



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA

**OBTENCIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE ZINC POR
INMERSIÓN EN CALIENTE CON
ADICIÓN DE MANGANESO Y
NÍQUEL**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A N

Daniel Hernández Ledesma
Víctor Manuel Hernández Sandoval

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Arturo Barba Pingarrón



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México que desde nuestros estudios de nivel medio superior hasta el término de nuestra carrera ha sido un segundo hogar.

A nuestra querida Facultad de Ingeniería por prepararnos profesionalmente y darnos la oportunidad de vivir momentos inolvidables dentro de sus instalaciones. En especial aquellos momentos que nos ayudaron a crear un lazo fuerte con compañeros.

A nuestro asesor, el Dr. Arturo Barba Pingarrón por su tiempo dedicado al desarrollo y conclusión de este trabajo, por sus consejos para poder mejorarlo y los conocimientos transmitidos. También queremos agradecer al Dr. José Javier Cervantes Cabello por el tiempo, apoyo y atenciones dedicadas a nosotros durante el periodo que nos asesoró.

Queremos agradecer a todos nuestros profesores, quienes durante sus clases y también fuera de ellas nos prepararon para llegar hasta este punto. A nuestros compañeros y amigos por compartir con nosotros esta gran etapa apoyándonos en todo momento.

Agradecemos especialmente a la maestra Ana Yatzin Pérez Cortés, por el gran apoyo e interés mostrado en la redacción de esta tesis, y al M.C. Jorge Luis Romero Hernández, por el gran apoyo brindado en la parte experimental y de resultados sin la cual esta tesis no hubiera sido posible.

Queremos agradecer al M.C. Rubén Martínez Bautista quien nos brindó su amistad, consejos y ayuda. Al equipo de CENISA por prestarnos sus instalaciones para las pruebas de corrosión en especial al Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos y al M.I. Jesús Rafael González Parra por su ayuda que fue fundamental para el desarrollo de los estudios de corrosión.

Por último, agradecemos al M.I Armando Sánchez Guzmán y al M.C. Raúl Gilberto Valdez Navarro por su ayuda en el préstamo de herramienta y asesoría relacionada al desarrollo de pruebas de laboratorio.

Daniel y Víctor

Agradecimientos

Gracias a mis padres Joaquín y Yolanda por siempre creer en mí, por su apoyo incondicional, por sus consejos y regaños, por ser mis compañeros y guías en este camino hacia mi sueño, por todo el esfuerzo realizado para poder permitirme llegar tan lejos, este logro es por y para ustedes.

A mis hermanos Joaquín y Sergio que siempre me apoyaron y motivaron durante toda esta etapa. Su imaginación y creatividad me ayudó a expandir mi perspectiva de las cosas. Gracias por siempre confiar en mí y apoyarme en todo momento.

A mis abuelitos Papá Lole, Mamá Oliva y Don Lupe, su ejemplo siempre me motivó a salir adelante. A mi tía y madrina Lupita por su apoyo durante la carrera. En general a toda mi familia sobre todo a mis primos que siempre me hacen pasar buenos momentos.

A mi buen amigo Victor por ser mi compañero de tesis y de aventuras durante la carrera, quien con su dedicación y empeño para hacer las cosas me motivó a mejorar como persona. Pero sobre todo por su compañía y buen humor en los momentos difíciles cuando todo parecía perdido. Después de todas esas interminables horas de trabajo por fin podemos decir ¡Misión cumplida!

A mis amigos dentro y fuera de la universidad que me brindaron su tiempo y comprensión, en especial a Sofía y Kevin con quienes compartí muy buenos momentos con sus ocurrencias.

Por último, quiero agradecer a todas esas personas, amigos y compañeros que de alguna forma me inspiraron para siempre seguir adelante.

Daniel Hernández Ledesma

Agradecimientos

Le doy gracias a mis padres Gloria y Eduardo por brindarme su apoyo y confiar en mí en todo momento, por sus esfuerzos realizados con tal de darme la oportunidad de tener una excelente educación, por acompañarme y ser mis guías dentro y fuera de la escuela. Y sobre todo por ser mis ejemplos a seguir.

A mis hermanos Armando y Jesús, quienes han sido una fuente de motivación para alcanzar mis metas, gracias por su apoyo y compañía.

Madre, padre y hermanos gracias por ser parte de mi familia, este logro es nuestro.

A mi amigo y compañero de tesis, Daniel con quien compartí una infinidad de momentos agradables, gracias por ser un enorme apoyo durante la carrera, por el tiempo dedicado a este trabajo y por la motivación a seguir adelante cuando las cosas parecían no tener salida. Lo logramos amigo ¡Ya somos inges!

A mi Perlita Citlallin por acompañarme en los últimos tiempos y apoyarme en los tiempos de confusión, a mis amigos Jorge, Carmen y Sofía por compartir charlas, paseos y momentos inolvidables.

A mis abuelos Petra y Casto, quienes cuidaron de mí desde el inicio de mis estudios, gracias por enseñarme el valor de la responsabilidad.

Finalmente, gracias abuelos, primos, tíos, amigos y compañeros por contribuir de una u otra forma al alcance de este objetivo.

Víctor Manuel Hernández Sandoval

ÍNDICE

Objetivos	1
Alcances y limitaciones	1
Alcances	1
Limitaciones	2
Introducción	3
Capítulo I. Corrosión y el uso de Zn	5
1.1. Corrosión y su prevención	6
1.1.1. Corrosión	6
1.1.2. Factores que intervienen en el proceso de corrosión	9
1.1.3. Prevención de la corrosión	9
1.1.3.1. Protección catódica	11
1.1.3.2. Pasividad	12
1.2. Los mecanismos de protección a base de Zinc (Zn)	13
1.3. Distintos métodos de protección mediante el uso de Zinc (Zn)	14
Capítulo II. Galvanizado por inmersión en caliente	19
2.1. Generalidades del galvanizado por inmersión en caliente	19
2.1.1. Vida en servicio de aceros galvanizados	20
2.1.1.1. Corrosión en medios acuosos	21
2.1.1.2. Corrosión en medios al aire libre	21
2.1.1.3. Corrosión en suelos	22
2.1.2. Proceso en continuo y discontinuo	23
2.2. Descripción del proceso de galvanizado por inmersión en caliente	25
2.2.1. Preparación de la superficie	25
2.2.2. Inmersión al baño de Zn	28
2.2.3. Intervalos de temperatura	29
2.2.3.1. Intervalo bajo de temperatura	29
2.2.3.2. Intervalo alto de temperatura	30
2.2.4. Extracción de la pieza	30
2.3. Metalurgia del recubrimiento	32
2.3.1. Formación y características de las capas intermetálicas	32
2.3.2. Diagrama de fase Fe-Zn	34
2.3.3. Aceros reactivos	36
2.3.3.1. Formación de las capas intermetálicas de un galvanizado tradicional en aceros reactivos	37
2.3.4. Modificación del galvanizado por la adición de elementos aleantes	39

Capítulo III. Efecto de la adición de pequeñas cantidades de Níquel (Ni) y Manganeso (Mn) en los recubrimientos ricos en Zinc (Zn) obtenidos mediante tecnologías de galvanizado por inmersión en caliente	41
3.1. Adición de Níquel (Ni) en el proceso de galvanizado	41
3.1.1. Preparación del baño de galvanizado	42
3.1.2. Galvanizado de aceros reactivos	44
3.1.2.1. Relación entre el contenido de Níquel (Ni) y el espesor del recubrimiento	44
3.1.2.2. Efecto del Níquel (Ni) en la formación de intermetálicos	45
3.1.3. Galvanizado de aceros no reactivos	47
3.1.4. Efecto de la adición de Níquel (Ni) en la resistencia a la corrosión	47
3.2. Adición de Manganeso (Mn) en el proceso de galvanizado	49
3.2.1. Preparación del baño de galvanizado	50
3.2.2. Relación entre el contenido de Manganeso (Mn) y el espesor del recubrimiento	51
3.2.3. Efecto de la adición de Manganeso (Mn) sobre las capas intermetálicas formadas	51
3.2.4. Efecto de la adición de Manganeso (Mn) en la resistencia a la corrosión	55
3.2.5. Acabado superficial	55
Capítulo IV. Desarrollo experimental	59
4.1. Materiales, reactivos y equipos empleados	60
4.1.1. Materiales	60
4.1.2. Reactivos	60
4.1.3. Equipo	61
4.1.4. Materiales y equipos adicionales	62
4.2. Procedimiento para la obtención de los recubrimientos	65
4.2.1. Preparación previa de equipo empleado en el proceso de galvanizado	65
4.2.2. Preparación de las probetas previas al galvanizado	65
4.2.3. Preparación del baño de galvanizado	68
4.2.4. Inmersión y extracción de las probetas	68
4.3. Desarrollo de los ensayos y técnicas de análisis	69
4.3.1. Ensayo de adherencia	69
4.3.2. Ensayo de composición química	70
4.3.2.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	71
4.3.3. Ensayo de microestructura	72
4.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	73
4.3.3.2. Microscopía óptica (MO)	73
4.3.3.3. Microdureza	74
4.3.4. Ensayo de comportamiento en corrosión	75
Capítulo V. Presentación y discusión de resultados	80
5.1. Recubrimientos obtenidos	80
5.2. Resultados del ensayo de adherencia	83

5.3. Resultados de los ensayos de composición Química	84
5.3.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	84
5.3.1.1. Análisis del polvo de Níquel (Ni)	84
5.3.1.2. Análisis superficial de los recubrimientos	85
5.3.1.3. Análisis en la sección transversal de los recubrimientos	88
5.4. Resultados de Microestructura	91
5.4.1. Espesor del recubrimiento	91
5.4.1.1. Comparación del espesor entre un galvanizado tradicional y un galvanizado con adición de Manganeseo (Mn)	92
5.4.1.2. Comparación del espesor entre un galvanizado tradicional y un galvanizado con adición de Níquel (Ni)	92
5.4.2. Morfología y espesor de las capas intermetálicas	93
5.4.2.1. Recubrimiento con Zinc (Zn)	93
5.4.2.2. Recubrimientos con Zinc (Zn) y Manganeseo (Mn)	94
5.4.2.3. Recubrimientos con Zinc (Zn) y Níquel (Ni)	95
5.4.3. Microdureza Vickers	98
5.5. Resultados de comportamiento en corrosión	99
<i>Capítulo VI. Conclusiones</i>	107
<i>Bibliografía</i>	109
<i>Referencias de información</i>	110
<i>Referencias de imágenes</i>	114
<i>Anexos</i>	118

OBJETIVOS

- Obtener recubrimientos de Zn sobre acero SAE 1012 con adición de pequeñas cantidades de Mn y Ni mediante tecnologías de inmersión en caliente para caracterizar y evaluar sus propiedades.
- Caracterizar los recubrimientos en términos de su microestructura, tipo de unión y su resistencia a la corrosión para compararlas con respecto a las de un galvanizado tradicional.

ALCANCES Y LIMITACIONES

Alcances

1. La presente investigación busca proporcionar una descripción general de la caracterización de aceros galvanizados con adición de pequeñas cantidades de Mn o Ni al baño.
2. La investigación se enfoca en comparar las propiedades generales de un galvanizado tradicional y uno con adición de pequeñas cantidades de Mn o Ni.
3. El estudio de adherencia y espesores se centra en buscar el cumplimiento de lo establecido en la norma ASTM A 123/A 123M.
4. El estudio de dureza se restringe a examinar variaciones de dureza en los recubrimientos.
5. El estudio de la microestructura se encamina a analizar el crecimiento de las capas intermetálicas y morfología de estas conforme varía la concentración de los elementos aleantes.

6. El estudio de corrosión se enfoca en determinar si la adición de elementos aleantes reduce o aumenta la velocidad de corrosión mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR por sus siglas en Ingles).

Limitaciones

1. Por disposición de equipo, el análisis de composición de las capas intermetálicas fue de carácter cualitativo, más no cuantitativo. Sin embargo, el análisis permitió identificar algunos componentes de la aleación y la proporción aproximada.
2. Dado que el equipo de medición de microdureza disponible produce una huella de mayor tamaño que la mayoría de las capas intermetálicas, no fue posible determinar la dureza de cada una de ellas.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, debido al gran avance tecnológico e industrial, se han creado una infinidad de sistemas electrónicos, mecánicos, etcétera, en donde los materiales juegan un papel fundamental para el correcto funcionamiento del sistema. Es por esto que la Ingeniería de Materiales ha crecido aceleradamente en las últimas décadas, ya que se busca obtener materiales que cumplan con una gran variedad de propiedades específicas antes no consideradas, según la aplicación donde requieran ser utilizados. En muchas ocasiones obtener estas propiedades, con un mismo material, es demasiado complejo o incluso imposible, es por esto que ha surgido la necesidad de combinar materiales, dando como resultado la mejora de las propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, ópticas, acústicas, etc. Un ejemplo de estas técnicas para mejorar las propiedades son los recubrimientos metálicos.

Los recubrimientos metálicos sirven para incrementar las propiedades de una pieza de forma superficial al aumentar su vida útil, pues dan al material resistencia al desgaste o a la corrosión, principalmente. Esto es de gran ayuda, ya que tanto el desgaste como la corrosión representan una gran pérdida económica a nivel mundial, debido a que las piezas expuestas a dichos fenómenos deben tener un mantenimiento continuo o en algunos casos, la pieza debe ser sustituida completamente.

Según el estudio Medidas Internacionales de Prevención, Aplicación y Economía de la Tecnología de la Corrosión (Impacto) publicado en 2016 por la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE por sus siglas en inglés), se estima que el costo global de la corrosión es de US\$2,5 mil millones, aproximadamente el 3,4% del Producto Interior Bruto mundial (PIB). El estudio también reveló que se podrían obtener ahorros globales de entre el 15% y el 35%, es decir entre \$375 y \$875 millones de dólares, con sólo implementar mejores técnicas de prevención (Instituto Técnico de Preparación y Tratamiento de Superficies [ITPTS], 2016). En México no hay datos precisos del costo por corrosión, pero se estima que sea de un 3% del producto interno bruto (PIB) (Arroyave, 2010).

Por estas razones es importante el estudio de nuevas técnicas de recubrimiento que incrementen su eficiencia, pues de esta manera se reducen las pérdidas económicas y se incrementa la vida útil de las piezas. Algunos ejemplos de dichos recubrimientos son el pavonado, estañado, zincado, latonado, borurado, entre otros, sin embargo, existe un proceso que sobresale entre los demás debido a su simplicidad, bajo costo y eficientes métodos de protección, dicho proceso es el galvanizado por inmersión en caliente.

