

Películas pasivantes protectora de óxido/carbonato de cinc en la zona splash de estructuras metálicas de acero al carbón

Protective films passivating oxide / zinc carbonate in the splash zone of metal structures of carbon steel

Rolando Beleno¹, Grace Hernández García², Henry Jiménez³, Massimo Sem⁴, Aida Liliana Barbosa L^{5*}

Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales LICATUC, Universidad de Cartagena, Departamento de Química, Campus de Zaragocilla, Cartagena C.P130015, Colombia.
arpalencia@gmail.com

Resumen— Películas pasivantes con zinctape® fueron inducidas, sobre estructuras de acero al carbón de un muelle expuesto en ambiente salino y aireación diferencial, el brazo de descarga, con elevado desgaste mecánico y los pilotes de soporte, fueron limpiados con ultra alta presión y realizadas soldaduras tipo cañuelas (casquetes) para reconstruir las zonas perdidas. Las columnas fueron protegidas con zinctape® desde la zona de splash hacia arriba, con un cinta de cinc de 100 mm de ancho, espesor de la capa de cinc 0,08mm, espesor de adhesivo electro conductivo de 0,025 mm. Paralelamente fue habilitado el sistema de protección catódica con corriente impresa. Las estructuras fueron rehabilitadas en un 100% por acción conjunta de los dos métodos de protección. Uno químico al inducir con la cinta, la formación de una capa delgada, resistente, compacta y estable (insoluble en agua) del carbonato de cinc y otro fisicoquímico como corriente impresa. Esta metodología es amigable con el medio ambiente y económicamente rentable, con una duración asegurada de mínimo 10 años.

Palabras claves— Protección anódica, recubrimiento zinc tape, acero al carbón, acero galvanizado, limpieza de superficies.

Abstract— Passivators Films with zinctape ® were induced on carbon steel spring structures exposed to differential aeration and saline environment, the release arm with high mechanical wear and bearing pilings, were cleaned with high ultra-pressure, the pieces were peelable performed canes (caps) to reconstruct the lost areas. The columns were then zinctape ® protected, from splash zone upwards with a zinc tape width 100 mm, thickness 0.08 mm, Zinc layer, electro-conductive adhesive thickness of 0.025 mm. Same system was enabled impressed current cathodic protection. The structures were rehabilitated by 100%, for joint action of the two protection methods. One chemical method induces the tape forming a thin, durable, compact and stable (insoluble in water) carbonate. And other physic-chemical, method as impressed current. This methodology is environmentally friendly and economically profitable with a minimum duration of 10 years guaranteed.

Key Word— Anodic protection, zinc coating tape, carbon steel, galvanized steel, surface cleaning.

I. INTRODUCCIÓN

Debido a que la calidad de los tratamientos de superficie y recubrimientos, los metales se ve afectada por varios factores, tan importantes como los procesos de aplicación y las condiciones ambientales durante la aplicación del revestimiento y secado. A esto se le suma que las nuevas tendencias exigen el cuidado con el medio ambiente, [1]. Normalmente los recubrimientos metálicos tradicionales, se aplican por inmersión en un baño con el metal fundido, [2], spray con un metal pulverizado fundido, [3] inmersión en un baño químico, [4] o revestimiento [5]. Un ejemplo interesante es el de revestimientos de cinc en acero, donde se obtienen diferentes características dependiendo en el proceso de aplicación utilizada, incluso cuando el espesor final de la de cinc es el mismo. Por lo tanto, si la aplicación es por medio de un baño de cinc fundido, el proceso se conoce como galvanización en caliente, el revestimiento obtenido se compone de hierro ricos en aleaciones intermetálicas al lado del sustrato, pero cada vez más rico en cinc hacia la superficie. Este revestimiento presenta buena resistencia a la corrosión (en función de su espesor y en del medio ambiente) y resistencia mecánica, pero su naturaleza química y el suavizado de la superficie, no la hacen ser una buena base para la pintura, requiriendo un tratamiento previo. Es por ello que el adhesivo zinctape® se ha convertido en una opción tecnológica más viable con reducción de costo.



