de Skin-pass (29 frente a alrededor de

60 veces la densidad presente en una distribución aleatoria de orientaciones). Dicho comportamiento se puede explicar por el hecho que en la lámina de acero galvanizado estudiada no se realizó el proceso de minifloreado (soplo de Zn en polvo a presión) a la salida del baño galvanizado. Este proceso es una práctica habitual en la industria que, como se dijo anteriormente, favorece la reducción del tamaño de grano e incrementa la densidad de planos con orientación cristalográfica basal, lo cual a su vez mejorará notablemente la adherencia de los recubrimientos poliméricos posteriores.

CONCLUSIONES

1. Se realizó la caracterización de los sustratos de acero al carbono y acero galvanizado sobre los cuales se electrodepositarán posteriormente las películas poliméricas.
2. Las propiedades mecánicas del sustrato de acero al carbono en estado de recocido han disminuido como consecuencia del paso de la lámina por el baño de galvanizado.
3. La orientación cristalográfica (textura) de la lámina de acero al carbono en estado de recocido ha sufrido una importante modificación durante el paso de ésta por el baño de galvanizado.

4. La orientación cristalográfica (textura) del recubrimiento de Zn en el sustrato de acero galvanizado, aunque presenta el comportamiento típico de estos recubrimientos (fuerte textura basal) ésta no es tan intensa

debido a que no se ha realizado el proceso de minifloreado. Lo anterior explica también el hecho de que el tamaño del grano del recubrimiento de Zn se bastante elevado (3.5 mm.)

ABSTRACT

This paper presents a series of experimental data obtained in the characterization of two different metallic substrates: Plain Carbon Steel and Galvanized Carbon Steel ; by the following laboratory techniques : Surface Metallographic Observation, Strees-Strain Test (ASTM E646, 1978), and the construction of Inverse Pole Figures (X-Rays Diffraction Analysis).

Throughout this preliminar study, information was gathered in order to explain the influence of metallic substrate properties on the adherence of electrodeposited polymeric coatings.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a COLCIENCIAS, Programa Nacional de Investigaciones en Energia y Minería y a la Universidad Industrial de Santander por la financiación otorgada para el presente proyecto. A la empresa de Acerías de Colombia S.A. - ACESCO - por el suministro de las muestras estudiadas y al Departamento de Materiales del Centro de Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa, CEIT, San Sebastián, España, por el soporte brindado en la realización e los ensayos de laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

1. H. Leidheiser, D. Kim, Modern paint of galvanized coatings, International Metals Review (Review 237) : 1-15, 1976.
2. C. M. Sellars, Quantitative Metallography, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Navarra, 1981.
3. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, p. 319, Addison Wesley Publishing Company, 1978.
4. I. Horta col., Texture representation by Inverse Pole Figures, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 245, p. 2525.
5. N. wall, J. Spitte, R Jones, The crystallography of the spangle of hot-dipped galvanized coatings on mild steel strip, proc. of 1st international conference of zn steel sheet. Munich, p. C/1, 1985.
6. D. Laverde, J. Fernandez, E. Villanueva, y otros, Quantitative assesment of coating damage during forming of hot-dip galvanized steel sheets, Proc. Of 16th International Galvanizing Conference, INTERGALVA-91 Barcelona, p. S4J1, 1991.