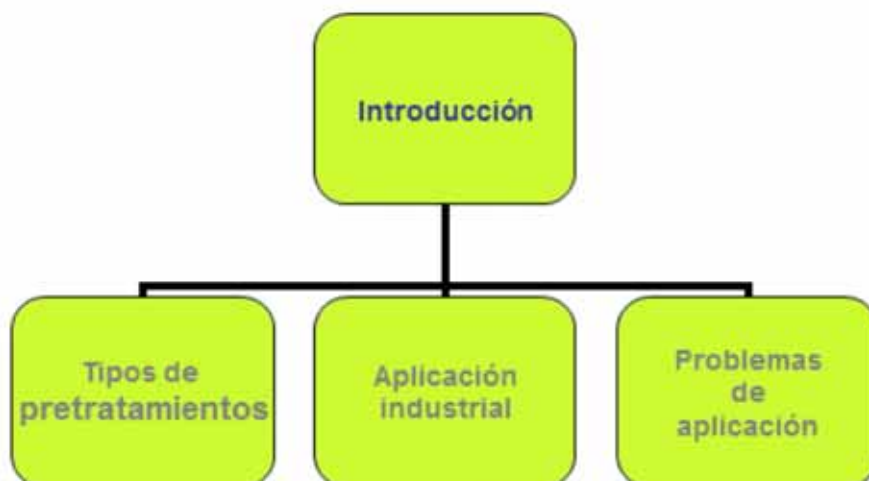


PRETRATAMIENTOS

FINALIDAD Y APLICACIONES



INTRODUCCIÓN

Recubrimientos

Orgánicos

principalmente deposición de pinturas,
esmaltes o tintas

De conversión

películas generadas por la reacción
química del sustrato con determinadas
soluciones en ausencia de corriente
eléctrica

Recubrimientos de conversión

Las soluciones destinadas a este tipo de recubrimientos tradicionales son denominadas como,

- . Fosfatación
- . Cromatizado
- . Deposición de óxidos metálicos
- . Revestimientos anódicos (aplicando corriente)

Nuevas tecnologías de recubrimientos de conversión

- . Soluciones de metales de transición (titanio, zirconio, hafnio, cerio...)
- . Combinación de óxidos metálicos con polímeros orgánicos
- . Recubrimientos en base a derivados de silano
- . Nanocerámicos

Finalidad del recubrimiento de conversión

- Efecto de protección frente a corrosión
- Generar adherencia para una posterior deposición de pintura. Fundamentalmente la industria dedicada al lacado.

¿Por qué pretratamos dentro del sector del lacado los metales?

Finalidad: preparar el material para un posterior recubrimiento

- **Limpiar** la superficie de grasas, aceites, óxidos, hidróxidos,...
- **Depositar** una base para el posterior anclaje de la pintura
- **Modificar** el estado de la superficie pasando de activo a pasivo.

Efecto decorativo

¿Cómo determinar el tratamiento por conversión más adecuado?

La instalación condiciona en gran medida el tratamiento a utilizar

El tipo de material (hierro, galvanizado, aluminio,....)

La finalidad del material, la cual viene condicionada por el tipo de sustrato, aplicaciones....

Propiedades electronegativas de diversos metales

CORRODED END Anodic or less noble (ELECTRONEGATIVE) Magnesium Zinc Aluminum Steel Lead Tin Nickel Brass Bronzes Copper Stainless Steel (passive) Silver Gold Platinum PROTECTED END Cathodic or more noble (ELECTROPOSITIVE)

Mecanismos de interacción: película conversión/metal

- Entrecruzamiento mecánico
- Difusión
- Teoría electrónica
- Teoría de adsorción química

Aspectos históricos

Muchos han sido los cambios que desde las primeras aplicaciones de pretratamiento de metales se han producido, pero todos estos cambios han tenido siempre la misma finalidad, por un lado, **proteger al material** frente a especies agresivas evitando mecanismos que impliquen su deterioro, si la finalidad del material era sufrir la deposición de pintura en una etapa posterior, la película de conversión debe **favorecer la adhesión** final de la pintura sobre el sustrato, este hecho es vital en el sector del lacado industrial.

