

Introducción

La superficie de la plancha de acero recubierta de zinc o aleación de zinc puede ser tratada utilizando uno o varios métodos existentes. **Este artículo trata de los tratamientos de superficie utilizados para impartir resistencia a las manchas durante el almacenamiento.** Otros tratamientos son utilizados con objetivos diferentes, a saber:

- Tratamientos para mejorar la uniformidad de la apariencia (ver *GalvInfoNote 2.8*)
- Tratamientos para mejorar la conformabilidad (ver *GalvInfoNote 2.09*)
- Preparar el galvanizado para el pintado en campo (ver *GalvInfoNote 2.11*)
- Pretratamientos para las planchas con recubrimiento metálico (ver *GalvInfoNote 2.12*)
- Tratamientos para la resistencia al manipuleo y las marcas dactilares (ver *GalvInfoNote 2.13*)

Manchas de Óxidos durante el Almacenamiento

Las manchas de óxidos durante el almacenamiento son productos de corrosión típicamente de color blanco, pero que también puede tomar la forma de depósito de color gris o negro en la superficie. Puesto que la mayoría de decoloraciones son blancas, las manchas de óxidos por almacenamiento suele ser llamados “**corrosión blanca**”. Puede ocurrir cuando las planchas de acero galvanizado que están en contacto próximo (en un rollo o apiladas en atados o paquetes) se humedecen, ya sea por la penetración de agua o por la condensación de la humedad que queda atrapada entre las planchas. Esta decoloración se debe a los productos de la corrosión que se forman después que el zinc reacciona con la humedad en ausencia de una libre circulación del aire. Para mayor información acerca de la corrosión durante el almacenamiento, ver *GalvInfoNote 3.2*

Las manchas blanquecinas en los productos galvanizados con daños por corrosión durante el almacenamiento son inicialmente hidróxidos de zinc, los cuales se convierte a óxidos de zinc cuando se le deja secar al aire libre. El óxido blanco dentro de una pila húmeda o bobina eventualmente se tornará de color negro si se deja sin revisar. Por lo general, cuando el óxido por almacenamiento se vuelve de color negro, es por que el hierro ya forma parte de los productos de corrosión. Cuando sucede esto, significa que se ha consumido todo el recubrimiento de suficiente y ha quedado expuesto el sustrato de acero, y el zinc que queda es muy poco, para otorgar algún valor protector.

El óxido que se forma sobre el recubrimiento de la plancha *galvanneal* dañada por agua es de tono gris a negro. Para mayor información acerca de la plancha *galvanneal* corroída, ver *GalvInfoNote 3.3*. Los productos de corrosión que se forman en los recubrimientos de zinc y aluminio generalmente tienen una apariencia negra a gris –como resultado de la formación de hidróxido de aluminio hidratado.

Tratamientos Químicos - Basados en Cromatos

Para reducir la susceptibilidad del acero con recubrimiento metálico a la corrosión durante el almacenamiento, la práctica usual por muchos años ha sido tratarla con una solución acuosa de ácido crómico, sales de cromo y ácidos minerales para producir una película de recubrimiento delgada en la superficie. Este tratamiento de químico inorgánico llamado cromatizado o “pasivación” se aplica casi al final de la línea de recubrimiento. La solución disuelve una pequeña cantidad del metal del recubrimiento y forma una película protectora que contiene compuestos complejos de cromo y metales¹. Los tratamientos tradicionales basados en cromo contienen cromo en dos estados de valencia, trivalentes (Cr^{+3}), y hexavalentes (Cr^{+6}). La presencia de Cr^{+6}

designa éstos como “cromatos” pasivantes. El mecanismo de formación de un recubrimiento de cromato es un proceso de disolución y precipitación similar al que ocurre durante el fosfatizado. El espesor y el color de los recubrimientos de cromatizado dependen principalmente de la concentración del cromato, el pH, y el tiempo de inmersión. Usualmente, éstos son tan delgados que son esencialmente invisibles. Los recubrimientos más gruesos de cromato pueden tener una apariencia amarillenta o verdosa y pueden tener entre 0.1 y 0.6 μm de espesor. El contenido total de cromo de un recubrimiento normal, invisible es generalmente 1-2 mg/pie^2 , con menos de la mitad como cromo hexavalente en una compleja mezcla de sales y óxidos metales.

