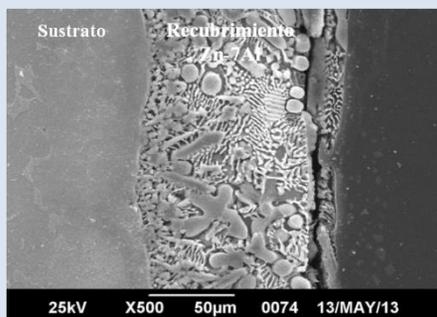


## INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS Zn-7Al POR INMERSIÓN EN CALIENTE SOBRE ACERO

Yraima Rico, Jeanette Hernández<sup>1\*</sup>

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

\*e-mail: jeanette\_hernandez2000@yahoo.com



## RESUMEN

En numerosos procesos comerciales de galvanizados por inmersión en caliente, se agrega aluminio al baño con diversas finalidades, entre ellas inhibir la formación de capas Zn-Fe para aumentar la resistencia a la corrosión. Este trabajo tiene como objetivo determinar la influencia de la velocidad de enfriamiento (agua a temperatura ambiente, aire quieto y dentro del horno) sobre la microestructura y comportamiento a la corrosión que presentan los recubrimientos Zn-7Al, depositados por inmersión en caliente sobre un acero AISI 1015. La metodología incluye inspección visual, medición de espesores y ensayos de adherencia según las normas ASTM A123 y ASTM B571. La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría EDS. Se efectuaron ensayos de polarización potenciodinámica en solución de NaCl al 3,5%. Los resultados revelaron que los recubrimientos enfriados en agua no cumplen con los requisitos de calidad exigidos por las normas. La microestructura del recubrimiento enfriado en aire está compuesta por dendritas ricas en cinc y un microconstituyente interdendrítico eutéctico Al-Zn-Fe; los recubrimientos enfriados en agua muestran la mezcla eutéctica segregada en la intercara recubrimiento/acero, y los enfriados dentro del horno, presentan un microconstituyente monotectoide de morfología dendrítica. Para los ensayos de corrosión se excluyeron los recubrimientos enfriados en agua por no poseer calidad aceptable y se utilizó un recubrimiento de cinc comercial para comparar. Los recubrimientos enfriados en el horno presentaron un comportamiento activo-pasivo, mientras que el enfriado en aire y de cinc comercial están en disolución. La diferencia en la velocidad de corrosión entre los recubrimientos enfriados en aire y horno puede ser atribuida a fases con mayor cantidad de aluminio presentes en los enfriados en horno. Se concluye que la velocidad de enfriamiento durante la solidificación de los recubrimientos Zn-7Al influye significativamente en la calidad, microestructura y comportamiento a la corrosión.

*Palabras Claves:* Recubrimientos Zn-7Al, velocidad de enfriamiento, eutéctico Al-Zn-Fe

## INFLUENCE OF COOLING RATE ON MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF COATINGS ZN-7AL HOT DIP ON STEEL

## ABSTRACT

In many commercial processes of hot-dip galvanized, aluminum is added to the bath for various purposes, including inhibiting the formation of Zn-Fe layer to increase corrosion resistance. This work aims to determine the influence of the cooling rate (water at room temperature, still air and inside the furnace) on the microstructure and corrosion behavior of coatings Zn-7Al deposited by hot dip on a steel AISI 1015. Methodology includes visual inspection, thickness measurement and adhesion tests in according to the standards ASTM A123 and ASTM B571. Microstructural characterization was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy and EDS spectrometry. Potentiodynamic polarization tests were made in NaCl 3.5% solution. The results revealed that the water-cooled coatings do not comply with the quality requirements for standards. The microstructure of the coating in air-cooled consist Zn-rich dendrites and microconstituent interdendritic eutectic Al-Zn-Fe; water quenched coatings show eutectic segregated at the interface coating/steel, and cooled in the furnace, show a monotectoid microconstituent of dendritic morphology. For corrosion testing were excluded water quenched coatings for not having acceptable quality and commercial zinc coating was used to compare. Coatings cooled in the furnace presented active-passive behavior, while the cold air and commercial zinc are in dissolution. The difference in corrosion rate between the coatings cooled in air and furnace can be attributed phases greater amount of aluminum present in the furnace cooled. It is concluded that the cooling rate during solidification of the Zn-7Al coatings significantly influences the quality, microstructure and corrosion behavior.