Figura 1. Imagen del Zinc Tape y la matriz de adhesivo

II. ZINCTAPE® ADHESIVO ANTICORROSIVO

La cinta de cinc (zinctape®) es una cinta fina (0,08 mm) de Zn puro con una capa fina de adhesivo (0,025 mm) eléctricamente conductora en un lado, que se aplica sólo en un lado, esta consiste en una matriz de adhesivo y un porcentaje de polvo de Zn. Fig 1. Se adhiere siguiendo la norma de la tabla 1

| Norma de referencia | de Materiales | Ensayos -Detalles |
|---------------------|--|--|
| UNI EN 1179 | Cinc primario y aleaciones de cinc | Cinc primario |
| UNI EN 10002-1 | Materiales Metálicos – Ensayo tensión Tensile testing | Métodos de ensayo (temperatura ambiente) |
| UNI EN 10088-1 | Aceros inoxidables. | Según lista de acero inoxidable. |
| UNI EN 10204 | Productos metalicos | Tipos de documentos de inspección. |
| UNI EN ISO 2178 | Recubrimientos metálicos no magnéticos, sobre sustratos magnéticos. Espesores del recubrimiento. | Medidas por el método magnetico. |
| UNI EN ISO 2808 | Pinturas y Varnices | Determinación del espesor de la película. |
| UNI ISO 9227 | Ensayos de corrosion en atmosfera artificial | Ensayo de niebla Salina |
| UNI EU 14 | Ensayo de relleno con probetas fijas | |
| UNI EU 168 | Productos de hierro y acero | Inspección de documentos. |
| ISO 8501-1 | Preparación de sustratos de acero antes de la aplicación de pintura y productos relacionados | Evaluación visual de la limpieza de la superficie - Parte 1 grados Rust y grados de preparación de sustratos de acero sin revestir y de sustratos de acero |

después de la eliminación general de los recubrimientos anteriores.

Tabla 1. Normativa de referencia para la aplicación del Zinctape®

La adición de polvo de zinc en el adhesivo, hace que sea eléctricamente conductora. Esto es muy esencial, ya que hace un par eléctrico entre la superficie que necesita ser protegida y la cinta de zinc, por lo que el zinc puede actuar como ánodo galvánico. Zinctape® se aplica sobre el metal base, presionándolo contra la componente deseada. Para la aplicación del mismo se tienen en cuenta las normas de la Tabla 1. Para la preparación de la superficie también se tomaron las normas consignadas en las tablas del 2 al 4 que presentan las condiciones iniciales que debe poseer la superficie para adherir el zinctape®

| Condición inicial del Acero a recubrir | Grado de Corrosión | Sistema de limpieza requerido | Grado de preparación mínimo |
|---|--------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Acero descubierto | A o B | Sandblasting | Asa 2.5 o BS 2.5 más desempolvado |
| Acero descubierto o protegido externamente dañado o incompatible que debe ser eliminado completamente | C o D | Sandblasting ¹⁾ | Csa 2.5 o Dsa 2.5 mas desempolvado |

Tabla 2. Preparación de superficies de Acero al Carbón

NOTA 1): Cuando no se permite arenado o no es posible, se puede realizar limpieza muy precisa con cepillo de alambre, hasta CSt 3 o DST 3 hasta obtener ese grado de preparación. Después de esta operación, la superficie tiene que ser desempolvada.

| Superficies a recubrir | Método de limpieza | Condiciones de la preparación de superficie |
|--|---|---|
| Metal o Aleación diferente al Acero al Carbón | La eliminación de materias extrañas realizado por grata, cepillo rotativo o lijado | Ausencia de óxido suelto y capas de sales, así como cualquier materia extraña |
| Área confinada a ser protegido con inserciones moldeadas | limpiar los fuertes depósitos de grasa y la eliminación mediante lijado, o manchas de óxido | Ausencia de óxido. Una capa liviana de grasa es admitida ¹⁾ |

Tabla 3. Preparación de superficies metálicas y aleaciones diferentes a acero al carbón en áreas confinadas.

NOTA: 1) Aunque la presencia, en esta aplicación particular, de una capa de grasa no tiene influencia en la efectividad del sistema anticorrosivo de los insertos moldeados, una excesiva capa puede evitar por sí mismo que los insertos moldeados durante el ensamble en los elementos estructurales a ser comprimidos.

| superficies a recubrir | Método de limpieza | Condiciones de la limpieza de superficie |
|--------------------------------------|--|---|
| Galvanizado en Caliente | Eliminación de materias extrañas, seguido, en el caso de un antiguo galvanizado, mediante un lijado ligero | Ausencia de depósitos de sal y contaminantes visibles |
| Pintura en buenas condiciones | Eliminación de materias extrañas seguido de limpieza con herramienta mecánica (cepillo rotativo) ¹⁾ | Ausencia de manchas de óxido, contaminantes visibles y pintura suelta |

Tabla. 4 Preparación de las superficies de las protecciones externas a reforzar o reacondicionados.