La protección del zinc es posible a través de los efectos de barrera y de pasivación. El óxido complejo de cromo actúa como una barrera mientras que el cromo hexavalente contenido en la película sirve para repasivizar el metal expuesto. El agua que entra en contacto con la película disuelve el cromo hexavalente, formando una solución de cromato, la cual luego forma una película de pasivación fresca en la superficie. Ésta es la razón para la capacidad “autocurativa” de las películas de pasivación de cromato. Este atributo de ser autocurativo es limitado en condiciones de humedad. El resultado es que las películas pasivantes de cromato no evitan la eventual formación de óxidos durante el almacenamiento si se permite que el agua permanezca entre las superficies en contacto. Sin embargo, en algunos casos, aun cuando la plancha se mantiene seca, el Cr^{+6} eventualmente se oxidará a Cr^{+3} .

Generalmente, las películas de cromatizado o pasivación no son consideradas para ser pintadas sin el uso de procedimientos extremos para su eliminación. Además, no pueden ser tratadas efectivamente con fosfatos.

Cualquier tipo recubrimiento de cromatizado interfiere negativamente con la capacidad de soldadura por puntos de la plancha galvanizada. El cromo “envenena” los electrodos de cobre, suavizándolos, y reduciendo su vida útil. Por esta razón, casi todas las planchas galvanizadas que tienen la intención de ser usadas con equipos de soldadura por puntos, se ordena y produce sin tratamiento de conversión química de cromatizado (no pasivada).

Por cuestiones de salud, seguridad y medio ambiente, el uso de cromo hexavalente viene siendo discontinuado². Este movimiento comenzó con la Directiva RoHS de la Unión Europea que busca eliminar el cromo hexavalente y otras sustancias, esencialmente todo equipo eléctrico y electrónico nuevo, para el 1° de Julio de 2006. Este reglamento está siendo usado como modelo en muchos otros países. Es significativo que estos reglamentos no prohíban el uso de cromo; **sólo prohíben el uso de cromo en su estado hexavalente²**. El uso de cromo en otros estados de valencia, por ejemplo, Cr^{+3} , es aceptable. Como resultado de ello, el desarrollo de pasivantes para reemplazar el cromo evoluciona en dos direcciones: productos que contienen únicamente cromo trivalente (Cr^{+3}), o productos enteramente libres de cromo.

Tratamientos de Pasivación con Cromo Trivalente

El uso de productos de cromo trivalente permite el mantenimiento de algunas de las ventajas de los sistemas basados en cromo pero evita el uso de tratamientos de cromo hexavalente². Estos productos han estado en uso por muchas décadas y son menos costosos que otros pasivantes que no están basados en cromo. Obtener todos los beneficios del cromato es difícil de alcanzar con cromo trivalente, así que el último debe ser aplicado a recubrimientos con mayor masa o peso de recubrimiento para obtener la misma protección contra corrosión que el anterior. Los tratamientos trivalentes pueden ser aplicados exitosamente tanto en los sistemas de aplicación por inmersión y escurrido, y recubrimientos químicos. Muchos de estos tratamientos son pintables.

Henkel, un patrocinador de *GalvInfo*, ahora produce un pasivante de Cr^{+3} , llamado *Bonderite® 6020*, que puede ser utilizado en recubrimientos con masa o peso de recubrimiento tan bajo como 2.0 mg/ft^2 , tiene pintabilidad mejorada, y ha sido aprobado para su uso por los principales fabricantes electrónicos.

Tratamientos de Pasivación Libres de Cromo

Los recubrimientos libres de cromo se producen tanto de materiales orgánicos como inorgánicos, los cuales pueden contener muchas especies iónicas diferentes, incluyendo molibdatos, tungstatos, vanadatos, titanatos, y fluoruros. Cuando estos pueden ser aplicados utilizando unidades de inundación y escurrido, y recubrimientos químicos, se ha determinado que los parámetros de aplicación son más críticos comparados a aquellos con los sistemas de Cr⁺⁶ y las masas o pesos de recubrimiento necesitan ser tan altos como 30 mg/ft². Las pruebas de comportamiento frente a corrosión comparan favorablemente los sistemas hexavalentes con excelente conformabilidad. No obstante, la pintabilidad es similar a la pasivación por cromato.

Henkel, produce un pasivante libre de cromo, llamado *Passerite*[®] 5004, que está siendo utilizado en varias plantas de galvanizado continuo para alcanzar el cumplimiento de la RoHS.

