

ESTRUCTURA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS GALVANIZADOS POR INMERSIÓN EN CALIENTE, SOBRE ACEROS.

Rico Oviedo Yraima

Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” UNEXPO. Vice Rectorado Barquisimeto. Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Venezuela.

iraima.rico@gmail.com, iraricovi@unexpo.edu.ve

RESUMEN. Los galvanizados en caliente son recubrimientos que se aplican por inmersión de la pieza de Acero en el Zinc fundido o en sus aleaciones, ya sea en forma continua o en un proceso por lotes. El proceso de galvanizado por inmersión en caliente es uno de los métodos más utilizados para la protección del Acero, contra la corrosión. Los procesos metalúrgicos que tienen lugar durante el mismo son bastante complejos, debido a la cantidad de factores y fenómenos que este proceso involucra. Este trabajo tiene como objetivo, realizar una revisión de las variables que influyen en la estructura de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, sobre Aceros y las técnicas utilizadas para la caracterización de estos. Con esta revisión se ha encontrado que la variable más ampliamente estudiada es la composición química del baño y que la velocidad de enfriamiento de la pieza, luego de retirada del baño líquido, y su influencia sobre la estructura del recubrimiento; ha sido poco discutida en los trabajos de investigación revisados. Por otra parte la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) son las técnicas más comúnmente utilizadas, sin embargo se considera que el STEM es la técnica más idónea a la hora de obtener resultados cuantitativos de la composición química de las fases en el recubrimiento.

Palabras claves: Galvanizado, Estructura, Composición química del baño, SEM, EDS.

STRUCTURE AND CHARACTERIZATION GALVANIZED COATING HOT DIP, ON STEEL

ABSTRACT. They are hot dip galvanized coatings applied by dipping the piece of steel in molten zinc or their alloys, either continuously or in a batch process. The process of hot dip galvanizing is one of the methods used to protect the steel from corrosion. Metallurgical processes taking place during the same are quite complex, because the number of factors and phenomena that this process involves. This work aims to conduct a review of the variables that influence the structure of the coating hot-dip galvanized on steels and techniques used to characterize them. This review has found that the most widely studied variable is the chemical composition of the bath and the cooling rate of the piece, after removal of the liquid bath, and its influence on the structure of the coating, has been little discussed in the reviewed research papers. Moreover Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) techniques are most commonly used, however it is considered that the STEM technique is most suitable when quantitative results of the chemical composition phase in the coating.

Keywords: Galvanized, Structure, Chemical composition of the bath, SEM, EDS.

1. INTRODUCCIÓN

Los galvanizados en caliente son recubrimientos que se aplican por inmersión de la pieza de Acero en el Zinc fundido o en sus aleaciones, ya sea en forma continua o en un proceso por lotes. El proceso de galvanizado por inmersión en caliente es uno de los métodos más utilizados para la protección del Acero contra la corrosión, estos recubrimientos tienen muy buena adherencia al metal base debido a la formación del enlace metálico entre el metal base y el Zinc. Estos recubrimientos consisten en capas de interfases que contienen una serie de compuestos intermetálicos, que son frágiles y por lo tanto de baja ductilidad. El procedimiento de galvanización es sencillo, pero los procesos metalúrgicos que tienen lugar durante el mismo son bastante complejos [11]

A la temperatura normal de galvanización (445°C – 460°C) el Zinc y el Acero reaccionan rápidamente. Las piezas se extraen del baño de galvanización cuando se considera que la reacción se ha completado (normalmente después de unos pocos minutos). Aunque el recubrimiento de Zinc queda ya formado en este período de tiempo, su estructura sigue evolucionando mientras el material está caliente.

2. ESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO

Durante el galvanizado en caliente, incluso con muy poco tiempo de contacto entre el Acero y el Zinc líquido se conduce a la formación de intermetálicos Fe-Zn en la intercara sustrato/recubrimiento. Aunque en el galvanizado en caliente, las fases intermetálicas proporcionan un alto grado de vinculación entre el sustrato de Acero y el Zinc, estos son duros y frágiles, por lo tanto, cuando se pretende deformar el material base, existe una alta probabilidad de que se desarrollen grietas en el recubrimiento de Zinc, este comportamiento limita la capacidad de deformar al material.