NOTA 1) El único propósito de la limpieza con cepillo rotativo es el de crear en la capa de pintura, marcas y rayaduras, distribuidas con regularidad para establecer un contacto cerrado entre el adhesivo electroconductor y metal desnudo de la superficie.

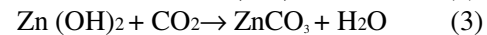
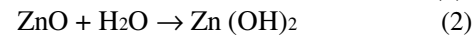
Existen varios tipos de recubrimientos metálicos utilizados para la protección contra la corrosión de los metales, [6],[7] los catódicos son aquellos en los que el metal de revestimiento es catódico al metal base y protege este físicamente aislándolo del ambiente corrosivo circundante, de esa forma prolonga el proceso de corrosión. Por lo tanto, los recubrimientos catódicos no protegen el sustrato de los defectos o agujeros. Es por ello que las investigaciones se centran en el zinc que es un recubrimiento de tipo anódico, al un metal de base como acero y acero galvanizado este es protegido por la acción de sacrificio del zinc, al disolverse lentamente en la protección del sustrato. [7]. Cuando el revestimiento es denso, no poroso y sin defectos dicho líquido no entre en contacto con el sustrato y por lo tanto protege contra la corrosión. De ahí la importancia de la forma de ser colocado [9],[10].

III. MECANISMOS DE PROTECCIÓN DEL CINCO CON EL ACERO

El mecanismo que se ve privilegiado en el empleo de zinctape®, para proteger el acero galvanizado recién expuesto, que reacciona con la atmósfera circundante y forma una serie de productos de corrosión del zinc, se describe de la siguiente forma: en presencia de aire, el cinc que apenas se ha expuesto se combina con el oxígeno y forma una capa muy delgada de óxido de zinc. Si hay humedad, el cinc reacciona con el agua,

lo que ocasiona que se forme hidróxido de zinc. El producto final de la corrosión es el carbonato de zinc, que se forma cuando el hidróxido de cinc reacciona con el dióxido de carbono del aire. El carbonato de cinc forma una capa delgada, tenaz y estable (insoluble en agua) que protege al cinc subyacente y es la principal razón por la que éste tiene una baja velocidad de corrosión en la mayoría de las condiciones ambientales. [11].

La serie de reacciones químicas descritas líneas arriba son:



Estudios similares se han realizado con piezas al carbono y acero galvanizado, revestido con Zinc Tape inoxidable y material de acero galvanizado, se examinó su durabilidad y resistencia a la corrosión, por medio de ensayos de corrosión acelerada en el laboratorio, mostrando un buen rendimiento en la prueba de inmersión y de niebla salina (ASTM B117). Columnas de alumbrado revestidas con la cinta de cinc, podrán ser inspeccionados periódicamente hasta una duración total de exposición atmosférica de 10 años. También se ha encontrado en pruebas de laboratorio que los materiales de cinta de zinc, se desempeñan mejor en acero galvanizado en caliente, normalmente en los mismos aparece marcas de oxihidroxidos de hierro [12][13] de color marrón rojizo, síntoma de corrosión, cuando se aplicó zinc tape, da un producto de recubrimiento de óxido de cinc blanco, después de la exposición a la cámara de niebla salina bajo la norma ASTM B117. Esto se debe a que el material adhesivo formo una capa uniforme.[10].

IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las piezas seleccionadas para su recuperación fueron superficies metálicas de acero al carbón de un muelle que presentaban señales de corrosión por ambiente salino y por aireación diferencial. Las piezas de intervención fueron los pilotes de soporte de la estructura del muelle, los cuales son tubos de acero 14 m de longitud y diámetro de 8 pulgadas. Fig 2,



Figura 2. Protección a los pilotes de Acero

los cuales van desde el lecho marino hasta el nivel 0 del mismo. Para la preparación de la superficie fue utilizada, limpieza con ultra alta presión (Chorro de agua a 30.000

psig) para remover la pintura en mal estado, las sales y contaminantes en el metal y el caracoleo en los pilotes.



Figura 3. Soldadura de casquetes en zona de pérdida de material

Los cordones de soldadura fueron limpiados y preparados con herramienta mecánica, con cepillo de acero y grata accionada con pulidora. Fue importante la remoción de la escoria de la soldadura. Luego se procedió a proteger Previo a la aplicación del Zinc Tape®, se realizaron soldaduras tipo cañuelas (casquetes) para reconstruir las zonas perdidas, en donde el espesor del tubo de acuerdo al Schedule nominal de 8,17 mm había llegado a 7,5 mm. Las mediciones por ultrasonido de los espesores de pared de los tubos arrojaron un valor promedio de 7,5 mm y un valor mínimo de 6,3 mm. Esta pérdida de material podría atentar contra la integridad estructural del muelle o pilotes por individual. Los pilotes se protegieron con zinctape® desde la zona de splash hacia arriba, empleado un cinta de Cinc de 300 mm de ancho, espesor de la capa de Cinc 0,08mm, espesor de adhesivo electro conductor de 0,025 mm.

