

# CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico<sup>1</sup>

PERIODO <sup>2</sup>: 2012-2013

Legajo N°:

## 1. DATOS PERSONALES

*APELLIDO: DI SARLI*

*NOMBRES: Alejandro Ramón*

*Dirección Particular: Calle: N°:*

*Localidad: Bernal CP: 1876 Tel:*

*Dirección electrónica (donde desea recibir información): ardisarli@gmail.com*

## 2. TEMA DE INVESTIGACION

ESTUDIOS SOBRE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS E INORGÁNICOS RELACIONADOS  
CON LA CORROSIÓN Y PROTECCIÓN DE METALES

## 3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

*INGRESO: Categoría: Ajunto Fecha: Marzo/1988*

*ACTUAL: Categoría: Principal desde fecha: Julio/1999*

## 4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

*Universidad y/o Centro: CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología  
de Pinturas (CICPBA-CONICET La Plata)*

*Facultad: ----*

*Departamento: ----*

*Cátedra: ----*

*Otros: ----*

*Dirección: Calle: ---- N°: ----*

*Localidad: ---- CP: ---- Tel: ----*

*Cargo que ocupa: ----*

## 5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

*Apellido y Nombres: ----*

*Dirección Particular: Calle: ---- N°: ----*

*Localidad: ---- CP: ---- Tel: ----*

*Dirección electrónica: ----*

<sup>1</sup> Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

<sup>2</sup> El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

.....  
Firma del Director (si corresponde)

.....  
Firma del Investigador

**6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.**

*Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

La labor de investigación y desarrollo realizada durante el período informado (Enero/2012 – Diciembre/2013) tuvo como objetivo fundamental el continuar con la ejecución de proyectos: 1) (Institucional “Síntesis y caracterización de formulaciones de pinturas de bajo impacto ambiental”); 2) PIP N°00737/2012-2014) “Desarrollo De Nuevas Tecnologías En Recubrimientos No Tóxicos Y Eco-Compatibles”; 3) “Nuevos Productos Para La Tecnología de Recubrimientos”. Acreditado ante la UNLP para el Programa Nacional de Incentivos del MINCyT; y 4) “Revestimientos Libres De Cromo Para Protección Contra La Corrosión De Electrocincados” Programa de Cooperación Científico-Tecnológica entre el MINCyT de Argentina y la Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES) de Brasil destinados a determinar la cinética y el mecanismo de disolución de metales desnudos o recubiertos con películas orgánicas e/o inorgánicas y expuestos a diferentes condiciones ambientales. Todos ellos con el objetivo de generar conocimiento, otorgar condiciones de explotación y sumar valor agregado a productos que contribuyan a dar empleo y mejorar la calidad de vida de la comunidad provincial, nacional e internacional. Una síntesis de la misma se describe a continuación: Preparación de muestras: modificación de la morfología y composición del sustrato mediante el depósito de películas poliméricas, metálicas y/o la aplicación de tratamientos térmicos; preparación y/o pre-tratamiento de la superficie de distintos sustratos; aplicación y secado del recubrimiento en condiciones ambientales controladas; Ensayos físicos y químicos normalizados: a) adhesión; b) resistencia mecánica; c) cámara de humedad y temperatura controlada; d) cámara de niebla salina; e) exposición a la acción de los rayos UV; f) resistencia a diferentes electrolitos (agua, ácidos, álcalis, disolventes, etc.); Ensayos electroquímicos con corriente continua y/o alterna de sustratos metálicos desnudos o pintados en función del tiempo de inmersión; Desarrollo y/o introducción de mejoras en: modelos de simulación que ayudan a interpretar el comportamiento frente a la corrosión de sistemas metal/recubrimiento /medio ambiente; Interpretación de datos experimentales, elaboración de conclusiones y redacción de los trabajos científicos y técnicos emergentes de la ejecución de las etapas arriba mencionadas. Avances en el conocimiento: la aplicación de ensayos fisicoquímicos normalizados complementados con técnicas electroquímicas y microscopia óptica en el estudio de sistemas sustrato/recubrimiento metálico y/u orgánico/medio ambiente dio como resultado la adquisición de valiosa información destinada no sólo a caracterizar su comportamiento ante distintas condiciones de exposición sino también a incrementar el conocimiento relacionado con nuevos materiales, procesos de aplicación de recubrimientos y el desarrollo de nuevas formulaciones, durabilidad de esquemas y métodos de pintado. La relevancia de los resultados obtenidos está dada por el hecho que los mismos han contribuido a incrementar fehacientemente el conocimiento actual en estos campos mediante su publicación en revistas internacionales de la especialidad y también a abrir una importante vía para resolver problemas encontrados en el sector productivo de la Provincia de Buenos Aires y del país todo. Los mayores inconvenientes enfrentados fueron originados por la imposibilidad de re-equipar convenientemente al CIDEPINT con el fin de generar una mayor variedad de datos experimentales que coadyuben a incrementar el rigor científico con que se los obtiene e interpreta.

## 7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

**7.1 PUBLICACIONES.** *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.1.1. ATMOSPHERIC CORROSION OF PAINTED GALVANIZED STEEL AND 55%Al-Zn STEEL SHEETS. RESULTS OF 12 YEARS OF EXPOSURE. C.I. Elsner, P.R. Seré, A.R. Di Sarli.

International Journal of Corrosion, Special Issue on Atmospheric Corrosion, Volume 2012 (2012), Article ID 419640, 16 pages. doi:10.1155/2012/419640. ISSN: 1687-9325.

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

### ABSTRACT

Zinc or 55%Al-Zn alloy-coated steel sheets, either bare or covered by different painting systems, have been exposed for 12 years to the action of the urban atmosphere at the CIDEPINT station located in La Plata (34° 50' South, 57° 53' West), province of Buenos Aires, Argentina. The samples exposed surface was evaluated through periodical visual inspections, standardized adhesion tests, and electrochemical impedance measurements. The ambient variables monitored were average annual rains and temperatures, time of wetness, sulphur and chloride concentration, relative humidity, and speed and direction of the winds. It was found that in this atmosphere, the corrosion resistance of the bare 55% Al-Zn/steel sheets was higher than of the galvanized steel, and the polyurethane painting system was more protective than the alkyd and epoxy ones, which degraded after 6-7 years of exposure.

7.1.2. CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO PINTADO, INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO Y EL TEMPERADO. P.R. Seré, C. Deya, W. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Anales del XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica SIBAE 2012. 25-30 de Marzo de 2012. Fortaleza, Brasil. Sección Temática: Corrosión, Electrodeposición y Tratamiento de superficies. Trabajo: CO-29. Págs. 1-3. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

### RESUMEN

En el presente trabajo se compara el comportamiento frente a la corrosión de acero galvanizado por inmersión en caliente (HDGS) convencional y HDGS temperado con 1% de deformación. Réplicas de cada uno de estos materiales fueron pretratadas con  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO). Por último, los distintos

tipos de probetas generadas fueron recubiertas con una película de pintura poliuretánica de base acuosa desarrollada en el CIDEPINT. Finalizado el período de curado, las muestras fueron expuestas en cámara de niebla salina (CNS). La degradación de los sistemas fue evaluada mediante inspección visual, microscopia óptica, MEB y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

### 7.1.3. PROTECCIÓN DE ACERO GALVANIZADO POR SILANOS Y SU COMPARACIÓN CON CROMO VI. P.R. Seré, C. Deyá, W. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Anales del XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica SIBAE 2012. 25-30 de Marzo de 2012. Fortaleza, Brasil. Sección Temática: Corrosión, Electrodeposición y Tratamiento de superficies. Trabajo: CO-28. Págs. 1-6. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de acero galvanizado por inmersión en caliente (HDGS) pretratado con  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) y con un silano comercial "Dynasylan SIVO 160®", recomendado para acero galvanizado. Sus características son: ausencia de metales pesados, fluoruros y solventes; baja volatilidad y alta reactividad. Como muestras testigo se utilizaron chapas de HDGS comercial pretratada con una solución de Cr(VI) o sin pretratamiento. Como electrolito se utilizó una solución de NaCl. El comportamiento frente a la corrosión se estudió realizando medidas de impedancia electroquímica (EIE), curvas de polarización (CP) y ruido electroquímico (RE). La morfología de los recubrimientos y el grado de corrosión fue además, evaluado mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia óptica, la composición de los recubrimientos se determinó por energía dispersiva de rayos x (EDRX).

### 7.1.4. AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE ZINCO COM INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS. Célia R. Tomachuk, Cecilia I. Elsner, Alejandro R. Di Sarli.

Anais do 32º Congresso Brasileiro de Corrosão-4th International Corrosion Meeting INTERCORR 2012. 14-18 de Mayo de 2012. Salvador-Bahía, Brasil. Paper\_077. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en su formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMO

Revestimentos de zinco tiveram um desenvolvimento notável, nos últimos 30 anos, devido à crescente demanda das indústrias automobilísticas por produtos com boas propriedades protetivas. Compostos contendo íons de cromo hexavalente tem sido utilizados para obter uma camada de passivação sobre o zinco proporcionando melhor resistência à corrosão, além de aumentar as propriedades de adesão a pintura. No entanto, normas ambientais mais severas impõem a substituição desses compostos em eletrólitos de eletrodeposição e de passivação por produtos ambientalmente amigáveis. Neste trabalho, as características superficiais e o comportamento eletroquímico do revestimento de zinco com a incorporação de partículas poliméricas foram investigados com objetivo de avaliar a eficácia frente a resistência à corrosão. Em seguida, um sistema de pintura poliuretânica, com baixo teor de solvente, foi aplicado. As características do filme polimérico seco (tais como:

dureza, flexibilidade, porosidade e brilho) foram investigadas e, a resistência à corrosão foram avaliadas, através de técnicas eletroquímicas, em solução de 0,5 M de NaCl. A incorporação das partículas poliméricas no revestimento de zinco proporcionaram boa aderência do sistema de pintura sem a necessidade da aplicação da camada de passivação sob revestimento de zinco.

**7.1.5. COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DO SISTEMA ELETROGALVANIZADO-PROCESSO NANOPARTICULADO-REVESTIMENTO ORGÂNICO.** F. Martins Queiroz, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C.R. Tomachuk, I. Costa.

Anais do 32º Congresso Brasileiro de Corrosão-4th International Corrosion Meeting INTERCORR 2012. 14-18 de Mayo de 2012. Salvador-Bahía, Brasil. Paper\_0161. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en su formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

**RESUMO**

Atender às exigências para um futuro com processos ambientalmente amigáveis, sem perda no desempenho, vem sendo um grande desafio para os pesquisadores da área de tratamento de superfície. Nesse contexto, descata-se a busca por substitutos ao cromo hexavalente, cujos revestimentos à base de sais de cromo trivalente, principalmente para aços eletrozincados, apresentam-se como a melhor alternativa. Nos últimos anos, pesquisas em nanotecnologia ganharam força e sistemas nanoparticulados à base sílica, titânio, zircônio vêm sendo estudados. Neste trabalho foi avaliado o comportamento de corrosão de um sistema eletrogalvanizado-processo nanoparticulado-revestimento orgânico, por meio de acompanhamento do potencial de circuito aberto (Ecorr), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e ensaios acelerados de corrosão. Os corpos-de-prova foram obtidos a partir de aço eletrogalvanizado por eletrodeposição em banho alcalino isento de cianeto. Na sequência receberam tratamento em processo nanoparticulado à base de cromo trivalente e zircônio. Finalmente, foram aplicados dois tipos de revestimento orgânico, sendo um base água e o outro base solvente. Após a cura dos revestimentos, parte dos corpos-de-prova foi exposta à câmara de névoa salina e a outra parte em câmara úmida. Foram realizadas inspeções periódicas com medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e avaliação visual do grau corrosão e empolamento. Além disso, foram realizados registros fotográficos para acompanhamento das alterações sofridas. Para efeito de comparação, corpos-de-prova eletrogalvanizados tratados com cromo trivalente e com cromo hexavalente também foram avaliados. Os resultados indicaram proteção superior do sistema eletrogalvanizado-processo nanoparticulado-revestimento orgânico àquela obtida para os sistemas onde utilizou-se o cromo trivalente e o cromo hexavalente, indicando tratar-se de um processo promissor como substituto ao cromo hexavalente.