La formación de intermetálicos diferentes durante la galvanización depende de varios parámetros del proceso; variaciones en estos parámetros pueden ocasionar cambios significativos en la estructura, apariencia y propiedades del recubrimiento. La comprensión de los efectos de estos parámetros en el proceso de galvanización, y de la naturaleza física y química del recubrimiento formado es importante para lograr desarrollar las propiedades deseadas. [7]

El recubrimiento, por lo general, consta de varias capas, ver la Figura 1. La compleja estructura de capas que lo componen es muy variable en la composición química, física y propiedades mecánicas, siendo afectadas por la actividad química, la difusión y posterior enfriamiento, lo cual incluye al proceso de solidificación. [10]

La capa protectora que se forma durante la inmersión, normalmente entre 450 °C y 480 °C, consta de una serie de capas de intermetálicos de Fe–Zn, que han sido identificados como Gamma (Γ), Delta (δ), Zeta (ζ) y una capa exterior de Eta (η), muy rica en Zinc. Estas fases tienen las siguientes características:

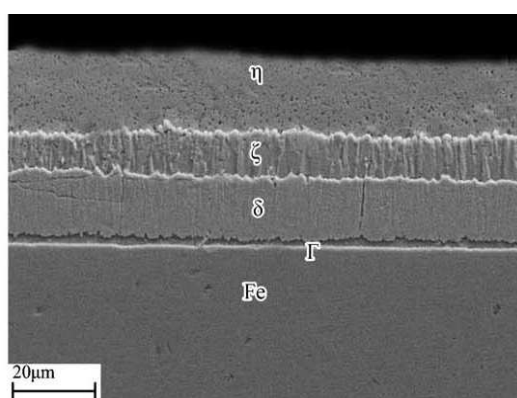


FIGURA 1. Micrografía del revestimiento de galvanizado por inmersión en caliente. [10]

- Fase Gamma (Γ): Es apreciable cuando se galvaniza con un tiempo de inmersión grande, debido a que requiere un tiempo de incubación, en la mayoría de los casos, sólo se observa como una línea entre el Acero y fase Delta. Tiene un amplio rango de solubilidad en estado sólido y sus límites han sido descritos como FeZn_3 - $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, dando una composición “promediada” de $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$.
- Las fases Delta (δ), aproximadamente FeZn_{10} , y Zeta (ζ), aproximadamente FeZn_{13} , son visibles e intermedias, a menos que se haya añadido Aluminio al baño de galvanización ya que este disminuye notablemente la reactividad del Zinc y se limita la formación de estas fases. Estos compuestos son frágiles, y, si el material se deforma teniendo un gran espesor de recubrimiento, se formarían grietas en el depósito.

- La fase Eta (η), es una solución sólida de Zinc, puede desaparecer si el material después de galvanizado, se somete a un tratamiento térmico que favorece el crecimiento de la fase Zeta a expensas de la Eta.

Un detalle complementario es que se han encontrado frecuentemente estructuras de no equilibrio, lo cual se debe a condiciones de difusión dinámica donde no se logra alcanzar los estados de equilibrio.

Las variables que influyen en la estructura de recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente son complejas y diversas, entre estas tenemos la composición química del baño, la composición química del Acero, la temperatura del baño, la temperatura del Acero, el tiempo de inmersión y la velocidad de enfriamiento. En la Tabla 1 se ha recopilado la información de algunas de las variables de estudio en diversos trabajos de investigación, puede observarse que la mayoría de estos trabajos, han estudiado la composición química del baño.