*Keywords:* Coatings Zn - 7Al, cooling rate, eutectic Al-Zn-Fe

## 1. INTRODUCCIÓN

En numerosos procesos comerciales de galvanizados por inmersión en caliente, se agrega aluminio al baño líquido con el fin de aumentar cada vez más la vida útil de los aceros recubiertos. En los últimos años se han efectuado numerosas investigaciones acerca de los recubrimientos Zn-Al aplicados por inmersión en caliente sobre el acero, ya que se ha determinado que exhiben una resistencia a la corrosión superior a los recubiertos convencionales con cinc puro y el aluminio inhibe la formación de capas Zn-Fe, que en muchos casos, son compuestos frágiles que desmejoran considerablemente la resistencia mecánica del recubrimiento y su ductilidad; sin embargo, se debe ampliar el estudio para establecer la influencia de diferentes factores operacionales durante el proceso de inmersión en caliente, sobre las propiedades de estos recubrimientos [1,2,3].

Estas aleaciones Zn-Al se han dividido en tres grandes grupos: baños con bajas adiciones de aluminio, < 0,1 % en peso; baños con 5 % de aluminio tipo Galfan y con 55 % en peso de aluminio denominados Galvalume. Este trabajo tiene como objetivo determinar la influencia de la velocidad de enfriamiento luego de la extracción del baño líquido, sobre la microestructura y comportamiento a la corrosión que presentan los recubrimientos de Zn con 7% en peso de Al, depositados por inmersión en caliente sobre un acero AISI 1015. Se diseñó una metodología experimental que incluye la fabricación de los recubrimientos a nivel de laboratorio, sobre un acero de bajo contenido de carbono con la apariencia y calidad aceptable comercialmente y basadas en los requerimientos de las normas internacionales asociadas [2,4].

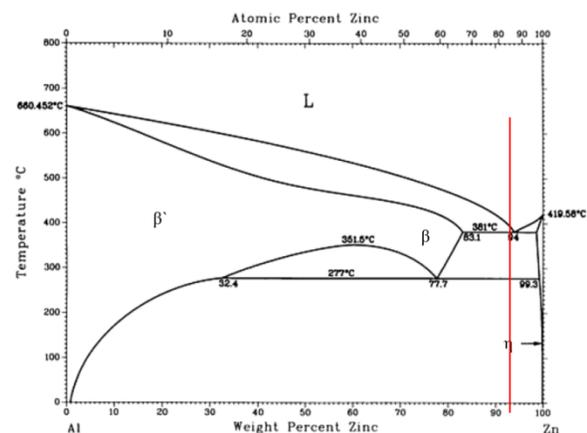
### 1.1 Fases de equilibrio, sistema Zn-Al

En la Figura 1, se puede observar el diagrama de fases en equilibrio del sistema Zn-Al, las fases  $\beta'$  y  $\beta$  representan porciones ricas en Al y Zn respectivamente, de una solución sólida de aluminio con estructura cristalina FCC. La fase  $\eta$  representa una solución sólida terminal rica en Zn (98,8-100 % en peso de cinc). Es importante destacar una zona crítica de inmiscibilidad (miscibility gap) de las fases  $\beta'$  y  $\beta$ , que origina la transformación monotectoide a una temperatura de 277 °C [5].

Para una aleación de Zn con 7% de aluminio en

peso, al cruzar la línea de *liquidus* comienza la solidificación de dendritas de la fase  $\beta$ , al alcanzar la temperatura eutéctica 381 °C, se produce la transformación y todo el líquido remanente se transforma en la mezcla eutéctica interdendrítica  $\eta + \beta$ . Posteriormente a una temperatura de 277 °C ocurre la transformación monotectoide, donde  $\beta$  se transforma en su totalidad en la mezcla  $\eta + \beta'$ , donde  $\beta'$  presenta un mayor contenido en aluminio que  $\beta$ .

Sin embargo es importante destacar que la disolución del hierro en la intercara recubrimiento/acero es de mucha importancia y al introducir este elemento en el recubrimiento, se forman compuestos Al-Zn-Fe, ya que el aluminio presenta una gran afinidad química con el hierro [5,6,7].



