



PRETRATAMIENTO DEL ALUMINIO CON SOLUCIONES DE FOSFATO DE BORO

Christian E. Byrne^(1,2), Oriana D'Alessandro^(1,2) y Roberto Romagnoli^{(1)*}

(1) *CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CONICET-UNLP, La Plata). Av. 52 s/n entre 121 y 122, La Plata, C.P. B1900AYB, Argentina.*

(2) *Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 y 115, La Plata, Argentina.*

* *Correo Electrónico (autor de contacto): romaroberto53@gmail.com*

En esta investigación se estudió el pretratamiento de superficies de Al 1050 con soluciones de fosfato de boro con el fin de incrementar la adhesión de diversas pinturas. Se estudiaron 3 variables: concentración de la solución de fosfato de boro, temperatura de la solución y tiempo de ataque. Luego del tratamiento se aplicaron esmaltes de distinta naturaleza (alquídicos, acrílicos, epoxídicos y poliuretánicos) y se determinó la adhesión mediante la técnica de adhesión al corte. Los ensayos se hicieron en forma comparativa con una imprimación reactiva a base de tetroxicromato de cinc.

La adhesión de los distintos sistemas de pintado convencionales sobre aluminio es pobre. Por esta razón, previo al pintado, las superficies de aluminio son pretratadas a fin de incrementar la adhesión de los recubrimientos. Dentro de los diversos pretratamientos existentes para el aluminio, esta investigación propone uno a base de soluciones de fosfato de boro. El fosfato de boro es un polvo blanco amorfo ampliamente utilizado como agente catalítico en reacciones orgánicas [1] y como agente de fosfatizado [2].

El fosfato de boro puede prepararse de diferentes maneras, pero la más empleada consiste en la reacción de cantidades equimolares de ácido bórico y ácido ortofosfórico [3-6]. En este estudio la reacción se llevó a cabo mezclando estos reactivos en un vaso de precipitados y colocando el mismo en un baño maría a ebullición. El sólido obtenido se caracterizó por difracción de rayos X y por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Para realizar el pretratamiento del aluminio 1050 se estudiaron 3 variables: la concentración de la solución de fosfato de boro (2, 3 y 4%), la temperatura de la solución (ambiente, 40, 60 y 80°C) y el tiempo de ataque (entre 10 y 90 minutos). La película formada sobre el aluminio fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y su composición determinada por dispersión de energía de rayos X (EDX). La caracterización electroquímica de estas películas se llevó a cabo mediante ensayos de polarización lineal en NaCl 0,1 M, utilizando el Al pretratado como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado como referencia y un contraelectrodo de Pt. Sobre las diferentes superficies que se obtuvieron luego del tratamiento se aplicaron esmaltes de distinta naturaleza: Alquídicos, acrílicos, epoxídicos y poliuretánicos. Para determinar la adhesión de cada uno de estos esmaltes se utilizó la técnica de adhesión al corte (ASTM D 3359). Los ensayos se hicieron en paralelo con una imprimación reactiva a base de tetroxicromato de cinc, la cual se utilizó como término de comparación.

El espectro FTIR del fosfato de boro (Figura 1, izquierda) muestra bandas de absorción a 565 y 625 cm^{-1} que corresponden a la flexión O-P-O en el grupo PO_4 y O-B-O en BO_4 , respectivamente, una banda a 932 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico B-O en el tetraedro BO_4 , y una banda fuerte y ancha a 1089 cm^{-1} debida al estiramiento asimétrico de P-O en PO_4 [5, 7, 8]. Las bandas a 1630 y 3218 cm^{-1} se deben a la presencia de agua fuertemente adsorbida, mientras que la banda a 3430 cm^{-1} se debe a

los modos de estiramiento de los grupos O-H unidos a átomos de P o B [7]. El difractograma del sólido obtenido en el laboratorio (Figura 1, derecha) presenta un máximo y un pico de menor intensidad a $2\theta = 24,48$ y 28 respectivamente. Utilizando la base de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources se concluyó que éstos se corresponden con BPO_4 (JCPDF# 34-0132) y H_3BO_3 (JCPDF#23-1034). La detección por rayos X de una pequeña impureza de ácido bórico es frecuente en esta forma de preparación del sólido [4]. El análisis por SEM-EDX (Figura 2) reveló la formación de una película porosa relativamente uniforme con un alto contenido de B. La presencia de P posiblemente quede enmascarada por la superposición del pico con el del Au correspondiente al metalizado. Los ensayos de polarización lineal de las superficies de Al