El Zinc fundido utilizado en las plantas industriales para la galvanización siempre contiene impurezas metálicas. En algunos casos, las adiciones también son expresas e intencionales, para influir en la morfología y la cinética del crecimiento de la capa de Zinc durante el proceso de galvanización. Aluminio, Plomo, Estaño, Cobre y Níquel son los elementos comunes, que están presentes ya sea de manera deliberada como elementos de aleación o como impurezas procedentes de las materias primas utilizadas en el proceso. [7]

El Aluminio es uno de los elementos químicos más importante que se agrega a los baños de Zinc, en la producción de Acero galvanizado por inmersión en caliente. El Aluminio no sólo mejora la resistencia a la corrosión y aumenta el brillo del revestimiento; lo más importante es que asegura una buena adherencia del recubrimiento en el sustrato y le proporciona ductilidad [7].

Las investigaciones han demostrado que la adición de Aluminio en diferentes cantidades no sólo reduce la corrosión, sino que también retarda la formación y crecimiento de los compuestos intermetálicos frágiles de Hierro-Zinc. Existen comercialmente baños establecidos de Zn-Al, como el Galfan® (5% de Al) y Galvalume® (55% de Al), que brindan protección a la corrosión mucho mejor que la de los recubrimientos Zn puro. [1].

Estas aleaciones presentan la formación de una capa de inhibición en la intercara sustrato/recubrimiento, que es una fase de Fe-Al (Fe_2Al_5) con solubilidad limitada para el Zn, ver figura 2. La inhibición de las reacciones de Hierro-Zinc se conoce que es transitoria, ya que Al retrasa la reacción del Hierro y el Zinc en lugar de suprimirla por completo. Aleaciones de Zn con porcentajes en peso de 20 a 30 % de Al son superplásticas y siguen siendo objeto de investigación intensiva. [1] [11]

Baños comerciales de galvanizado que contengan Aluminio por encima de 0,15 %, conducen a la rápida formación la capa de inhibición de Fe_2Al_5 , la cual inhibe el crecimiento de compuestos intermetálicos Fe-Zn y por lo tanto mejora las propiedades mecánicas del Acero galvanizado. El $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ crece hacia el sustrato durante la galvanización y desempeña un papel importante en el control de la rápida reacción de difusión Fe-Zn, determinando el desarrollo de las fases del recubrimiento y las propiedades finales de este. [10][13]

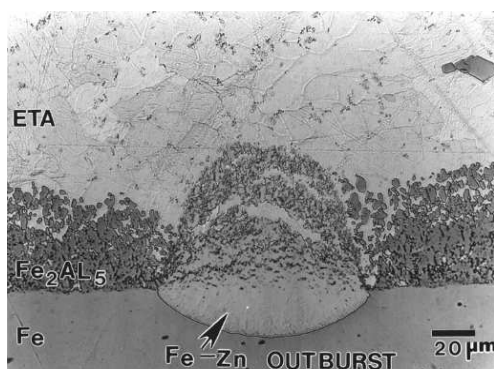


FIGURA 2. Micrografía de galvanizado con 0,2% Al, donde se observa la formación de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ [1].

3.1. PREPARACIÓN METALOGRAFICA DE LAS MUESTRAS

La preparación de especímenes de recubrimientos de Zinc sobre el Acero presenta varios retos, debido a la diferencia de propiedades mecánicas y químicas del material del sustrato y el recubrimiento. El corte del material base puede deformar fuertemente el recubrimiento, por lo tanto se recomienda un disco abrasivo de corte. Para el montaje se recomiendan resinas con un bajo índice de contracción y realizar un desengrase con acetona a la muestra antes del montaje, las resinas para montaje en frío, como las resinas epóxicas de curación lenta, por lo general tienen poca contracción.

El desbaste y el pulido deben realizarse con una pasta de diamante en una velocidad lenta. Se debe tener cuidado en mantener la superficie de la muestra paralela a la superficie de pulido, ya que la rata de desbaste y pulido difiere entre el material del sustrato y el recubrimiento, no se recomienda el uso de paños suaves ya que esto puede ocasionar la deformación del recubrimiento. El Zinc tiende a reaccionar en el agua, causando manchas, por lo que se recomienda enjuagues con alcohol, seguido de secado con aire forzado.