Por ello, el presente trabajo busca identificar las propiedades del galvanizado por inmersión en caliente con la adición de pequeñas cantidades de Ni o Mn y posteriormente compararlos con el proceso tradicional, para comprobar si existe o no, una mejora en sus propiedades, principalmente en su capacidad de resistencia a la corrosión.

INGENIERIA



Capítulo

I

CAPÍTULO I. Corrosión y el uso de Zn

1.1. Corrosión y su prevención

En un grado u otro, la mayoría de los materiales experimentan algún tipo de interacción con un gran número de ambientes. A menudo, estas interacciones dañan la utilidad de un material como consecuencia del deterioro de sus propiedades mecánicas (por ejemplo, ductilidad y resistencia), de otras propiedades físicas o de su apariencia. En ocasiones, los ingenieros de diseño ignoran el comportamiento de degradación de los materiales en algunas aplicaciones con consecuencias negativas. (Callister, 2009, p.622)

Como menciona Callister (2009) la degradación es un factor importante en el desempeño de los materiales, por ello la Ingeniería de Materiales busca disminuir su impacto por medio de técnicas que incrementen la vida útil del material.

1.1.1. Corrosión

El tipo de degradación es diferente para cada tipo de material. En los cerámicos y especialmente en los metales existe una pérdida de material debido al intercambio de electrones, dicho deterioro recibe el nombre de corrosión, sin embargo, en los materiales cerámicos el proceso de corrosión es sumamente bajo, en comparación al de los metales, ya que estos presentan una mayor resistencia al deterioro. La corrosión en términos más generales es el proceso de deterioro de un material producido por el ataque químico o electroquímico de su ambiente. Por último, en los polímeros, este deterioro es diferente al de metales y cerámicos, ya que en este caso hay una pérdida de átomos, principalmente de carbono (C), además, existe la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas, dicho deterioro es conocido simplemente como degradación (Callister, 2009).

Las consecuencias del deterioro de las propiedades mecánicas provocan grandes pérdidas económicas e incluso, en algunas ocasiones, pérdidas humanas, dado que al ser debilitadas las propiedades de un material se vuelve susceptible a fallar provocando accidentes y/o daños al

entorno que lo rodea. Un caso de deterioro se observa en las estructuras metálicas, por ejemplo, vigas de acero donde la interacción con el medio ambiente que las rodea produce una capa de óxido en el metal. Esta capa se forma debido al efecto de la corrosión metálica, donde se produce un deterioro del metal y sus propiedades, misma que es causada por una reacción de oxido-reducción (Vázquez, en imprenta).

En los metales la corrosión generalmente es de carácter electroquímico, donde hay una transferencia de electrones de un elemento a otro. Entre los tipos más comunes de procesos de corrosión existen los siguientes: ataque uniforme, corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial, picaduras, corrosión intergranular, corrosión selectiva, corrosión por erosión y corrosión bajo tensiones (Callister, 2009).

Los metales pueden perder o ganar electrones, aunque por lo general tienden a perderlos en una semi-reacción denominada oxidación. La zona que pierde electrones o se oxida se denomina ánodo y la que los gana se denomina cátodo en una semi-reacción conocida como reducción. Las dos semi-reacciones mencionadas ocurren a la misma velocidad y no puede existir una sin la presencia de la otra, por eso son denominadas semi-reacciones. La reacción electroquímica completa de corrosión es la suma de las semi-reacciones de oxidación y reducción (Callister, 2009).

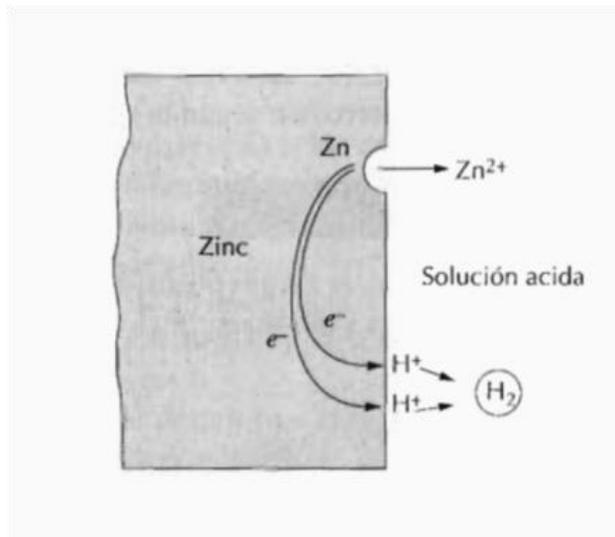


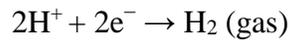
Figura 1.1. Reacción de corrosión electroquímica del Zn en solución ácida (Callister₁, 2006)

Por ejemplo, al sumergir Zn en una disolución ácida que contiene iones H^+ , como se muestra en la figura 1.1, se presenta una reacción de corrosión, donde una parte de la superficie del Zn sufre oxidación y los iones H^+ se reducen. A continuación, se muestran las dos semi-reacciones y la reacción completa de corrosión (Callister, 2009):

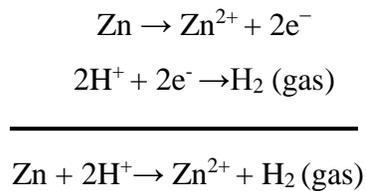
Semi-reacción de oxidación: el Zn se oxida, ya que pierde 2 electrones y da como resultado un ion de Zn:



Semi-reacción de reducción: los 2 electrones libres se transfieren a una zona próxima donde los iones H^+ se reducen y se libera H_2 en estado gaseoso:



Reacción completa de corrosión:



Como consecuencia de la oxidación, los iones metálicos pueden incorporarse a la disolución o pueden formar compuestos insolubles con elementos no metálicos.

1.1.2. Factores que intervienen en el proceso de corrosión

En el proceso de corrosión intervienen de forma directa factores ambientales como son (Callister, 2009):

- a) Velocidad del flujo: generalmente una mayor velocidad del flujo se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión, debido al efecto erosivo.
- b) Temperatura: generalmente un aumento en la temperatura produce un incremento en la velocidad de corrosión, debido a que se intensifica el ataque, por aumentar las velocidades de difusión y las conductividades de los electrolitos.
- c) Composición del medio: un incremento en la concentración de las sustancias corrosivas no siempre lleva a un aumento de la velocidad de corrosión, ya que en materiales susceptibles a pasivarse, este aumento puede resultar en la pasivación del material, disminuyendo de esta forma la corrosión del material.

Los procesos de manufactura también influyen en el fenómeno corrosivo, un ejemplo claro son los metales que fueron deformados en frío los cuales son más susceptibles a sufrir corrosión que el mismo metal deformado en caliente. Los procesos de manufactura pueden producir corrosión localizada, dicho fenómeno sucede cuando una pieza es sometida a deformación en zonas específicas, convirtiéndolas en áreas anódicas y en consecuencia propensas a la corrosión con respecto a las zonas sin deformar.

1.1.3. Prevención de la corrosión

Las técnicas más utilizadas para la prevención de la corrosión son:

- 1) Selección del material: consiste en seleccionar adecuadamente el material para un ambiente corrosivo específico, sin embargo, en muchas ocasiones el costo llega a ser un

factor decisivo, dado que económicamente puede no ser factible utilizar el material que ofrece la mejor resistencia a la corrosión, por lo cual es necesario utilizar otro material y/o recurrir a otras medidas de protección.

2) Disminución de la agresividad corrosiva del ambiente: la modificación del medio ambiente es otra técnica usualmente empleada en la prevención de la corrosión, generalmente estas modificaciones consisten en disminuir la temperatura y/o la velocidad del flujo, originando una disminución en la velocidad de corrosión. También existe la posibilidad de modificar la concentración de ciertas sustancias para producir la pasivación del metal o reducir la agresividad del medio ambiente agregando sustancias llamadas inhibidores cuyos mecanismos de protección varían, siendo los más comunes:

- Reacción química con los especímenes activos que provocan la corrosión para eliminarlos.
- Reacción química con la superficie para interferir con la semi-reacción de oxidación o de reducción, según sea el caso, para retrasar las reacciones.
- Formación de un recubrimiento muy delgado.

3) Aplicación de barreras físicas: esta técnica es más efectiva, ya que presenta protección contra la mayoría de los tipos de corrosión mencionados anteriormente, además, son empleados cuando las técnicas de prevención ya descritas resultan inviables. Estas barreras se encuentran en forma de películas y recubrimientos superficiales, las cuales deben tener un alto grado de adherencia, ser resistentes al deterioro mecánico, además, de ser inertes al medio ambiente corrosivo, de esta forma la corrosión se ve frenada.

Los recubrimientos metálicos además del efecto barrera pueden contar con mecanismos de protección adicionales: protección catódica y pasivación. Algunos recubrimientos metálicos pueden presentar más de un mecanismo de protección, tal es el caso del Zn que cuenta con los tres mecanismos de protección: 1) efecto barrera, 2) protección catódica y 3) pasivación.

1.1.3.1. Protección catódica

La protección catódica es el suministro de electrones desde una fuente externa hacia el metal que se desea proteger, convirtiéndolo de esta forma en el cátodo de la reacción de corrosión. Algunas técnicas de protección catódica son (Callister, 2009):

- Par galvánico: este tipo de protección emplea un par galvánico, formado por el metal que se desea proteger y otro que sea más reactivo, generalmente se emplean metales localizados en el extremo anódico de la serie galvánica, este metal recibe el nombre de ánodo de sacrificio. Ambos metales se encuentran conectados eléctricamente. De esta forma el ánodo de sacrificio experimenta oxidación cediendo los electrones al metal protegido. Un ejemplo de esta protección se muestra en la figura 1.2, donde el Magnesio (Mg) actúa como ánodo de sacrificio, ya que cede electrones por medio de un hilo de cobre (Cu) a la tubería de acero.

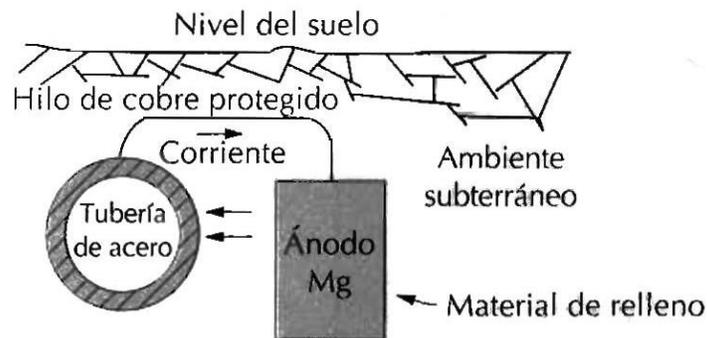


Figura 1.2. Protección por par galvánico en una tubería subterránea con ánodo de sacrificio de magnesio (Callister₂, 2006)

- Corriente impresa: en este caso los electrones son cedidos por una fuente externa de corriente directa. La terminal positiva se conecta a un ánodo inerte, el cual suele ser grafito, mientras que la terminal negativa es conectada a la estructura que se desea proteger (cátodo). Entre ánodo y cátodo debe existir un conductor eléctrico que permita el flujo de corriente, completando así el circuito eléctrico. En la figura 1.3, se observa un depósito subterráneo que es protegido de la corrosión mediante una corriente impresa. El

rectificador suministra electrones al ánodo inerte el cual redirige los electrones a través de un medio conductor al depósito, el cual está conectado a la terminal negativa del rectificador para cerrar el circuito eléctrico.

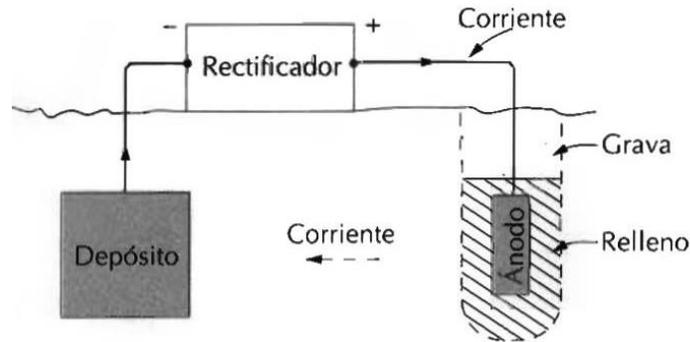


Figura 1.3. Protección por corriente impresa en un depósito subterráneo (Callister₂, 2006)

1.1.3.2. Pasividad

Algunos metales y aleaciones en condiciones ambientales específicas pierden la reactividad química y por consiguiente la capacidad de corroerse, a dicho fenómeno se le conoce como pasividad. La pasividad ocurre cuando en la superficie de un metal o aleación se forma una capa delgada de óxido altamente adherente y que sirve como barrera para una posterior corrosión del material, de esta manera el material se vuelve inerte (Callister, 2009).

Algunos ejemplos de metales que presentan esta característica son el aluminio (Al), cromo (Cr), zinc (Zn), titanio (Ti) y níquel (Ni). En el caso de aleaciones un ejemplo muy común es el acero inoxidable, el cual está compuesto por un mínimo de 11% de Cr, el cual le otorga la capacidad de formar una película protectora en ambientes corrosivos (Callister, 2009). Un caso muy conocido se muestra en la figura 1.4, donde la estatua de la libertad cambió de color debido a la pasivación, generando una pátina en la superficie del cobre.



Figura 1.4. Pasivación del cobre (Internet 1)

El fenómeno de pasivación es un mecanismo de protección altamente eficiente, sin embargo, se debe tener en cuenta que cada material pasivado solo funciona en un rango de temperatura y pH determinado, por lo que, si estas se modifican llevándolas fuera del rango, el material puede pasar de estado pasivo a activo.

1.2. Los mecanismos de protección a base de Zinc (Zn)

Los recubrimientos a base de Zn presentan una ventaja respecto a otros métodos de protección, donde la única forma de protección consiste en aislar el sustrato del medio ambiente corrosivo por medio de un recubrimiento, el cual al degradarse o ser removido deja a la zona desprotegida y vulnerable al medio ambiente ocasionando su oxidación y corrosión, en algunas ocasiones incluso se puede acelerar el efecto de corrosión como en el caso del niquelado (Vázquez, en imprenta).

Los mecanismos de protección que posee el Zn son:

- Efecto barrera: consiste en el aislamiento del sustrato del medio ambiente corrosivo.
- Protección catódica: se refiere a la protección de áreas en las cuales el sustrato está al descubierto. Esta protección se debe a la diferencia de potencial electroquímico entre el Zn y el Fe, de esta manera tiene lugar la formación de una pila zinc-electrolítico-acero,

donde la estructura de acero es el cátodo mientras que el Zn es el ánodo, y por tanto, el que se corroe.