TIPOS DE PRETRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN

ETAPAS DE UN PROCESO DE PRETRATAMIENTO

- Antes que el material sea sometido a la solución de conversión, debe sufrir un proceso de limpieza de grasas, aceites, lubricantes..., industrialmente se denomina desengrase
- En ocasiones, condicionado por el tipo de sustrato, después del proceso de limpieza debe ser sometido a un proceso de activación
- Aplicación de la solución de conversión

Tratamiento físico Alternativa a la preparación del material sin utilizar productos químicos

Procesos controlados (chorrear, granallar, desbastar...) este tipo de procesos busca generar buena adherencia de la pintura al sustrato, normalmente después de su aplicación el material es directamente lacado, pero esta aplicación no genera ningún tipo de protección frente a agentes externos sobre el material.

Tratamiento químico

ETAPA DE DESENGRASE(alcalina o ácida)

Factores que influyen en esta etapa

- Producto químico aplicado y su concentración
- La temperatura de la solución
- Mecanismo de aplicación (aspersión, inmersión)
- Superficie a desengrasar (hierro, aluminio, galvanizado)

Tratamiento químico

ETAPA DE ACTIVACIÓN

Existen determinados materiales que requieren de una activación de su superficie para que la película de conversión que posteriormente se aplicará se deposite correctamente

Tratamiento químico

ETAPA DE CONVERSIÓN

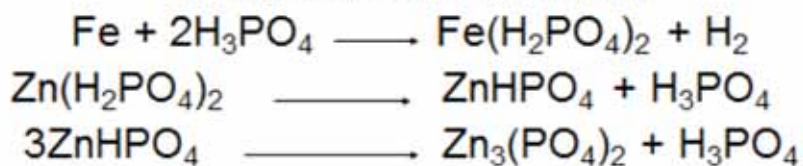
En esta etapa el material se pone en contacto con una solución la cual dará lugar, tras reacciones químicas, a la deposición de una película. Esta película confiere al sustrato por un lado "puntos de anclaje" para que la posterior deposición de la pintura tenga buena adherencia, por otro lado le proporciona propiedades anticorrosivas.

Composición de una solución de fosfatación

- fosfatos como sales o ácido
- aditivos para generar capas de mayor espesor
- refinadores de grano, para mejorar la adherencia y propiedades anticorrosivas.
- acelerantes para reducir el tiempo de deposición
- inhibidores de la corrosión
- aditivos para reducir los lodos y alargar la vida de la solución.

Etapas durante la deposición

- ataque electroquímico del sustrato
- precipitación amorfa
- disolución de la base metálica
- cristalización y crecimiento
- reorganización cristalina



¿Qué determina las propiedades de la película de fosfato?

- Su estructura y composición de la película
- Espesor de la película depositada
- Porosidad de la película
- estabilidad frente a medios alcalinos, ácidos*
- naturaleza del material tratado (aleación y composición)*
- rugosidad del material*
- preparación de la base, limpieza, activación.*

Proceso de fosfatación amorfa Material acero

En las proximidades de la superficie del material se producen diferentes reacciones químicas las cuales conducen a la precipitación de una película de fosfatos de hierro.

Este tipo de películas suelen tener un tamaño de grano grande, comparado con películas microcristalinas y sobre todo nanocerámicas, por lo cual podemos decir que su principal finalidad es promover la adherencia con la posterior capa de pintura, sin embargo las propiedades anticorrosivas no son especialmente mejoradas comparadas con las recientes alternativas. En la industria se mide el espesor de capa como g/m^2 en el fosfatado amorfo se dan valores de 0.16-0.80

Fosfatación metálica

La introducción de metales (Zn, Ni, Mn) a las tradicionales soluciones de fosfatación genera una deposición de películas con mejores propiedades anticorrosivas, la morfología de la película depositada es con un tamaño de grano menor que en la fosfatación amorfa.