**7.1.6. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE DOS SISTEMAS DÚPLEX ECO-COMPATIBLES UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN.** P.R. Seré, C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

VIII Congreso Latino-Americano De Corrosión-LATINCORR 2012 Y 8º Congreso de Corrosión NACE Internacional Región Latino-Americana. 10-13 de Julio de 2012. Lima-Perú. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

## RESUMEN

Actualmente, en el mercado de la construcción compiten dos tipos de acero recubierto: el galvanizado por inmersión en caliente (HDGS) y la aleación 55%Al-Zn conocida comercialmente como Cincalum®. A su vez, ambos sistemas son convencionalmente recubiertos con una película de conversión a base de cromatos, los cuales son nocivos para la salud y el medio ambiente. Por otro lado, y debido a razones estéticas y/o para aumentar la vida útil en servicio, se los pinta, diseñando cada sistema de pintado en función de las condiciones de servicio a las que estará sometido. En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio comparativo de dos sistemas dúplex (acero/recubrimiento metálico/recubrimiento orgánico). En ambos casos, en vez de usar un pre-tratamiento a base de cromatos se lo reemplazó por uno a base de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO). Como recubrimiento orgánico se utilizó una pintura poliuretánica al agua desarrollada en el CIDEPINT. Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión se ejecutaron ensayos en cámara de niebla salina (CNS) y cámara de humedad (CH) de acuerdo a la normativa ASTM. El grado de deterioro se evaluó mediante distintas técnicas: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica tomando muestras a distintos tiempos de exposición, inspección visual, SEM y EDXS. El MTMO demostró ser un adecuado promotor de adhesión tanto en HDGS como en Cincalum®. En CH ambos sistemas dúplex tuvieron un muy buen comportamiento protector y las diferencias entre ellos fueron menos marcadas. En el caso del sistema HDGS/pintura, luego de 72 días de exposición comenzaron a observarse productos de corrosión de hierro y ampollado. En cambio, en el Cincalum®/pintura transcurridos 150 días no se detectó la presencia de productos de corrosión de Fe ni ampollado. En CNS las diferencias fueron mucho más marcadas, en este ensayo la velocidad de delaminación de la pintura desde la marca realizada en las muestras fue mucho mayor en el sistema HDGS/pintura, con formación de productos de corrosión mucho más voluminosos y solubles que en el caso del sistema Cincalum®/pintura.

7.1.7. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE PELÍCULAS DE SILANOS ORGANOFUNCIONALES MEDIANTE MEDIDAS ELIPSOMÉTRICAS A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA Y ÁNGULOS DE INCIDENCIA. P.R. Seré, C. Deyá, C.I. Elsner, A. Maltz, J.O. Zerbino, A. Di Sarli.

NANOCÓRDOBA 2012. 1-3 de Octubre de 2012. Villa Carlos Paz – Córdoba – Argentina. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

## RESUMEN

El precursor 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) es utilizado para la producción de películas aplicadas sobre recubrimientos, sensores, microelectrónica y dispositivos biomédicos. Posee dos grupos terminales reactivos: el metóxi (-CH<sub>3</sub>), que se hidroliza y condensa, formando uniones covalentes con la red de siloxanos y/o con óxidos en superficies metálicas de hierro, zinc o vidrios, y el tiol (-SH) que forma fuertes uniones covalentes con metales como Ag, Au, Pt y Cu, o por oxidación a ácido sulfónico puede quimiadsorber óxidos como, por ej. ZrO<sub>2</sub>.

En el análisis se emplean diversas técnicas electroquímicas y ópticas, en particular, elipsometría. Datos de espesor de película se encuentran reportados en la región del espectro visible considerando una película no adsorbente ( $k=0$ ) y valores de índice de refracción ( $n$ ) entre 1,42 y 1,52. Excepto en la región entre 300 y 360 nm donde aumenta la absorción debido a la oclusión de restos de solventes las

películas muestran alta transmitancia. Sin embargo, la presencia de poros incrementa la dispersión de luz con valores de  $k \neq 0$ . Luego del tratamiento térmico, generalmente se observa un aumento de la compacticidad con la temperatura. El análisis global de datos a distintos espesores permite mejorar la univocidad del ajuste de los valores de espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción,  $n$ ,  $k$ , y  $d$ . Medidas elipsométricas realizadas en el rango del espectro visible, entre 400 y 700 nm y para distintos ángulos de incidencia permiten mejorar aun más el ajuste y disminuir el error en  $n$ ,  $k$ , y  $d$ . Se observan valores de la primera capa depositada  $d= 37$  nm ,  $n= 1.2$ ,  $k= 0.03$  y para un segundo depósito una película final  $d= 160$  nm,  $n= 1.4$ ,  $k= 0.035$  mostrando que luego del segundo tratamiento la película aumenta su compacticidad a la vez de aumentar considerablemente su espesor.

7.1.8. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS OPERATIVOS EN LA PERFORMANCE DE PELÍCULAS DE CONVERSIÓN A BASE DE MERCAPTOPROPILTRIMETOXISILANO (MTMO) APLICADAS SOBRE ACERO ELECTROGALVANIZADO. Banera Mauro, Elsner Cecilia, Deyá Cecilia, Sere Pablo, Di Sarli Alejandro.

4to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia de Materiales (JIM 2012). Mar del Plata. 8-10 de Octubre de 2012. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del Becario, programación de sus actividades y activa en la discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

El acero electrogalvanizado es usado en una amplia gama de bienes de consumo. En general, este sistema es convencionalmente recubierto con una película de conversión a base de cromatos, los cuales son nocivos para la salud y el medio ambiente. Actualmente, se está tratando de reemplazar el Cr+6 con productos ecológicamente aceptables, una alternativa son los silanos<sup>1</sup>. Éstos son compuestos que poseen una estructura  $X3Si(CH_2)_nY$ , donde X representa el grupo alquilo hidrolizable, capaz de generar uniones covalentes con el metal<sup>2</sup>, e Y un grupo organofuncional.

El objetivo del trabajo fue explorar una alternativa ecológicamente aceptable al uso de metanol como co-solvente de la hidrólisis del silano y analizar la influencia de la temperatura de curado sobre la morfología y performance protectora de las películas de conversión formadas.

7.1.9. STUDY OF COATINGS APPLIED ON ZINC SURFACE. C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli.

British Journal of Engineering and Technology, 1, 78-96 (2012). ISSN: 2326-425X

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

Recent European regulations for emissions of volatile organic compounds aim to substitute traditional resins by new pollution free products. In this work, the protective properties of novel water-based no-rinse products were addressed. Acrylic and epoxyphenolic no-rinse resins, compatible with the recent volatile product emission norms, were applied on electrogalvanised steel sheets previously subjected to a pre-treatment with and without Cr<sup>6+</sup>. Their electrochemical behavior in 0.3 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, pH 10, was investigated by EIS. DSC was used to optimize the curing cycle, residual solvent content and coatings curing degree. The results showed that, independently of the applied conversion treatment, the epoxyphenolic film exhibited the best corrosion protective properties. EIS

measurements were able to follow the evolution of the corrosive process as a function of immersion time, allowing identified phenomena, like some incompatibilities of the coating system with the substrate pre-treatment, otherwise indistinguishable. One of the investigated substrate-coating group presented similar performance than the displayed by the chromate pre-treated samples.

**7.1.10 INFLUENCIA DEL “SKIN-PASS” EN EL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO POR INMERSIÓN EN CALIENTE.** P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales-CONAMET/SAM 2012. 22 al 26 de Octubre de 2012. Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaiso-Chile. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

**RESUMEN**

La laminación superficial “skin-pass” del acero galvanizado consiste en deformar el material en frío después del proceso de galvanizado y antes del de pintado. Durante el “skin-pass”, el grado de deformación alcanzado es bajo (0,5-4%). Los objetivos del proceso son: a) mejorar el aspecto superficial eliminando la “flor” característica de los recubrimientos de cinc obtenidos por inmersión en caliente, b) reducir la tensión de fluencia y eliminar las bandas de Lüders características de los aceros de bajo carbono, y c) mejorar la adhesión de la pintura al aportarle al material adecuada rugosidad. En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de acero galvanizado por inmersión en caliente deformado entre 0,8 y 3,5% por el proceso de “skin-pass”. Se realizaron ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y disolución anódica “stripping”. Además, se realizaron ensayos de corrosión acelerados normalizados. Los recubrimientos fueron caracterizados por microscopía óptica y electrónica de barrido.

**7.1.11. CORROSION BEHAVIOR OF THE SYSTEM ELECTROGALVANIZED/NANOPARTICULATE PROCESS/ORGANIC COATING.**

F.M. Queiroz, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. R. Tomachuk, I. Costa.

XVIII World Interfinish Congress & Exhibition. INTERFINISH 2012. November 14 to 16, 2012. Politecnico de Milano, Italy. Editado en CD

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

**ABSTRACT**

Finding environmentally friendly process with the same performance of those ones that already exists has been the great challenge for researchers of surface treatment Field. A successful example is chromium III based salts treatments as a substitute of hexavalent chromium that, so far, is the best alternative. In the last years, studies in nanotechnology are increasing and nanoparticulate systems based on silica, titanium and zirconium have been evaluated. In this work was studied the corrosion behavior of an electrogalvanized-nanoparticulate process-organic coating system by means evaluation of the open corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), besides accelerated corrosion tests. The samples were obtained from electrogalvanized steel prepared in an alkaline cyanide free bath. After this, they were immersed in a nanoparticulate system containing trivalent chromium salts and zirconium. Finally, part of the samples received an organic coating solvent based and the other one organic coating water based. After curing, samples were exposed to salt spray and humid chamber.

Periodic inspections were performed measuring the open circuit potential, the impedance of the system. Moreover, visual observation to detect the corrosion degree and blistering with photographic register were carried out. In order to compare the new system, samples treated with trivalent chromium and hexavalent chromium were also evaluated. The results showed superior protection where the electrogalvanized-nanoparticulate process-organic coating was applied compared to the trivalent chromium and hexavalent chromium, indicating that is a promising process as an alternative to hexavalent chromium.

**7.1.12. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PASSIVATED ELECTROGALVANIZED STEEL.** Célia R. Tomachuk, Cecília I. Elsner, Alejandro R. Di Sarli.

Xth International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR-2012) "Corrosion Prevention: Minimizing Risks at New Energetic Challenges". November 18 to 23, 2012. Maragogi (Alagoas), Brazil. Editado en CD  
Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

**ABSTRACT**

The chromate conversion treatment is widely used, but it requires highly toxic chromic acid solutions, with consequent effluent disposal and ecological problems [1-5]. The removal of these toxic chemicals is considered a priority within European Union. In this work, the corrosion resistance behavior of three alternative pretreatments applied on electrogalvanized steel was investigated by electrochemical techniques. Their results were compared with those obtained for traditional Cr 6+-based pretreatment exposed to the same conditions. The experiments were carried out in aerated 0.3 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, pH 10, at 25 °C. From the analyses and interpretation of the attained data could be inferred that the alternative coatings systems exhibited discrete protective properties in aerated alkaline sulfate solution. The nitro-cobalt chemical conversion treatment showed protective properties like the traditional Cr<sub>6+</sub>-based one, while the Cr<sub>3+</sub>-based pretreatment displayed a very poor anticorrosive performance, and the phosphate one initially provided good protective action but this decreased as the time elapsed. The EIS technique proved to be able for distinguishing between the protective properties afforded by each pretreatment exposed to an alkaline media.

**7.1.13. CORROSION RESISTANCE OF STEEL/ZINC WITH SILICATE NANOPARTICLES/ POLYURETHANE PAINT SYSTEMS IN NaCl SOLUTION.** C.R. Tomachuk, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Journal of Materials Science and Engineering A, 2(11) 693-711 (2012). ISSN: A: 2161-6213

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

**ABSTRACT**

Surface characteristics and corrosion behaviour of bare electrogalvanized steel coated with polymer/nano-silicate particles added to the electrogalvanizing bath were studied by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDXS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After applying a barrier polyurethane paint, the paint hardness, porosity, flexibility, colour, gloss, blistering and rusting degrees, and anticorrosive protective properties in 0.05 mol•L<sup>-1</sup> NaCl solution were also evaluated. The results correlated well and, being demonstrative of the very slow deterioration rate of the immersed coated

electrogalvanized steel, they enabled to assume that if a chemically analogous but thicker coating system was applied; it could be an acceptable alternative in real service conditions

7.1.14. BEHAVIOR OF ELECTROGALVANIZED STEEL PRE-TREATED WITH Cr (III)-BASED BATHS AND EXPOSED TO 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> SOLUTION. C.R. Tomachuk, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Portugaliae Electrochimica Acta, 30(3) 145-162 (2012). ISSN: 1647-1571

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

As Cr (VI) compounds used to formulate conversion layers provide enhanced anticorrosive protection to zinc coatings, but they are produced using hazardous chemicals, the development of "green" technologies is a paramount purpose. Consequently, the corrosion behavior of zinc coatings subjected to a Cr<sup>3+</sup> based passivating treatment, with and without sealing, was studied through EIS measurements in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The analyses of the experimental data allowed inferring that the Cr<sup>3+</sup>-based conversion treatment with an adequate sealer provides good corrosion resistance and, coupled to an adequate painting system, could be a suitable alternative to traditional chromate coatings.