- Pasivación: el Zn al ser sometido a la atmósfera crea una capa de óxido en su superficie que es altamente compacta y adherente, la función de esta capa de óxido es proteger al Zn interno para evitar su corrosión progresiva.

1.3. Distintos métodos de protección mediante el uso de Zinc (Zn)

Debido a la gran eficiencia de los tres mecanismos de protección, mencionados anteriormente, el Zn es uno de los materiales más usados para combatir la corrosión en aceros. En la industria de los recubrimientos metálicos existen diferentes métodos para obtener una capa de Zn sobre la superficie del acero y así protegerlo de una posible corrosión, dichos métodos se describen a continuación (Vázquez, en imprenta):

- Galvanización por inmersión en caliente: es el proceso más utilizado para la protección de aceros contra la corrosión, este proceso consiste en aplicar una capa de Zn sobre la superficie del metal a proteger. La aplicación de la capa se consigue sumergiendo el metal en un baño de Zn fundido. La velocidad de corrosión del Zn es sumamente lenta, ya que la relación de áreas superficiales ánodo-cátodo es muy grande. Este método será descrito a detalle en los capítulos siguientes.
- Pinturas ricas en Zn: las pinturas ricas en Zn pueden usarse en regiones que hayan quedado expuestas al medio ambiente debido al desprendimiento del recubrimiento protector. Dado que las pinturas presentan una alta porosidad, se puede mejorar la permeabilidad adhiriendo micas u otros materiales para alargar la vida en servicio de la pintura.

Para que una pintura produzca protección catódica, como en el caso de un recubrimiento, el porcentaje de Zn en la pintura debe ser superior al 85%. Los espesores de las pinturas

suelen clasificarse en tres grupos: bajo (10-20 micrómetros), medio (40-80 micrómetros) y alto (80-120 micrómetros). Generalmente las pinturas son aplicadas con sistemas automatizados, ya que con ellos se obtienen capas uniformes.

Su principal inconveniente es el inadecuado alcance de la pintura en zonas de difícil acceso, además, la vida en servicio sin mantenimiento es muy inferior a la del galvanizado por inmersión en caliente.

- Sherardizado: es un proceso de difusión en el cual se crea una capa aleada de intermetálico. El proceso se realiza en un horno giratorio donde se introduce Zn en polvo, arena y las piezas a recubrir, posteriormente la temperatura es elevada entre 380 y 390 °C para llevar a cabo la difusión del Zn en el acero. El tiempo de estancia suele ser de algunas horas ello depende del espesor de la capa deseado.

La estructura de este tipo de recubrimiento es similar al que se obtiene con el galvanizado por inmersión en caliente, ya que en ambos existe difusión, sin embargo, en el sherardizado no existe la capa exterior de Zn fundido η , por lo cual el acabado es mate. Este proceso permite la protección de lugares de difícil acceso con espesores de 15- 45 micrómetros.

- Plaqueado mecánico: el plaqueado mecánico se lleva a cabo a temperatura ambiente y consiste en colocar dentro de un reactor que gira axialmente, Zn en polvo, bolas de vidrio y las piezas a recubrir, las cuales deben ser previamente sometidas a un pretratamiento químico superficial para dejar la superficie activada. Cuando el reactor comienza a girar, el polvo de Zn es golpeado por las bolas de vidrio en contra de la superficie de la pieza, de esta manera se lleva a cabo un aleado mecánico entre el Zn y la superficie de la pieza.

Dado que el plaqueado mecánico se lleva a cabo a temperatura ambiente, no existe difusión y en consecuencia tampoco componentes intermetálicos. El intervalo de espesores se contempla en la norma EN-ISO-12683 y van de 6 a 107 micrómetros. Debido a que el

principio del plaqueado mecánico se basa en el golpeteo entre las bolas de vidrio y la superficie de las piezas, este proceso solo permite recubrir zonas de fácil acceso.

- Recubrimiento electrolítico de Zn (Zincado): es la obtención de un depósito de Zn puro, a partir de la inmersión de la pieza a recubrir, en un contenedor que contiene sales de Zn, haciéndolo actuar como el cátodo de una pila electrolítica. En estas condiciones los iones de Zn se reducen a Zn metálico y se depositan sobre el cátodo. Existen procedimientos de depósito por vía ácida y básica.

Los espesores obtenidos van de 5 a 25 micrómetros dependiendo de la eficiencia del proceso y de la corriente aplicada. En cuanto a la adherencia, esta depende de la limpieza superficial de la pieza a recubrir. Las normas que establecen la calidad de este tipo de recubrimiento son la ISO-EN-1239 y la ISO-EN-10152.

El zincado no recubre zonas inaccesibles a menos que se recurra a disposiciones específicas del ánodo. Las piezas zincadas se usan en ambientes poco corrosivos o donde el aspecto superficial sea importante, por ejemplo, en algunos bastidores de la industria automotriz.

- Zincado por proyección térmica: este proceso consiste en la proyección de gotas de Zn fundido por medio de un gas comprimido contra la superficie de la pieza, se utiliza una pistola de metalización con llama o arco eléctrico, la cual se alimenta con polvo o alambre de Zn. Este proceso es adecuado para piezas que no pueden galvanizarse por inmersión, o piezas que no pueden ser sometidas a calentamiento debido a una posible deformación por tensiones térmicas.

Para tener una buena adherencia la superficie debe estar granallada. Los espesores que se obtienen están entre 25 y 250 micrómetros. La norma que establece las características de los recubrimientos metalizados con Zn es la ISO-EN- 22063.

- Deposición física en fase vapor: el proceso consiste en evaporar el Zn por medio de resistencias, inducción, con láser, por haz de electrones, entre otros, posteriormente la pieza a recubrir se hace pasar a través del vapor de Zn para que en su superficie se lleve a cabo la condensación del Zn. Los espesores que se obtienen por este método son menores a 10 micrómetros.

INGENIERIA



Capítulo

II

Capítulo II. Galvanizado por inmersión en caliente

2.1. Generalidades del galvanizado por inmersión en caliente

La galvanización por inmersión en caliente es el proceso con la máxima protección anticorrosiva para cualquier producto fabricado de material férreo, acero o fundición. Consiste básicamente en sumergir las piezas dentro de un baño de Zn fundido. Las piezas recubiertas por este proceso son ampliamente utilizadas tanto en obras industriales, civiles, comerciales y urbanas (Vázquez, en imprenta).

El fundamento de este proceso reside en la obtención de una serie de capas de intermetálicos, producidas por la difusión que tiene lugar cuando la pieza es sumergida en el baño, principalmente compuesto de Zn fundido, aunque como se verá posteriormente, el baño metálico puede contar con pequeñas cantidades de elementos de aleación, Ni y Al principalmente. Debido a que las piezas se sumergen totalmente en el metal líquido, se garantiza que la superficie queda completamente recubierta y protegida de los efectos corrosivos del medio ambiente. Las normas que establecen las características de este proceso son: ASTM A 123/A 123M, ISO 1461, ASTM A385 y ASTM A780, mientras que en México se cuenta con la norma NMX-H-004 (Vázquez, en imprenta).

Ningún otro procedimiento puede igualarlo en cuanto a la seguridad, duración y bajo costo de conservación a largo plazo, es por esta razón que más del 50% del consumo de Zn se destina a esta aplicación. Dado que el mantenimiento de las piezas galvanizadas es casi nulo, la galvanización por inmersión en caliente resulta ser un proceso más económico, en comparación de aquellos que tienen un costo inicial menor, pero que llevan implícitos costos adicionales de mantenimiento (Vázquez, en imprenta).

El bajo costo económico, la facilidad del proceso y sus eficientes mecanismos de protección, son las principales razones por las que el galvanizado por inmersión en caliente, suele ser el

proceso elegido por las industrias para proteger piezas metálicas contra la corrosión (Vázquez, en imprenta).

2.1.1. Vida en servicio de aceros galvanizados

La protección a la corrosión del galvanizado es directamente proporcional al espesor del recubrimiento, por lo tanto, el periodo de vida del acero galvanizado depende del espesor y de las condiciones ambientales en las cuales se encuentre el recubrimiento.

La norma ISO 9223 establece una clasificación dependiendo del tipo de ambiente siendo en exterior o en interior, zona costera o no y al grado de contaminación o humedad ambiental, proporcionando una ligera idea sobre la vida en servicio que pueden tener los recubrimientos galvanizados.

El Zn puede reaccionar como un ácido o base (anfótero), es soluble en medios ácidos y alcalinos. Su estabilidad viene dada en términos de pH, siendo un rango de 6.5 a 12.5 un ambiente idóneo para su desempeño óptimo (Vázquez, en imprenta).

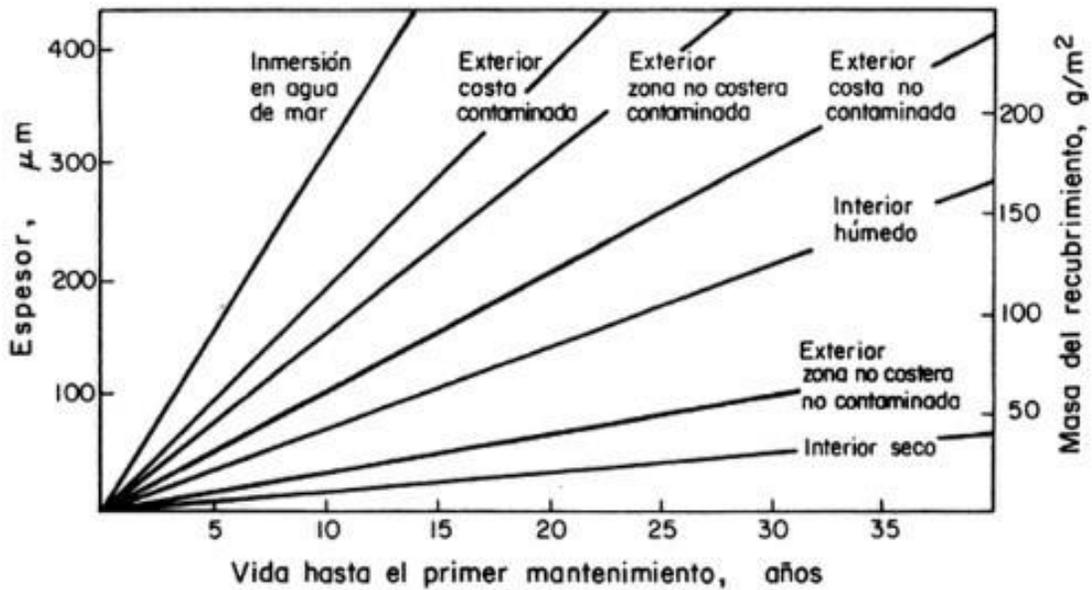


Figura 2.1. Vida en servicio del galvanizado (Vázquez y Damborenea, 2000)

La figura 2.1, muestra un aproximado de la vida en servicio del galvanizado para distintas condiciones ambientales en función a los espesores del recubrimiento.

2.1.1.1. Corrosión en medios acuosos

Solo se recomienda el empleo de tubería galvanizada si se garantiza que la temperatura del agua que va a circular no va a sobrepasar los 60°C, dado que alrededor de esta temperatura se puede producir una inversión de potencial provocando que sea el acero quien se corroa con preferencia al Zn del recubrimiento (Vázquez, en imprenta).

En el caso de tuberías es importante evitar la combinación de materiales que tengan potenciales de corrosión muy diferentes, ya que esto puede generar una pila de corrosión o celda galvánica. Por ejemplo, la combinación de Cu (catódico) con Zn (anódico) forma una pila de corrosión.

2.1.1.2. Corrosión en medios al aire libre

El empleo de acero galvanizado en ambientes aéreos permite clasificar la agresividad de las atmósferas en cuatro grandes grupos (Vázquez, en imprenta):

Grupo 1. Ambientes rurales: el elemento agresivo de las atmósferas rurales es la humedad condensada, la cual, puede acelerar su efecto si la condensación se produce en resquicios. Esto debido a que la zona menos aireada es la más anódica provocando una corrosión localizada.

Grupo 2. Ambientes urbanos: en este caso las causas fundamentales de la corrosión proceden de la contaminación producida por la circulación de vehículos y las calefacciones domésticas; es decir, de NO_x y de SO₂. También es importante el efecto del contenido de partículas derivadas de combustiones incompletas o de las meras cenizas, que favorecen la condensación de la humedad. En muchos casos se sobreimpone el efecto

derivado de la mayor o menor proximidad de zonas industriales que se dan en muchas poblaciones.

Grupo 3. Ambientes marinos: el elemento agresivo en las atmósferas marinas es, además de la humedad, el contenido en cloruro sódico que se arrastra por el viento desde el mar y se disuelve en las zonas de condensación de agua o acumulación por la lluvia. Este efecto tiene un alcance de 1.5km de la costa dependiendo de las condiciones orográficas y climatológicas de la región. Esto se ve agravado debido a que la condensación de la humedad por cambios de temperatura se da con mayor frecuencia, ya que la humedad ambiental es próxima a la de saturación.

Grupo 4. Ambientes industriales: en las zonas industriales existe una abundancia de gases ácidos, que son los que tienen un efecto más perjudicial, por lo tanto, un menor contenido de gases ácidos produce un aumento en la vida en servicio del Zn.

2.1.1.3. Corrosión en suelos

En el caso de los suelos naturales el factor a tener en cuenta es la permeabilidad. Un suelo arenoso y bien ventilado será mucho menos corrosivo que un suelo arcilloso y perpetuamente húmedo. Así mismo, un suelo reductor, donde pueden existir ácidos húmicos los cuales son más corrosivo que un suelo que tenga un carácter más oxidante (Vázquez, en imprenta).

En el caso de materiales sólidos artificiales, como el hormigón, el comportamiento del acero galvanizado es excelente con la única condición de que su pH no supere los 12.5. Dado que el hormigón es un material con cierta porosidad, la diferencia de permeabilidad al aire puede producir pilas de corrosión por aireación diferencial.

2.1.2. Proceso en continuo y discontinuo

En la industria del galvanizado por inmersión en caliente existen dos procesos diferentes, ejemplificados en la figura 2.2, en continuo (figura 2.2a) y discontinuo (figura 2.2b). Ambos procesos tienen el mismo fin, formar un recubrimiento de Zn que proteja a la pieza de la corrosión, sin embargo, existen diferencias marcadas como por ejemplo la metalurgia del recubrimiento y el tiempo de inmersión en el baño. En cuadro 2.1, se muestran las principales diferencias entre cada proceso (Vázquez, en imprenta).