**Figura 1.** Diagrama de fases de equilibrio Al-Zn, donde se destaca con línea roja la aleación Zn-7Al [2].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se cortaron 15 muestras de 50 mm x 25,4 mm x 3 mm, las superficies de las muestras se desengrasaron con detergente, para el decapado se sumergieron en una solución de ácido clorhídrico al 15% con constante agitación por un tiempo de 5 min, finalmente por un tiempo de 1 min se sumergieron en una solución de 60 g/L de cloruro de amonio para el fluxado y se secaron con aire a temperatura ambiente. Los parámetros del proceso de cincado se muestran en la Tabla 1, una vez extraídas las muestras del baño líquido se utilizaron tres modos de enfriamiento: agua a temperatura ambiente, aire quieto y enfriamiento dentro del horno.

**Tabla 1.** Parámetros del proceso de cincado.

<i>Parámetro</i>	
Tiempo de inmersión en el baño	180 s
Modo de inmersión	Agitación
Temperatura del baño	550-600 °C
Enfriamiento luego de la extracción	Agua
	Aire Quieto
	Dentro del horno

Las muestras fueron evaluadas en su apariencia, acabado superficial y espesor según lo establecido en la norma ASTM A123. Así mismo, se realizaron ensayos de adherencia (rayado y doblado) de los recubrimientos fabricados mediante los métodos recomendados por la norma ASTM A123 y ASTM B571 respectivamente [8,9]. Para los ensayos de rayado se utilizó un cuchillo robusto y se aplicó una presión manual considerable, se trazaron 3 líneas longitudinales lejos de los bordes, para evaluar los daños en la superficie, tomando como criterio de rechazo el desprendimiento del recubrimiento. Por otra parte, el ensayo de doblado se efectuó a 180° y se utilizó como causa de rechazo la descamación del recubrimiento.

Las muestras recubiertas se prepararon por métodos convencionales de metalografía y se atacaron químicamente con Nital al 5%, la caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) [10,11]. Por otra parte, se seleccionaron muestras recubiertas con diferentes velocidades de enfriamiento y recubiertas con cinc puro de grado comercial, para realizar ensayos de corrosión electroquímica y las curvas de polarización potenciodinámica en soluciones acuosas de NaCl al 3,5%. Posteriormente se obtuvieron las corrientes y potenciales de corrosión, mediante la intersección de las líneas de Tafel anódica y catódica generadas de las curvas de polarización mencionadas anteriormente [12].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

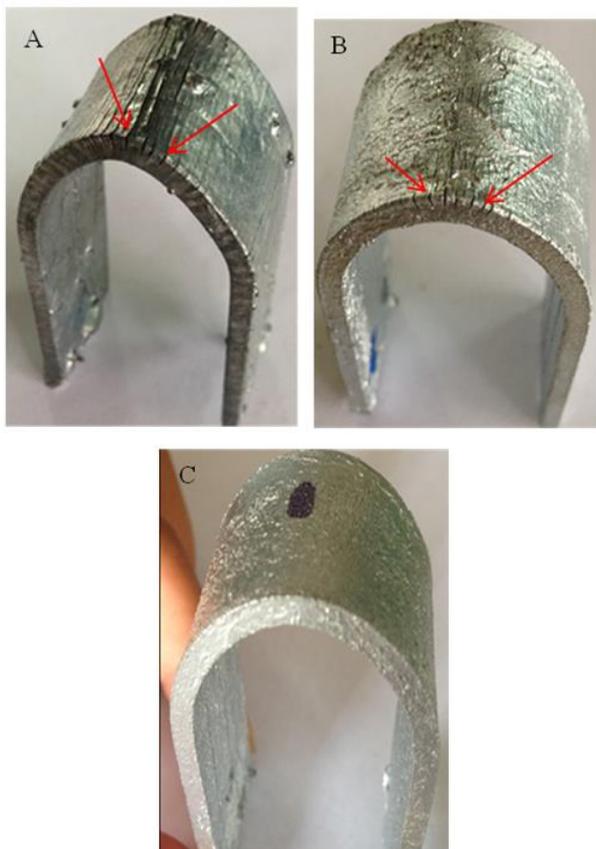
Los resultados obtenidos en la inspección visual revelan que los recubrimientos presentan variadas apariencias y acabados superficiales; sin embargo se destacan los recubrimientos enfriados en agua, ya que presentaban una marcada cantidad de ampollas