7.1.15. TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN ATÓXICOS Y ECO-COMPATIBLES PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO ELECTROCINCADO. A.R. Di Sarli, C.R. Tomachuk, C.I. Elsner,

INGENERARE, 26 21-28 (2012). ISSN 0718-1442

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en su formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

La resistencia a la corrosión de recubrimientos basados en cinc puro puede ser mejorada mediante la aplicación de adecuados tratamientos de pasivación. Los compuestos de cromo hexavalente han sido ampliamente utilizados para la formulación de películas de conversión capaces de proveer mejor protección anticorrosiva así como también propiedades de anclaje al sistema de pintado. Sin embargo, el hecho que sean fabricados usando agentes químicos peligrosos para la salud pública y el medio ambiente, obliga a desarrollar tecnologías alternativas y "verdes" con una también efectiva performance protectora. Este desafío ha sido aceptado y procurado resolver por numerosos laboratorios de I+D distribuidos alrededor del mundo. En tal dirección, el objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de cinc obtenidos a partir de baños alcalinos libres de cianuro y luego sometidos a tratamientos de pasivación basados en Cr<sup>3+</sup>. La tarea experimental involucró medidas electroquímicas (potencial de corrosión e impedancia) a cortos tiempos de inmersión en una solución 0,5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> así como también la caracterización de la microestructura y morfología superficial mediante SEM y EDXS. El análisis e interpretación de los datos obtenidos permite inferir que: 1) los cambios superficiales más significativos tienen lugar dentro de las primeras horas de exposición; y 2) el tratamiento de conversión basado en Cr<sup>3+</sup> podría ser, en principio, una alternativa electroquímicamente aceptable, no poluente ni tóxica para reemplazar a los tradicionales con Cr<sup>6+</sup>.

7.1.16. AVALIAÇÃO DO SISTEMA Zn-Cr(III)-REVESTIMENTO ORGÂNICO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA. Fernanda Martins Queiroz, Cecilia Inés Elsner Alejandro R. Di Sarli, Célia Regina Tomachuk, Isolda Costa.

Tecnologia Em Metalurgia, Materiais E Mineração, 10 (1) 8-15 (2013). ISSN: 2176-1515

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMO

O controle da corrosão de aço eletrogalvanizado empregando soluções à base de sais de Cr VI é amplamente conhecido e estudado. No entanto, pesquisadores vêm buscando alternativas para substituir estes sais já que diretrizes ambientais e industriais exigem que sejam banidos. Os revestimentos de conversão à base de Cr III têm mostrado um desempenho compatível aos baseados em Cr VI. Neste trabalho são utilizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em NaCl 0,05 mol/L e em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol/L, durante o tempo de imersão, para avaliar a resistência à corrosão de aço eletrogalvanizado revestido com tratamento à base de Cr III e pintado com três diferentes revestimentos orgânicos. Os revestimentos orgânicos são caracterizados por sua adesão. Os resultados mostram um comportamento semelhante para os três revestimentos e, apesar de uma segunda constante de tempo ter sido observada nos ajustes de EIE, os valores de R<sub>2</sub> indicam uma baixa velocidade de corrosão. O sistema Zn – Cr III – revestimento orgânico é compatível ao sistema Zn – Cr VI – revestimento orgânico, para o período de imersão considerado.

7.1.17. CINÉTICA DA ELETRODEPOSIÇÃO SIMULTÂNEA DE ZnCo. C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli e C.I. Elsner.

XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE 2013). 01 al 05 de Abril de 2013. Campos do Jordão – San Pablo, Brasil.

Grado de participación: activa en la discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

In order to be adopted by the industrial field, the alloys electrodeposition process must produce electrodeposits with the same composition and properties in as wide as possible electrodeposition parameters region. This implies the need to know not only the metals' electrodeposition kinetics in aqueous electrolytes containing both metals but also how that kinetics is affected by the metals relative concentration. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys is classified as anomalous co-deposition due to the preferential deposition of the less noble metal [1], although preferential deposition of zinc occurs under certain experimental conditions [2-4]. Various explanations for anomalous co-deposition are given in the literature. As a result, the existing interpretations of the mechanism are ambiguous and need to be supported by additional arguments. In this report, voltammeteries in the deposition solution are analyzed for several relative concentrations of metal ions in solution and the composition of the deposits is determined as a function of the deposition current density. The morphology, composition and phases of the deposits were observed by SEM, ICP and XRD, respectively. The results showed that the presence of zinc in the bath inhibited the cobalt deposition. In underpotential depositions, the electrode potential determines the deposition of various phases with different composition.

7.1.18. ESTRUCTURA DE PELÍCULAS DE SILANOS DEPOSITADAS SOBRE ACERO Y VIDRIO ANALIZADAS POR ELIPSOMETRÍA A DIFERENTES

LONGITUDES DE ONDA Y ÁNGULOS DE INCIDENCIA. J.O. Zerbino, P.R. Seré, C. Deyá, A. Maltz, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica de la AAIFQ. 9-12 de Abril de 2013. Rosario-Prov. de Santa Fé, Argentina.

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

Mediante hidrólisis y condensación del precursor  $\gamma$ -mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) se producen películas que facilitan la adhesión de resinas poliméricas aplicadas como recubrimientos anticorrosivos de sustratos metálicos. Comparados con películas de cromatos cuyos espesores son mayores a 0.5  $\mu\text{m}$ , los recubrimientos basados en siloxanos son más delgados. El MPTMS también se utiliza para generar películas con aplicaciones tan diversas como sensores, dispositivos biomédicos y microelectrónica. El MPTMS posee dos grupos terminales reactivos: el grupo metoxi (-CH<sub>3</sub>) que hidroliza y condensa formando uniones covalentes con la red de siloxano y/o con óxidos en superficies metálicas de aleaciones ferrosas ó sobre vidrios. También el grupo tiol (SH) reacciona sobre superficies metálicas de Ag, Au, Pt y Cu formando fuertes uniones covalentes.

En general, las películas muestran valores de índice de refracción (n) entre 1.00 y 1.52 y alta transmitancia excepto en la región entre 300 y 360 nm donde puede aumentar la absorción por oclusión de restos de solventes. Sin embargo, también la presencia de poros incrementa la dispersión de luz aumentando la absorción con valores de  $k \neq 0$ . El análisis global de datos obtenidos para distintos espesores de película seca permite mejorar la univocidad del ajuste de los valores de espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción, n, k, y d, respectivamente. Medidas elipsométricas realizadas entre 400 y 700 nm con distintos ángulos de incidencia permiten mejorar aún más el ajuste y disminuir el error en n, k, y d. Para la primera capa depositada se obtuvieron índices de refracción  $n \sim 1.0$  y espesores  $40 < d < 400$  nm, los cuales son indicativos de una muy alta porosidad. Luego de un posterior segundo depósito las películas incrementaron su compacticidad. Luego de varias semanas al aire y a 25 °C, el envejecimiento de las películas más porosas produce un aumento del índice de absorción indicando la oxidación parcial de grupos tiol a sulfónico.

7.1.19. PAINTING RUSTED STEEL. THE ROLE OF ALUMINUM PHOSPHOSILICATE. S.N. Roselli, B. del Amo, R.O. Carbonari, A.R. Di Sarli, R. Romagnoli.

Corrosion Science, 74, 194-205 (2013). ISSN: 0010-938X.

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

Surface preparation is a key factor for the adequate performance of a paint system. The aim of this investigation is to employ a wash-primer to accomplish the chemical conversion of rusted surface when current cleaning operations are difficult to carry out. The active component of the wash-primer was aluminum phosphosilicate whose electrochemical behavior and the composition of the generated protective layer, both, were studied by electrochemical techniques and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Primed rusted steel panels were coated with an alkyd system to perform accelerated tests in the salt spray chamber and electrochemical impedance measurements (EIS). These tests were conducted in parallel with a chromate wash primer and the same alkyd system. Results showed that the wash-

primer containing aluminum phosphosilicate could be used satisfactorily to paint rusted steel exhibiting a similar performance to the chromate primer.

7.1.20. STUDY OF SILANE LAYERS GROWN ON STEEL AND CHARACTERIZED USING ELLIPSOMETRY AT DIFFERENT WAVELENGTH AND INCIDENCE ANGLES. C. Deya, P. R. Seré, A. Maltz, J.O. Zerbino, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli. NANOCOATINGS 2013, International Conference on Functional Nanocoatings. July 8-9 2013. Politecnico of Milano, Italy.

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

The  $\gamma$ -mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS) have two reactive groups: the methoxy (-OCH<sub>3</sub>) which hydrolyses and form covalent bonds with both the siloxane network and the surface oxide of ferric alloys, and a second reactive thiol group (SH), which reacts forming strong covalent bonds with Ag, Au, Pt y Cu. The layers grown by hydrolysis and condensation are used as "primer" for the adhesion of anticorrosion coatings. On the other hand MPTMS is also used in different applications as sensors, and microelectronic. Previous work had used ellipsometry by assuming a MPTMS non absorbing films, optical absorption  $k \approx 0$  [1-7]. However the presence of pores can produce a small increase of  $k$ . A programme is developed to calculate the optical parameters (refraction indices,  $n$  and  $k$ , and the thickness  $d$ ) assuming an isotropic and homogeneous film. The difference between the experimental ellipsometric parameters  $\Delta$  and  $\Psi$  and the theoretical values of  $\Delta$  and  $\Psi$  predicted by the Drude equations, the error function  $F$ , is minimised. The global treatment of the measurements (obtained at different wave lengths, in the region 400 y 700 nm, and at different incident angles, 65, 69 y 74 degrees) increases the precision of the calculated optical parameters leading to a univocal mathematical solution which becomes independent of the initial parameters used in the fitting. The coatings are prepared by three similar deposition steps. The first deposit shows very high porosity ( $n = 1.2$ ) that decrease after the second deposition step ( $n = 1.4$ ). The calculated thicknesses are about 100, 300 nm. A decreased from 8 % to 4 % of the MPTMS concentration of the methanol solution produce a significant increase in the porosity of the layer obtained in the first deposition step.

7.1.21. REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE FOSFATO DE ZINC EN PINTURAS ANTICORROSIVAS POR MATERIALES SILICIOS MODIFICADOS. S. Roselli, M.V. Revuelta, L. Martín, M.C. Deyá, A.R. Di Sarli, R. Romagnoli.

Memorias del 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales-SAM-CONAMET 2013. 20-23 de Agosto de 2013. Iguazú, Argentina. Tópico 6C.13: Corrosión y Protección. Películas Delgadas y Tratamientos de Superficie. ISSN: 978-950-579-276-4.

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue ensayar como probables pigmentos anticorrosivos diversas sílices modificadas para reemplazar total o parcialmente el fosfato de zinc en pinturas debido a los cuestionamientos sobre su toxicidad.

Las propiedades anticorrosivas de las mezclas pigmentarias fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas (potencial de corrosión, curvas de polarización, etc.) empleando un electrodo de acero sumergido en suspensiones de pigmentos.

La película formada sobre el acero fue observada tras 24 horas de inmersión mediante SEM y su composición determinada por EDXS.

Los resultados mostraron que hasta 2/3 del contenido de fosfato de zinc puede ser reemplazado por materiales más ecológicos en una pintura.

La capacidad protectora de los recubrimientos fue evaluada utilizando una celda electroquímica conformada por tres electrodos en la cual el de referencia era uno de calomel saturado (ECS), el auxiliar una malla de Pt y el de trabajo la muestra ensayada. Aplicando técnicas con corriente continua y/o alterna fueron ejecutadas medidas del potencial de corrosión ( $E_c$ ), de la resistencia al flujo de iones ( $R_i$ ) utilizando espectroscopia de impedancia electroquímica y de ruido electroquímico. En todos los casos el electrolito empleado era una solución 0,5M NaCl. Asimismo, se efectuaron ensayos de envejecimiento acelerado en cámaras de niebla salina y de humedad.

#### 7.1.22. CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO RECOCIDO (“GALVANNEAL”) PINTADO. P.R. Seré, C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Memorias del 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales-SAM-CONAMET 2013. 20-23 de Agosto de 2013. Iguazú, Argentina. Tópico 6C.8: Corrosión y Protección. Películas Delgadas y Tratamientos de Superficie. ISSN: 978-950-579-276-4.

Grado de participación: dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

El acero galvanizado recocido (“Galvanneal”) se obtiene realizando un tratamiento térmico al acero galvanizado. El resultado es un recubrimiento formado por fases de Fe-Zn. Su principal ventaja frente al galvanizado es que no presenta la “flor” característica de estos recubrimientos y al tener hierro posee mejor soldabilidad que el galvanizado. En este trabajo se estudió la corrosión de acero galvanizado y “Galvanneal” pre-tratados y pintados con esquemas ambientalmente amigables. Como promotor de adhesión se utilizó  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano. La pintura utilizada fue una poliuretánica base acuosa desarrollada en el CIDEPINT. Se realizaron ensayos en cámara de niebla salina y cámara de humedad. La adhesión de la pintura se determinó por los métodos de la cuadrícula e impacto. La degradación fue evaluada mediante inspección visual, microscopía óptica, SEM, EDXS y espectroscopia de impedancia electroquímica. El MTMO demostró ser un buen promotor de adhesión de estos sistemas en los medios ensayados.

