

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CONTRA LA CORROSIÓN DE UNA NUEVA COMPOSICIÓN DE BAÑO DE ZINC COMO RECUBRIMIENTO DE PERFILES GALVANIZADOS EN CALIENTE

E. J. Alvarez V. M.Sc.^{(1)*}, J. E. Torres S. Ph.D.^{(2)*}

(1) Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte, COLOMBIA.

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad del Norte, COLOMBIA.

*Grupo de investigación en Materiales, Procesos y Diseño (GIMYP), Universidad del Norte

ejalvarez@uninorte.edu.co jtorres@uninorte.edu.co

RESUMEN

El presente trabajo evalúa la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de zinc aplicado sobre perfiles metálicos de acero ASTM A36 a través del proceso de galvanización por inmersión en caliente, desarrollando y utilizando una nueva composición de baño de zinc (98% Zn, 1%Ni) y comparando estos resultados con un baño de zinc casi puro 99.9% de Zn.

Para las pruebas de resistencia a la corrosión se utiliza una cámara de niebla salina para simular las condiciones de ambientes marinos ricos en ion cloruro el cual facilita la generación del fenómeno de corrosión sobre el material en estudio. Estos resultados de desgaste por la corrosión son correlacionados con el estudio microestructural y el microanálisis químico, como es la caracterización de las diferentes películas y elementos que conforman el nuevo recubrimiento y su composición para el cual se utiliza un Microscopio SEM con microsonda EDX.

Como resultado final se obtiene una mejora en la resistencia a la corrosión del recubrimiento de zinc aplicado con el nuevo baño, en comparación con el baño estándar, esto debido al cambio microestructural en una de las fases presentes del recubrimiento con presencia de níquel, la cual trabaja como barrera protectora contra el fenómeno de la corrosión e incrementa la resistencia del recubrimiento.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Resistencia a la corrosión, Galvanización por inmersión en caliente, Recubrimiento, Baño de zinc.

1. INTRODUCCIÓN

La NACE “The National Association of Corrosion Engineers” define la corrosión como el deterioro de un material, generalmente un metal, como resultado de una reacción química con su ambiente”, por lo cual es claro que el fenómeno de la corrosión resulta indeseable en la industria porque tiende a disminuir la vida de servicio, en forma funcional o estética, para todo componente metálico que haga parte de una estructura, máquina, construcción, planta de producción u otros. Para minimizar o reducir este fenómeno existen muchos métodos de protección, y uno de amplia aplicación industrial para proteger aceros utilizados en estructuras es la galvanización por inmersión en caliente, debido a que el recubrimiento de zinc aplicado sobre la superficie de acero trabaja como un ánodo de sacrificio brindando una excelente protección.

Se conoce que no todos los ambientes poseen las mismas condiciones, existen unos ambientes más corrosivos que otros, y esto es a causa de estar influenciados por las costas marinas (ambientes salinos), por fuertes condiciones de polución (ambientes industriales y urbanos) o simplemente por condiciones ambientales rurales que se pueden considerar normales.

Si se tienen estructuras de acero trabajando en el ambiente más agreste que propicia el fenómeno de la corrosión, es decir una atmósfera marino-industrial-tropical, se debe aplicar un recubrimiento que permita alargar su vida útil, tanto a nivel de resistencia a la corrosión, como propiedades mecánicas, apariencia física y estética.

La industria colombiana que presta el servicio de recubrimiento metálico a través del proceso de galvanización por inmersión en caliente, utiliza una composición casi única o estándar del baño de zinc al 99.9% en peso, haciendo uso del cumplimiento de la Norma Técnica Colombiana NTC 3320 “Recubrimiento de zinc (galvanizado) por inmersión en caliente en productos de hierro y acero”. También esta norma establece en su numeral 4.5 que “el volumen de trabajo de baño de zinc de galvanizado deberá contener un valor promedio no menor del 98% de zinc en peso”, por lo cual se tiene un 2% de tolerancia el cual puede ser aprovechado para agregar otras soluciones al baño de zinc, apoyados en este precepto y en investigaciones desarrolladas previamente donde se adicionan elementos al baño de zinc, para evaluar el desempeño del recubrimiento contra el fenómeno de la corrosión, y también teniendo en cuenta lo expuesto por el Doctor Francisco Martínez en su tesis doctoral [1], el cual plantea que “la preparación superficial del metal base, el control de la temperatura de recubrimiento y la composición del baño”, son los factores que afectan en mayor medida a los productos galvanizados, y cuando son controlados estos tres factores en sus valores óptimos, se puede conseguir un producto recubierto de alta calidad”.