debido a la posible generación de gases que se producen sobre la superficie del recubrimiento por el elevado gradiente de temperatura a la cual fueron sometidas, esos daños de los recubrimientos enfriados en agua no son aceptados por la norma ASTM A123, ya que generan desprendimiento del mismo. Los recubrimientos enfriados en aire y horno presentan una apariencia y acabado superficial aceptable por la referida norma; así mismo los resultados de la medición de espesores de los recubrimientos, determinaron que cumplen con el mínimo establecido (65  $\mu\text{m}$ ) para el tipo y espesor del material, sin embargo estos son bastantes heterogéneos y grandes (200-400  $\mu\text{m}$ ) en comparación a los recubrimientos de cinc comerciales; lo cual se atribuye al proceso de preparación superficial, especialmente al fluxado, el cual es responsable de la mojabilidad del baño líquido sobre la muestra de acero; por otro lado la agitación de las muestras dentro del baño líquido puede ayudar a aumentar la difusión del aluminio hacia la superficie del acero y por lo tanto aumenta la reactividad de este con el material base ayudando al crecimiento del recubrimiento.

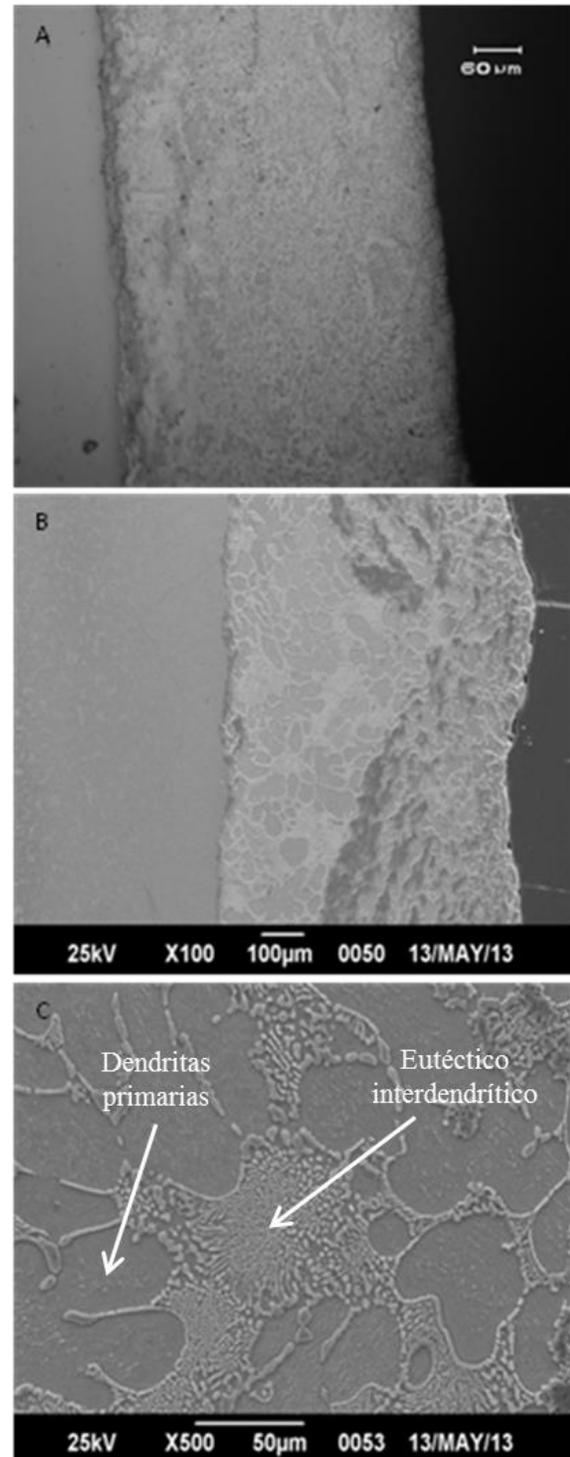
En los ensayos de adherencia efectuados a los recubrimientos por el método recomendado por la norma ASTM A123, referido a un ensayo de rayado, se observa que en ninguna de las muestras se produjo levantamiento ni remoción del recubrimiento, sólo en una de las enfriada por agua se detalla daño en un área donde se ubica una ampolla; eso implica que la adherencia de los recubrimientos son aceptables según este ensayo. Por otra parte, los resultados del ensayo de doblez efectuado a las muestras recubiertas para medir la adherencia según la norma ASTM B571 (Figura 2), reflejan diferencias en los daños superficiales entre los recubrimientos enfriados en agua (Figura 2A), con respecto a los enfriados en aire (Figura 2B) y horno (Figura 2C), donde los resultados de estos últimos son excelentes; sin embargo aun cuando se observó agrietamiento excesivo en las enfriadas en agua, la adherencia obtenida es aceptable según este ensayo. Lo anterior indica que las velocidades de enfriamiento utilizadas en este estudio no afectan significativamente a la adherencia de los recubrimientos, evaluada según las normas descritas.