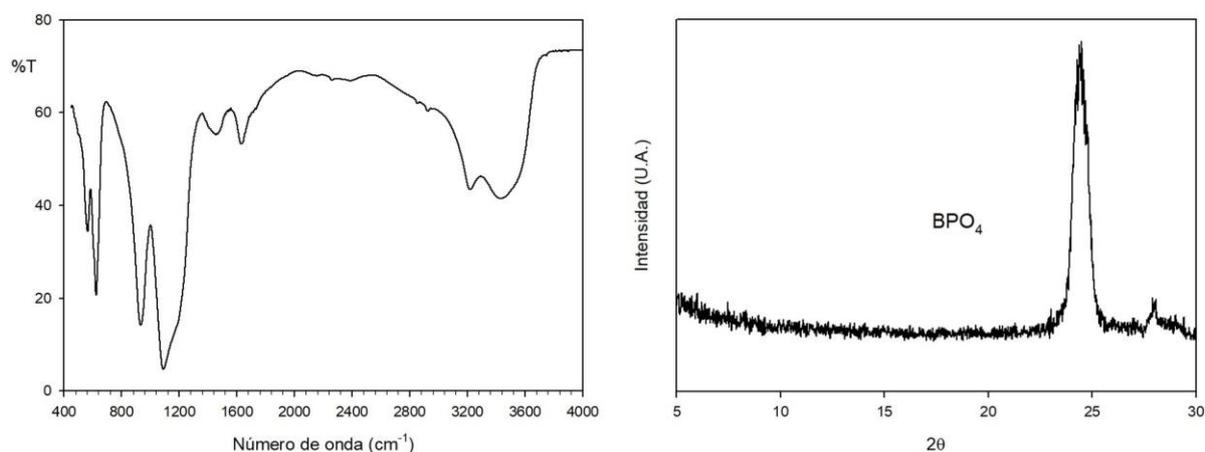


Figura 1: Espectro FTIR (izquierda) y de difracción de rayos X (derecha) del sólido obtenido.

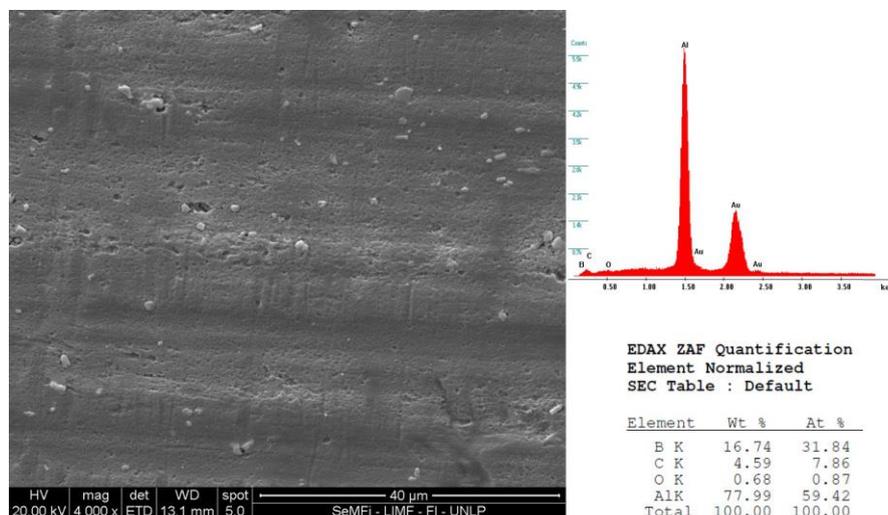


Figura 2: Análisis por SEM-EDX de la superficie del aluminio pretratada con fosfato de boro (Concentración del 3% de BPO_4 durante 20 minutos a una temperatura de $60^\circ C$).