#### 7.1.23. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE PRETRATAMIENTOS NANOPARTICULADOS EN SISTEMAS DÚPLEX EXPUESTOS A DIVERSOS AMBIENTES AGRESIVOS. C.I. Elsner, P.R. Seré, F. Martins Queiroz, C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli.

Memorias del 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales-SAM-CONAMET 2013. 20-23 de Agosto de 2013. Iguazú, Argentina. Tópico 6C.24: Corrosión y Protección. Películas Delgadas y Tratamientos de Superficie. ISSN: 978-950-579-276-4.

Grado de participación: dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

El desarrollo de nuevos sistemas anticorrosivos que atiendan las regulaciones medioambientales vigentes y, además, permitan alcanzar desempeños equivalentes a los utilizados en la actualidad resulta un gran desafío para quienes

investigan en el área de recubrimientos protectores. En el presente trabajo se evaluó el comportamiento frente a la corrosión de sistemas acero electrogalvanizado-pretratamiento nanoparticulado-recubrimiento orgánico al ser expuestos en Cámara de niebla salina, Cámara de humedad y temperatura controlada, Cámara de prohesión e Intemperiómetro. El análisis de los resultados obtenidos permitió concluir que el desempeño frente a la corrosión de los dos sistemas dúplex estudiados fue satisfactorio, razón por la cual el pretratamiento nanoparticulado a base de Cr<sup>3+</sup> y Zirconio utilizado podría ser considerado como una alternativa válida para reemplazar a los basados en Cr<sup>6+</sup>.

7.1.24. CERIUM MODIFIED MINERALS FOR ECO-FRIENDLY ANTICORROSIVE PAINTS. S.N. Roselli, M.V. Revuelta, A.R. Di Sarli, M.C. Deyá, R. Romagnoli. Proc. of The European Corrosion Congress EUROCORR 2013 "For a blue sky". September 1-5, 2013. Estoril, Portugal.  
Grado de participación: activa en la discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### SUMMARY

This paper deals with the replacement of zinc phosphate by a natural zeolite, modified with Ce(III) ions. The inhibitive properties of rare earth metals are very well known and the zeolite would act as a "carrier" for these ions. Alkyd paints were formulated replacing totally and partially zinc phosphate by the Ce-exchanged zeolite. Paints anticorrosive performance was evaluated by electrochemical impedance (EIS) and electrochemical noise measurements (ENM). Results showed that zinc phosphate could be partially replaced by the modified zeolite maintaining acceptable anticorrosive properties.

7.1.25. TEMPORARY PROTECTION OF ELECTROGALVANISED STEEL BY NANOFILMS OF MERCAPTOPROPYLTRIMETHOXYSILANE (MTMO). P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deyá. Proc. Of the European Conference on Smart & Functional Coatings. 26-27 September 2013. Turin, Italy.  
Grado de participación: dirección del proyecto y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

The  $\gamma$ -mercaptopropyltrimetoxisilane (MTMO) has proven to be a good temporary corrosion protection on steel, but there are few studies on galvanized steel. In this paper the effectiveness of some specific silane films was studied. They were synthesized from MTMO hydrolyzed with ethanol or methanol, applied by different methods on electrogalvanized steel and cured at different temperatures. The corrosion behavior was evaluated by polarization curves, cyclic voltammetry and humidity chamber. From the results it was concluded that the alcohol used in the hydrolysis and the curing temperature have a marked influence on the protection level afforded by the conversion film.

**7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN.** *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión*

*completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.2.1. CORROSION OF PAINTED GALVANNEAL STEEL. P.R. Seré, C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

PROCEDIA Materials Science, (2014). ISSN: 2211-8128

Grado de participación: Dirección del proyecto y activa en la discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

The annealing galvanized steel (Galvanneal) is produced from hot-dip galvanized steel thermally treated. The result is a coating formed by Fe-Zn phases. Its main advantage over the conventional galvanized steel is the absence of the characteristic spangles affecting these coatings and the presence of iron providing better weldability than the pure zinc coating. In this work, the corrosion behavior of pre-treated and painted with environmentally friendly schemes, conventionally hot-dip galvanized, and annealing galvanized (Galvanneal) steel were studied. A  $\square$  mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO) pre-treatment was applied. A waterborne polyurethane paint developed at CIDEPINT was used. Assays were performed in the salt spray and controlled humidity chambers. The metal-paint adhesion was determined by Tape Test. The systems deterioration was evaluated by means of periodical visual inspections, optic and electron microscopes, EDXS, and electrochemical impedance measurements. The MTMO showed to be a good adhesion promoter for the systems exposed to the present testing conditions.

7.2.2. COMPARACIÓN DE DOS SILANOS COMO PROTECTORES TEMPORARIOS DE ACERO ELECTROCINCADO. P.R. Seré, W. Egli, A.R. Di Sarli, C. Deyá.

14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales-SAM-CONAMET/XIII IBEROMET 2014. 21-24 de Octubre de 2014. Estación Belgrano-Santa Fe-Argentina.

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

Los silanos son una de las alternativas de reemplazo de los cromatos para la protección temporal de chapa electrocincada. En este trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de dos silanos (MTMO y AMEO) aplicados sobre acero electrocincado de calidad automotriz. La morfología de los recubrimientos, su composición y la porosidad de los mismos fue caracterizada por SEM, EDS y voltametría cíclica, respectivamente. La protección anticorrosiva fue evaluada mediante curvas de polarización, ruido electroquímico y ensayos acelerados de cámara de humedad. Los resultados indican que los dos silanos protegen temporalmente al acero electrocincado de la corrosión. En el caso del MTMO pudo observarse la formación de una película relativamente gruesa (aprox. 500nm) y con fisuras, en el caso del AMEO no se pudo observar dicha película por SEM pero se detectó silicio sobre la superficie metálica.

7.2.3. DOS AÑOS DE EXPOSICIÓN A LA INTEMPERIE DE LOS SISTEMAS “DÚPLEX”. INFLUENCIA DEL PRETRATAMIENTO. C. Deyá, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

14° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales-SAM-CONAMET/XIII IBEROMET 2014. 21-24 de Octubre de 2014. Estación Belgrano-Santa Fe-Argentina.

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### RESUMEN

Uno de los problemas de la utilización del acero galvanizado es la corta vida útil del sistema pintado debido a la mala adhesión pintura/sustrato. Por lo tanto, la preparación superficial y el pretratamiento seleccionado juegan un rol decisivo. En este trabajo, se estudió el comportamiento frente a la corrosión de chapas de acero electrocincado(EG) y aplicado por inmersión en caliente (HDG) pretratadas con un silano comercial, MTMO, o una solución a base de Cr(III) y como blanco se utilizó chapa sin pretratamiento. Las muestras fueron recubiertas con una pintura anticorrosiva base alquídica desarrollada en el CIDEPINT y una pintura compatible de terminación. Las chapas fueron expuestas en la estación experimental del CIDEPINT en un ambiente urbano industrial. La evolución del comportamiento de los distintos sistemas dúplex se evaluó mediante pérdida de brillo, variación del color, pérdida de adhesión, impedancia electroquímica y observación visual. La interfaz metal/pretratamiento fue caracterizada mediante SEM y EDS. Durante el período de estudio se observaron diferencias entre los pretratamientos ensayados. En el caso del silano comercial sobre HDG la falla de adhesión ocurrió en la interfaz metal/pretratamiento, mientras que en el resto de los sistemas dúplex la falla fue en la interfaz pretratamiento/pintura.

### 7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION.

*Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.*

7.3.1. STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOR OF ELECTROGALVANIZED/Cr(III) AND Zr CONVERSION TREATMENT/ORGANIC COATING SYSTEM BY ELECTROCHEMICAL AND VISUAL METHODS . F.M. Queiróz, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C.R. Tomachuk, I. Costa. EUROCORR 2014, 364th event of the EFC-European Federation of Corrosion. Pisa, Italy, 8-12 September 2014..

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

Finding environmentally friendly conversion layers with the same performance of those previously existing has been the great challenge for researchers of the surface treatment field. Successful examples are the Cr(III)-based pretreatments, which used to replace the Cr(VI) ones are, so far, the best alternative. In the last years, studies in nanotechnology are increasing and nanoparticulate systems based on silica, titanium and zirconium have been evaluated. In this work, the corrosion behavior of an electrogalvanised-zirconium conversion treatment-paint system was characterized by evaluating not only the open corrosion potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) evolution as a function of the exposure time but also the samples performance subjected to accelerated corrosion tests. All the electrogalvanised steel sheets were obtained by using an alkaline free-

cyanide bath. After this, they were immersed in a nanoparticulate system containing Cr(III)-based salts and zirconium. Finally, part of these samples was covered with a solvent-based paint, and the remaining with a waterborne-paint. After curing, the samples were exposed to salt spray or humid chamber. Periodic inspections for measuring the treated samples' OCP and EIS were performed. Moreover, visual observations to detect and photographically record the eventual appearance of corrosion and/or blistering were also carried out. In order to compare the corrosion performance of the new system, samples pretreated with trivalent chromium or hexavalent chromium were also evaluated. The experimental results allowed to infer that the electrogalvanised-nanoparticulate conversion layer-paint system afforded a corrosion protection higher than that of the Cr(III) or Cr(VI) pretreated and painted samples, and therefore, that the new pretreatment is a promising alternative to the Cr(VI) one.

**7.3.2. A Cr<sup>3++</sup>Co-BASED CONVERSION LAYER FOR THE CORROSION PROTECTION OF ELECTROGALVANISED STEEL.** A.R. Di Sarli, J. D. Culcasi, C. R. Tomachuk, C. I. Elsner, I. Costa.

Surface & Coatings Technology, ABR/2014. ISSN: 0257-8972.

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

The increasing concern with environmental protection and sustainable development has led industry and researches to look for substitutes for the efficient hexavalent chromium (Cr<sup>6+</sup>)-based passivation treatments usually applied on galvanized steel. In the last few years trivalent chromium (Cr<sup>3+</sup>)-based treatments have raised as a potential replacement. In this work, the effect of Cr<sup>3+</sup> and Co ions in solution of passivation treatments on the corrosion resistance of electrogalvanised steel has been investigated in a 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test and polarization curves. Prior to and after the corrosion tests, the chemical composition and morphology of the electrogalvanised surface were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Photoelectron Spectroscopy (XPS). The polarization curves as well as the EIS results showed that the corrosion resistance values associated with the Cr<sup>3+</sup> + Co treated samples were slightly greater than that exhibited by Cr<sup>6+</sup>-treated ones. The corrosion performance of the Cr<sup>3+</sup> + Co treated samples was ascribed to the synergistic effects of: i) the inhibitive action afforded by the Co<sup>2+</sup>; ii) the stability of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; iii) the effective physic barrier that hinders the oxygen transport to the zinc substrate and, consequently, delays zinc corrosion; and iv) the temporary and limited self-healing effect provided by the small amount of free-Cr<sup>6+</sup> ions in the conversion layer. The most commonly observed failures on the Cr<sup>6+</sup> treated samples were attributed to micro structural features of the substrate that were not adequately healed by the Cr<sup>6+</sup> passivation treatment.

#### **7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.**

*Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.*

**7.4.1. EFFECT OF PASSIVATION TREATMENT ON ADHESION AND PROTECTIVE PROPERTIES OF STEEL COATED WITH POLYMERIC FILM.** E. Zumelzu, C.R. Tomachuk, H.G. de Melo, I. Costa, A.R. Di Sarli.

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

In this work, the surface of steel coated with Cr<sup>3+</sup>-based passivation layer and polyethylene terephthalate (PET) polymeric film was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The coating studied is a new tin free composite material with multifunctional structure, and it is currently being utilized in canning industry as an alternative to tinplate. This coating was applied to the steel surface through a co-lamination industrial procedure. As well, the porosity of the coated steel surface was characterized by BET (Brunauer, Emmert, Teller) gas adsorption technique. The pores distribution by diameter and the porosity percentage, either their area or volume, were determined. Initially, the adsorption and desorption isotherms that characterize a monolayer of the material were obtained. Basic aspects of the polymer adhesion to the passivated steel were also studied by determining the force and energy adhesion between them. Contact angle measurements were also taken on the coating surface. Electrochemical impedance (EIS) measurements were carried out in NaCl 0.5 to evaluate the coating corrosion resistance in this medium. The AFM results showed that the PET coating is uniform on the substrate, presenting roughness in the nanometer scale. XPS studies on PET coated samples indicated the absence of surface contaminants and flaws on the applied coating. Moreover, XPS examination after coating removal showed very low contaminant levels on the Cr layer and also the absence of Cr<sup>6+</sup> peaks. The other tests results showed that this tin-free material has good corrosion resistance regardless of the porosity found in the polymeric film. It is important to note that these techniques help understand the corrosion process of cans with acidic foods. This new material can be a non-polluting alternative to replace tinplate and Cr<sup>6+</sup> conversion layer in the food industry, being compatible with the packed product.