La microestructura del recubrimiento enfriado en aire quieto está compuesta por dendritas primarias

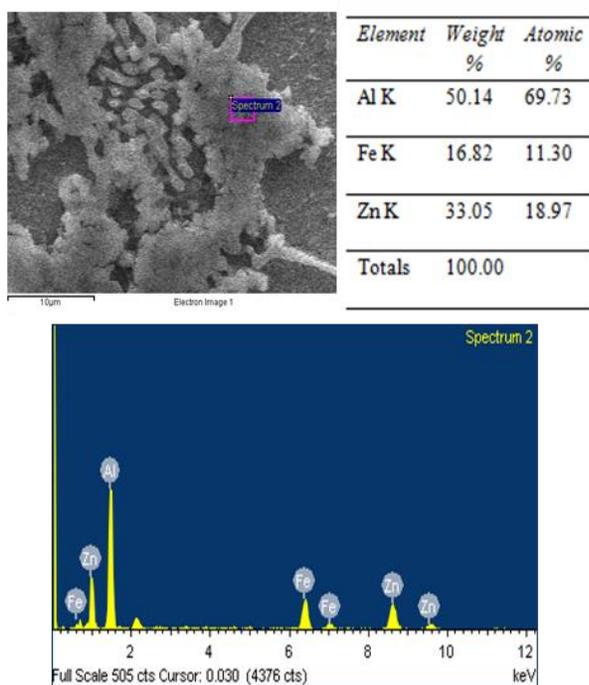
ricas en cinc y un microconstituyente interdendrítico Al-Zn-Fe que se presenta como una mezcla eutéctica ternaria, como se muestran en las Figuras 3 y 4. Esta transformación eutéctica se presenta en el sistema Zn-Al, sin embargo la difusión del hierro en la intercara sustrato/baño líquido, introduce al elemento en las reacciones químicas que ocurren en dicha intercara formándose compuestos Al-Zn-Fe, estos compuestos son de gran importancia en el control de las reacciones acero-cinc líquido, determinando el desarrollo de las posteriores fases del recubrimiento y de las propiedades de éste. Para velocidades de enfriamiento, como los recubrimientos enfriados al aire, se puede suprimir la transformación monotectoide descrita anteriormente para el sistema Zn-Al [5].



**Figura 2.** Muestras recubiertas dobladas según norma ASTM B571. A) Enfriada en agua, B) Enfriada en aire y C) Enfriada en horno. Se señala el agrietamiento de los recubrimientos con flechas rojas.