pretratadas proporcionaron una densidad de corriente de corrosión de ≈ 10 y $\approx 3 \mu A/cm^2$ luego de 2 y 5 horas de inmersión en NaCl 0,1 M, respectivamente. Estos valores resultaron ser del mismo orden de magnitud que los de las muestras de Al no tratado. Los resultados de adhesión al corte (Tabla 1) mostraron que el pretratamiento más eficiente depende del tipo de ligante utilizado. Las pinturas acrílicas alcanzaron un nivel 4B con 2% de BPO_4 a $60^\circ C$ durante 20 min, el cual no se supera ni aumentando la temperatura, la concentración o el tiempo de exposición. Las pinturas epoxi presentaron excelente adhesión (5B) con 3% de BPO_4 a $60^\circ C$ durante 20 min o a $80^\circ C$ durante 10

min. La adhesión bajó al nivel 4B al disminuir tanto el tiempo de exposición a 10 min como la concentración de fosfato de boro al 2%, y cayó drásticamente al elevar la concentración de BPO₄ al 4%. Las pinturas poliuretánicas presentaron una adhesión regular. Los mejores resultados (4B) se obtuvieron con una concentración de 2% a temperatura ambiente durante 90 min y con una concentración del 4% de BPO₄ a una temperatura de 60°C durante 10 min. Las pinturas alquídicas presentaron una mala adhesión sobre el Al, independientemente del pretratamiento.

	Concentración (%p/v)	Temperatura (°C)	Tiempo de ataque (min)	Alquídico (sintético)	Acrílico	Epoxi	Poliuretano
Fosfato de boro	2	ambiente	30	2B	3B	3B	1B
			90	3B	3B	2B	4B
		60	10	3B	3B	3B	3B
			20	1B	4B	4B	1B
	3	60	10	2B	4B	4B	3B
			20	1B	4B	5B	3B
		80	10	3B	4B	5B	2B
	4	60	10	2B	4B	1B	4B
	Imprimación base cromato				3B	3B	4B

Tabla 1: Medida de adhesión al corte según norma ASTM D 3359. 1B: entre 35 y 65% de desprendimiento; 2B: entre 15 y 35% de desprendimiento; 3B: entre 5 y 15% de desprendimiento; 4B: menor a 5% de desprendimiento; 5B: sin desprendimiento.

Podemos concluir que la adhesión de cada tipo de recubrimiento ensayado varía según la concentración de fosfato de boro, la temperatura y el tiempo de ataque. Asimismo, es posible encontrar valores óptimos de las tres variables mencionadas de manera de lograr una buena adhesión para cada tipo de recubrimiento. Finalmente, se observó que la adhesión de los distintos esmaltes sobre el aluminio fue, en general, igual o ligeramente superior a la que se obtuvo con el tratamiento a base de cromato.

Agradecimientos: al CONICET, la CICPBA y la UNLP por el apoyo recibido.

Referencias

- [1] R. Tartarelli et al., Manufacture and Catalytic Activity of Boron Phosphate, *Journal of Catalysis* 17, 1970, 41-45.
- [2] Vasovic, D. D., Stojakovic, D. R., Metal phosphate preparation using boron phosphate, *Mater. Res. Bull.* 32, 1997, 779-784.
- [3] J. B. Moffat, J. F. Neeleman, The Preparation and Some Properties of High-Surface-Area Boron Phosphate, *Journal of Catalysis* 31, 1973, 274-277.
- [4] R. Wang, H. Jiang, H. Gong, J. Zhang, Synthesis of nanosize BPO₄ under microwave irradiation, *Materials Research Bulletin* 47, 2012, 2108-2111.
- [5] Z. Xue, X. Zhao, J. Wang, and T. Mu, Bifunctional Boron Phosphate as an Efficient Catalyst for Epoxide Activation to Synthesize Cyclic Carbonates with CO₂, *Chem. Asian J.* 12, 2017, 2271-2277.
- [6] A. Tada, N. Murakami, N. Okazaki, H. Itoh, Changes in catalytic activity of boron phosphates by grinding, *Phosphorus Research Bulletin* 5, 1995, 121-124.
- [7] P. Kmecl, P. Bukovec, Boron phosphate: Its synthesis, gradual crystallization and characterization of bulk properties, *Acta Chimica Slovenica* 46(2), 1999, 161-172.
- [8] C. K. Lin et al., Sol-Gel-Derived BPO₄/Ba²⁺ as a New Efficient and Environmentally-Friendly Bluish-White Luminescent Material, *Chem. Mater.* 18, 2006, 458-464.