El método de aplicación, estuvo de acorde con la norma UNI10781, se procedió primero a calcular el perímetro con el diámetro de tubería, cortando los trozos de cinta de cinc, para aplicarlos rodeando toda la pieza, con una superposición final por lo menos de 20 mm entre capas. El procedimiento comenzó desde la parte inferior para que los tramos de cinta de cinc formaran una cubierta en forma de techo para impedir el ingreso de exceso de humedad.

| Masa y medidas | | | |
|----------------|----------|------------------|-------|
| Ancho | Longitud | Metros Cuadrados | Masa |
| mm | Mt | | Kg |
| 10 | 50 | 0,5 | 0,35 |
| 15 | 50 | 0,75 | 0,525 |
| 20 | 50 | 1 | 0,7 |
| 25 | 50 | 1,25 | 0,875 |
| 30 | 50 | 1,5 | 1,05 |
| 35 | 50 | 1,75 | 1,225 |
| 40 | 50 | 2 | 1,4 |
| 45 | 50 | 2,25 | 1,575 |
| 50 | 50 | 2,5 | 1,75 |

| | | | |
|-----|----|------|-------|
| 60 | 50 | 3 | 2,1 |
| 70 | 50 | 3,5 | 2,45 |
| 80 | 50 | 4 | 2,8 |
| 90 | 50 | 4,5 | 3,15 |
| 95 | 50 | 4,75 | 3,325 |
| 100 | 50 | 5 | 3,5 |
| 150 | 50 | 7,5 | 5,25 |
| 200 | 50 | 10 | 7 |
| 300 | 50 | 15 | 10,5 |

1 M2 = 0,7 Kg

Tabla 5 Pesos y medidas de aplicación del zinctape®

Cada trozo de cinta de cinc se cortaba a precisa medida y se presionaba bien sobre la superficie con martillos de goma o llaves de boca, para evitar que se formaran burbujas de aire entre el acero base y la cinta de zinc.



Figura 4. Estado final de los pilotes luego de la intervención

Paralelamente fue habilitado el sistema de protección catódica con corriente impresa. Con 4 pozos de 17 m de profundidad con 8 ánodos de MMO de 10 Amperios, corriente impresa, siete estaciones de prueba. El potencial natural promedio es -200mV, con la protección catódica quedó en promedio -950mV, de acuerdo con NACE RP0169

A. Análisis químico

La cinta de zinc se analizó mediante SEM-EDS para su composición. La figura 5 mostró presencia de trazas de hierro, silicio y señales predominantes de Zinc. La pureza arrojada para la composición de la cinta de cinc fue del 99%.

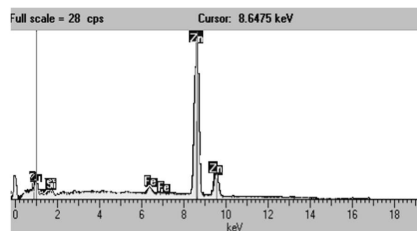


Figura 5 Análisis de composición del zinctape®

B. Ensayos de pruebas de Inmersión en solución salina.

Como puede apreciarse en la figura 6, el acero al carbono al descubierto la mayor parte sufre el proceso corrosivo. Los paneles donde fue aplicado zinctape® mostro menos degradación. Por lo tanto, se puede decir que la cinta de cinc mejoró la resistencia a la corrosión del acero. Se ve que en una ambiente corrosivos severos. La aplicación del zinctape® no fue suficiente para proteger toda la muestra. Por lo tanto, se recomienda para recubrir la estructura a proteger, plenamente con zinctape® de manera uniforme y siguiendo las normas de aplicación expuestas anteriormente.