Los primeros estudios registrados con respecto al tema de la adición de elementos de aleación al baños de zinc para aplicarlo como un recubrimiento se realizaron en 1959 por J.J. Sebesty y R.H. Palmer [2, 3] que estudiaron la influencia del estaño, el cadmio y el cobre en la estructura y el espesor de las capas galvanizadas y demostraron que en las concentraciones poco aleadas en el baño (menos de 0.05%), ningunas de las adiciones anteriores tienen algún efecto evidente. Sin embargo, en concentraciones más altas (del orden de 1%-2%) ocurren cambios significativos en el aspecto, el peso y la constitución de las capas. Estudios posteriores realizados por doctor W. Radeker [4] en el año de 1961, también observó la influencia de los mismos elementos como adiciones de aleación individuales en el baño de galvanización y encontró que en concentraciones hasta el 1%, el cadmio y el estaño no tienen ningún efecto en la constitución de la capa, mientras un incremento en el contenido de cobre a 1% causa una disminución proporcional del peso y del espesor de capa. Estudios más recientes realizados en el año de 1994 por los doctores N. Katiforis y G. Papadimitriou [5], también experimentaron adicionando cobre, cadmio y estaño en el baño de galvanización cambiado sistemáticamente entre 0.3% y 3.0% y su efecto sobre la constitución de las capas se examina y se compara con las capas obtenidas de un baño de zinc puro, siguiendo en esta línea de investigación el laboratorio de Metalurgia Física de la Universidad de Thessaloniki, en Grecia, ha desarrollado a partir del año 2003 hasta el presente año una serie de publicaciones

dirigidas por los doctores Georgios Stergioudis, Nicolas Pistofidis y Georgios Vourlias los cuales se centran en el proceso de galvanización por inmersión en caliente. En uno de sus artículos publicados [6], se analiza la influencia en las propiedades de la capa de zinc introducido ciertos elementos de aleación al baño de zinc fundido, como son: aluminio, cobre, estaño, níquel, y plomo, por lo cual todos los resultados de estas publicaciones, sus procesos y procedimientos experimentales sirven de apoyo para el desarrollo de esta investigación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la etapa de experimentación se evalúa la resistencia a la corrosión desde el punto de vista de la funcionalidad del recubrimiento aplicado sobre un perfil metálico, para lo cual se trabaja con dos composiciones de baño de zinc diferentes: un baño con una composición de zinc puro y otro baño al cual se le ha adicionado 1% en peso de Níquel. Dentro de una cámara de niebla salina se acelera el proceso de corrosión, simulando las condiciones de ambientes marinos ricos con el ion cloruro, pero se debe tener en cuenta que estas pruebas sirven solo como una aproximación del comportamiento a la corrosión [7], y se complementan desde un punto de vista microestructural con la caracterización de las diferentes capas que conforman el recubrimiento, sus propiedades y composición.

Las muestras de estudio se obtienen de un perfil de acero ASTM A-36 HR, cuyas dimensiones son 2x2x1/8 pulgadas por 19,69 pies (6 m) de longitud, cortados en tramos de 10 cm de largo utilizando una cortadora eléctrica de disco abrasivo. Se generan dos baños de zinc y se aplica el recubrimiento utilizando una línea a escala laboratorio del proceso de galvanización por inmersión en caliente, la cual inicia con una etapa de limpieza superficial, que incluye un desengrase, enjuague, decapado y enjuague nuevamente, continuando con una preparación superficial en un baño flux y secado, por último la inmersión de la pieza y su posterior enfriamiento, para finalizar con una medición del espesor de película y verificar que cumpla con el numeral 5.1 Espesor del recubrimiento, de la Norma Técnica Colombiana NTC 3320 Recubrimiento de zinc (galvanizado) por inmersión en caliente en productos de hierro y acero [8], la cual establece que el espesor mínimo de recubrimiento debe ser de 85 μm (3,4 mils) para el perfil utilizado.