El espesor de la capa depositada en este tipo de películas es del orden de 1.4-4 g/m²

Cuando la concentración de metales en la solución es elevada pueden llegar a obtenerse capas de películas del orden de 30 g/m²

características	Fosfato hierro	Fosfato zinc	Fosfato pesado
Espesor capa	0.16-0.80 g/m ²	1.4-4.0 g/m ²	7.5-30 g/m ²
Temperatura	0-70	0-70	60-100
Acidez libre	0-2	0.5-3	3.6-9
Acidez total	5-10	10-25	20-40

Nanocerámicos

- productos libres de fosfatos
- su aplicación genera menos lodos
- pueden operar a temperatura ambiente
- depositan películas con tamaño de grano pequeño del orden de 20nm.
- buenas propiedades anticorrosivas
- compatible con los acabados de pintura
- no requiere de pasivación posterior.

Otros procesos alternativos a la fosfatación

- Recubrimientos con *sales de molibdeno*
- Recubrimientos con *compuestos de titanio, zirconio*
- Recubrimientos en base a *silanos y derivados*
- Soluciones de *ácido acrílico y polímeros*

APLICACIÓN INDUSTRIAL

CONDICIONES DE TRABAJO DE SOLUCIONES DE FOSFATACIÓN

Condiciones más óptimas de trabajo

- Concentración (acidez libre/total) condicionado por el tipo de sustrato, por el tipo de fosfatación amorfa, cristalina
- Temperatura (25°- 60° C)
condicionado por la instalación,
- pH (3-6)
relacionado con la concentración y el tipo fosfatación
- Tiempo de tratamiento,
determinado por la instalación, la aplicación (aspersión, inmersión)
- calidad del agua utilizada
- horno de secado

Momento actual de la fosfatación

Actualmente muchos son los aplicadores que utilizan soluciones de fosfatación, como anteriormente se comentó el tipo de instalación predispone la posibilidad de utilizar un tipo de fosfatación, por ejemplo existen lacadores que pretratan en;

Dos etapas, desengrasan y fosfatan en una sola etapa y la siguiente es de lavado.

Cuatro etapas, desengrasan, lavan, fosfatan y por último lavan el material

Cinco o más etapas, la secuencia de tratamiento es como la anterior pero al poseer una etapa más pueden utilizar alguna solución pasivante final o sellante.

Se busca reducir las etapas necesarias sin reducir la calidad del pretratamiento, se buscan alternativas que desde un punto de vista medioambiental no tengan tanto impacto.

Películas de titanio, zirconio alternativa al cromo hexavalente

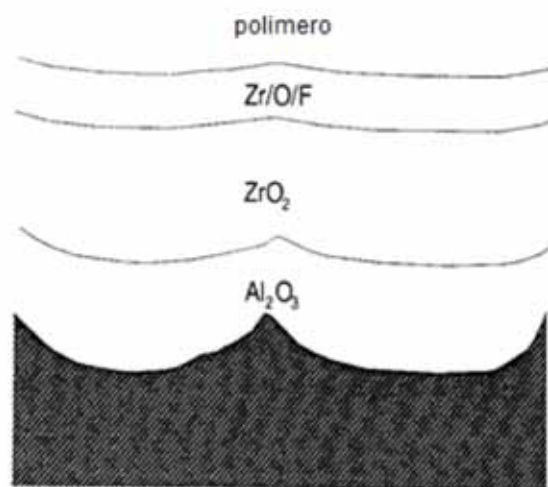
Una alternativa a la fosfatación y soluciones de cromo hexavalente como soluciones pasivantes es la utilización de soluciones que contienen metales como Ti, Zr, ..., estas soluciones reaccionan con la base metálica para depositar películas de óxidos.

Estas películas dan buena adherencia para la posterior aplicación de pintura, sin embargo estudios de su morfología han determinado que su deposición es heterogénea, con ello, los resultados de resistencia a la corrosión obtenidos no son los adecuados para la calidad requerida en la industria.

Soluciones orgánicas/inorgánicas

En un intento de mejorar las propiedades de resistencia frente a la corrosión se aplican soluciones que poseen derivados inorgánicos que actúan conjuntamente con compuestos orgánicos.