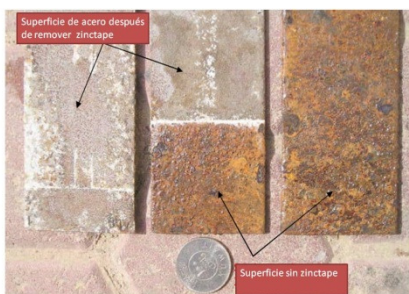


Figura 6. Paneles de acero al carbón, después de 30 días, de exposición al ensayo de inmersión en 5% de solución de NaCl
Foto cortesía de Metalnastri-Italia



Figura 7. Aplicación de Zinc Tape®

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La rehabilitación de las estructuras tardo 1 mes, donde el aspecto general se contempla en la fig 4, se apreció que la parte más difícil de lograr una aplicación y una mejor preparación de la superficie son los pilotes sumergidos, debido al agua de mar y los procesos de biocorrosión. Sin embargo veinticinco meses después de colocado el material de zinc tape se ha detenido el proceso corrosivo, como se aprecia en la Fig 9, que en relación con la pieza inicial a intervenir Fig 10, la acción sacrificante del zinc como método químico y la suma de la corriente impresa, rehabilitaron totalmente el uso del muelle.

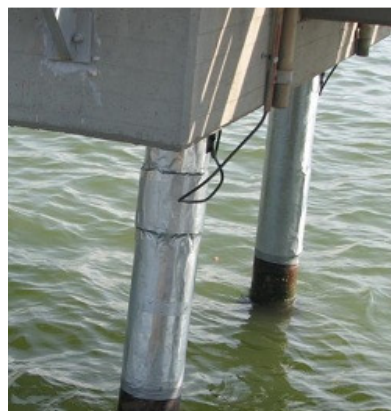


Figura 8. Zinc Tape® aplicado y protección por corriente impresa

Fue recomendable mantener un pH entre 5.5 a 10, debido a que los productos de corrosión formados en un acero galvanizado en caliente, dependen de muchos factores ambientales, la humedad relativa, la temperatura y los cloruros presentes.



Figura 9. Estado inicial de los pilotes

VI. CONCLUSIONES

Entre los beneficios estuvieron la disminución del costo de aplicación, más bajo que la pintura tradicional, la preparación de superficies con herramienta mecánica en lugar de sandblasting y la utilización de un producto que no genera ningún tipo de residuos peligroso ni vapores tóxicos, con una estabilidad para la protección de mínimo 10 años

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Investigación de Italia por los ensayos químicos, la unidad de Propilco y sus trabajadores de Instalación.

REFERENCIAS

- [1] E. Almeida, "Surface Treatments and Coatings for Metals. A General Overview. 2. Coatings: Application Processes, Environmental Conditions during Painting and Drying, and New Tendencies". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, p. 15-20, 2001
- [2] S. Frangini, A. Masci, F. Zaza "Molten salt synthesis of perovskite conversion coatings: A novel approach for corrosion protection of stainless steels in molten carbonate fuel cells" *Corrosion Science*, 53, 8, p. 2539-2548, 2011
- [3] D. L. Houck, "Thermal Spray Technologies. New Ideas and Processes". ASM International: Materials Park, OH, 1998
- [4] R.D. Narhe, Wenceslao González-Viñas, D.A. Beysens "Water condensation on zinc surfaces treated by chemical bath deposition" *Applied Surface Science*, 256, (16), p. 4930-4933, 2010
- [5] V. Gentil., *Corrosao*, 3th ed.; ABDR: Rio de Janeiro, Brazil.; p 235. 1996
- [6] M. K Puchert. P. Y Timbrell.,; R. N Lamb., "Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films" *J. Vac. Sci. Technol. A* 1996, 14, 2220,
- [7] D. A Porter, K. E Easterling," Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold Co. Ltd.: New York, 1981.
- [8] R. Wu, C. Xie, J. Hu, H. Xia, A. Wang "Function of oxide film during the thermal oxidation process of Zn nanoparticles", *Scripta Mater.* 43, p.841 ,2000,
- [9] United States Patent, Patent Number: 4,572,868 / Hosaka et al. Date of patent Feb, 25, 1986
- [10] A. Husain, S. Brahme, Al-shamali, H. Karam "Technical report, evaluation of advanced coating system for Kuwait atmospheric corrosion control, performance of zinc tape for atmospheric corrosion protection "Eu031c. Building and Energy Technologies department environment and urban development division Kuwait Institute for Scientific Research P. O. Box 24885 13109 – safat – Kuwait March 2005
- [11] Magazines & Newsletters / ASTM Standardization News en español, 2006
- [12] Z. Xiaoge Gregory:" *Corrosión and Electrochemistry of Zinc*", Plenum Press, New York, 1996, pp. 236-239.
- [13] Z. Chun-lei, L. Shuang, W. Li-Jun, W. Tong-hao, P. Shao-yi. "Studies on the decomposition of carbon dioxide into carbon with oxygen-deficient magnetite I. preparation, characterization of Magnetite, and its activity of decomposing carbon dioxide" *Materials Chemistry and Physics* ,62,p.44-51, 2000.