Otro producto sin cromo ha sido desarrollado por Henkel² para reemplazar al Cr⁺⁶ y que contiene un recubrimiento acrílico. El recubrimiento acrílico grueso se usa en las planchas recubiertas de zinc y aluminio y de zinc, no sólo como pasivante, sino como una película de protección para evitar marcas o manchas durante el manipuleo y mantener la plancha más brillante durante un tiempo más largo. El producto de Henkel es conocido como *Granocoat*[®] 342 y es un sistema inorgánico que contiene vanadio, cerio, zinc, molibdeno, y titanio reaccionados con fluoruros y fosfatos. El espesor es tan alto como 250 mg/ft² y es aplicado utilizando un rodillo a temperatura ambiente. Mejora la pintabilidad en comparación con los tratamientos basados en cromatos hexavalentes.

¿Esto está Pasivado?

A veces en el campo es necesario averiguar si la plancha recubierta ha sido pasivada. En muchos casos no es posible determinar esto visualmente, sin embargo, existen varios métodos para detectar la pasivación.

- La pasivación de una superficie puede ser evaluada rápidamente con una solución de ácido clorhídrico al 5%. Una gota "efervescerá" en las superficies de zinc no pasivadas, pero habrá poca reacción sobre el zinc pasivado.
- La cantidad de cromo en la superficie puede ser siempre probada utilizando un decapado químico y un análisis de laboratorio, pero la normativa industrial, recomienda que se utilice fluorescencia de rayos X; por ejemplo, el *Cianflone PortSpec*.
- El análisis de la presencia de cromatos también puede llevarse a cabo colocando una gota de la solución de difenilcarbohidrácida sobre la superficie de la plancha y observar si hay cambio de color o no. Si la gota permanece clara, no hay cromo hexavalente presente. La prueba se describe en la norma ASTM D 6492 -Detección de Cromo Hexavalente en Acero Recubierto con Zinc y Aleación de Zinc/Aluminum, disponible en www.astm.org.
- Otro método rápido de determinar si la plancha galvanizada ha sido pasivada, con tratamiento con cromo o no, es utilizar una simple prueba de condensación de humedad. Coloque una sección cuadrada de aproximadamente 100 x 100 mm (4 pulgadas de lado) de la plancha galvanizada como una tapa en un vaso de precipitados que contenga agua a 40°C (104°F) y déjela durante 15 minutos. Si está pasivado, el lado inferior permanece brillante. Si se mancha en cualquier grado, significa que no está pasivado.

Aceites

Una alternativa a utilizar en los tratamientos de pasivación consiste en aplicar aceite a la superficie de la plancha. Hay aceites especialmente formulados que se usan inhibidores de corrosión, los cuales son normalmente productos polares diseñados para fijar fuertemente por adsorción sobre las superficies del metal. Estos son efectivos para proveer protección contra los óxidos de humedad, debido a su capacidad de evitar que la humedad se condense entre las vueltas de una bobina o las planchas en un paquete. Sin embargo, no son efectivas, para prevenir la penetración de agua natural, por ejemplo, lluvia entre los rollos o bobinas.

El aceite también tiene el beneficio de poder limpiarse fácilmente en una línea de pintura, así que algo de protección temporal puede darse a una plancha con recubrimiento metálico dado; sin el riesgo de contaminar con los productos químicos de limpieza y pretratamiento con cromo. Para protección adicional, y/o para ayudar a la lubricación durante el conformado, las planchas pasivadas también pueden ser aceitadas.

Copyright© 2008 – ILZRO

Renuncia de responsabilidad:

Los artículos, reportes de investigación y datos técnicos se proveen únicamente con fines informativos. Aunque quienes los publican intentan proveer información precisa y actual, la Organización Internacional de Investigación del Zinc y el Plomo no garantiza los resultados de la investigación o información reportada en esta comunicación y renuncia a cualquier responsabilidad por daños que surjan de confiar en los resultados de las investigaciones u otra información contenida en esta comunicación, incluyendo, sin limitación, daños incidentales o consecuencias.

¹ Zhang, Xiaoge Gregory: *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, 1996, pp. 16-17.

² Cape, Tom, et al: *Non-Hexavalent Chromium Coating Technologies for Galvanized Steel*, Galvanizers Association Conference, Montreal, QC, 2007