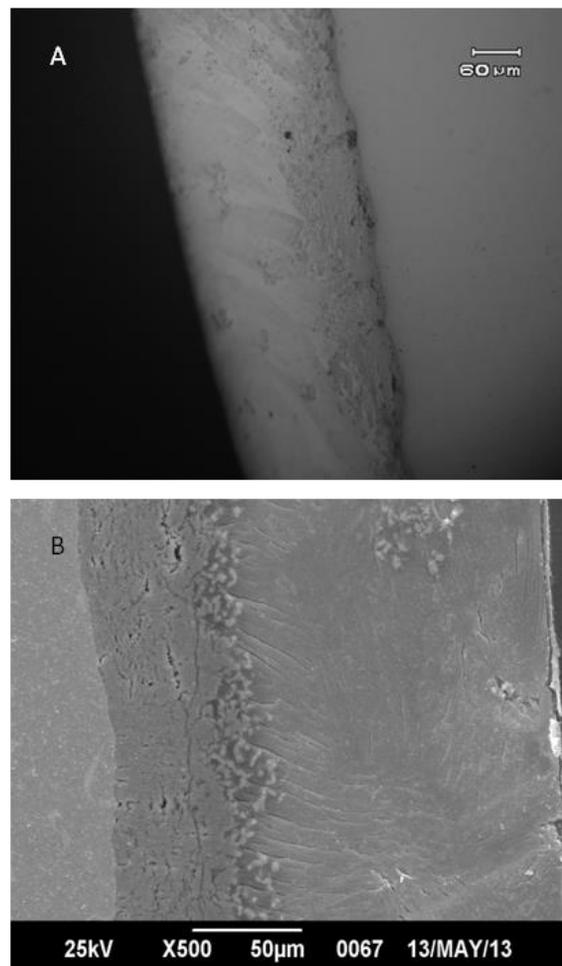
**Figura 3.** Recubrimiento enfriado en aire. A) Micrografía por MO donde se observa un espesor del recubrimiento de aproximadamente 400 µm. B) y C) Micrografías por MEB donde se observan dendritas primarias y el eutéctico interdendrítico.



**Figura 4.** Micrografía por MEB y microanálisis químico por EDS del eutéctico interdendrítico Al-Zn-Fe, de recubrimiento enfriado al aire.

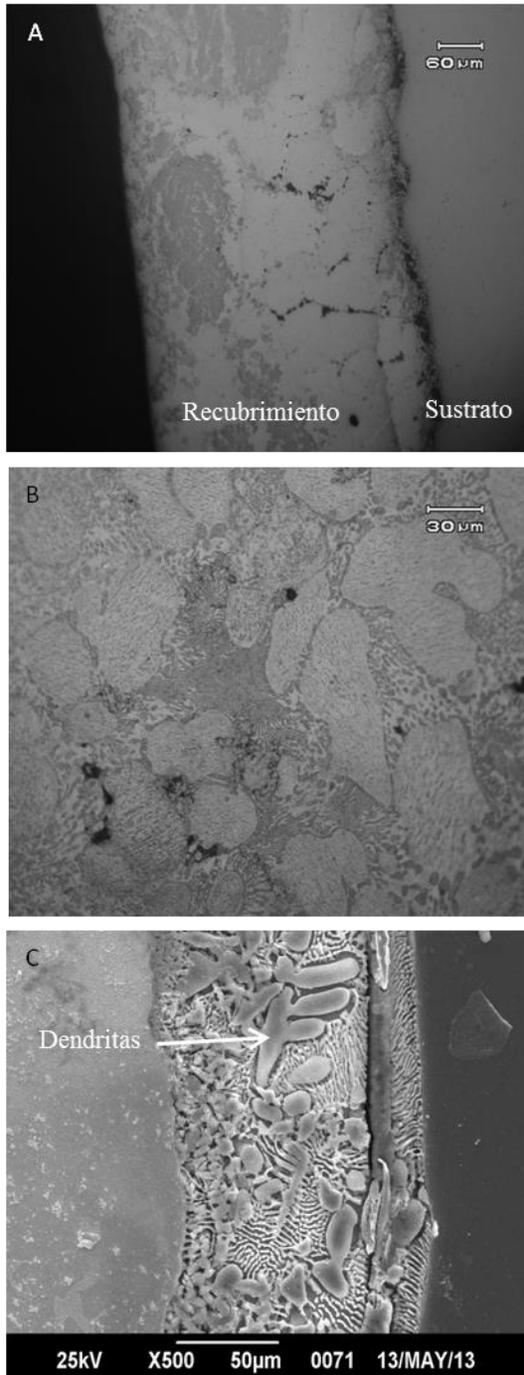
La microestructura de las muestras enfriadas en agua muestran a la mezcla eutéctica totalmente segregada en la intercara recubrimiento/acero, producto de las altas velocidades de enfriamiento que no permiten la difusión del Al y del Fe hacia el resto del recubrimiento una vez extraída la muestra del baño, como se muestra en la Figura 5, el resto del recubrimiento o la zona externa de este está conformado por cinc puro con morfología de granos columnares.