Para el ataque químico se recomienda el Nital. La concentración del ácido puede variar de 0,5 a 2%, y el tiempo de ataque variará según el tipo de recubrimiento. El examen microscópico de los espesores de capas intermetálicas proporciona información sobre la conformabilidad y resistencia a la corrosión del revestimiento. [3].

G.K. Mandal, et al. [7], recomienda seccionar la pieza galvanizada con una cuchilla de diamante, limpiar con acetona y etanol. El desbaste debe realizarse con papel de esmeril y el pulido final con sílice coloidal < 0,04 mm, también recomienda que se debe mantener las prácticas estándares para la retención del borde del espécimen y que se debe tener especial atención en la inclinación de la superficie ya que esto podría alterar el grosor de los recubrimientos. Los especímenes también han sido atacados con ácido pícrico basado en alcohol al 4%.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis estructural de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, en Aceros; son diversas, algunas de ellas se muestran a continuación:

- Microscopia electrónica de Barrido (SEM): Esta técnica es la más utilizada para la observación de la microestructura de los recubrimientos galvanizados, todas las referencias revisadas han hecho uso de ella, como se puede observar en la tabla 2. La preparación de las muestras es relativamente sencilla y los resultados obtenidos son satisfactorios.
- Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS): Muchos trabajos de investigación utilizan EDS para determinar la composición química de las fases presentes en los recubrimientos, asociado al SEM.
- Microscopia Óptica (MO): Esta técnica es utilizada para la observación de la microestructura de los recubrimientos galvanizados, donde se puede examinar la morfología de las fases y las capas de

intermetálicos formadas durante el galvanizado. F. García, et al [6], realiza mediciones del espesor de la capa de galvanizado utilizando MO.

- Difracción de rayos X (XRD): La naturaleza de las fases y la dispersión de los elementos de aleación se han determinado mediante difracción de rayos X (XRD), esta técnica esta generalmente asociada a ensayos de EDS.
- Espectroscopia de rayos X (EDX): De igual forma que la técnica de EDS, esta técnica se utiliza para determinar la composición química de las fases presentes en los recubrimientos. E.M. Bellhouse, et al [5], utiliza esta técnica asociado a un Microscopio Electrónico de Transmisión, lo cual parece muy certero.
- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) (STEM): Esta técnica es poco utilizada, E.M. Bellhouse, et al [5], la utiliza en conjunto con EDX, para el análisis y perfil de concentración de elementos químicos a través de la intercara Fe–Zn. Es importante recalcar que para esta técnica la preparación de la muestra es bastante dificultosa, E.M. Bellhouse y colaboradores han realizado la preparación de las muestras utilizando el Fresado de haz iónico (FIB) para suministrar una muestra de un sitio específico de la intercara Fe–Zn.

TABLA 1. Variables que influyen en la estructura de los recubrimientos de galvanizado por inmersión en caliente en Aceros.