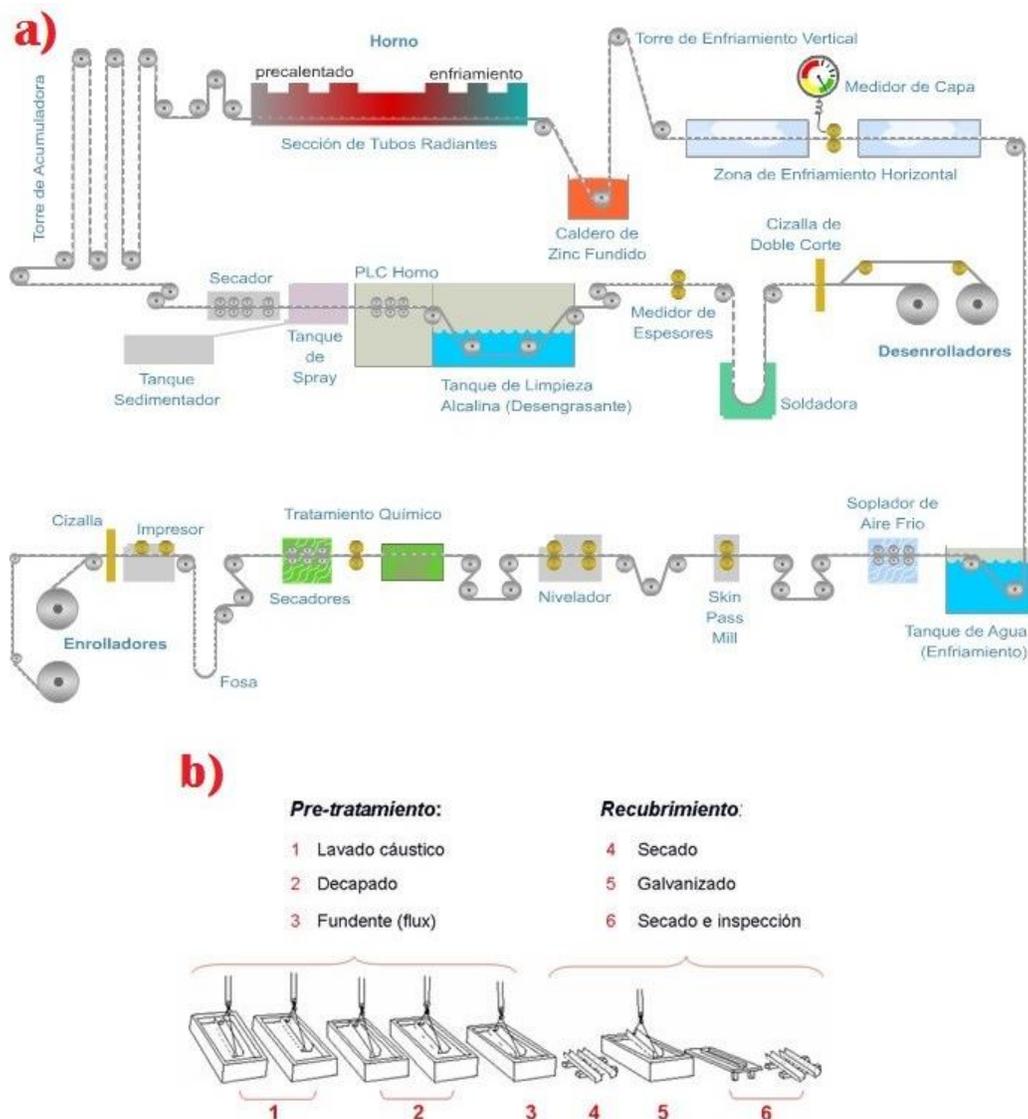


Figura 2.2. Proceso de galvanizado por inmersión en caliente a) en instalación continua (Internet 2) y b) en instalación discontinua (Internet 3)

Cuadro 2.1.

Características de los procesos en continuo y en discontinuo

	Continuo	Discontinuo
Tipos de piezas destinadas al proceso	Alambre Bandas Láminas	Piezas con la forma final del producto (tornillos, vigas, tuercas)
Modo de inmersión de las piezas en el baño de Zn	Continuo	Individualmente o por lote dependiendo del tamaño de las piezas
Operaciones de conformado sobre la pieza una vez galvanizada	Las piezas pueden ser sometidas a diversas operaciones de conformado	Las piezas no pueden sufrir operaciones de conformado ya que el recubrimiento es demasiado grueso y frágil
Tiempo de inmersión en el baño de Zn	De 2 a 4 segundos	Depende de diversos factores, por ejemplo la composición del metal base, la composición del baño de galvanizado, etc. El tiempo usualmente es medido en minutos
Espesor del recubrimiento	De 5 a 40 micrómetros	De 20 a 200 micrómetros
Composición del recubrimiento	El recubrimiento está formado por las capas "Γ", "δ", "η" y "ζ". Sin embargo, los espesores son menores debido a la presencia de otros elementos, tales como el Al.	El recubrimiento está formado por las capas "Γ", "δ", "η" y "ζ"
Método de eliminar el exceso de Zn	Peine (escurrido mecánico) Cuchillos de aire (chorros de aire a presión)	Escurrido por medio de la inclinación de la pieza (usado en piezas de grandes dimensiones) Centrifugado (usado en piezas pequeñas)

(Adaptado de LATIZA, 2007 y Vázquez, en imprenta)

Dado que el proceso de galvanizado en discontinuo es sencillo de reproducir a nivel de laboratorio y permite la formación de las 4 capas intermetálicas características del galvanizado, que son parte del objeto de estudio, será el proceso en discontinuo el que se describe de aquí en adelante. Es importante aclarar que cuando se haga referencia al galvanizado por inmersión en caliente, el lector deberá inferir que se trata del proceso en discontinuo.

2.2. Descripción del proceso de galvanizado por inmersión en caliente

Como se mencionó con anterioridad, el objetivo del galvanizado por inmersión en caliente es obtener una serie de capas intermetálicas, a partir de la difusión del Zn fundido en la superficie de hierro o acero. Un compuesto intermetálico es la combinación que se obtiene de la mezcla homogénea de dos o más metales. En el caso de una aleación binaria, como sucede en un galvanizado tradicional, un compuesto intermetálico es una fase intermedia entre sus dos elementos constituyentes, y sus características son por tanto diferentes a la de estos (Universidad Autónoma de Madrid, 2010). Para lograr esto, existen procedimientos específicos, así como parámetros de control, como lo es la temperatura del baño y las velocidades de inmersión y extracción. A continuación, se describen los procedimientos y parámetros de control normalmente empleados en la industria del galvanizado, sin embargo, se debe tener en cuenta que estos procedimientos pueden variar dependiendo de cada empresa y pieza a galvanizar.

2.2.1. Preparación de la superficie

Para lograr que la difusión se lleve a cabo es indispensable que la superficie de la pieza esté exenta de cualquier producto que impida su contacto con el baño de Zn. La limpieza de la superficie consiste en las siguientes etapas (Vázquez, en imprenta):

Etapas 1. Desengrase: se hace generalmente en dos fases que se conocen como predesengrase y desengrase final. Según sea el tipo y la cantidad de suciedad implicada, en muchos casos puede omitirse el predesengrase. El medio desengrasante utilizado depende de varios

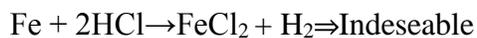
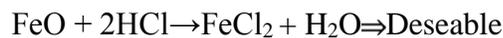
factores, tales como el metal, el agua y el espacio disponible para el equipo adicional. En todos los casos de desengrase resulta deseable la acción mecánica para aumentar de esta forma la eficiencia en la eliminación de la suciedad.

Por lo general, en el galvanizado por inmersión en caliente el desengrase consiste en sumergir la pieza en un baño de alguna solución desengrasante para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos. El desengrase normalmente suele ser con percloroetileno o ácido ortofosfórico, el segundo tiene la ventaja de reducir el número de operaciones permitiendo la transformación del aceite y su floculación en el fondo del baño, además, es capaz de realizar un predecapado.

Etapa 2. Enjuague: después del desengrase la pieza es enjuagada con agua para eliminar restos ácidos y/o alcalinos del proceso de desengrase.

Etapa 3. Decapado: su función es eliminar los óxidos procedentes de las operaciones de manufactura o formados por la exposición al medio ambiente.

El decapado se realiza sumergiendo la pieza en una solución de ácido clorhídrico diluido en agua al 16% junto con un inhibidor de corrosión, esta solución provoca que solo tenga lugar la disolución del óxido y no la oxidación del hierro base, ya que en caso de que el hierro base se oxidará, la reacción química producirá H₂ el cual puede fragilizar las piezas, además, existiría un gasto innecesario de ácido.



Etapa 4. Enjuague: la pieza vuelve a ser enjuagada con agua para neutralizar el ácido clorhídrico.

Etapa 5. Fluxado: tras el decapado la superficie del material férreo se encuentra en una situación muy activa, por lo que se oxidará rápidamente, para evitar esto, se implementa la etapa de fluxado, la cual evita que la superficie de la pieza se oxide antes de introducirla al baño de Zn, además de eliminar cualquier rastro de agua existente. El fluxado consiste en sumergir la pieza dentro de una solución compuesta de sales de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y cloruro de amonio (NH_4Cl), a una temperatura de $70^{\circ}C$ a $80^{\circ}C$, por aproximadamente 3 minutos, después de los cuales la pieza es extraída de la solución. A este proceso se le conoce como “vía seca”, ya que una vez extraída la pieza, se procede a realizar una etapa de secado para lograr la cristalización de las sales de galvanizado, formando así una capa protectora, la cual evitará la oxidación de la superficie, además de funcionar como fundente dentro del baño de Zn.

Existe otra variante conocida como “vía húmeda”, en la cual la etapa posterior de secado es eliminada, en este caso las sales de cloruro de Zn y amonio se encuentran en la superficie del baño de Zn, de esta forma la pieza tiene que pasar a través de una cubierta de sales para inmediatamente entrar al baño de Zn. Cuando la pieza es extraída, las sales de cloruro de Zn y amonio son removidas para que la pieza salga por una zona limpia.

Etapa 6. Secado: esta etapa puede omitirse si es que la pieza se encuentra completamente seca después de la etapa de fluxado, sin embargo, si la pieza lo necesita, se debe realizar un secado previo a la inmersión en el baño de Zn. La etapa de secado suele realizarse exponiendo la pieza al aire por aproximadamente 5 minutos.

Es importante que la pieza se encuentre completamente seca antes de su inmersión en el baño de Zn, ya que de lo contrario la vaporización súbita del agua, produciría una proyección de Zn fundido por toda el área de trabajo, con las siguientes consecuencias perjudiciales:

- Riesgo de seguridad para los trabajadores.
- Pérdida de Zn.

2.2.2. Inmersión al baño de Zn

Una vez que la superficie de la pieza se encuentra completamente limpia, se procede a realizar el galvanizado propiamente dicho. Después del proceso de fluxado, la pieza se encuentra cubierta con sales del fluxado, que además de proteger a la superficie contra la corrosión, funciona como disolvente del óxido de Zn, que se forma en la superficie del baño debido al contacto con la atmósfera, de esta manera, tanto la superficie de la pieza como la del baño de Zn se encuentran libres de cualquier contaminante, de esta forma la difusión puede llevarse a cabo (Vázquez, en imprenta).

Cuando la pieza entra al baño de Zn, la sal de NH_4Cl se descompone en amoníaco (NH_3) y ácido clorhídrico (HCl), ambos en estado gaseoso, por lo cual al entrar al baño comienza un burbujeo, que en la industria recibe el nombre de “hervido” (Vázquez, en imprenta).

Al concluir el hervido se inicia la formación de la capa de Zn y consigo, parte de los gases, a una temperatura menor, vuelven a reaccionar formando de nuevo NH_4Cl en forma de una nube blanca debido a la infinidad de cristales microscópicos, esta nube recibe el nombre de “humos de galvanización” y es necesario su depuración. Es importante evitar que durante la formación de la capa de Zn quede adherido algún resto de sales, principalmente cloruro de Zn (ZnCl_2), ya que por su carácter higroscópico la corrosión de la pieza se vería favorecida (Vázquez, en imprenta).

La velocidad de inmersión de la pieza en el baño de Zn debe ser relativamente alta, de lo contrario, se produciría un choque térmico, trayendo consigo la deformación de la pieza. Lo que se busca es que toda la pieza entre al baño de Zn casi al mismo tiempo, para evitar cualquier posible deformación, sin embargo, la velocidad tampoco puede ser demasiado alta, ya que esto provoca salpicaduras de Zn fundido, ocasionando accidentes y pérdida de material. En la industria del galvanizado suele usarse una velocidad de inmersión de 3m/min (Vázquez, en imprenta).

2.2.3. Intervalos de temperatura

La temperatura es uno de los parámetros más importantes, ya que repercute directamente en el costo del proceso, dado que a una mayor temperatura de proceso equivale a un mayor consumo energético y un menor intervalo de temperatura repercute directamente en el acabado superficial de la pieza (Vázquez, en imprenta).

2.2.3.1. Intervalo bajo de temperatura

La temperatura habitual del proceso oscila entre 440°C y 460°C, ya que propicia una mayor fluidez del Zn fundido. Con ello se da lugar a un escurrido rápido, lo cual repercute en una mayor productividad y en un mejor acabado superficial debido a la uniformidad del recubrimiento (Vázquez, en imprenta).

Una temperatura inferior produciría una mayor toma de Zn no sólo por escurrir más lentamente sino porque solidificaría antes por ser menor el intervalo que separa la temperatura del baño con el punto de fusión del Zn que es de 419.5°C. La formación del recubrimiento en el rango de temperaturas mencionado sigue una ley parabólica del tipo $y = a t^{1/2}$, siendo “ y ” el espesor, “ a ” una constante y “ t ” el tiempo de inmersión (Vázquez, en imprenta).

En estas condiciones se suele utilizar una tina de hierro exento de silicio (Si) y con la mínima cantidad posible de carbono (C) y fósforo (P) para disminuir el ataque por el Zn fundido. El espesor de la tina suele ser de 40 - 50mm y tanto la profundidad como la longitud son variables dependiendo el tipo de piezas a galvanizar (Vázquez, en imprenta).