Estudios de morfología determinan que mientras la deposición de los óxidos de metales es localizado, la deposición de polímeros orgánicos es sobre toda la superficie.



Composición de una deposición de fluoruros de zirconio

En la figura anterior se ilustra de forma esquemática la estructura de este tipo de capas basado en tres películas delgadas. La parte más interna de este recubrimiento presenta una fuerte interacción al sustrato metálico a través de sus óxidos, y enlazada a esta película nos encontramos otra fina película de óxidos de Zirconio o Titanio fuertemente cohesionados entre si. Por último, se encuentra la película del polímero orgánico utilizado, cuya finalidad es sellar las películas anteriormente depositadas y, dependiendo del tipo de polímero utilizado, pueden formar parte de las películas internas.

Aplicación de estas soluciones sobre aluminio

El material debe sufrir un proceso de pretratamiento:

- Desengrase, medio alcalino o ácido, esta etapa es importantísima
- Desoxidado, se realiza en medio ácido su función es eliminar restos de oxido en la superficie del material
- Etapa de conversión, deposición de película sobre el sustrato.

Aportación de QUIMIAL

Investigación y comercialización de productos químicos destinados al pretratamiento del material para;

- Lacado (desengrases, ácidos, pasivantes)
- Fosfatado (amorfo, cristalino)
- Decapantes
- Anodizado (decapado, satinado, coloreados, sellados)
- Cromatizados
- Alternativas a productos tradicionales (nanocerámicos, derivados de silano)

Bulcoat

Producto de conversión no crómico para tratar el aluminio

- Combina derivados de titanio con polímeros
- Tiempo de reacción corto, 20-50 segundos
 - Temperatura de aplicación ambiente
 - No requiere de una posterior etapa de lavado (no rinse)
 - Producto homologado por Aselac, asociación licenciataria de Qualicoat en España.

Control del producto Bulcoat

- Analíticas donde se controla la acidez libre y la acidez total
- Determinación cuantitativa de la capa de conversión mediante espectroscopia XRF
 - Ensayos mecánicos de adherencia impacto, plegado, rayado, ensayos adherencia en seco y húmedo
- Ensayos de corrosión en cámara de niebla salina acética

¿Cómo funciona el Bulcoat?

Como anteriormente se mencionó es un producto que contiene sales de titanio que interacciona con la base metálica, y a su vez con un polímero orgánico.

Quimial ha investigado en el efecto que este polímero tiene en las propiedades finales, el grado de entrecruzamiento es vital en los resultados de adherencia de la pintura sobre el sustrato.

En solución acuosa, inicialmente se produce una hidrólisis de los grupos que contiene el polímero, por ello la acidez de la solución así como el tiempo de reacción es importantísimo para la interacción con sustrato y por tanto en la deposición de la película.

De ahí que la aplicación influye mucho en este tipo de producto, no es lo mismo aplicar por aspersion, que por inmersión.

Adherencia en sistemas húmedos

A veces nos encontramos con la situación que determinadas pinturas poseen una buena adherencia en seco sin embargo cuando el material es expuesto a la humedad se pierde la adherencia.

También, en ocasiones, se producen fenómenos que podemos denominarlos "adhesión reversible", con la suficiente precaución a la hora de utilizar esta terminología, cuando sometemos un material a unas condiciones de humedad puede producirse el efecto de pérdida de adherencia, que transcurrido el tiempo puede volver a recobrar parcialmente, aunque rara vez adquiere su estado inicial de adhesión.

¿Cómo podemos interpretar este hecho?

La adhesión es producida por diferentes tipos de interacciones entre la pintura y el sustrato, enlaces químicos covalentes, enlaces mecánicos o enlaces polares....

Los enlaces polares son más sensibles a especies que tengan cargas, dipolos inducidos como pueden ser iones agresivos, moléculas de agua....