VARIABLES	REFERENCIA	CONCLUSIONES	AÑO	
Composición química del baño	Zinc puro (baños comerciales)	G.K. Mandal, et al. [7]	Los elementos aleantes del baño retardan la formación de la fase Γ y se consiguen morfologías diferentes de la capa ζ .	2009
	Aluminio	M. Manna, et al. [11] González, et al. [8]	Evita la aparición de compuestos Zn-Fe y favorece la aparición de fases Zn-Al resultando en una mejor ductilidad en comparación con el recubrimiento obtenido con el baño de Zn puro.	2008 2010
	Plomo	E. Pavlidou, et al [4] M. Safaeirad, et al.[13] Xinhua Wang, et al [19]	Ocasiona la cristalización preferencial de la mayoría de los granos, aumenta el espesor de la fase Γ , aumenta el tamaño de la lentejuela y modifica la textura de los cristales.	2005 2008 2008
	Manganeso	N. Pistofidis, et al [15]	Se presentan cristales ricos en Mn, los cuales son muy beneficiosos en el rendimiento contra la corrosión.	2006
	Silicio y Titanio	F. García, et al [6]	Un aumento en la cantidad de Si disminuye el espesor de la capa, inhibe la formación de las fases Zn-Fe. El Ti actúa como nucleante dentro del recubrimiento.	2006
	Otros elementos: Bi y tierras raras (ER)	M. Ranjan, et al [12]	Las adiciones de estos elementos no modifican considerablemente la morfología del recubrimiento, pero puede estar relacionada con rugosidad y porosidad en éste.	2004
Composición química del Acero	Aceros con elevado Silicio	Lu Jintang, et al [10]	El Si migra rápidamente y se disuelve en la capa δ , acelerando su crecimiento y dando como resultado la desaparición progresiva de la capa de Γ .	2006
	Aceros TRIP: aleación Mn, Al y Si	E. Bellhouse, et al [5]	Se evidencio la presencia de una capa de compuestos ricos en Al de Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.	2008
Temperatura de la pieza de trabajo	Temperaturas: 440 °C y 480 °C	Monojit Dutta, et al [14]	Un aumento de la temperatura de la pieza inhibe la nucleación inicial del Fe_2Al_5 , en el recubrimiento.	2009
Temperatura del baño líquido	Temperaturas: 450-530 °C	Peng Bicao [17]	Cuando la temperatura esta en el rango de 450 a 470 ° C, la capa ζ es coherente y compacta. Cuando la temperatura está por encima de 500 °C, los cambios en la estructura se observan en la fase δ .	2008
Velocidad de enfriamiento	Velocidad de enfriamiento en procesos industriales	Jonathon Elvins, et al. [9]	Un aumento de las velocidades de enfriamiento trae consigo una disminución del tamaño dendrítico y estructura eutéctica más fina	2005

TABLA 2. Técnicas utilizadas para la caracterización de los recubrimientos de galvanizados por inmersión en caliente en Aceros.

TÉCNICA	REFERENCIA	OBSERVACIÓN
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	[4][5][6][7][8][9][10][11][12][13][14][15][16][17][18]	La preparación de la muestra se realiza con técnicas tradicionales, los resultados son excelentes.
Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	[4][6][7][8][9][11][12][14][16][18]	Generalmente el tamaño de sonda utilizada es muy pequeña y los resultados se contrastan con la difracción de rayos X.
Microscopia Óptica (MO)	[6][8][12][14][15][18]	Se puede observar la morfología del recubrimiento, y en ocasiones es utilizada para medir el espesor de la capa.
Difracción de rayos X (XRD)	[4][11][12][14][15][18]	Utilizada generalmente para contrastar los resultados con el EDS, en algunos casos existe superposición de espectros.
Espectroscopia de rayos X (EDX)	[5][17]	En [5] está asociada a un TEM y para la referencia [17] al SEM.
Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) (STEM)	[5]	La preparación de la muestra se realizó mediante el Fresado de haz iónico (FIB).
Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	[17]	Se utilizó para observar la topografía de la superficie.
ESEM	[15]	Para realizar experimentos in situ, contempla una platina calentadora.
EBSD	[5]	Para obtener patrones de difracción con líneas de Kikuchi.
Espectroscopia de emisión óptica y fotoelectrónica de rayos X (XPS).	[6] [5]	Composición química de las fases

4. CONCLUSIONES

- La variable más ampliamente utilizadas para el estudio de los recubrimientos galvanizados en caliente es la composición química del baño, ya que cambios en esta, modifican considerablemente la estructura del recubrimiento, en cuanto a la morfología, composición química de la capa y espesor, lo cual influye directamente en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del recubrimiento.
- A pesar de que se estima que la velocidad de enfriamiento influye fuertemente en la estructura del recubrimiento, la revisión realizada muestra que los estudios donde se controle o se analice esta variable se encuentran incipientes.

- La técnica más utilizada para la caracterización de estos recubrimientos, es la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) asociada generalmente a la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).
- Se considera que la técnica más idónea para conseguir la composición química de las fases en los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, en Aceros; es la STEM, sin embargo la preparación de las muestras es bastante dificultosa.