2.2.3.2. Intervalo alto de temperatura

Al incrementar la temperatura del Zn, aproximadamente sobre los 470°C - 480°C, el espesor del recubrimiento que se forma varía. El resultado es la disolución directa del Zn por el acero, dado que no se forma la capa que impide el contacto entre ambos, siguiendo así un ataque lineal de tipo $y = b t$, siendo “ y ” el espesor, “ b ” una constante y “ t ” el tiempo de inmersión. En estas condiciones el consumo de Zn es muy elevado, además, se puede producir una rápida perforación de la tina (Vázquez, en imprenta).

Al seguir subiendo la temperatura y llegando a los 530°C el crecimiento de la capa vuelve a tener un comportamiento del tipo parabólico $y = a' t^{1/2}$, donde la constante “ a' ” es mayor, lo que indica que la tasa de ataque es superior que en un galvanizado en el intervalo bajo de temperatura. Al ser superior la temperatura, la velocidad de procesamiento es mayor, ya que las piezas se calientan más rápido, reduciendo así el tiempo de inmersión. Sin embargo, esto repercute en un mayor consumo energético, en una mayor producción de escorias y en la necesidad de un crisol cerámico, ya que un crisol metálico se tiende a perforar más rápido conforme la temperatura aumenta (Vázquez, en imprenta).

2.2.4. Extracción de la pieza

Las piezas tanto al introducirse como al extraerse del baño suelen formar un ángulo de unos 30° sobre la horizontal, esta inclinación permite la operación de escurrido, durante la cual el exceso de Zn es retirado de la pieza, para esto, se necesita dar un cierto tiempo al Zn fundido que está sobre la superficie de la pieza, para que escurra por la superficie antes de que, por disminución de la temperatura, solidifique. En tal caso, la superficie quedaría llena de “escurridos” que afectan el acabado superficial y que por su forma reciben la denominación de “cortinas” o “escurridos”. Los escurridos suelen formar picos en las aristas y vértices inferiores, los cuales una vez solidificados, puede romperse dejando desnuda la pieza y afectando aún más el acabado superficial. En ciertas piezas, la remoción del exceso de Zn resulta ser más complicado, como en

el caso de tubos de pequeño diámetro, por lo cual existen otras alternativas, por ejemplo, soplar aire sobre la superficie con exceso de Zn (Vázquez, en imprenta).

Otro factor a tener en cuenta es el movimiento excesivo de la pieza dentro del baño, ya que un movimiento brusco puede provocar un desprendimiento de alguna parte del recubrimiento la cual puede depositarse en el fondo del crisol debido a la diferencia de densidades que existe con el Zn fundido. Estos residuos reciben el nombre de ‘‘matas’’ o ‘‘escorias’’ y tienen un 95-97% de Zn, las cuales se deben eliminar periódicamente para evitar su posible adherencia en el galvanizado formando un defecto superficial denominado ‘‘granitos’’. Este defecto produce una rugosidad no deseada, que en algunos casos ocasiona el rechazo de la pieza por falta de calidad.

La velocidad de extracción resulta ser un parámetro importante en la etapa final del galvanizado, ya que de ella depende, en gran medida, el acabado y el grosor del recubrimiento. La elección de esta velocidad depende del tipo de pieza a galvanizar, el acabado superficial que se requiera, así como de la productividad. La velocidad de extracción debe ser menor a la velocidad de inmersión, siendo lo usual una velocidad de entre 1.2m/min a 0.8m/min. Una velocidad de extracción muy rápida produce un mayor grosor dado que el tiempo de escurrido resulta insuficiente para eliminar el exceso de Zn, además, el recubrimiento obtenido es menos uniforme (Vázquez, en imprenta).

Lo antes descrito es válido en piezas relativamente grandes, sin embargo, en piezas pequeñas como lo son clavos, tuercas y tornillos el proceso para remover el Zn es un tanto diferente. En este caso las piezas se colocan en una canastilla o cesta de la cual no pueden salir, de esta manera son sumergidas y extraídas del baño de Zn. Una vez que la canastilla es extraída, esta es colocada en una centrifugadora a no menos de 600 rpm, de esta manera, el Zn que aún está fundido sale despedido y las piezas quedan libres de cualquier exceso (Vázquez, en imprenta).

2.3. Metalurgia del recubrimiento

2.3.1. Formación y características de las capas intermetálicas

El galvanizado genera una protección uniforme en el material recubierto dado que durante la reacción de difusión el revestimiento crece perpendicularmente a todas las superficies de la pieza. Este crecimiento uniforme se da incluso en las esquinas y bordes, que llegan a ser partes propensas a una falta de recubrimiento adecuado en otros métodos, por ejemplo, en pinturas donde las esquinas tienen una tendencia a disminuir de volumen dejando una parte propensa a recibir los ataques de corrosión.

Al sumergir la pieza en el baño, el primer contacto entre la superficie y el Zn fundido provoca la solidificación de éste en la superficie, por ello es necesario que la pieza alcance la temperatura del baño, pues el Zn de esta capa vuelve a fundirse y de esta manera el recubrimiento se adhiere metalúrgicamente al acero formando las capas intermetálicas características del galvanizado.

Las capas intermetálicas formadas son resistentes a la abrasión por estar fuertemente unidas al acero base (adherencia aproximadamente de 24MPa), esta característica es única en el galvanizado por inmersión en caliente y le otorga una gran resistencia al recubrimiento a la hora de manipular e instalar las piezas galvanizadas.

En la figura 2.3, se muestra una microfotografía de la capa de recubrimiento después del galvanizado. En ella se pueden ver las tres capas intermetálicas (Γ , δ , ζ) y la capa superior de Zn puro (η) generadas de forma natural en la difusión entre el hierro en el acero y el Zn del baño.

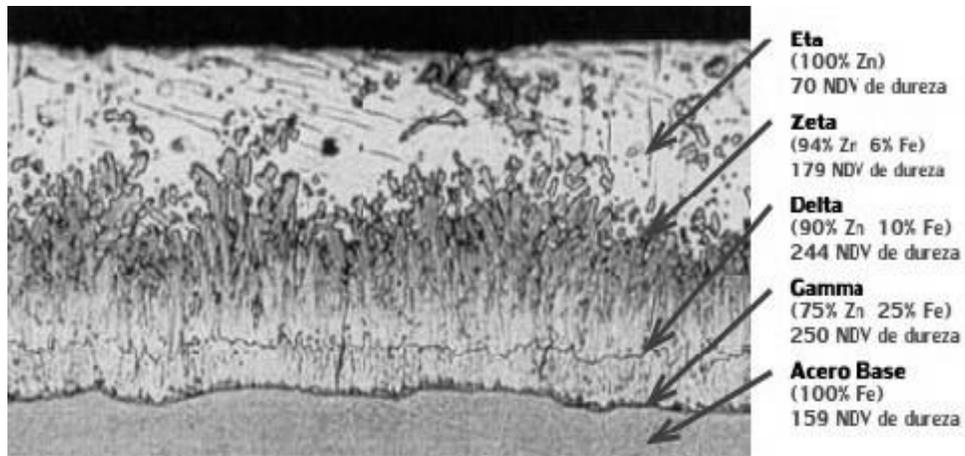


Figura 2.3. Sección transversal de un recubrimiento galvanizado discontinuo por inmersión en caliente
(American Galvanizers Association, 2015)

El porcentaje de cada elemento varía dependiendo de la posición en la que se encuentre la capa. La fase más cercana al acero tiene el contenido más alto de Fe, mientras que la capa intermetálica más alejada tiene el menor contenido. Estas diferencias en el porcentaje de cada elemento es lo que les otorga características diferentes, las cuales se muestran en el cuadro 2.2.

Cuadro 2.2.

Características de las capas intermetálicas

Capa	Eta (η)	Zeta (ζ)	Delta (δ)	Gamma (Γ)
Aleación	Zn	FeZn ₁₃	FeZn ₇	Fe ₃ Zn ₁₀
Hierro, %	0%	6%	10%	25%
Punto de fusión °C	419	530	530 - 670	670 - 780
Estructura Cristalina	Hexagonal	Monoclínico	Hexagonal	Cúbica
Propiedades mecánicas	Suave y dúctil	Dura y frágil	Frágil	Delgada y frágil
Dureza Vickers NDV (HRV)	70	179	244	250

(LATIZA, 2007)

2.3.2. Diagrama de fase Fe-Zn

La reacción de difusión entre el acero y el galvanizado tradicional da lugar a 4 fases de equilibrio, ya mencionadas anteriormente y representadas en el diagrama de equilibrio Fe-Zn que se muestra en la figura 2.4 (Vázquez, en imprenta).

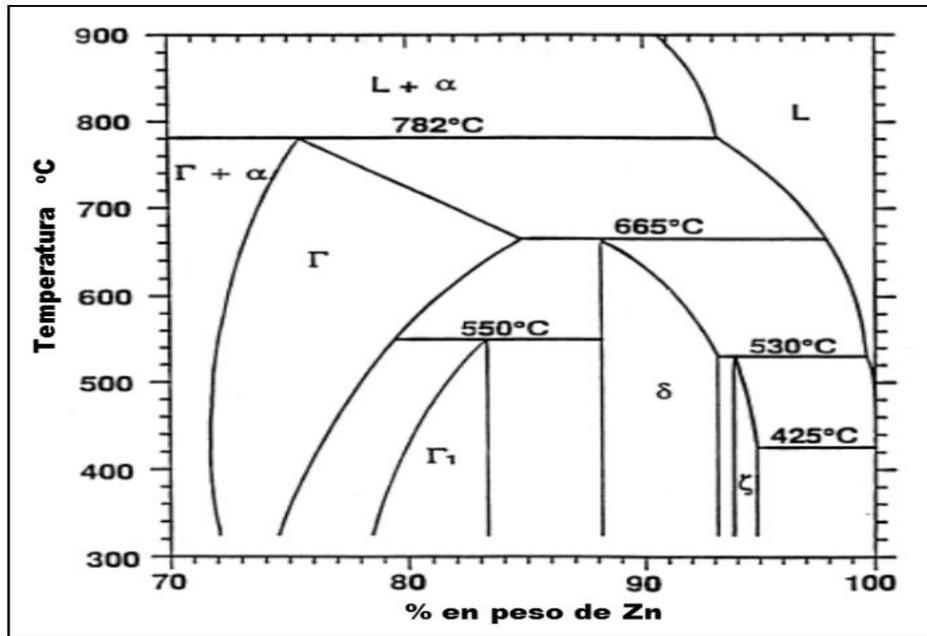


Figura 2.4. Diagrama Fe-Zn (Rico y Carrasquero, 2017)

En las capas Γ_2 y Γ_1 la tasa de difusión es muy elevada, debido al gran intervalo de concentraciones de estas fases, por lo que tiene un espesor muy delgado, tanto que algunas veces no llega a revelarse la existencia de dos capas y sólo se habla de la capa Γ , una capa muy adherente (Vázquez, en imprenta).

El intervalo menor de la capa δ indica una menor tasa de difusión. Lo más característico de esta capa, además de su buena adherencia, es que constituye el elemento controlante del espesor del recubrimiento, dado que sirve como freno, impidiendo que los átomos que están en el baño de Zn entren en contacto con los átomos de Fe los cuales para lograrlo primero tienen que difundir en la capa δ (Vázquez, en imprenta).

La siguiente capa ζ está formada por cristales de Fe-Zn, estos cristales se forman una vez que el Fe logra atravesar las capas de intermetálicos ya formadas precipitando con el Zn. De igual modo, esta capa impide el contacto de la capa δ con el Zn fundido (Vázquez, en imprenta).

Al extraer la pieza del baño de Zn fundido queda mojada por el propio Zn, que, aunque va escurriendo por gravedad, acaba solidificando sobre la superficie de la pieza lo que forma la capa η (Vázquez, en imprenta). Ésta capa usualmente tiene la misma composición del baño.

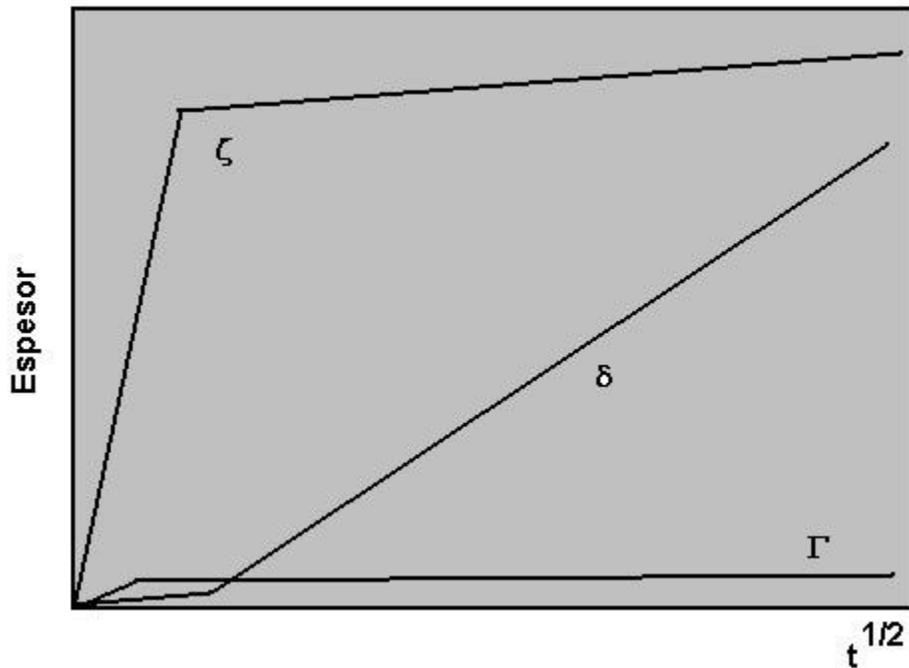


Figura 2.5. Tasa de crecimiento de las capas (Vázquez, en imprenta)

Como se muestra en la figura 2.5, la tasa de crecimiento de las capas es diferente, este esquema sólo es válido para aceros no reactivos (libres de Si). La capa ζ es la que presenta la tasa de crecimiento más elevada en los primeros segundos, llegando casi a su espesor final al poco tiempo de sumergir la pieza, por lo cual es la etapa controlante del crecimiento. La capa Γ es la siguiente en formarse y al igual que la capa ζ llega prácticamente a su espesor final en poco tiempo. Por último, la capa δ es la última en crecer siendo la última en llegar a su tamaño final.

2.3.3. Aceros reactivos

Algunos aceros al ser galvanizados presentan un incremento descontrolado en el espesor del recubrimiento, ya que no tiene un crecimiento del espesor de tipo parabólico en función del tiempo, como corresponde que ocurra en procesos de difusión. Como resultado, el espesor de la capa es mucho mayor a igualdad de tiempo de inmersión. Este comportamiento se debe principalmente al contenido de Si, el cual en algunas ocasiones es agregado como desoxidante en la producción del acero. El P ejerce prácticamente la misma influencia que el Si en el recubrimiento, pero en un menor grado.