Una vez obtenidas las probetas galvanizadas se introducen en la cámara de niebla salina y se da cumplimiento a la norma ASTM B-117 (Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus1) que evalúa la pérdida de masa del recubrimiento relacionada con el tiempo de exposición a la niebla, para así obtener un estimativo de su resistencia a la corrosión, también se calcula la velocidad de corrosión basados en la ecuación 1 planteada por el doctor Denny A. Jones en su libro “Principios y prevención de la corrosión”[9].

$$\mu\text{m} / \text{año} = \frac{87600 W}{D A T} \quad (\text{Ecu. 1})$$

Donde W es la pérdida de masa en gramos, D es la densidad en gramos por centímetro cúbico, A es el área en centímetros cuadrados y el tiempo en horas es T.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se mide el espesor de cada recubrimiento de acuerdo a lo planteado en el numeral 7.2.1. Norma NTC 3320 que establece la medición magnética del espesor galvanizado, el instrumento utilizado para medir el espesor está configurado en “Mils” que son milésimas de pulgada, la cual es equivalente a micrómetros, multiplicando el valor por 25,4. En la tabla 1 se registran los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 1. Resultados promedios de la pérdida de masa del recubrimiento expuesto a la niebla salina.

Tipo de composición	Cantidad de Probetas	Espesor inicial del recubrimiento e_i	Masa inicial	Masa final	Δ Masa perdido	Espesor final del recubrimiento e_f	Δe	Tiempo dentro Cámara de niebla salina
%	No.	μm	g	g	g	μm	μm	horas
99,9% Zn	5	157	257,8	257,5	0,3	149	8	48
99,9% Zn	5	119	238,3	237,8	0,5	105	14	96
99,9% Zn	5	150	248,3	247,7	0,6	133	17	120
99,9% Zn	5	165	240,4	239,7	0,7	145	20	144
98% Zn, 1%Ni	5	158	234,0	233,8	0,2	152	6	48
98% Zn, 1%Ni	5	186	248,1	247,7	0,4	135	11	96
98% Zn, 1%Ni	5	146	248,8	248,3	0,5	172	14	120
98% Zn, 1%Ni	5	120	237,4	236,9	0,5	106	15	144

La figura 1 muestra el comportamiento de la pérdida de masa del recubrimiento que genera una reducción del espesor de película en función del tiempo expuesto a un ambiente durante su vida de servicio, y se relaciona que por cada hora que la probeta permanece dentro de la cámara de niebla salina equivalente aproximadamente a dos semanas expuesta a un ambiente salino.