Por otra parte la microestructura del recubrimiento enfriado dentro del horno, mostró un microconstituyente posiblemente monotectoide de morfología dendrítica, transformación que predice el sistema en equilibrio Zn-Al, ver las Figuras 6 y 7. En este caso las bajas velocidades de enfriamiento que se presenta dentro del horno permite la transformación monotectoide, que es suprimida en los casos anteriores, de igual forma el tamaño de las dendritas es mayor ya que se permite el engrosamiento de las mismas.



**Figura 5.** Recubrimiento enfriado en agua. A) Micrografía por MO donde se observa un espesor del recubrimiento de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . B) Micrografía por MEB donde se observa el eutéctico interdendrítico segregado en la intercara recubrimiento/acero.

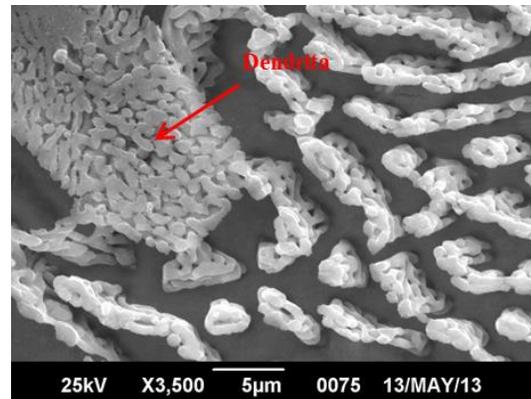
En la Figura 8 se observa el comportamiento de los recubrimientos en solución acuosa de NaCl al 3,5%, en el cual se detalla que la muestra recubierta con Zn-7Al enfriada en horno presenta un comportamiento activo-pasivo, lo cual no ocurre con los otros dos recubrimientos, los cuales siempre están en disolución. Este comportamiento lo podemos asociar con los resultados obtenidos de las microestructuras de los recubrimientos enfriados en horno y aire.



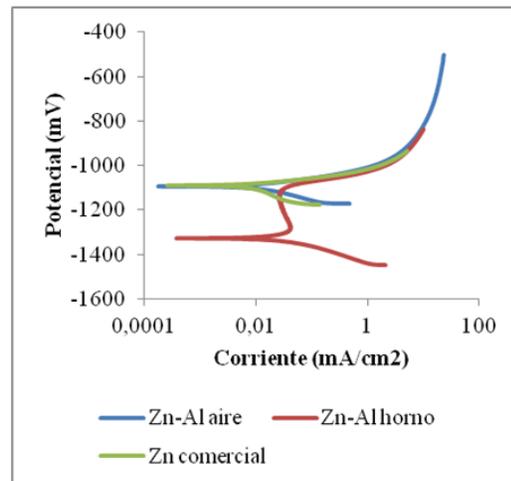
**Figura 6.** Recubrimiento enfriado en el horno. A) y B) Micrografías por MO donde se observa un espesor del recubrimiento de aproximadamente 400 μm y microconstituyente eutéctico interdendrítico. C) Micrografía por MEB donde se observan microconstituyente con morfología dendrítica.

Los recubrimientos enfriados en el horno posiblemente presentan fases que contienen una cantidad de aluminio mayor que las fases presentes

en los recubrimientos enfriados en aire, ya que los enfriados en el horno sufren la transformación monotectoide donde se producen fases con alto contenido de aluminio; esto pudiese explicar la pasivación del recubrimiento Zn-7Al enfriado en el horno. En el caso del recubrimiento enfriado en aire se observaron fases ricas en cinc, por lo que se puede explicar un comportamiento similar a un recubrimiento de cinc puro [1,4]. Cabe destacar que las fases ricas en aluminio, aunque son más activas que las fases ricas en cinc, estas primeras tienden a formar capas protectoras que pasivan el material.



**Figura 7.** Micrografías por MEB donde se observa microconstituyente posiblemente monotectoide de morfología dendrítica.