Sandelin fue quien identificó al Si como el causante del comportamiento anormal del espesor. Además, observó que el comportamiento es no lineal y depende del contenido de Si con un pico máximo en torno al 0.08 - 0.11% y luego a partir del 0.23 %, aunque menos marcado.

Existen tres intervalos de reactividad de los aceros de acuerdo con el contenido de Si:

1. Intervalo inferior: se denomina hipo-Sandelin y se encuentra en el rango de 0 a 0.06% de Si, corresponde a los aceros no reactivos.
2. Intervalo central: se denomina de Sandelin y se encuentra alrededor de 0.07% de Si, éste es el más reactivo.
3. Intervalo superior: se le denomina hiper-Sandelin el contenido es superior a 0.07% de Si, el cual pertenece a los de reactividad intermedia.

Los aceros no reactivos (hipo-Sandelin) tienen un crecimiento del espesor controlado y bien definido, para galvanizar aceros reactivos y tener espesores menores, o más controlados, existen distintas técnicas para controlar la reactividad, por ejemplo, la adición de elementos de aleación como el Ni o Mn en el baño de galvanizado ayudan a reducir el espesor del recubrimiento.

2.3.3.1. Formación de las capas intermetálicas de un galvanizado tradicional en aceros reactivos

El galvanizado de aceros reactivos genera compuestos intermetálicos ternarios. El sistema Fe-Si-Zn a 450 °C se caracteriza por la existencia de los intermetálicos Fe-Si y Fe-Zn. Al igual que en el galvanizado de aceros no reactivos las capas Γ , δ y ζ están presentes en el recubrimiento, sin embargo, surge la aparición de nuevas capas como la δ_2 y Γ_2 . Una investigación realizada por Reumont, Perrot y Foct (1998), muestra que a 450°C la solubilidad de Si en la fase ζ es nula, mientras que en la fase δ se puede disolver cerca de 1% atómico. El exceso de Si en el baño se puede reducir ya sea por precipitación del compuesto Fe-Si o por la disolución de Si en la fase δ .

Al igual que en el galvanizado de aceros no reactivos, la capa ζ es la primera en formarse, sin embargo, en el caso de los aceros reactivos, la capa ζ comienza a crecer sobre la superficie del sustrato, para posteriormente fracturarse y separarse de la superficie del sustrato, conforme el tiempo aumenta las partículas ζ continúan creciendo hasta llegar a unirse formando una capa continua. Entre la superficie del sustrato y la capa ζ existe una delgada capa de Zn fundido. En aceros Sandelin o hiper-Sandelin, el crecimiento de la capa ζ se da con una mayor separación a la superficie del sustrato. La capa ζ es el principal constituyente del recubrimiento sin importar el contenido de Si en el acero.

La difusión de Fe a través de la delgada capa líquida de Zn fundido que separa al sustrato de la capa ζ , es rápida, esta difusión conduce a la formación de la capa δ , la cual también contiene Si. En aceros hiper-Sandelin existe una sobresaturación de Si, por lo cual, comienza la aparición de partículas intermetálicas Fe-Si, las cuales pueden depositarse dentro de la capa δ . El compuesto intermetálico Fe-Si se cree que es uno de los principales responsables del sobrepesor del recubrimiento.

La formación de la capa Γ solo sucede en aceros Hipo-Sandelin, dado que la cantidad de Si no es capaz de alterar el crecimiento de las capas intermetálicas. La figura 2.6, muestra las etapas de formación de las capas intermetálicas para los diferentes tipos de aceros reactivos.

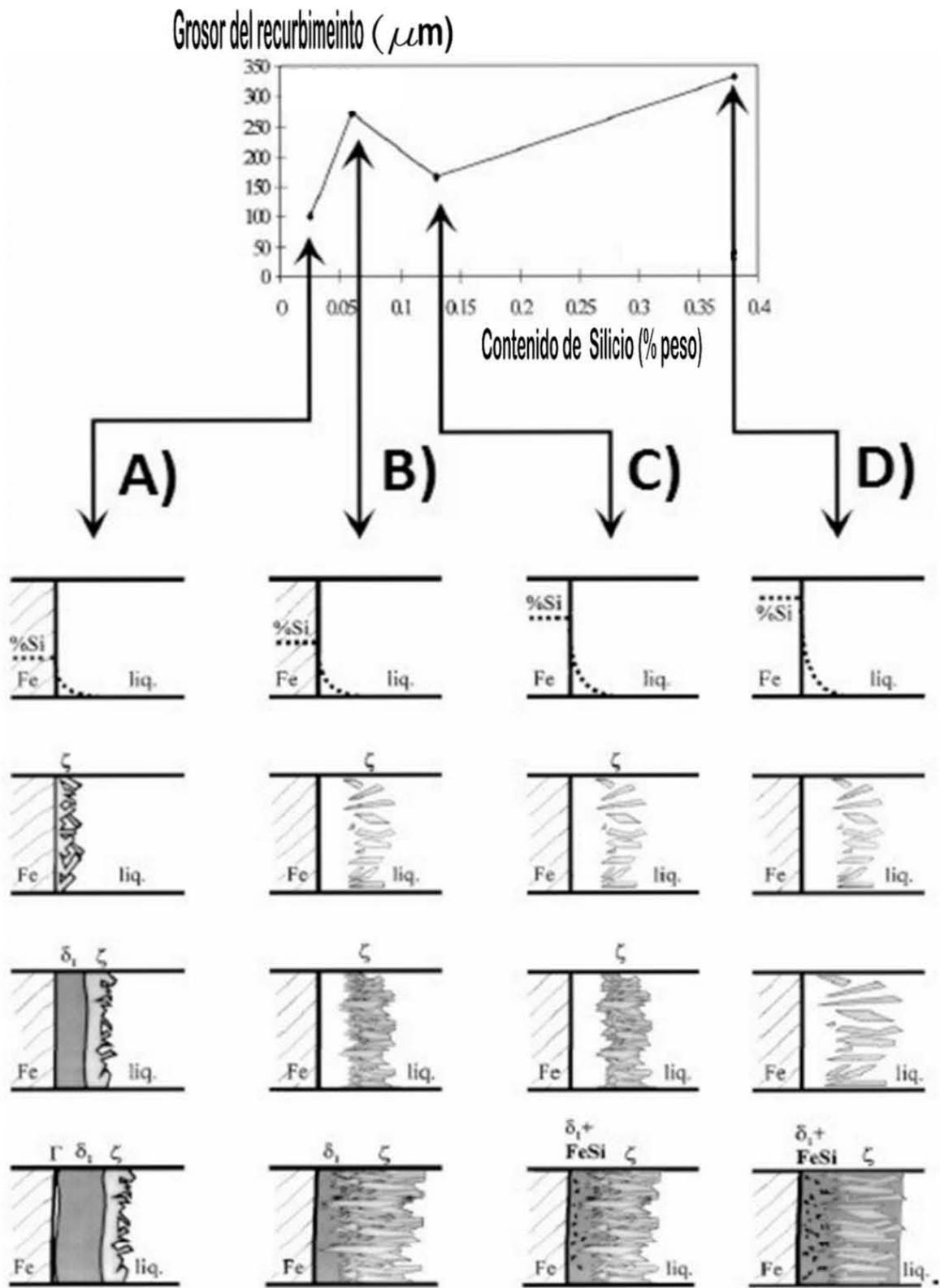


Figura 2.6. Etapas de formación de las capas intermetálicas para acero A) Hipo-Sandelin, B) Sandelin, C) & D) Hiper-Sandelin (Reumont, Perrot y Foct, 1998)

2.3.4. Modificación del galvanizado por la adición de elementos aleantes

El baño del galvanizado tiene una composición siempre partiendo de Zn 99%, sin embargo, en algunas ocasiones se puede agregar pequeñas cantidades de elementos de aleación en el baño de Zn logrando cambiar significativamente las propiedades, estructura y morfología del recubrimiento. Los cambios logrados con diferentes elementos integrados a la aleación pueden ser favorables o desfavorables dependiendo de la cantidad del elemento que contenga la aleación. Algunos elementos de estos elementos con sus respectivas ventajas y desventajas al proceso son:

- **Aluminio:** las cantidades de Al que suelen adicionarse oscilan entre 0.01% y el 0.03%, de esta manera se logra disminuir la reactividad y la oxidación superficial del Zn, además, ayuda a retardar la formación del intermetálico Fe-Zn el cual afecta directamente a la formación del recubrimiento. Al agregar Al se forma el intermetálico Al-Fe-Zn el cual actúa como una capa de barrera de difusión retardando la formación de Fe-Zn. Sin embargo, al pasar por encima del 0.05%, la película de alúmina que se forma es demasiado tenaz y no se disuelve en las sales durante la introducción de las piezas en el baño. En consecuencia, se queda adherida a la superficie de la pieza que impide el contacto Fe-Zn, lo que provoca una zona sin galvanizar y de color negra.
- **Bismuto:** debido a que es más catódico que el Zn puede potenciar la corrosión, sin embargo, se ha encontrado que reduce el grosor del recubrimiento y mejora la formación del mismo, se encuentra como inclusiones en las partes altas del recubrimiento.
- **Manganeso:** un 0.5% Mn reduce la reactividad del Si. Reduce el grosor del recubrimiento, pero depende del tipo de substrato.
- **Níquel:** forma una capa rica en Ni que mejora la formación del recubrimiento y ayuda a controlar el espesor del recubrimiento en aceros reactivos.

En el capítulo siguiente se describen con mayor detalle el efecto de la adición de los dos últimos elementos (Mn y Ni).

INGENIERIA



Capítulo

III

CAPÍTULO III. Efecto de la adición de pequeñas cantidades de Níquel (Ni) y Manganeso (Mn) en los recubrimientos ricos en Zinc (Zn) obtenidos mediante tecnologías de galvanizado por inmersión en caliente

3.1. Adición de Níquel (Ni) en el proceso de galvanizado

El proceso de galvanizado con Zn y Ni es el método más práctico y efectivo para recubrir aceros con un contenido de entre 0.03% y 0.2% de Si, a los cuales comúnmente se les refiere como “reactivos”. Estos aceros al ser galvanizados en un baño compuesto de 99.9% Zn, normalmente presentan un recubrimiento con grosor excesivo, poca adherencia y un acabado superficial gris poco atractivo. El proceso de galvanizado con Zn y Ni corrige estos inconvenientes, sin embargo, en aceros con un contenido mayor a 0.2% de Si, el proceso no es efectivo, ya que el espesor no disminuye de manera significativa, mientras que con 0.03% de Si, se obtienen espesores por debajo a lo especificado por las normas.

El efecto de la adición de Ni para contrarrestar el sobreespesor de los aceros reactivos no ha sido claramente identificado. Por ello, distintos mecanismos han sido descritos para explicar este fenómeno, por ejemplo, Sebisty (como se citó en Zhang, 2005) sugiere que la adición de Ni forma un compuesto intermetálico que inhibe el crecimiento de la capa ζ , que es el principal origen del excesivo grosor del recubrimiento.

La cantidad de Ni que suele usarse oscila entre 0.05% y 0.14%, una cantidad menor no produce los efectos deseados, mientras que una cantidad mayor produce en el recubrimiento un grosor excesivo, un acabado rugoso y en algunos casos existe formación de escoria en el propio recubrimiento.

Han sido pocos los estudios realizados sobre la adición de Ni en el galvanizado de aceros no reactivos, dado que el principal objetivo de la adición de este elemento es el de combatir el efecto perjudicial del Si en los aceros, pero se ha reportado que con contenidos entre 10 y 16 % de Ni en recubrimientos por electrodeposición se ha observado que la resistencia a la corrosión aumenta significativamente (Asociación de industrias de acabados de superficies, 2012).

3.1.1. Preparación del baño de galvanizado

Existen distintos métodos para generar el baño de Zn-Ni, los cuales presentan diferentes parámetros de control, como son temperatura, composición y presentación física. Los métodos comúnmente empleados son:

- Aleación maestra: para realizar el baño de galvanizado tradicionalmente el Ni es agregado en forma de una aleación maestra, es decir, Ni en una matriz rica en Zn. Esta aleación tiene un punto de fusión mayor al del Zn puro, por lo cual se necesita mayor energía y tiempo que en un galvanizado tradicional, además, esto puede provocar que algunas partículas sean arrastradas por la escoria formada y depositadas en el fondo del contenedor antes de que sean disueltas, la magnitud de las partículas depositadas depende de la temperatura del baño, su turbulencia y del tamaño de las partículas intermetálicas formadas.
- Prealeación: consiste en usar una prealeación compuesta por 0.24% de Ni, la ventaja que se obtiene es la disminución de partículas intermetálicas formadas y depositadas en el fondo del contenedor, además, las partículas que se llegan a formar se distribuyen uniformemente dentro del baño.
- En polvo: consiste en fundir el Zn junto con Ni en forma de polvo, dado que el polvo de Ni posee una mayor área superficial se produce una mejor y más rápida reacción entre el Ni y Zn. Además, en estos casos se cuenta con máquinas especiales de mezclado, produciendo así una disolución completa del Ni en el baño de Zn en un periodo de tiempo

corto. La principal limitante de este proceso es la poca solubilidad que puede alcanzar el Ni en el baño de Zn a la temperatura de galvanizado usual. En el diagrama de fases Zn-Ni (figura 3.1.) se observa que la máxima solubilidad a 490°C es de 0.8% Ni, por lo cual si se requiere un mayor contenido de Ni en el baño de galvanizado se debe aumentar la temperatura para evitar la formación de precipitados, los cuales pueden dañar el acabado superficial del recubrimiento, sin embargo, el aumento de la temperatura favorecer la oxidación del Zn.