#### 7.4.2. CORROSION BEHAVIOR OF ZINC OR 55%Al-Zn HOT-DIP COATED STEEL IN 0.5 M NaCl SOLUTION. P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Grado de participación: Dirección del proyecto por Argentina y activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### ABSTRACT

A comparative study related to the anticorrosive behaviour of 55%Aluminum-Zinc-alloy or Zinc hot-dip coated carbon steel immersed in 0.5 mol/L NaCl solution was performed using DC (polarization curves) and AC (electrochemical impedance spectroscopy) techniques. As well, the corrosion products formed under these testing conditions were characterized using XRD, SEM and EDS. The experimental results showed that the corrosion resistance of the 55%Al-Zn alloy coating showed a synergistic effect being more satisfactory than the each metal used separately and the Zn tested coating. This was attributed to the effectiveness of two forms of protection the cathodic protection and the barrier effect (afforded by a basic zinc-aluminum carbonate layer) acting together. The morphological characteristics of their corrosion products also differed.

#### 7.4.3. USE OF CIEDE76 AND CIEDE2000 COLOR-DIFFERENCE FORMULAS TO ASSESS THE COLOR STABILITY OF BLENDED PIGMENTED CEMENT. A. López, G.A. Guzmán, A.R. Di Sarli.

Grado de participación: activa en la formulación, discusión de resultados y redacción del trabajo.

#### SUMMARY

The mortars and concrete are mixtures used in the construction industry. Lately, they have been asked, besides their mechanical properties and durability, to make their superficial aspect worthy. For that, and from the point of view of color, not only the white cement but colorant agents as well have been the alternatives. The cementing mixtures with these qualities are the architects' and construction designers' favorite.

This work has an objective to determine the levels of the color stability in mortars and architectonic concretes. First of all, the CIELAB was adopted to define color, and the CIEDE76 color-difference formula compared with the CIEDE2000, to judge the color stability. Measures of color from samples subjected to three environments are presented as well as the color-difference among the also different instances of measurement. A variety of materials were studied: white and grey cement, red, yellow, black, blue and green pigments. It was confirm loss of color in natural environment, important changes when phthlocyanines were used, and a better color stability in the concretes made with iron oxides pigments and mainly in Self-Compacting Concretes. Using the color-difference formulas are possible to judge the evolution of color and if the color "changes" or "doesn't change".

**7.5 COMUNICACIONES.** *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

NO CONSIGNA

**7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS.** *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

7.6.1. En el marco del CONVENIO TÉCNICO ESPECÍFICO ENTRE LA CICPBA (CIDEPINT) Y LA DIRECCIÓN DE TECNOLOGÍA YPF para ejecutar el PROYECTO: 0284-"RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS" se han redactado los informes correspondientes a cada una de las actividades solicitadas por el recurrente pero dado el compromiso de confidencialidad asumido por los firmantes, tales informes no pueden ser dados a publicidad.

## **8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.**

**8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS.** *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

8.1.1. En mi carácter de Investigador y Miembro Titular del CD participo activamente en la discusión, formulación y redacción de nuevos productos o bien en la introducción de innovaciones tecnológicas a otros que ya existen en el mercado, particularmente aquéllos importados que se busca sustituir por nacionales de calidad, como mínimo, similar y menor costo. Sin embargo, razones legales asociadas con acuerdos de estricta confidencialidad institución/cliente me impiden acompañar esta explicación con copias en papel de las mismas o de los temas tratados en cada oportunidad.

**8.2 PATENTES O EQUIVALENTES.** *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

NO CONSIGNA

**8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO.** *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

8.3.1 En mi carácter de Investigador y Miembro Titular del CD participo activamente en la discusión, formulación y redacción de nuevos proyectos o bien en la introducción de innovaciones tecnológicas conducentes a mejorar productos que ya existen en el mercado. Sin embargo, razones legales asociadas con acuerdos de estricta confidencialidad institución/cliente me impiden acompañar esta explicación con copias en papel de las mismas o de los temas tratados en cada oportunidad.

**8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES** *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

8.4.1 En mi carácter de Investigador y Miembro Titular del CD participo activamente en la discusión, formulación y redacción de nuevos proyectos o bien en la introducción de innovaciones tecnológicas conducentes a mejorar productos que ya existen en el mercado. Sin embargo, razones legales asociadas con acuerdos de estricta confidencialidad institución/cliente me impiden acompañar esta explicación con copias en papel de las mismas o de los temas tratados en cada oportunidad.

**8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.**

8.5.1. Como mencionara en puntos anteriores, la exigencia de confidencialidad por parte de los interesados me impide consignar nombres de personas relacionadas con las empresas recurrentes.

En relación con personas del sistema I+D+i puedo sugerir a las siguientes: Dr. Roberto Salvarezza (Presidente del (CONICET), Ing. Luis P. Traversa (Director del LEMIT), Dr. Roberto Romagnoli (Director del CIDEPINT), Dr. Carlos W. Rapella (Director del CCT-CONICET, La Plata). Dra. Noemí Walsøe de Reca (Investigadora Superior del CONICET y Directora del CINSO en CIDETEF). Dr. Esteban Aglietti (Ex Director e investigador del CETMIC). Ing. Angel Di Maio (Investigador del CONICET y Vice-Director del LEMIT).

**9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS.** *Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.*

9.1. Empresa: YPF.

Tema: Convenio Técnico Específico Entre La CICIPBA (CIDEPINT) Y La Dirección De Tecnología YPF. Proyecto: "Recubrimientos Anticorrosivos"

Objeto Del Proyecto: Desarrollo de la metodología de espectroscopia de impedancia y resistencia al wireline para recubrimientos en tubulares y recipientes previstas en el Proyecto de "Recubrimientos protectores".

Fecha de inicio: Agosto/2011

La complejidad es imposible de cuantificar porque cada caso que se trata es particular y su resolución depende de las características específicas del mismo. El porcentaje de tiempo que demanda su ejecución también es variable pero puede estimarse en un 30% de las actividades cotidianas. Respecto a los montos de facturación, un promedio estimado de los mismos podría ser de \$30.000/año.

**10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

**10.1 DOCENCIA**

NO CONSIGNA

**10.2 DIVULGACIÓN**

NO CONSIGNA

**11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.** *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*

11.1. Ing. Qco. Maite GRANADA. Co-Director de la Beca Interna de Postgrado Tipo I (3 años) del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Resolución N° 4362/2012.

Tema: Desarrollo de Tecnologías Limpias para Fabricar Recubrimientos Estables Aptos para la Protección Anticorrosiva de Acero Galvanizado, Pre-Tratado y Pintado.

Período: Desde el 1 de Abril de 2013-

11.2. Sr. Darío FILLLOL. Director de la Beca de Entrenamiento para Alumnos Universitarios de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA). Acta 1388/2013.

Tema: Desarrollo De Pinturas Para La Protección De Estructuras De Acero Y Acero Galvanizado Expuestas A Medios Agresivos.

Período: Desde el 1 de Octubre de 2013-

**12. DIRECCION DE TESIS.** *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

12.1. Tesista de Doctorado: Ing. Mgico. Pablo R. SERÉ

Tema: "Estudio de la microestructura y del comportamiento frente a la corrosión de sistemas acero/aleación de cinc/recubrimiento orgánico".

Institución: Facultad de Ingeniería, UNLP. Expediente: 0954599/1997-000

Estado: en redacción

12.2. Tesista de Doctorado: Ing. Qco. Maite GRANADA

Tema: "Formulación y evaluación de recubrimientos activos obtenidos con tecnologías limpias y la incorporación de nanopartículas inhibidoras de la corrosión"

Institución: Facultad de Ingeniería, UNLP. Expediente 312-105901/2001-000/2013.

Estado: en ejecución.

**13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.** *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

13.1. XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2012). 25–30 de Marzo de 2012, Fortaleza, Brasil. Trabajos presentados:

“Corrosión De Acero Galvanizado Pintado, Influencia Del Pretratamiento Y El Temperado”. P.R. Seré, C. Deya, W. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Sección Temática: Corrosión, Electrodeposición y Tratamiento de superficies. Trabajo: CO-29. Págs. 1-3. Editado en CD

“Protección De Acero Galvanizado Por Silanos Y Su Comparación Con Cromo VI”. P.R. Seré, C. Deyá, W. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

Sección Temática: Corrosión, Electrodeposición y Tratamiento de superficies. Trabajo: CO-28. Págs. 1-6. Editado en CD

13.2. VIII Congreso de Corrosión NACE INTERNACIONAL LATINOAMERICA (LATINCORR 2012). 10-13 de Julio de 2012. Lima-Perú. Trabajo presentado. “Comportamiento Frente A La Corrosión De Dos Sistemas Dúplex Eco-Compatibles Utilizados En La Industria De La Construcción”. P.R. Seré, C. Deyá, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli. Editado en CD

13.3. XVIII World Interfinish Congress & Exhibition (INTERFINISH 2012). November 14 to 16, 2012. Politecnico de Milano, Italy. Trabajo presentado. “Corrosion behavior of the system electrogalvanized-nanoparticulate process-organic coating”. Fernanda Martins Queiroz, Pablo Ricardo Seré, Cecília Inés Elsner, Alejandro Ramón Di Sarli, Célia Regina Tomachuk, Isolda Costa. Editado en CD

13.4. Xth International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR-2012) “Corrosion Prevention: Minimizing Risks at New Energetic Challenges”. November 18 to 23, 2012. Maragogi (Alagoas), Brazil. Trabajo presentado. “Electrochemical characterization of passivated electrogalvanized steel”. Célia R. Tomachuk, Cecília I. Elsner, Alejandro R. Di Sarli. Editado en CD

13.5. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE 2013). 01 al 05 de Abril de 2013. Campos do Jordão – San Pablo, Brasil. Trabajo presentado: “Cinética Da Eletrodeposição Simultânea De ZnCo”. C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli e C.I. Elsner. Editado en CD

13.6. XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica de la AAIFQ. 9-12 de Abril de 2013. Rosario-Prov. de Santa Fé, Argentina. Trabajo presentado: “Estructura De Películas De Silanos Depositadas Sobre Acero Y Vidrio Analizadas Por Elipsometría A Diferentes Longitudes De Onda Y Ángulos De Incidencia”. J.O. Zerbino, P.R. Seré, C. Deyá, A. Maltz, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli. Editado en CD

13.7. NANOCOATINGS 2013, International Conference on Functional Nanocoatings. July 8-9 2013. Politecnico of Milano, Italy. Trabajo presentado: “Study Of Silane Layers Grown On Steel And Characterized Using Ellipsometry At Different Wavelength And Incidence Angles”. C. Deya, P. R. Seré, A. Maltz, J.O. Zerbino, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

13.8. 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales-SAM-CONAMET 2013. 20-23 de Agosto de 2013. Iguazú, Argentina. Trabajos presentados:

"Reducción Del Contenido De Fosfato De Zinc En Pinturas Anticorrosivas Por Materiales Silicios Modificados". S. Roselli, M.V. Revuelta, L. Martín, M.C. Deyá, A.R. Di Sarli, R. Romagnoli.

"Corrosión De Acero Galvanizado Recocido ("Galvanneal") Pintado". P.R. Seré, C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

"Evaluación Del Desempeño De Pretratamientos Nanoparticulados En Sistemas Dúplex Expuestos A Diversos Ambientes Agresivos". C.I. Elsner, P.R. Seré, F. Martins Queiroz, C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli.

13.9. The European Corrosion Congress EUROCORR 2013 "For a blue sky". September 1-5, 2013. Estoril, Portugal. Trabajo presentado: "Cerium Modified Minerals For Eco-Friendly Anticorrosive Paints". S.N. Roselli, M.V. Revuelta, A.R. Di Sarli, M.C. Deyá, R. Romagnoli.

13.10. European Conference on Smart & Functional Coatings. 26-27 September 2013. Turin, Italy. Trabajo presentado: Temporary Protection Of Electrogalvanised Steel By Nanofilms Of Mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO). P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deyá.

**14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.** *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

NO CONSIGNA

**15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.** *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

15.1. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA). Resolución N° 2410/2012. Subsidio institucional a los Investigadores de la Carrera de la CICPBA.

Importe: \$ 6.300

15.2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Resolución N° D4574/2012. Proyecto de investigación (PIP N°00737/2012-2014) "Desarrollo De Nuevas Tecnologías En Recubrimientos No Tóxicos Y Eco-Compatibles". Primera cuota.

Importe: \$ 12.000

15.3. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA). Resolución N° 243/2013. Subsidio institucional a los Investigadores de la Carrera de la CICPBA.

Importe: \$ 7.000

**16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO.** *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

16.1. Proyecto "Nuevas Tecnologías En Recubrimientos No Tóxicos Y Eco-Compatibles" N° 11/I144 para el período Ene/2010-Dic/2013. Acreditado ante la Universidad Nacional de La Plata en el Marco del Programa Nacional de Incentivos del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación.