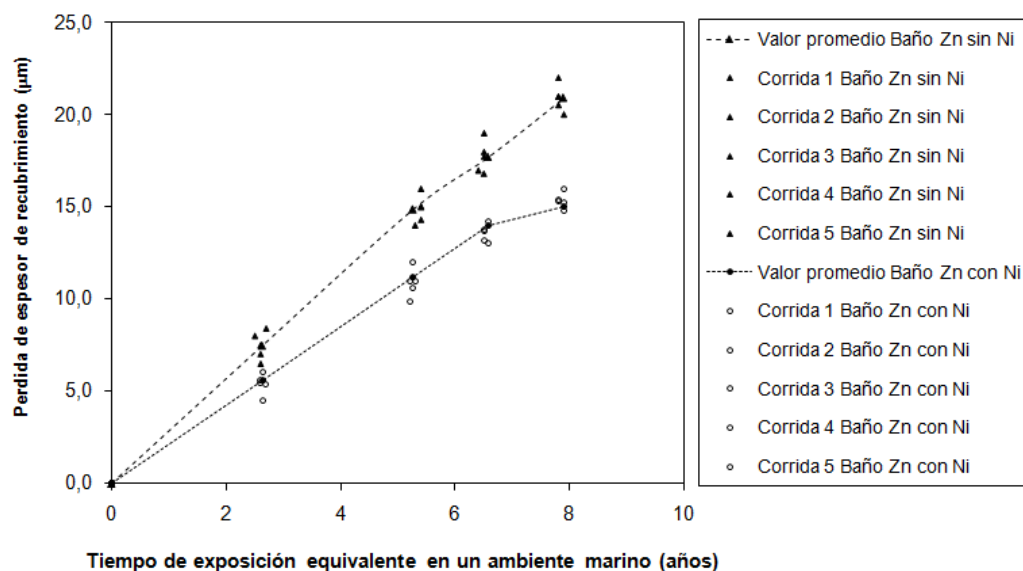
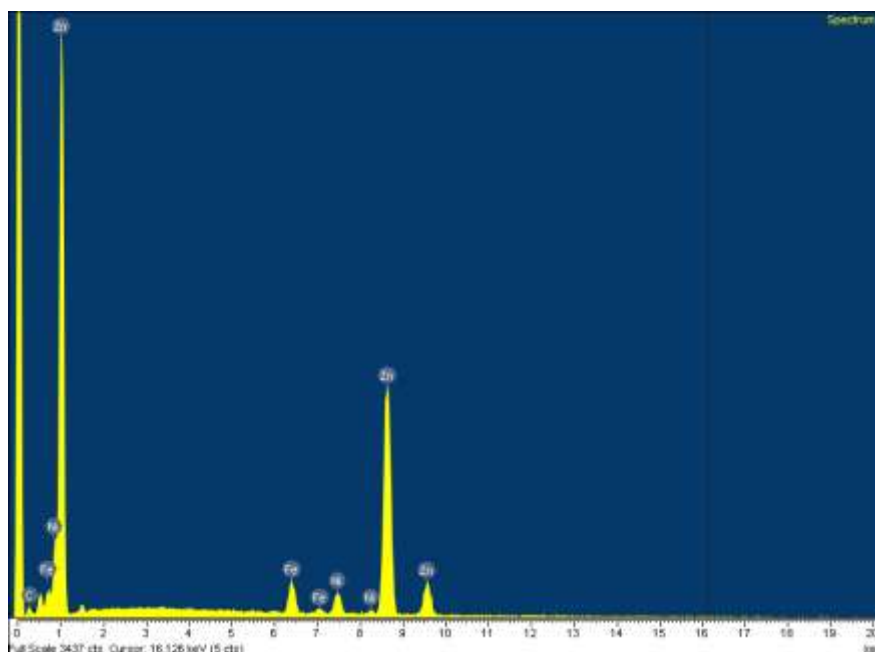


Figura 1. Grafica de la pérdida de masa del recubrimiento en función del tiempo de exposición en un ambiente salino.

Al evaluar el desempeño de resistencia a la corrosión de cada recubrimiento se encuentra que los dos poseen un valor sobresaliente, porque la penetración del recubrimiento por año es menor que 25 $\mu\text{m/año}$, tomado de los valores de la tabla 1, pero al comparar el desempeño entre sí, existe una diferencia apreciable de velocidad de penetración promedio por año, equivalente a unos 5 a 6 $\mu\text{m/año}$ de diferencia después de unos 8 años de servicio, por lo cual la velocidad de corrosión del recubrimiento con la aplicación del nuevo baño es menor en comparación con el baño de zinc estándar, como se observa en la figura 1. El análisis espectrométrico realizado con un Microscopio SEM con microsonda EDX permite establecer la composición de cada uno de los elementos presentes en el recubrimiento, y se logra determinar la fase en la cual se haya alojado el níquel depositado en el baño de zinc. En la figura 2 queda consignado el resultado grafico del análisis espectrométrico, junto a los valores porcentuales obtenidos.



Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	15.18	0.2609	10.49	1.52	38.61
Fe K	29.12	1.1209	4.68	0.20	3.71
Ni K	27.59	1.2788	3.89	0.19	2.93
Zn K	426.65	0.9500	80.94	1.40	54.75
Totals			100.00		

Figura 2. Grafica de la espectrometría realiza al recubrimiento obtenido usando un baño de zinc aleado con 1% de peso en níquel.

Una vez realizados todos los análisis espectrometricos se comparan las dos estructuras obtenidas para cada recubrimiento, para el baño de zinc puro tomado como referencia se compara su microestructura con la presentada en el Handbook Volumen 9 “**Metallography and Microstructures**” [10]. Se observa una correlación directa con los resultados obtenidos, además se aprecian las fases presentes del recubrimiento, mientras que el recubrimiento que se obtiene con presencia de níquel causa un cambio físico en la forma de la microestructura de las capas formadas

en el nuevo recubrimiento en comparación con uno sin níquel, aquí se forman granos de zinc-níquel dentro de una matriz que contiene solamente zinc, como se observa en la figura 3.