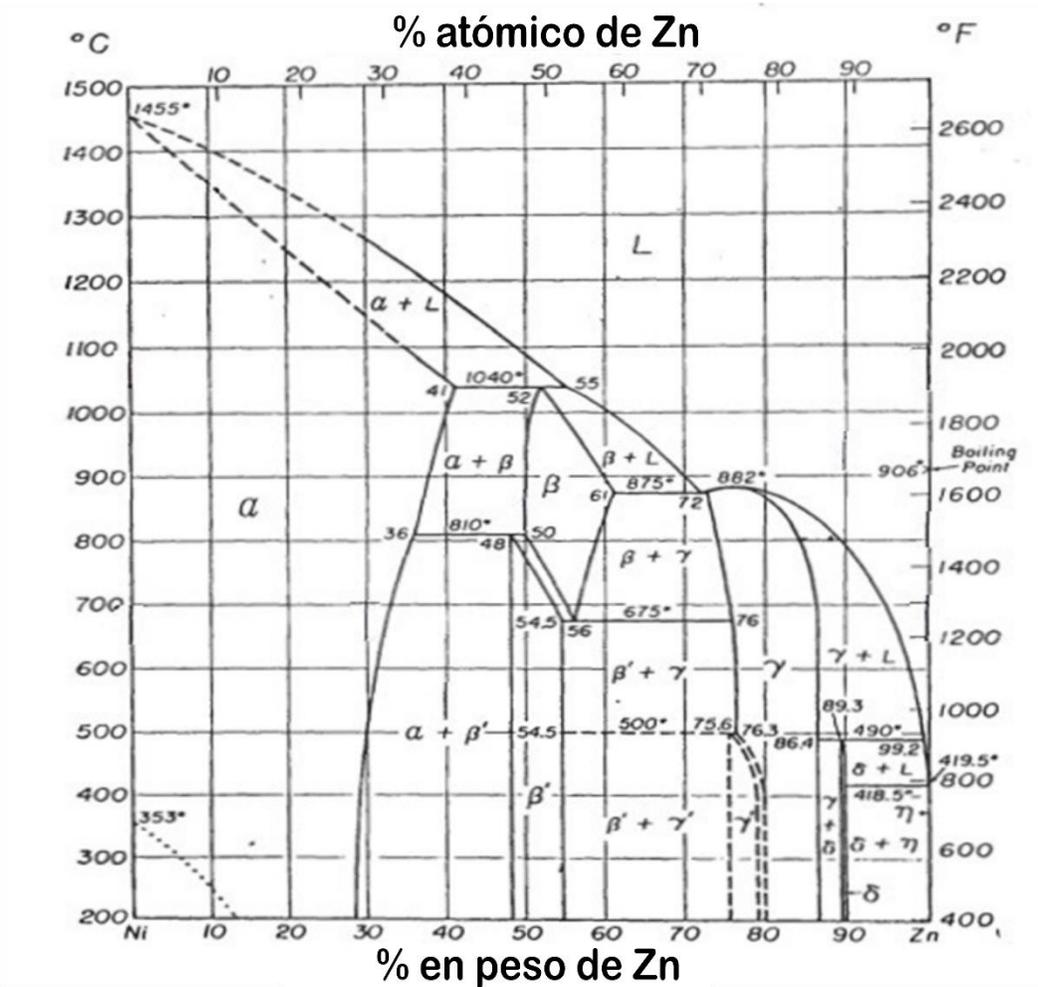


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio de fase Zn-Ni (Notowidjojo, 1990)

De los tres métodos descritos, el método en polvo es el más recomendado, ya que es fácil de realizar pues mantiene los niveles de Ni, presenta una mayor eficiencia (cuadro 3.1.) y el rango

de solubilidad se encuentra en el intervalo de composiciones empleadas para reducir la reactividad de aceros con hasta 0.2% de Si.

Cuadro 3.1.

Eficiencia de los métodos de aleación

Método de aleación	Eficiencia [%]
Aleación maestra (2%)	20
Prealeación	33
En polvo	95

(Lewis y Pedersen, 1996)

3.1.2. Galvanizado de aceros reactivos

El objetivo principal de la adición de Ni es disminuir el espesor del recubrimiento, sin embargo, también puede mejorar otras propiedades como la resistencia a la corrosión y la soldabilidad. La superficie por lo general es lisa, compacta y brillante.

Industrialmente suele emplearse un contenido de Ni entre 0.07% y 0.12%, sin embargo, en algunas ocasiones el contenido usado es de 0.05%, esto con el objetivo de mejorar el acabado superficial.

3.1.2.1. Relación entre el contenido de Níquel (Ni) y el espesor del recubrimiento

El espesor del recubrimiento depende de diversos factores, principalmente de la composición del acero (%Si) y contenido de Ni presente en el baño de galvanizado. Diversas investigaciones realizadas sugieren que en aceros cuyo contenido de Si no excede de 0.2-0.3%, la relación entre el contenido de Ni y el espesor del recubrimiento es inversamente proporcional, superando este contenido de Si la relación se vuelve lineal (Lewis y Pedersen, 1996).

En la figura 3.2 se puede observar la relación entre el espesor y el contenido de Si para distintas cantidades de Ni, además, puede apreciarse la ineffectividad del proceso en aceros con contenidos superiores al 0.2% de Si.

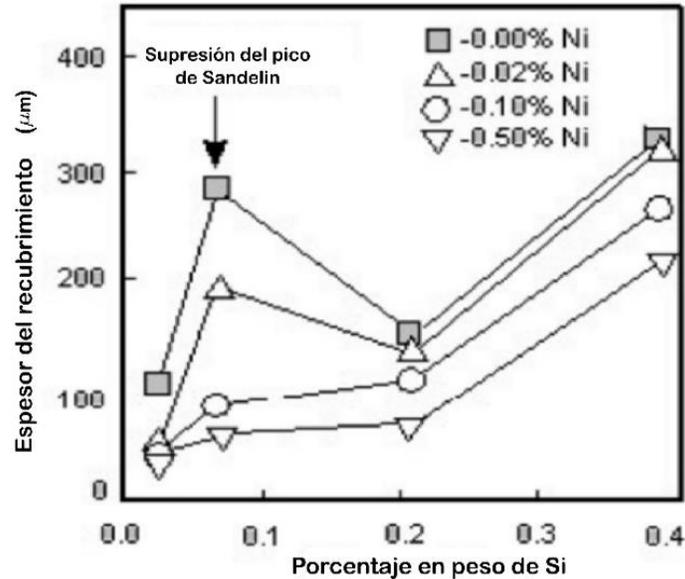


Figura 3.2. Relación entre el grosor del recubrimiento y la cantidad de Ni sobre aceros con diferentes contenidos de Si (450 C°) (Lewis y Pedersen, 1996)

Investigaciones de galvanizado por inmersión en caliente realizadas por Lewis y Pedersen (1996) sugieren cantidades óptimas de Ni, por ejemplo, los resultados del galvanizado de un acero con 0.17% de Si indican que los recubrimientos obtenidos con un baño con 0.13% de Ni alcanzan la máxima reducción de espesor, mientras que con un contenido de 0.064% de Ni se alcanza el 80% de esa máxima reducción.

3.1.2.2. Efecto del Níquel (Ni) en la formación de intermetálicos

En galvanizados con 0.1% Ni, el recubrimiento presenta una capa continua y delgada de la fase ζ , seguida de una capa gruesa de la fase δ y una capa Γ muy delgada que en muchas ocasiones no es observable en microscopio óptico. En un análisis individual de las capas intermetálicas, fue

encontrada una concentración significativa de Ni sólo en la fase ζ , lo cual incrementa la dureza de esta capa (Notowidjojo, 1990).

Sebisty y Palmer (como se citó en Zhang, 2005) sugieren que la adición de Ni provoca una reacción secundaria formando un compuesto intermetálico ternario Zn-Fe-Ni entre la interfase Zn- ζ , el cual limita el crecimiento de la fase ζ . Se cree que este intermetálico podría funcionar como barrera mecánica y de difusión del Zn hacia las capas adyacentes, limitando así el crecimiento de estas. Además, Palmer, Thresh y Sebisty (como se citó en Notowidjojo, 1990) proponen que el Ni reacciona inicialmente con el acero para formar aleaciones binarias debido a la mayor afinidad con el Fe que por el Zn.

El crecimiento de las demás capas no ha sido ampliamente estudiado, ya que su crecimiento depende de diversos factores como lo es el tiempo de inmersión, la composición del sustrato y/o del baño de galvanizado, etc. Diversos estudios han reportado el mecanismo de crecimiento de ciertas capas bajo condiciones específicas, por ejemplo, Reumont et al. (1998) menciona que la cinética de crecimiento de la capa δ , en un baño con 0.1% de Ni, saturado con Fe y a una temperatura de 450 °C, es lineal respecto a $t^{1/2}$, donde t es el tiempo de inmersión.

La principal desventaja de la adición de Ni es la producción de, aproximadamente, un 15 % más de escoria que un galvanizado tradicional debido a la formación de partículas intermetálicas Fe-Ni-Zn, denominadas fase Γ_2 . El crecimiento de esta fase empieza después de que se ve frenado el crecimiento de la capa ζ . Lewis y Pedersen (1996), reportaron que cuando el contenido de Ni se encuentra muy por encima de 0.06% existe un alto nivel de partículas intermetálicas Γ_2 las cuales pueden ser atrapadas en el recubrimiento, produciendo así un grosor excesivo y una superficie rugosa. Bajo sus condiciones de galvanizado, Reumont et al. (1998) reporta que la aparición de esta fase surge a partir de los 15 minutos de inmersión.

Industrias galvanizadoras que usan Ni en su proceso de galvanizado, han informado que entre el 40 y 60% del Ni se adhiere al fondo junto a la escoria, otra pequeña cantidad se pierde en forma de ceniza y el restante va al recubrimiento (Lewis y Pedersen, 1996).

3.1.3. Galvanizado de aceros no reactivos

Los estudios sobre aceros no reactivos han sido muy escasos, pues el principal propósito de la adición de Ni es la disminución del espesor del recubrimiento en aceros reactivos. En aceros no reactivos este sobreespesor no ocurre, por lo cual el objetivo de la adición de Ni corresponde a otros fines.

La cinética de crecimiento de las capas no ha sido descrita detalladamente, sin embargo, se sabe que las capas Γ , δ , η y ζ son formadas al igual que en el galvanizado tradicional. Reumont et al. (1998) informó que al galvanizar un acero no reactivo, dentro de un baño con 0.1% peso (wt) de Ni, a 450 °C y por un tiempo de inmersión de 30 minutos, las capas que constituyen al recubrimiento son: Γ con un espesor de 1-2 μm , δ con un espesor de 20-40 μm , ζ con un espesor de 25-50 μm y la capa η que posee una cantidad variable de escoria la cual se encuentra flotando en la interfase ζ - líquido, dicha escoria comienza a formarse a partir de los 15 minutos de inmersión. También se ha reportado que para tiempos de inmersión largos (48 horas), se forma una capa compacta del intermetálico Γ_2 .

En contraste con un galvanizado tradicional, la adición de Ni produce una superficie más lisa y brillante, sin embargo, el espesor del recubrimiento puede llegar a ser menor que lo especificado por las normas, convirtiéndose así, en una posible desventaja para la resistencia a la corrosión. Como se verá a continuación la resistencia a la corrosión depende del contenido de Ni presente en el recubrimiento.

3.1.4. Efecto de la adición de Níquel (Ni) en la resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de aleaciones Zn-Ni depende prácticamente del contenido de Ni. Generalmente, entre mayor es el contenido de Ni mayor es la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, dicho aumento comienza a ser significativo con contenidos por encima de 0.11% Ni (Porter, 1994). La figura 3.3 muestra el comportamiento de la densidad de corriente respecto

a la concentración de Ni, en ella se aprecia que para un rango de entre 10 y 14 % Ni se obtiene una mayor resistencia a la corrosión.

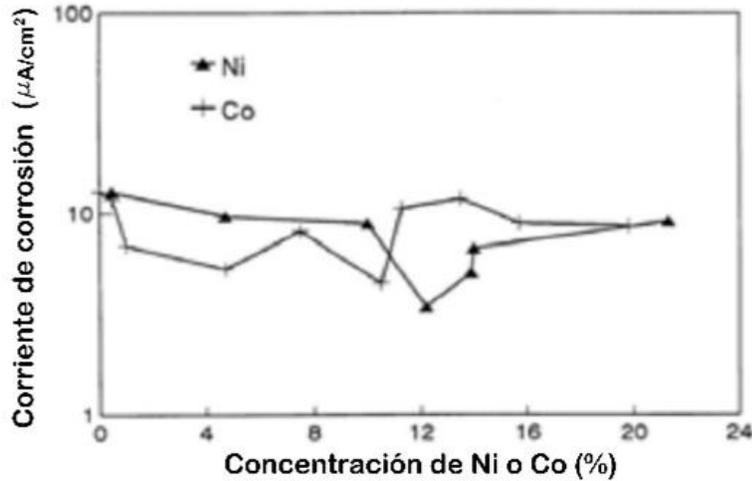


Figura 3.3. Efecto de la concentración de Ni y Co sobre la velocidad media de corrosión, entre 20 y 40 días, de revestimientos de aleación de Zn en una solución de NaCl al 5% en peso (Zhang, 2005)

La principal limitante para alcanzar concentraciones por encima de aproximadamente 1% de Ni en un baño de galvanizado tradicional se debe a la baja solubilidad del Ni a la temperatura de 450 °C. Por ello la mayoría de recubrimientos de Zn-Ni son añadidos mediante otros métodos.

En la industria de los recubrimientos metálicos existen diversas empresas que utilizan aleaciones de Zn-Ni para proteger estructuras contra la corrosión, por ejemplo, la Asociación de Industrias de Acabados de Superficies (AIAS, 2012) desarrolla recubrimientos de Zn-Ni depositados electrolíticamente, los cuales ofrecen una protección catódica a la corrosión de muy alto nivel, con espesores de unas 10µ y con una aleación del 12-15 % en Ni, además, estos recubrimientos presentan un mejor desempeño que cualquier otra aleación de Zn para temperaturas elevadas (hasta 180 °C). La figura 3.4 muestra una comparación entre la corrosión de un galvanizado con Zn puro y una aleación de Zn-Ni, a igualdad de espesores y en ensayo de niebla salina.



Figura 3.4. Comparación entre un recubrimiento de Zn puro A) y un recubrimiento Zn-Ni B) bajo un ensayo de niebla salina (Asociación de industrias de acabados de superficies, 2012)

En cuanto a los mecanismos de protección contra la corrosión diversos investigadores concuerdan con Lambert (como se citó en Fratesi y Roventi, 1996) quien propone que las aleaciones Zn-Ni presentan una mejor resistencia a la corrosión debido a que son menos reactivas que el Zn puro, presentando así, una menor velocidad de corrosión. La mayoría de las investigaciones enfocadas a la corrosión de recubrimientos Zn-Ni han concluido que la mejor resistencia a la corrosión se presenta cuando el recubrimiento está formado sólo por la fase Γ .

3.2. Adición de Manganeso (Mn) en el proceso de galvanizado

La adición de Mn en el baño de galvanizado es una práctica innovadora y en actual desarrollo, sin embargo, no ha sido estudiada extensivamente. Actualmente, se sabe que el Mn se incorpora tanto en el Zn fundido como dentro de la capa ζ , en la cual la concentración del Mn es elevada.