16.2. Proyecto institucional del CIDEPINT titulado “Síntesis Y Caracterización De Formulaciones De Pinturas De Bajo Impacto Ambiental” para el período 2012-2013. Aprobado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

16.3. Proyecto institucional del CIDEPINT titulado “Síntesis Y Caracterización De Formulaciones De Pinturas De Bajo Impacto Ambiental” para el período 2013-2014. Aprobado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

**17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.**

NO CONSIGNA

**18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.** *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

18.1 Delegado General del CIDEPINT ante el Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). 2%

18.2 Miembro Titular del Consejo Directivo del CIDEPINT. 5%

**MIEMBRO DE COMITÉ EDITORIAL Y/O REVISOR EN REVISTAS.**

18.3. Surface and Coatings Technology, edited by Elsevier Limited. ISSN: 0257-8972. <http://ees.elsevier.com/surfcoat>

18.4. Progress in Organic Coatings, edited by Elsevier Limited. ISSN: 0300-9440. <http://ees.elsevier.com/poc>

18.5. Material Science & Engineering A, edited by Elsevier Limited. ISSN 0965-0393 (Print) ISSN 1361-651X (Online). <http://ees.elsevier.com/msea>

18.6. Journal of Applied Electrochemistry, edited by Springer, Netherlands. ISSN: 0021-891X. [www.SpringerLink.com](http://www.SpringerLink.com)

18.7. Materials Chemistry And Physics, edited by Elsevier Limited. ISSN: 0254-0584. <http://ees.elsevier.com/matchemphys>

18.8. Corrosion Science, edited by Elsevier Limited. ISSN 0010-938X. <http://ees.elsevier.com/corsci>

18.9. Recent Patents on Materials Science, edited by Bentham Science Publishers. ISSN: 1874-4648 (Print) ISSN: 1874-4656 (Online). [www.bentham.com](http://www.bentham.com)

18.10. Canadian Journal of Chemical Engineering, edited by Wiley Interscience. ISSN: 0008-4034 [www.wiley.com](http://www.wiley.com)

18.11. Materials Research, edited by Wiley Interscience. ISSN: 0884-2914 [www.scielo.br/mr](http://www.scielo.br/mr)

18.12. Revista Digital de Investigación del Instituto Universitario Naval de la República Argentina.

18.13. Journal of Coatings Technology and Research, edited by Springer, Netherlands. ISSN: 1547-0091 (Print) 1935-3804 (Online). [www.SpringerLink.com](http://www.SpringerLink.com)

18.14. Journal of Engineering and Technology Research, edited by Academic Journals. ISSN: 2006-9790. [www.academicjournals.org/JETR](http://www.academicjournals.org/JETR)

18.15. Journal of Materials Engineering and Performance, edited by ASM International. ISSN: 1059-9495 (Print). [www.SpringerLink.com](http://www.SpringerLink.com)

18.16. Portugaliae Electrochimica Acta, edited by Portuguese Electrochemical Society. ISSN: 1647-1571. [www.peacta.org](http://www.peacta.org)

18.17. Industrial & Engineering Chemistry Research, edited by ACS Paragon Plus. Print Edition ISSN: 0888-5885. Web Edition ISSN: 1520-5045. <https://acs.manuscriptcentral.com/acs>

18.18. Miembro por Argentina del Consejo de Editores de la Revista SAM. ISSN: 1668-4788. <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/revista.htm>

Tiempo estimado para la realización de estas tareas: 5-8%

**19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.** *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

NO CONSIGNA

**20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.** *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

20.1. Investigador del Proyecto “Nuevas Tecnologías En Recubrimientos No Tóxicos Y Eco-Compatibles” N° 11/I144 para el período Ene/2010-Dic/2013. Acreditado ante la Universidad Nacional de La Plata en el Marco del Programa Nacional de Incentivos del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación.

20.2. Responsable por el CIDEPINT e Investigador del Proyecto “ARG-UE NanoPymes "Programa de Fortalecimiento de la Competitividad de las PYMES y Creación de Empleo en Argentina". Convenio entre el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Argentina y el 7º Programa Marco de la Unión Europea.

20.3. Investigador del Proyecto institucional del CIDEPINT titulado “Síntesis Y Caracterización De Formulaciones De Pinturas De Bajo Impacto Ambiental” para el período 2012-2013. Aprobado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

20.4. Investigador del Proyecto institucional del CIDEPINT titulado “Síntesis Y Caracterización De Formulaciones De Pinturas De Bajo Impacto Ambiental” para el período 2013-2014. Aprobado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

20.5. Miembro del Comité Técnico-Científico del VIII Congreso Latino-Americano De Corrosión-LATINCORR'2012 y 8º Congreso de Corrosión NACE Internacional Región Latino-Americana. 10-13 de Julio de 2012, Lima-Perú.

20.6. Miembro del Comité Técnico-Científico del 3er Congreso Iberoamericano y XI Jornada Técnica de Restauración y Conservación del Patrimonio – COIBRECOA 2013. Organizado por el Laboratorio Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica, (LEMIT-CICPBA) y el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla, España. 16-18 de Octubre de 2013, Edificio del Bosque, La Plata - Argentina.

20.7. Miembro del Comité Técnico-Científico del 1º Congreso Técnico Nacional sobre Mantenimiento Edificio. Organizado por la Cámara de Empresarios Pintores y Restauraciones Afines de la República Argentina (CEPRARA). Centro Costa Salguero, Buenos Aires-Argentina. 5-6 de Septiembre de 2013.

20.8. Miembro Titular del Jurado para estudiar el Trabajo de Tesis titulado “Estudio del comportamiento anticorrosivo del fosfosilicato de aluminio en una imprimación reactiva” presentado por el Lic. Ricardo Carbonari para obtener el Grado Académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas. Resolución N° 2769 del Honorable Consejo Académico de la Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata (Expediente N° 0700-004744/002-2012). 12 de Diciembre de 2012.

20.9. Miembro Suplente del Jurado para estudiar el Trabajo de Tesis titulado “Recubrimientos en base a resinas furánicas y nanopartículas” presentado por la Lic. Guadalupe Rivero para obtener el Grado Académico de Doctora en Ciencia de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Resolución de la Comisión Académica de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. 12 de Diciembre de 2012.

NOTA: LA DOCUMENTACIÓN RESPALDATORIA DE TODOS LOS PUNTOS INFORMADOS SE ENCUENTRA ARCHIVADA EN EL CIDEPINT A DISPOSICIÓN DE QUIEN LA SOLICITE. ASIMISMO, BUENA PARTE DE LA MISMA PUEDE SER CORROBORADA COTEJANDO LO ESCRITO EN EL PRESENTE INFORME CON LO VOLCADO EN LAS MEMORIAS ANUALES DEL CIDEPINT ENTREGADAS A LAS AUTORIDADES DE LA CICPBA.

**21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.** *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

**SÍNTESIS, FORMULACIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA NUEVA GENERACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ACTIVOS OBTENIDOS A PARTIR DE TECNOLOGÍAS LIMPIAS Y LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS INHIBIDORAS DE LA CORROSIÓN**

#### OBJETIVO GENERAL

El plan propuesto tiene como objetivo general:

“Investigar tecnologías limpias que puedan ser satisfactoriamente empleadas para el diseño, formulación y aplicación de nuevos recubrimientos metálicos y orgánicos sobre aceros, sean poseedores de alta atoxicidad, eco-compatibilidad, resistencia a la corrosión y cualidades estéticas”. La conjunción de todas estas propiedades en un sistema protector permitirá que los recubrimientos desarrollados puedan reemplazar

efectiva, durable y eficientemente a los masivamente usados en la actualidad a pesar de los ingentes esfuerzos internacionales por erradicarlos. La ejecución del plan implicará estudiar exhaustivamente aspectos tales como:

- 1) Recubrimientos metálicos:
  - a. Pre-tratamientos de conversión libres de cromo hexavalente.
- 2) Recubrimientos orgánicos cuya formulación incorpore micro- y/o nano-partículas:
  - a. Pinturas libres de componentes orgánicos volátiles (VOC) y/u otros (pigmentos, aditivos) que sean tóxicos o contaminantes y que cumplan con elevados valores de adhesión en la interfaz metal/sistema de pintado.

Las alternativas a ser propuestas deberán satisfacer tanto los requisitos de calidad, a evaluar en ensayos de laboratorio y de campo, como los requisitos de costo que deben ser analizados en relación a productos con propiedades equivalentes que existen en el mercado. Es importante recalcar que la implementación del presente plan permitirá comenzar a llenar un área de vacancia existente en nuestro país pues dará lugar al crecimiento en RR. HH. y consolidación científico-tecnológica de un grupo de investigación altamente especializado en la temática. Por ende, el CIDEPINT estará en condiciones de satisfacer las demandas provenientes de empresas dedicadas a la obtención de recubrimientos aplicados sobre materiales de la familia del hierro con fines protectores y/o decorativos e interesadas en poseer el “know how” sobre tecnologías limpias. Asimismo, dadas las potencialidades del plan propuesto es razonable suponer que sus resultados provocarán un positivo impacto tanto industrial como medioambiental. Permitirá además, producir un incremento en el valor agregado a productos y/o procesos de carácter nacional y la posibilidad de registrar alguna patente.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Para alcanzar el objetivo general son propuestos los siguientes objetivos específicos:
- Caracterizar la influencia y propiedades de pre-tratamientos de pasivación exentos de cromo hexavalente que usan productos como Cr(III), molibdatos, Ce, silanos, etc. y son aplicados sobre acero, acero galvanizado y acero electrolgalvanizado mediante procesos sol-gel u otros más convencionales;
  - Evaluar el comportamiento de diferentes sistemas de pintado atóxicos y no contaminantes basados en materiales poliméricos (poliuretánicos, epoxídicos, alquídicos, etc.) solubles o reducibles en agua o aplicables en forma de polvos fotocurables que proporcionen películas con alta resistencia anticorrosiva, durables y que brinden un buen aspecto decorativo; determinar los pigmentos (anticorrosivos, de carga o resistentes a la radiación UV) y los aditivos que, incorporados como micro- y/o nano-partículas, sean más convenientes a fin de lograr formulaciones de pintura con el máximo poder cubriente y protección anticorrosiva;
  - Compatibilizar, mediante la incorporación de aditivos específicos, las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos metálicos y orgánicos obtenidos con el fin de alcanzar una óptima adherencia en la interfaz metal/pintura;
  - Evaluar el comportamiento protector y la durabilidad de las propiedades de los recubrimientos desarrollados mediante ensayos de exposición natural y/o acelerados de laboratorio y aplicando técnicas electroquímicas con corriente continua y/o de impedancia.
  - Higiene, seguridad laboral y medio ambiente: existen plazos perentorios para cambiar a tecnologías alternativas con menor impacto ambiental y a la salud pública. Los resultados a obtener en el presente plan están totalmente alineados con esta política.

-Apoyo a la industria: el “know how” adquirido al ejecutar el plan permitirá generar las herramientas necesarias para brindar apoyo a las empresas del sector que requieran mejorar sus procesos, rendimientos, competitividad, eficiencia o resolver problemas con sus clientes y/o proveedores frente a situaciones insolubles con las herramientas y conocimientos que disponen. También incrementar su relación con la comunidad científico-tecnológica.

-Formación de RR. HH. (Becarios, técnicos, profesionales) en la tecnología de los recubrimientos con una fuerte capacitación en fisicoquímica y electroquímica permitiendo la inserción en un mercado laboral que demanda técnicos y profesionales altamente calificados.

## RELEVANCIA DEL PROBLEMA

Durante las últimas décadas, los recubrimientos orgánicos e inorgánicos han sido intensivamente aplicados para proteger metales contra la corrosión. En años recientes y en muchas áreas de la tecnología de recubrimientos, la pelea contra la corrosión ha mostrado significativos progresos. Sin embargo, a pesar de esos adelantos, los problemas continúan para mantener en el largo plazo la protección de metales sometidos a condiciones muy agresivas de exposición. Una de las principales razones para el limitado número de recubrimientos anticorrosivos con elevada performance es la complejidad del sistema recubrimiento/sustrato y el número de factores que afectan el comportamiento y la vida útil en servicio de esos recubrimientos.

La mejora en la calidad de los aceros condujo a una considerable reducción de espesores en las chapas utilizadas en la industria automotriz y de electrodomésticos, lo que a su vez derivó en la necesidad de utilizar recubrimientos galvánicos para protegerlos contra la corrosión. En una primera etapa, el acero recubierto que reemplazó al acero desnudo fue obtenido por electrodeposición, ya que era el método que mejor se adecuaba a las nuevas y mayores exigencias. Posteriormente, el desarrollo de nuevas tecnologías condujo a un incremento en la calidad del acero galvanizado por inmersión, lográndose en la actualidad, gracias al proceso “Galvanneal” (crecimiento controlado de intermetálicos Fe-Zn mediante recocido posterior a la inmersión en baño de cinc), recubrimientos de características similares a los obtenidos por electrodeposición pero con la gran ventaja de ser un proceso industrialmente más simple (menos variables a controlar) y con un costo aproximadamente 20% menor. Esto ha llevado a un gradual reemplazo de la tecnología de electrodeposición, considerada insustituible en las décadas del '70 y '80, por la de inmersión en caliente. Para entonces en Europa, las carrocerías estaban construidas con aproximadamente el 67% de productos recubiertos, de los cuales sólo el 6% era “Galvanneal”, en la actualidad aproximadamente el 85% del acero recubierto en la industria automotriz es “Galvanneal”, en Japón este porcentaje es aún mayor.