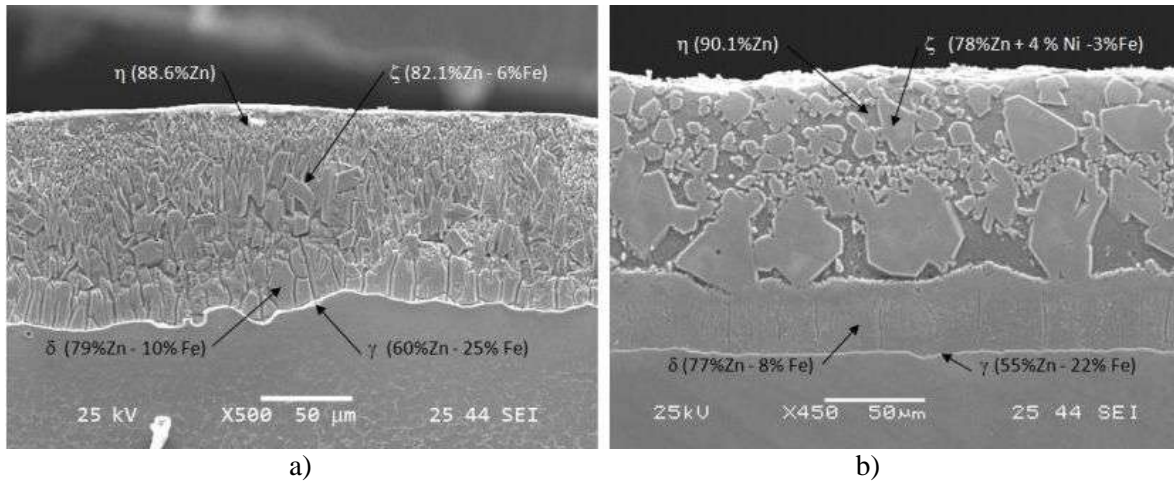


Figura 3. Microestructura del recubrimiento obtenido a través del proceso de galvanización por inmersión en caliente, a) Recubrimiento con baño de zinc sin níquel, b) Recubrimiento con baño de zinc y adición de níquel

Una vez las probetas galvanizadas son colocadas en la cámara de niebla salina, la cual acelera el proceso de corrosión, se vuelve a observar el recubrimiento con el microscopio SEM. La figura 3a muestra el recubrimiento antes de ingresar a la cámara, mientras que la figura 3b muestra una probeta extraída de la cámara, y en esta se puede apreciar que la matriz de zinc puro se va perdiendo primero y donde están presentes los granos Zn-Ni permanecen y son los que protegen la capa δ la cual se encuentra de manera continua antes de llegar al sustrato metálico (acero). Estos granos generan una barrera de protección y son los que permiten generar una mayor resistencia a la corrosión del recubrimiento. Lo anterior permite comprender por qué el fenómeno de corrosión es sectorizado sobre ciertas zonas del recubrimiento aplicado cuando las probetas son extraídas de la cámara de niebla salina y luego son limpiadas.