**Figura 8.** Curvas de polarización de los recubrimientos en NaCl al 3,5%.

En la Tabla 2 se observan los valores de los potenciales y corrientes de corrosión obtenidos de las curvas de polarización, donde se establece que la velocidad de corrosión del recubrimiento de Zn comercial resultó menor que la velocidad de

corrosión de los recubrimientos Zn-7Al, lo cual es lógico si tomamos en cuenta que estos últimos presentan aluminio, siendo el aluminio más activo que el cinc. Si comparamos los recubrimientos de Zn-7Al enfriados en horno y aire, observamos que la diferencia entre las velocidades de corrosión puede ser atribuida a lo explicado anteriormente, donde se estima que las fases presentes en los recubrimientos enfriados en horno presentan una mayor cantidad de aluminio que las fases presentes en los enfriados en aire, lo que hace suponer que el enfriado en horno sea más activo que el enfriado en aire. Respecto a los potenciales de corrosión, observamos que el recubrimiento de Zn-7Al enfriado en aire se comporta de manera similar al recubrimiento de cinc comercial, ya que el primero presenta fases ricas en cinc; si comparamos con el recubrimiento de Zn-7Al enfriado en el horno, encontramos una diferencia significativa con los dos anteriores, ya que se estima que en este recubrimiento existan fases ricas en aluminio, lo cual cambia la cinética del proceso corrosivo de activo a pasivo.

**Tabla 2.** Potenciales y Corrientes de Corrosión.

Recubrimiento	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)
Zn - 7Al enfriado en horno	0,0044	-1325
Zn - 7Al enfriado en aire	0,0025	-1090
Zn comercial	0,0006	-1100

#### 4. CONCLUSIONES

La velocidad de enfriamiento durante la solidificación de los recubrimientos Zn-7Al influye significativamente en la apariencia y acabado superficial de los mismos; sin embargo los ensayos de adherencia indican que esta es aceptable para todas las velocidades de enfriamiento utilizadas. Por otra parte, esta velocidad de enfriamiento y la difusión del aluminio y del hierro luego de la extracción del baño, juegan un papel de importancia en la morfología y distribución de las fases que conforman la microestructura del recubrimiento y por lo tanto en el comportamiento a la corrosión.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]. Elvins J, Spittle J, Worsley D. "Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion". Corrosion Science 47. 2005, p. 2740–2759.
- [2]. Marder A. "The metallurgy of zinc-coated steel". Progress in Materials Science 45. 2000, p. 191-27.
- [3]. Yadav A, Katayama H, Nodaa K, Masudaa H, Nishikata A, Tsuru T. "Effect of Al on the galvanic ability of Zn–Al coating under thin layer of electrolyte". Electrochemical Acta 52. 2007, p. 2411–2422.
- [4]. Barnard B, Brown S. "Modelling the relationship between microstructure of Galfan-type coated steel and cut-edge corrosion resistance incorporating diffusion of multiple species". Corrosion Science 50. 2008, p. 2846–2857.
- [5]. Rico Y, González G. "Cambios microestructurales y químicos de la aleación Zn-10Al depositadas por inmersión en caliente sobre un acero SAE 1020". Acta Microscópica Vol. 22, No. 1. 2013, p. 118 – 125.
- [6]. Giorgi M, Guillot J. "Theoretical model of the interfacial reactions between solid iron and liquid zinc-aluminum Alloy". Journal of Materials Science 40. 2005, p. 2263 – 2268.
- [7]. Mandal G, Balasubramaniam R, Mehrotra S. "Theoretical investigation of the interfacial reactions during Hot-Dip galvanizing of steel". Metallurgical and Materials Transactions, 40A, 3; ProQuest Science Journals. 2009, p. 637.
- [8]. Norma ASTM A 123-02, Standard Specification for Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coatings on Iron and Steel Products, Vol. 01.06, EE.UU. American Society for Testing and Materials, 2002.
- [9]. Norma ASTM B 571-03, Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings, Vol. 02.05, EE.UU. American Society for Testing and Materials, 2003.
- [10]. Manna M, Naidu G, Rani N, Bandyopadhyay N. "Characterization of coating on rebar surface using Hot-dip Zn and Zn-4.9Al-0.1 misch metal bath". Surface and Coatings Technology. 202(8). 2008, p.1510-1516.
- [11]. Rico Y. "Estructura y caracterización de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, sobre aceros". Redip. Unexpo. Vrb. Venezuela. Vol. 2. No. 5. 2012, p. 368 – 378.
- [12]. Li Y. "Corrosion behaviour of hot dip Zinc and Zinc-Aluminium coatings on steel in seawater". Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 4. 2001, p. 355–360.