La adición de una pequeña cantidad de Al a los baños de cinc conduce a la formación de una delgada película superficial de óxido disminuyendo las pérdidas de Zn por auto-corrosión. Por otro lado, en el galvanizado en continuo, tal adición tiene como objeto controlar el crecimiento de intermetálicos de Fe-Zn. Si la adición de Al es superior al 0,2% la capa de recubrimiento queda formada por una delgada película intermetálica de Fe-Al y el resto por la fase

conformado y un importante incremento de su resistencia a la corrosión. Además, en este último caso, se adiciona al baño de cinc Sb o Bi en pequeñas proporciones para aumentar la fluidez y mejorar la calidad del recubrimiento. El baño para el proceso “Galvanneal” utiliza una adición de Al de 0,1 a 0,15%. Este proceso consiste en calentar y mantener durante unos segundos la chapa galvanizada a una temperatura comprendida entre 500 y 565 °C. Durante este tratamiento térmico, inmediato al galvanizado, se produce el crecimiento controlado por difusión de compuestos Fe-Zn,

□ (solución)

consiguiendo un recubrimiento con aproximadamente 9 a 12% de Fe, que posee buena calidad superficial, excelente soldabilidad y que resulta apto para el conformado. Cuando el porcentaje de Fe es menor al 9%, se obtienen recubrimientos más blandos que pueden contener cinc libre en la superficie, lo cual modifica el coeficiente de fricción y puede interferir con la capacidad de estiramiento de la lámina. Cuando los niveles de hierro son superiores al 12%, se genera un recubrimiento más duro y propenso al "powdering".

Las mayores aplicaciones del galvanizado obtenido aplicando alguna de las mencionadas tecnologías incluyen: a) acero estructural para plantas generadoras de energía eléctrica, industria petroquímica, intercambiadores de calor, serpentines para enfriamiento, torres de transmisión de energía eléctrica y poleas; b) partes estructurales de puentes, alcantarillas, caños de acero corrugado y arquería; c) acero pretensado para torres de enfriamiento, concreto pre-vaciado para uso arquitectónico y puentes de grandes embarcaciones expuestos a la acción del cloruro; d) estructuras para electrificación ferroviaria; e) barandas de autopistas, columnas de iluminación y señalización; f) pilotes y otras estructuras usadas en medio marino y g) enrejados, desagües y jaulas de seguridad. También son usuarios de ingentes volúmenes de este material, en particular de "Galvanneal" y electrocincado, las industrias asociadas con la fabricación de automóviles y artículos electrodomésticos. En resumen, dondequiera que el acero esté expuesto a corrosión atmosférica, en suelos o en medios acuosos, los recubrimientos galvánicos basados en una película de cinc o alguna de sus aleaciones constituyen un método de protección normalizado, efectivo y económico. Indudablemente, la expectativa de vida útil es máxima en áreas rurales donde la concentración de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y otros contaminantes es baja. Aunque tal expectativa es menor en los ambientes industriales y/o marinos más severos, el galvanizado sigue siendo mayoritariamente utilizado porque, en general, no se dispone de otros métodos de protección que resulten más efectivos y económicos. En ciertos casos, específicamente aquéllos que involucran condiciones particularmente severas de exposición, su capacidad protectora puede ser prolongada en el tiempo utilizando recubrimientos más gruesos, (norma ASTM A-123), o bien recubriéndolo con una o más capas de películas inorgánicas (de conversión) y/u orgánicas (barnices o pinturas) capaces de soportar sin daños el proceso de conformado.

Películas de conversión: con el fin de reducir la corrosión a su mínima expresión y prolongar el tiempo de vida útil de estructuras y objetos construidos con estos materiales es que se recurre al pasivado de su superficie mediante el depósito de una película de conversión. Un factor importante en este proceso, para el que son buscadas alternativas que involucren tecnologías limpias, es la capa de pasivación a base de cromo hexavalente (Cr(VI)), proceso llamado cromatización. Las principales funciones de este recubrimiento son: a) retardar el inicio de la corrosión del cinc; b) dar brillo y/o pulir química o electroquímicamente las capas de cinc recién depositadas; c) aumentar la adherencia de las películas de pintura aplicadas sobre ella; y d) conferir color a la capa de cinc. Si bien el empleo de Cr(VI) en el baño de cromatización está aún permitido, directivas europeas, japonesas y norteamericanas, siempre más atentas a los aspectos ecológicos y sanitarios, tienden a restringir su uso a causa de su carácter dañino para la salud pública (es cancerígeno) y muy contaminante del medio ambiente. Es decir, el desafío planteado al conocimiento implica la ejecución de un intenso esfuerzo científico-tecnológico con el fin de intentar desarrollar recubrimientos de conversión atóxicos, ambientalmente amigables ("green chemistry solutions") y capaces de alcanzar niveles de calidad y durabilidad comparables a los ofrecidos por los basados en Cr(VI).

Con ese fin, la influencia de tierras raras como tratamiento de pasivación de una disolución de aleaciones estaño-cinc (80%Sn-20%Zn) fue investigada mediante la polarización de electrodos (muestras recubiertas con la aleación Sn-Zn) en solución de

$Ce(NO_3)_3$ ,  $La(NO_3)_3$  o  $Pr(NO_3)_3$ . Para un estudio comparativo, el mismo procedimiento fue utilizado para obtener muestras recubiertas con cromato ( $Na_2Cr_2O_7$ ) y molibdato ( $Na_2MoO_4$ ). En 1993, cuatro consorcios europeos se unieron para estudiar tres tipos diferentes de baños de pasivación para películas de cinc, aluminio y estaño: a base de sulfato de titanio III, sulfato de zirconio y oxalato de potasio y titanio. Los resultados mostraron que la capa de conversión obtenida a partir del baño a base de zirconio ofrece buena resistencia a la corrosión además de conferir una mayor adherencia con películas poliméricas. En reuniones científico-tecnológicas en las que procesos exentos de Cr(VI) fueron el tema central quedó evidenciado que ningún proceso fácilmente operable se encontraba por entonces disponible para sustituir completamente a las capas de conversión de cromatos en lo que respecta a resistencia a la corrosión y facilidad de aplicación. Esta conclusión fue fundada en el hecho que la interpretación de los resultados relevantes para materiales pasivados es más difícil pues la evolución de la corrosión depende fundamentalmente del proceso industrial usado. El tiempo de tratamiento, el baño de pasivación, la temperatura y composición son importantes y el pH del baño es un factor crítico para la producción de recubrimientos con características de buena calidad.

En este sentido, los pretratamientos con soluciones de silanos funcionales surgieron como una de las alternativas ya que sus recubrimientos no son nocivos para la salud ni el medio ambiente y, además, protegen al sustrato por efecto barrera. Su capacidad protectora depende del espesor de la película formada y de la naturaleza del silano utilizado ya que de él dependerá si las cadenas laterales son hidrofóbicas o hidrofílicas. Si bien los recubrimientos a base de silanos no tienen el efecto de autorreparación aportado por los recubrimientos de Cr(VI), aquéllos no sólo son más duros y, por lo tanto, más resistentes al desgaste por abrasión sino que, además, tienen buena estabilidad térmica.

Sistemas de pintura: otra forma de aumentar o mejorar la resistencia a la corrosión es la aplicación de un recubrimiento protector tal como lo es una pintura. Estas películas protectoras permiten también la introducción de otras propiedades químicas y físicas deseables. La constante evolución tecnológica ha permitido la realización de estudios científicos cada vez más profundos sobre el impacto que la actividad industrial produce sobre el medio, en especial para la generación de residuos no reciclables y los daños que los mismos causan sobre el ecosistema. Debido a las normativas ecológicas que limitan la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC por sus siglas en inglés), la tecnología de pinturas en emulsión acuosa ha sido centro de interés técnico y científico pues permite reducir el impacto ambiental del proceso de pintado sin grandes alteraciones en las instalaciones industriales. La industria pinturera es una industria madura que ha venido mostrando continuos cambios tecnológicos durante las últimas décadas. Legislaciones nacionales e internacionales destinadas a reducir no sólo el uso de VOCs sino también de otras sustancias consideradas muy tóxicas como, por ejemplo, plomo, alquitrán de hulla y otros compuestos bituminosos han conducido a significativos cambios en las formulaciones de pinturas anticorrosivas las que, tradicionalmente, han contenido una cantidad relativamente grande de solventes orgánicos. La presente tendencia a reducir las emisiones de VOCs urge a la industria pinturera el desarrollo de productos conteniendo altos-sólidos, pinturas en polvo o pinturas al agua con bajo o nulo contenido de solventes orgánicos. Aunque muchos de estos productos están siendo aplicados en la práctica, resulta muy difícil sustituir las pinturas-base solvente en ambientes altamente corrosivos, más aún en el largo plazo.

La temática propuesta va al encuentro de esfuerzos actualmente desarrollados en todo el mundo para estudiar y entender los mecanismos de actuación de productos ecológica y sanitariamente correctos que puedan ser usados para la protección contra la corrosión de metales, siendo la sustitución del cromo hexavalente uno de los temas más estudiados en todos los países desarrollados. Mientras tanto, las opciones

presentadas hasta el momento son apenas parcialmente viables siendo necesarias investigaciones adicionales para poder encontrar una solución técnica de bajo costo y no agresiva para el medio ambiente. El cumplimiento de regulaciones ambientales y la reducción de los costos de producción constituyen asimismo un desafío básico y actúan como la mayor fuerza impulsora para el desarrollo de nuevos recubrimientos anticorrosivos. Tal desafío implica desarrollar y seleccionar nuevas tecnologías que, poseedoras de un perfil sanitaria y ambientalmente más favorable alcanzado sin sacrificar factores importantes tales como disponibilidad de materias primas, seguridad, consideraciones económicas y facilidad en la adaptación de las plantas existentes, permitan reemplazar las probadas y efectivas características de las formulaciones convencionales.

La nueva generación de recubrimientos de alta performance enfrenta varios desafíos y el incompleto entendimiento de los mecanismos fisicoquímicos responsables de las fallas de esos recubrimientos durante el servicio necesita ser clarificado. Un completo conocimiento y la cuantificación de los mecanismos de degradación mediante modelos matemáticos proveerían una herramienta útil para el desarrollo de nuevos e interesantes productos y asegurar una correlación entre los ensayos de exposición natural y los acelerados. Además, mayores estudios sobre los mecanismos de degradación de sistemas protectores y progresos en el desarrollo de ligantes y pigmentos podrían resultar en sistemas protectores anticorrosivos capaces de suministrar excelente protección contra la corrosión.

Pintado del acero galvanizado - Efecto sinérgico de los sistemas dúplex: en los últimos años, la demanda de sistemas dúplex (acero galvanizado pintado) ha experimentado un importante crecimiento gracias a que las excelentes propiedades mecánicas de los nuevos aceros permitió una importante reducción de espesores en componentes y partes estructurales, pasando a ser un factor fundamental el incremento de la protección anticorrosiva mediante la combinación del recubrimiento galvánico más la pintura. La experiencia ha mostrado que la combinación del acero galvanizado y un adecuado esquema de pintura ofrece, en general, una protección excepcionalmente buena contra la corrosión y superior a la aportada por la suma del acero galvanizado y la pintura considerados por separado; se produce, por lo tanto, un efecto sinérgico. Para conseguir la máxima durabilidad y mayor resistencia a la corrosión es de vital importancia que exista una elevada adherencia entre la película de pintura y la superficie de acero galvanizado. Si aquélla falla, el cinc queda expuesto directamente al medio corrosivo y, si la corrosión se propaga, surgen cuestionamientos a las ventajas del sistema dúplex. La casuística de falla de estos sistemas de protección es altamente compleja ya que involucra aspectos inherentes al sustrato base, a su preparación superficial y al recubrimiento orgánico aplicado. Como se apuntara más arriba, los problemas irresueltos son muchos y por lo tanto se considera altamente relevante continuar los estudios a escala laboratorio de las temáticas descritas y que fueron iniciados a mediados de la década del 90.

La información y experiencia adquiridas contribuirían no sólo a que se puedan mejorar las tecnologías utilizadas hasta el presente en nuestro país (que son obsoletas para los actuales requerimientos) sino también, y como consecuencia de ello, a obtener recubrimientos cuya calidad responda satisfactoriamente a las distintas exigencias a que podría ser sometida la chapa galvanizada pintada (conformado, soldadura, etc.), logrando un producto final con buenas propiedades mecánicas, elevada resistencia a la corrosión, buenas características estéticas y un aumento de la relación vida útil/precio del producto final.