5. REFERENCIAS

- [1]. A. R. Marder The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science, Volume 45, Issue 3, June 2000, Pages 191-271.
- [2]. ASM Metals Handbook Volume 5 - Surface Engineering. 1993.
- [3]. ASM Metals Handbook Volume 9 - Metallography and Microstructures.1993.
- [4]. E. Pavlidou, N. Pistofidis, G. Vourlias, G. Stergioudis. Modification of the growth-direction of the Zinc coatings associated with element additions to the galvanizing bath. Materials Letters 59 (2005) 1619– 1622.
- [5]. E.M. Bellhouse, J.R. McDermid. Analysis of the Fe–Zn interface of galvanized high Al–low Si TRIP steels. Materials Science and Engineering A 491 (2008) 39–46.
- [6]. F. García, A. Salinas, E. Nava. The role of Si and Ti additions on the formation of the alloy layer at the interface of hot-dip Al–Zn coatings on steel strips. Materials Letters 60 (2006) 775–778.
- [7]. G.K. Mandal, D. Mandal, S.K. Das, R. Balasubramaniam and S.P. Mehrotra. Microstructural study of galvanized coatings formed in pure as well as commercial grade Zinc baths. Transactions of the Indian Institute of Metals. Vol. 62, Issue 1, February 2009, pp. 35-40.
- [8]. Gerardo González, Anahan Pacheco. Evaluación microestructural de recubrimientos de Zn-4Al, Zn-6Al y Zn-10Al sobre un Acero SAE 1020 sometido a ensayos de tracción. Acta Microscopica Vol. 19, Supp. A, 2010, pp. 78 – 83.
- [9]. Jonathon Elvins, John A. Spittle, David A. Worsley Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion. Corrosion Science, Volume 47, Issue 11, November 2005, Pages 2740-2759.

- [10]. Lu Jintang, Che Chunshan, Kong Gang, Xu Qiaoyu, Chen Jinhong. Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot-dip galvanized steels. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5277 – 5281.
- [11]. M. Manna, G. Naidu, N. Rani, N. Bandyopadhyay. Characterisation of coating on rebar surface using Hot-dip Zn and Zn-4.9Al-0.1 misch metal bath. *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 8, 15 January 2008, Pages 1510-1516.
- [12]. M. Ranjan, R. Tewari, W. J. Van Ooij and V. K. Vasudevan. Effect of Ternary Additions on the Structure and Properties of Coatings Produced by a High Aluminum Galvanizing Bath. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Volume 35, Number 12 / diciembre de 2004.
- [13]. M. Safaeirad, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh. Effect of microstructure and texture on formability and mechanical properties of hot-dip galvanized steel sheets. *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 196, Issues 1-3, 21 January 2008, Pages 205-212.
- [14]. Monojit Dutta, Shiv Brat Singh. Effect of strip temperature on the formation of an Fe₂Al₅ inhibition layer during hot-dip galvanizing. *Scripta Materialia*, Volume 60, Issue 8, April 2009, Pages 643-646.
- [15]. N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, G. Stergioudis. Microstructure of Zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection. *Materials Letters* 60 (2006) 786–789.
- [16]. P. Schmid, K. Uran, F. Macherey, M. Ebert, H.-J. Ullrich, D. Sommer and F. Friedel. X-ray diffraction and scanning electron microscopy of galvanized coatings on steel. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 393, Number 8 / abril de 2009.
- [17]. Peng Bicao, Wang Jianhua, Su Xuping, Li Zhi, Yin Fucheng. Effects of Zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing. *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 9, 1 February 2008, Pages 1785-1788.
- [18]. S. M. A. Shibli and R. Manu. Application of the electrochemical machining technique for the characterization of Zinc coatings. *Journal of Materials Science*, Volume 43, Number 12 / junio de 2008.
- [19]. Xinhua Wang, Jintang Lu, Chunshan Che, Gang Kong. The behavior of lead during the solidification of Zn-0.1Al-0.1Pb coating on batch hot-dipped steel. *Applied Surface Science*, Volume 254, Issue 8, 15 February 2008, Pages 2466-2471.