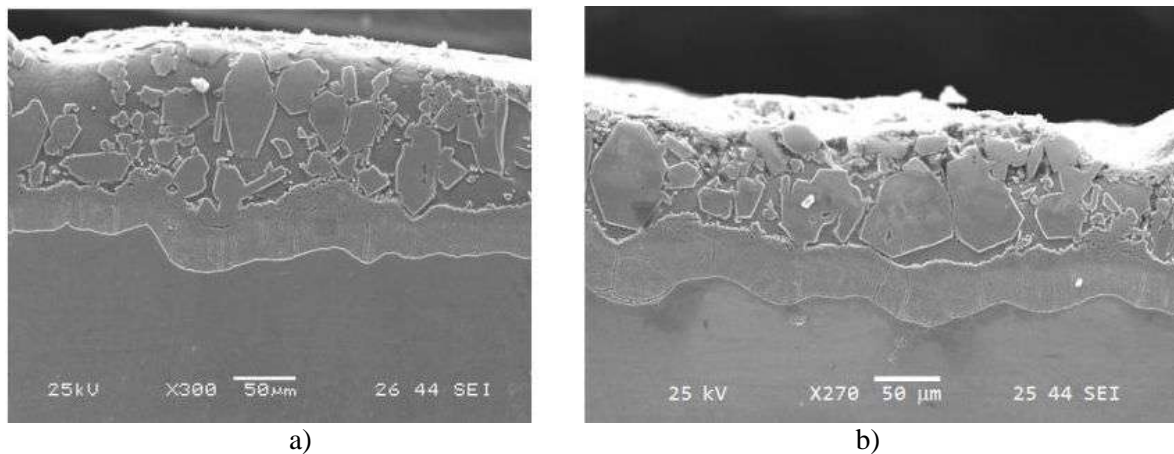


Figura 3. a) Microestructura del recubrimiento antes de la prueba de corrosión. b) Microestructura del recubrimiento afectado por el fenómeno de corrosión.

4. CONCLUSIONES

Pequeñas cantidades de elementos de aleación sobre el baño de zinc, en este caso de níquel, inferiores al 2%, producen variaciones significativas en la forma, propiedades y desempeño del recubrimiento contra el fenómeno de la corrosión. Se encontró que la forma de la microestructura de la capa zeta ζ de un recubrimiento que se ha aplicado con un baño fundido de zinc puro (99.0%) desaparece con respecto a un recubrimiento al cual se le ha adicionado 1,0% en peso de níquel. Es decir, el níquel inhibe la formación de cristales alargados característicos de esta fase y da paso a la formación de granos hexagonales compuestos de níquel inmersos en una matriz de fase eta η de zinc puro. La matriz de zinc puro en el recubrimiento se comporta como ánodo de sacrificio para proteger el acero de la corrosión, pero los granos de zinc-níquel generan una barrera protectora de mayor resistencia que la presentada únicamente por el zinc, por lo cual se incrementa la resistencia a la corrosión y así también la vida útil del acero recubierto que se encuentra expuesto a un ambiente salino.

La norma establece que para cumplir con parámetros de calidad el espesor del recubrimiento debe ser mínimo 80 micrómetros para el perfil utilizado, y en promedio el espesor de película obtenido después de proceso de galvanización por inmersión en caliente osciló entre los 130 a 180 micrómetros, y se obtiene que en unos 8 años el espesor se reducirá en unos 15 micrómetros, con lo cual se puede concluir que este recubrimiento de protección contra la corrosión, antes de llegar a la capa γ que es la capa que está adherida al sustrato del acero quede expuesta al ambiente, pueden transcurrir en promedio unos cincuenta años, pero recordando que todo depende del ambiente al cual este expuesto el recubrimiento y también porque habrá puntos de mayor penetración de corrosión que otros, pero de manera general el proceso de galvanización por inmersión en caliente es uno de los métodos de protección contra la corrosión de mayor aplicación en la industria.

REFERENCIAS

1. F. Martínez de Pinsón, "Optimización mediante técnicas de minería de datos del ciclo de recocido de una línea de galvanizado", (Tesis doctoral). España. 2003.
2. J.J. Sebisty and R.H. Palmer, Investigation Rep. IR 59-58, Ottawa Mines Branch Department of Mines and Technical Surveys, 1959.
3. J.J. Sebisty and R.H. Palmer, 6Th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Interlaken, 1961, pp. 215-234.
4. W. Radeker, F.K. Peters and W. Friehe, 6th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Interlaken, 1961, pp. 238-264
5. N. Katiforis and G. Papadimitriou. Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanizing bath on the structure, thickness and cracking behaviour of the galvanized coatings. Surface and Coatings Technology, Volume 78, Issues 1-3, January 1996, Pages 185-195
6. G. Stergioudis, N. Pistofidis, G. Vourlias, D. Tsipas. "The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings". Crystal Research Technology. 39 No 1. Pages 23-29. 2004
7. G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, E. K. Polychroniads, D. Tsipas. Corrosion mechanism under accelerated atmospheric conditions. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 6 No. 1. March 2004, p.315-320
8. NTC 3320. Recubrimiento de cinc (galvanizado) por inmersión en caliente de productos de hierro y acero". Editada por el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). 1992-01-05
9. Jones Denny, Principles and prevention of corrosion. 2nd. ed. Prentice Hall, USA. p. 572, 1996.
10. Metals Handbook Volumen 9 "Metallography and Microstructures" METAL PARK : ASM INTERNATIONAL. USA 1985