## CONSTRUCCIÓN DE LA HIPÓTESIS Y JUSTIFICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE TRABAJO

El progreso de las tecnologías relacionadas con el galvanizado, las formas de llevarlo a la práctica y la problemática de su protección frente a las condiciones de exposición debe ser discutido desde el punto de vista de tecnologías de manufactura peculiares a este material, de aseguramiento de la calidad y para el desarrollo de nuevos productos. Las tecnologías de manufactura están dirigidas a obtener alta eficiencia, productividad y calidad. Debe recordarse que, sumado al progreso de las plantas de ingeniería, es esencial el progreso de tecnologías básicas para apoyarlas en el objetivo de alcanzar sus fines. Por otra parte, aunque las tecnologías de aseguramiento de la calidad han alcanzado ya un gran desarrollo, aún restan importantes tareas por hacer para mejorar la competitividad de los costos de producción y reducir el costo total en base a los requerimientos de los usuarios con respecto al empleo y/o desarrollo de nuevos productos que, además de su uso específico, deben satisfacer otras necesidades sociales emergentes, por ejemplo, la protección de la salud y del medioambiente. A medida que las exigencias de: a) mayor resistencia a la corrosión; b) mejor estética; c) menor peso del producto final (ya que al aumentar la capacidad protectora puede usarse chapa de acero de menor espesor) y d) evitar problemas de corrosión durante la fabricación y/o almacenamiento de la chapa, aumentan más y más su rigurosidad, es más difícil alcanzarlas sin mejorar intrínsecamente cada uno de los procesos y productos involucrados.

Si bien es cierto que aún no existe una legislación ambiental restrictiva en nuestro país, una posible solución a la problemática encarada en el plan propuesto es generar alternativas destinadas a la obtención de desarrollos científico-tecnológicos en el campo de los recubrimientos orgánicos e inorgánicos que, usados en forma individual o combinada, resulten aceptables para un mundo cada día más exigente, demandante e interdependiente. Por consiguiente, tomando como hipótesis de trabajo los lineamientos generales de los resultados buscados al investigar los aspectos fijados en el OBJETIVO GENERAL del plan, es evidente que los logros alcanzados podrán formar parte de un principio de solución a la problemática antes mencionada si se consigue que los productos desarrollados presenten propiedades mecánicas y de protección, como mínimo, similares a las ofrecidas por los recubrimientos metálicos basados en Cr(VI) y las pinturas tipo base solvente, cuya efectividad continúa siendo demostrada a lo largo de varias décadas de exposición a todo tipo de ambientes.

Es importante resaltar que las caracterizaciones macro-, micro- y nano-estructurales tanto como la evaluación de la durabilidad y de la resistencia a las condiciones de exposición de sustratos y recubrimientos son de extrema importancia durante las etapas de desarrollo y optimización de nuevos sistemas. Requieren un conjunto de herramientas que permitan la certificación de los métodos utilizados y de los resultados obtenidos. En las últimas décadas fue remarcable la búsqueda de nuevos materiales y la optimización de las propiedades de los productos disponibles. En paralelo, patrones para garantizar la calidad y certificar conformidades mediante métodos de ensayo fueron desarrollados con el fin de extender la vida útil, aumentar los requisitos de seguridad y proteger el medio ambiente. Consecuentemente, conceptos de durabilidad, confiabilidad, seguridad y calidad tornáronse prioritarios. En tal sentido, la mayoría de las actividades involucradas en la implementación del presente plan responden a normativas reconocidas internacionalmente, factor este que posibilitará evaluaciones comparativas entre lo nuevo desarrollado y lo ya existente en el mercado con alto nivel de certidumbre.

## ACTIVIDADES Y METODOLOGÍA

Tratamientos de Conversión: tras la investigación de mercado destinada a identificar los tratamientos de conversión y películas poliméricas (sellantes) comercialmente disponibles, serán seleccionados los productos alternativos a ser aplicados sobre el recubrimiento de cinc. Además de los procesos de pasivación existentes serán desarrollados nuevos procesos dando énfasis a la pasivación mediante películas inorgánicas a base de distintos productos ( $\text{Cr}^{3+}$ , Ce, silanos, etc.). La obtención de las películas tendrá lugar mediante: 1) Proceso de inmersión o sol-gel, analizando la influencia de la concentración, temperatura y pH de la solución y el tiempo de inmersión y 2) Proceso de electro-deposición galvanostático, analizando estos mismos parámetros y también la densidad de corriente aplicada. Se evaluará también la adición de un polímero al baño de deposición del pretratamiento. Este baño aditivado será caracterizado mediante voltamperometría cíclica para definir los parámetros más adecuados para su deposición. Se procederá a la caracterización fisicoquímica y de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de conversión obtenidos y el efecto de las diferentes etapas del pretratamiento sobre las características microestructurales y el comportamiento electroquímico de las capas de conversión aplicadas por inmersión o sol-gel.

Ensayos a realizar: a) análisis de superficie y caracterización morfológica y microestructural: se realizarán determinaciones con XRD, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), también de barrido + transmisión (STEM) y EDXS; b) medidas del espesor: de película metálica mediante microscopía óptica y SEM conforme a la norma ASTM B-487/02, para verificar la uniformidad de los recubrimientos, y por el método magnético conforme a la norma ASTM B-244/02, para verificar la eficiencia de la deposición; c) medidas electroquímicas: evolución del potencial de corrosión, curvas de polarización y ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica en distintos electrolitos acuosos. La interpretación y ajuste de los datos experimentales de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizará utilizando modelos de circuitos eléctricos equivalentes; d) ensayos acelerados: de exposición en cámaras de niebla salina y de humedad y temperatura controladas; el grado de deterioro será evaluado de acuerdo con las normas ASTM D 610/08.

Los resultados obtenidos con estos sistemas alternativos de inhibición de la corrosión serán comparados con los derivados del uso del sistema convencional de pasivación basado en  $\text{Cr(VI)}$ . Finalizados estos estudios y determinados los mejores tratamientos de conversión se procederá a estudiar y analizar los sistemas de pintado a ser aplicados.

Desarrollo de pinturas: la tendencia mundial a la limitación del uso de VOCs está impulsando el desarrollo de nuevas formulaciones con menor contenido de disolventes, fotocurables o al agua. Si bien no hay regulaciones de emisión de VOCs en nuestro país, para no quedar aislado tendrá que ajustarse a las que rigen en el resto del mundo factor este que torna absolutamente necesario comenzar con los desarrollos que permitan lograr tal adecuación en tiempo y forma. Por tal motivo, en este plan se propone diseñar formulaciones sanitaria y ecológicamente aceptables tales como: 1) Pinturas en polvo, productos totalmente libres de disolventes, aplicadas por procedimientos electrostáticos en locales cerrados y con mecanismos de recuperación y clasificación del polvo no depositado sobre el objeto a pintar, permiten el reciclado casi total del producto. El grado de contaminación que producen es mínimo ya que no contienen VOCs en su composición y el polvo de pequeño tamaño de partícula que puede escapar del sistema, es fácilmente retenido por los equipos purificadores; 2) Pinturas al agua o reducibles con agua para diferentes aplicaciones, empleando componentes reactivos, por ejemplo UV curables y formulaciones al agua de secado al aire. En principio, los sistemas poliméricos, a ser formulados y aplicados particularmente

en el CIDEPINT, serán formados por resinas alquídicas modificadas (siliconadas, uretánicas), reacción de diisocianatos, hidroxiacrilatos, anhídridos y resinas epoxídicas; los cuales podrán estar modificados o no con componentes acrílicos. En las formulaciones reducibles con agua, serán utilizados métodos de modificación que permitan incorporar ácidos dicarboxílicos a la resina epoxídica para hacerla compatible en agua. Alternativamente se incluirá una resina acrílica emulsionada o dispersiones poliuretánicas puras o híbridos acrílico-poliuretánicas o mezclas físicas de emulsiones acrílicas y dispersiones poliuretánicas. También aditivos: formadores de película, eliminadores de gases, espesantes, dispersantes de los pigmentos, humectantes, reológicos. En algunos casos, los pigmentos incorporados a las pinturas forman una nueva fase que se encuentra suspendida en la emulsión total. Esta modifica las propiedades del sistema y no siempre se obtienen resultados satisfactorios, principalmente si la incorporación macroscópica del pigmento tiene lugar en forma desordenada y distribuida al azar. Los actuales desarrollos de materiales poliméricos y componentes inorgánicos nano-compuestos poseen propiedades particulares que no se consiguen por el simple mezclado de sus componentes y que, en principio, serían difíciles de lograr con sistemas convencionales. Se propone, por tanto, estudiar diferentes tecnologías para la elaboración de productos acuosos para lo cual las acciones más importantes estarán centradas en la obtención de emulsiones que proporcionen películas adecuadas para el uso en pinturas, teniendo como características salientes la adhesión al sustrato, flexibilidad adecuada, resistencia al conformado del sustrato metálico, capacidad para incorporar pigmentos anticorrosivos, de carga o de color, estabilidad en el envase. Consecuentemente, las formulaciones deberán ser adecuadas para proveer una satisfactoria performance protectora y máxima durabilidad luego de aplicadas a los siguientes sustratos: acero galvanizado (por inmersión o electro-deposición) o acero protegido por la aleación 55%Al-Zn y sometidas a exigentes y controladas condiciones de exposición.

Previo a la aplicación de los productos desarrollados, en una o varias capas que cumplan la función anticorrosiva y de terminación, será necesario encontrar el método de preparación de superficie más adecuado para los sustratos a ser empleados. Luego, serán utilizados medios convencionales de aplicación (pincel, soplete, o rodillo). Finalmente, el secado y curado podrán acelerarse, mediante la inyección de aire precalentado, con el fin de tener en cuenta que los tiempos disponibles en la industria para estos procesos son breves antes del cortado y almacenado de la chapa galvanizada pintada.

Determinación de las características y propiedades de las pinturas obtenidas: Antes y después de aplicadas, las pinturas obtenidas serán sometidas a una batería de ensayos de caracterización y evaluación, según la etapa en cuestión, mediante ensayos normalizados (o no) directos tales como: a) Adherencia y mantenimiento de la misma, ASTM D-3359-b (cortes cruzados) y Elcometer Tester (tracción); b) Elongación (flexibilidad), ASTM D-522 (mandril cónico); c) Resistencia al impacto, ASTM D-2794; d) Resistencia a la abrasión, Taber Test, ASTM D-4060; e) Permeabilidad al vapor de agua, ASTM D-1653; f) Resistencia a: Niebla Salina (ASTM B-117), Intemperismo (ASTM G 155), Prohesion (ASTM G-85); Ampollamiento (ASTM D-714), Corrosión (ASTM D-610), Daños en los cortes (ASTM D-1654); g) Resistencia al ciclo Kesternich, DIN-50018, con 2L de SO<sub>2</sub>; h) Aplicabilidad; i) Viscosidad (Brookfield); j) Grado de molienda; k) Dureza (Péndulos Persoz y König); l) Pintabilidad; m) Tiempo de secado; n) Espesor de película por capa; o) Homogeneidad; p) Brillo y color; q) Resistencia al tizado, cuarteado, manchado; r) Permeabilidad (iónica, al agua y al vapor de agua); s) Rugosidad; t) Estabilidad de las formulaciones en el envase; u) Aspecto de la superficie pintada, etc.

Complementando estos ensayos, la capacidad protectora contra la corrosión será evaluada también mediante inmersión en soluciones acuosas de diferentes sales y

medidas periódicas del potencial de corrosión y de la impedancia electroquímica de cada sistema metal/pintura. El análisis comparativo e interpretación de todos los datos experimentales acumulados será de máxima utilidad para intentar establecer tanto el grado y los mecanismos de protección como la cinética de degradación de este tipo de sistemas metal/pintura.

Lo expuesto precedentemente justifica la importancia del plan propuesto ante la posibilidad de alcanzar importantes logros en los campos de la economía y del conocimiento sustentados en bases adquiridas con rigor científico. Poseer conocimientos que permitan reducir el deterioro por corrosión de estructuras y objetos utilizando tecnologías limpias es fundamental con vistas a la inserción de la industria argentina en un mercado global altamente competitivo. Además, asociado con lo anterior, deben considerarse aspectos relacionados con los riesgos que la corrosión entraña para la vida humana, pérdida de productos y de mercados, lucro cesante, ahorro de energía y de materias primas provenientes de recursos naturales no renovables cada día más difíciles y onerosos de hallar.

---

### **Condiciones de la presentación:**

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
  - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
  - b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período .....".
  - c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
  - a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: [ininvest@cic.gba.gov.ar](mailto:ininvest@cic.gba.gov.ar) (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
  - b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

---

**Nota:** El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.