Adherencia

La adhesión genera las condiciones adecuadas o idóneas para que los mecanismos de prevención frente a la corrosión se produzcan, con ello, *una buena adhesión de la pintura al sustrato es necesaria pero no es suficiente como condición general para la protección frente a la corrosión.*

Efecto de la pintura en las propiedades protectoras

Debemos pensar que un recubrimiento orgánico sobre un sustrato actúa como un aislante eléctrico, cuando en ocasiones se desarrollan microceldas en la interfase metal/pretratamiento, no puede inhibirlas, pero su faceta como aislante reduce la facilidad con que la corriente eléctrica (flujo de electrones) pueda fluctuar desde un "microánodo" hasta un "microcátodo".

ENSAYO ELECTROQUÍMICO

1-Medida de EIS, a potencial libre de corrosión (AC), impedancia inicial del sistema recubrimiento/sustrato

2-Polarización catódica (DC) forzamos la entrada de iones o electrolito hasta alcanzar el sustrato, intentamos producir la degeneración del recubrimiento forzando la generación de hidrogeno en la interfase recubrimiento/sustrato.

3-Periodo de estabilización, periodo donde se genera una doble capa, tras este tiempo se hace una medida del potencial que por lo general tendrá un valor inferior al medido anteriormente.

4-Medida de potencial libre de corrosión (DC), volvemos a medir la impedancia tras los cambios generados.

Se puede medir este ciclo varias veces hasta la degradación del recubrimiento o hasta obtener datos comparativos

Corrosión acelerada: Datos comparativos

Parámetros electroquímicos misma pintura

Pretratamiento	Cromo	Bulcoat
• espesor	69-89	71-87
• $ Z _{max}$	8,50E+09	5,43E+09
• $ Z _{min}$	1,95E+09	4,48E+08
• $\Delta Z ^*$	8,17	13,51
• N	0,79	1,31
• E_{max}	-0,29	-0,33
• E_{min}	-0,43	-0,48
• ΔE	0.15	0.15

- Z_{max} , estado inicial, Z_{min} , estado final, $\Delta|Z|^*$ variación impedancia, permeabilidad y adherencia, E_{max} y E_{min} , potencial máximo y mínimo y ΔE variación de potencial, actividad en la interfase

Resumen del ensayo

- los valores de impedancia alto, tanto del $Z|_{max}$ como del $Z|_{min}$ son indicativos de una baja permeabilidad por parte de la pintura.
- la reducida variación de ΔE implica que la actividad en la interfase metal/pretratamiento es baja.
- el pretratamiento dado con una solución en base a cromo hexavalente da valores de impedancia que extrapolados a los convencionales ensayos de cámara estarían entre 2500-3000 horas, los resultados del producto Bulcoat están entre 2000-2500 horas.
- Este resultado pone de manifiesto que la diferencia entre los tratamientos en base a cromo hexavalente y sus alternativas son menores que los obtenidos en tiempos pasados, que la interfase pintura/pretratamiento es muy importante, no desde el punto de vista de inhibir el desarrollo de mecanismos de corrosión sino más bien de ralentizar, hacer que su velocidad de propagación sea menor.

ENSAYO CON DIFERENTES PINTURAS CON TRATAMIENTO DE BULCOAT

Pretratamiento	9010	9006	5010	3005
Espesor	73-75	71-77	77-87	79-83
Zmax	8.47E+09	4.05E+09	4.92E+09	4.29E+09
Zmin	8.75E+08	4.89E+08	2.14E+08	2.17E+08
Δz	15.22	10.83	14.42	13.57
E _{max}	-0.38	-0.27	-0.32	-0.32
E _{min}	-0.68	-0.33	-0.41	-0.48
ΔE	0.30	0.06	0.09	0.16

RESUMEN

- La etapa de preparación de un material es fundamental en las propiedades finales.
- No debemos pensar que la capa de pintura y la capa de pretratamiento son separadas, tienen un efecto sinérgico, de su compatibilidad dependen las propiedades finales del material.
- A nivel industrial un material procesado, normalmente no presenta ningún tipo de mecanismo de corrosión, (de ahí el peligro), surgen transcurrido el tiempo. Esto requiere una especial atención en el proceso de acondicionamiento del metal así como de su posterior lacado.
- Tendencia del mercado es a utilizar soluciones que depositen capas de pretratamiento cuya morfología sea de tamaño reducido, como es el caso de los compuestos nanocerámicos.