La adición de Mn es benéfica cuando se trata de galvanizar aceros reactivos, ya que reduce la reactividad del Si, modificando así, el espesor del recubrimiento. Reumont (como se citó en Zhang, 2005) encontró que la adición de más de 0.5% en peso (wt) de Mn puede reducir la reactividad del Si durante el galvanizado, además propone que la disminución de la reactividad se debe a que el Mn atrae al Si procedente del acero para formar el compuesto intermetálico Mn-Si, el cual es termodinámicamente más estable que el intermetálico Fe-Si quien se cree que

es uno de los responsables del exceso de espesor del recubrimiento. Dado que el Mn ayuda a superar los efectos perjudiciales del Si en los aceros, se convierte en un sustituto directo del Ni.

Los recubrimientos de Zn-Mn tienen mayor resistencia a la corrosión que los de Zn puro, esto se cree es debido a la protección anódica del Mn sobre el Zn y a la formación de una capa de óxido de Mn. Selvam y Guruviah (como se citó en Zhang, 2005) concluyeron que en aleaciones Zn-Mn con contenidos de Mn por debajo de 50% se tiene una resistencia a la corrosión cercana al Zn puro, mientras que aleaciones con contenidos entre 10% y 30% Mn presentan mayor resistencia a la corrosión.

3.2.1. Preparación del baño de galvanizado

En el diagrama de fases en equilibrio Zn-Mn (Figura 3.5.) se puede apreciar que la solubilidad del Mn a la temperatura de galvanizado (450 °C) es de aproximadamente 2.5 % peso (wt). Dado que la solubilidad del Mn es relativamente alta, el método en polvo resulta ser utilizado para generar el baño de galvanizado.

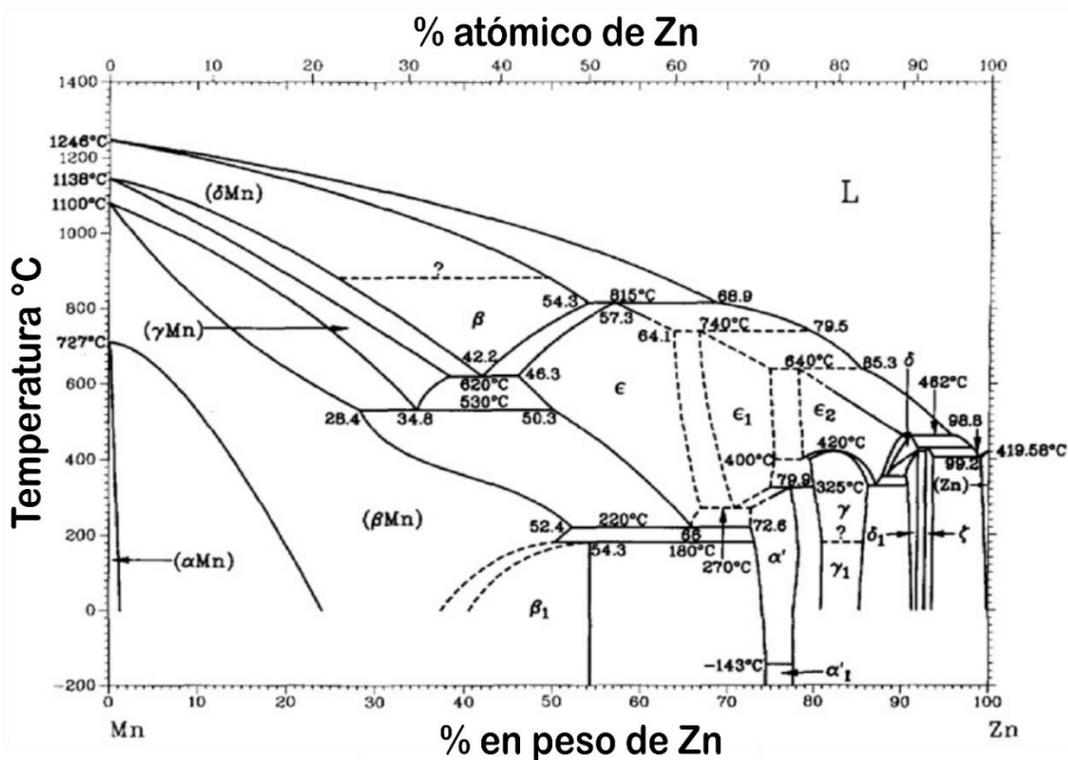


Figura 3.5. Diagrama de equilibrio de fase Zn-Mn (Okamoto y Tanner, 1990)

El Mn tiende a migrar a la superficie del baño para formar una capa rica en Mn en la superficie del Zn fundido. Esta capa tiende a oxidarse rápidamente debido a la interacción directa con el aire, por lo que esta película de óxido podría formarse fácilmente sobre la superficie del recubrimiento cuando la pieza es retirada del baño.

3.2.2. Relación entre el contenido de Manganeso (Mn) y el espesor del recubrimiento

El espesor del recubrimiento depende tanto del nivel de Mn presente en el baño de galvanizado, así como del tipo de sustrato, por ejemplo, Bakhtiari (2012) reporta que al realizar un galvanizado con 0.5% de Mn sobre un acero compuesto de 0.02% de Si, la reducción de espesor en el recubrimiento es despreciable, sin embargo, en un acero con un contenido de 0.2% de Si, el espesor se ve reducido en hasta un 30% respecto al espesor obtenido por un galvanizado tradicional.

En general el espesor del recubrimiento disminuye a medida que aumenta el contenido de Mn, sin embargo, como se verá posteriormente, no todas las capas intermetálicas que componen al recubrimiento presentan esta tendencia.

3.2.3. Efecto de la adición de Manganeso (Mn) sobre las capas intermetálicas formadas

La adición de Mn no causa modificaciones en el número de capas intermetálicas formadas, las capas Γ , δ , ζ y η continúan formándose en el recubrimiento obtenido. En la investigación de Bakhtiari (2012) se encontró que los recubrimientos obtenidos con 0.1% de Mn, están formados por las capas intermetálicas ya mencionadas (Figura 3.6). La composición de cada una de estas capas intermetálicas se muestra en el cuadro 3.2.

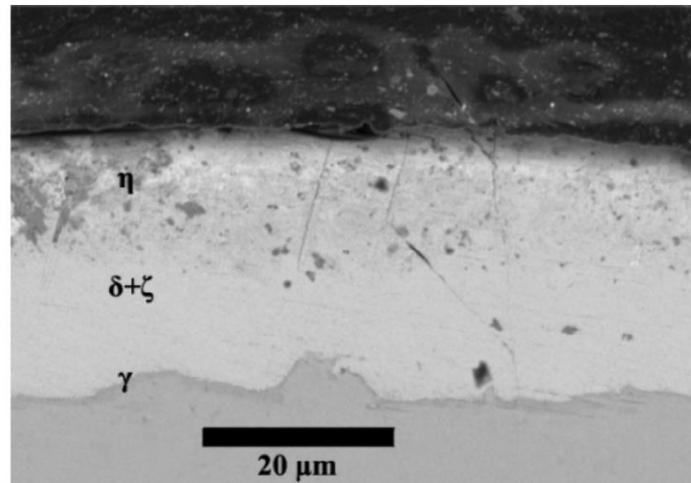


Figura 3.6. Micrografía obtenida por SEM de un recubrimiento de Zn con 0.1% Mn
(Bakhtiari, 2012)

Cuadro 3.2.

Composición de las capas intermetálicas

Fase	Zn (wt %)	Fe (wt %)
Γ	21.3	78.7
δ	94.92	5.08
ζ	95.31	4.69
η	99.9	0.1

(Bakhtiari, 2012)

En general, el espesor del recubrimiento disminuye conforme aumenta el contenido de Mn en el baño de galvanizado, sin embargo, a nivel de las capas intermetálicas esto no sucede. Bakhtiari (2012) concluyó que las capas Γ , δ y ζ disminuyen su espesor conforme aumenta el contenido de Mn, sin embargo, la capa η incrementa su espesor conforme aumenta la cantidad de Mn. En la figura 3.7 se observa el comportamiento del espesor de cada capa para tres contenidos diferentes de Mn.

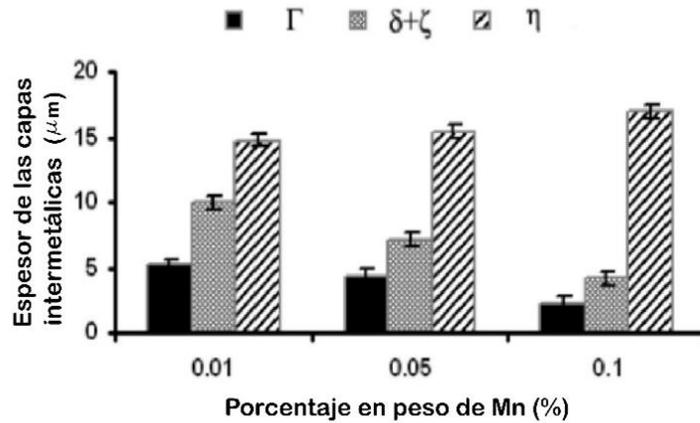


Figura 3.7. Espesor de las capas intermetálicas para diferentes contenidos de Mn (Bakhtiari₂, 2012)

La adición de Mn parece tener un efecto significativo en la microestructura de las capas intermetálicas, principalmente en la capa ζ , un estudio realizado por Wang y Zeng (2014) muestra este efecto, ya que observaron que la capa ζ del recubrimiento con Zn-0.5%Mn consiste principalmente en fases discontinuas de tamaño pequeño figura 3.8 (b), mientras que la capa ζ del recubrimiento con Zn puro presenta una forma columnar continua figura 3.8 (a).

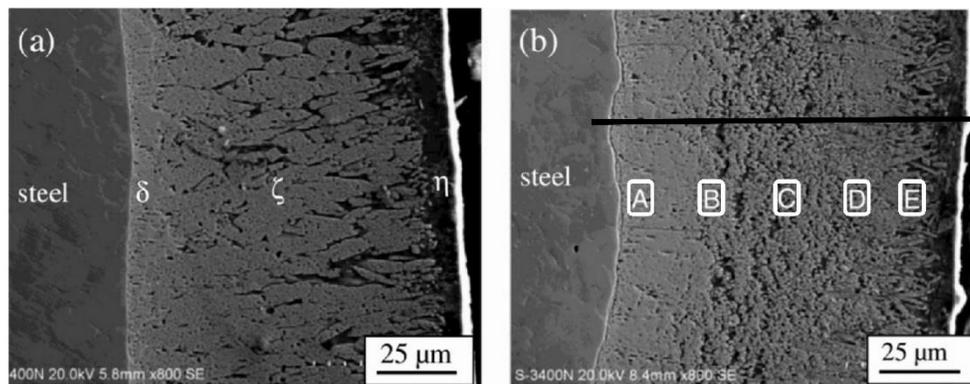


Figura 3.8. Micrografías SEM de la sección transversal del recubrimiento por inmersión en caliente de (a) Zn y (b) Zn-0.5% Mn (Wang y Zeng, 2014)

Las composiciones químicas de las regiones A, B, C, D y E se obtuvieron (Wang y Zeng, 2014), por medio de un análisis puntual EDS (cuadro 3.3.), en las posiciones C, D y E que pertenecen a la fase ζ se encontró una mayor concentración de Mn. Además, otro análisis de composición sobre la línea negra mostrada en la figura 3.8 (b) muestra una mayor concentración

de Mn en la capa η , esto sugiere que el Mn se segrega y enriquece en la superficie superior del recubrimiento formando una subcapa rica en Mn durante el proceso de inmersión.

Cuadro 3.3.

Las composiciones elementales de EDS del recubrimiento Zn-0.5Mn de las posiciones indicadas en la figura 3.8 (b)

Región	Zn (% wt.)	Mn (% wt.)	Fe (wt.)
A	89.27	0	10.73
B	91.84	0.42	7.74
C	93.46	2.24	4.30
D	93.96	2.03	4.01
E	93.63	1.45	4.92

(Wang y Zeng, 2014)

Por otro lado, un estudio realizado por Pistofidis et al. (2006) con un contenido de 1% de Mn, muestra la aparición de las capas intermetálicas δ , ζ y η para un tiempo de inmersión de 3 minutos a una temperatura de 450-460 °C. En este caso el análisis EDS no fue capaz de verificar la existencia de Mn, se cree que esto es debido a la baja solubilidad del Mn en el Zn sólido, cuyos valores se encuentran por debajo de la sensibilidad del equipo empleado, sin embargo, un análisis en el borde de la sección transversal comprobó la existencia de Mn en forma de pequeños cristales con Zn y Fe, adheridos a la superficie, los cuales contaban con un contenido de entre 60 - 70% de Mn. Esta formación de cristales ricos en Mn se piensa que podrían ubicarse en la superficie del recubrimiento debido a la diferencia de densidades entre el Zn (6.57 g/cm³) y el Mn (5.55 g/cm³) en estado líquido, la cual provoca que en la superficie del baño se forme una capa rica en Mn a través de la cual la pieza es retirada.

3.2.4. Efecto de la adición de Manganeso (Mn) en la resistencia a la corrosión

La adición de Mn puede aumentar la resistencia a la corrosión, investigaciones han reportado que un contenido de 0.5% de Mn es capaz de mejorar ligeramente la resistencia a la corrosión del recubrimiento. La mejora en la resistencia a la corrosión es atribuida, principalmente, a que el Mn es más anódico que el Zn, de esta forma los cristales ricos en Mn, depositados en la superficie del recubrimiento, funcionan como ánodos de sacrificio para el Zn. Por otro lado, la formación de óxidos de Mn suprime la reducción del O_2 en el cátodo, disminuyendo así el proceso de corrosión.

En la investigación llevada a cabo por Zhang (2005) se concluyó que un recubrimiento con 0.4% de Mn (enfriado en agua) presenta una menor densidad de corriente anódica y catódica que los recubrimientos de Zn puro, esto gracias a la capa de óxido de Mn que se forma en la superficie. Zhang (2005) también agregó 0.005% de Al al proceso de galvanizado para reducir la oxidación del Zn en el baño, como resultado encontró una combinación de óxidos de Mn y Al, los cuales se creen que disminuyen la reactividad anódica del recubrimiento en comparación a uno de Zn puro. Además, encontró que estos recubrimientos Zn-0.4Mn-0.005Al y Zn-0.8Mn-0.005Al, perdieron sólo el 50% de peso, bajo una prueba de corrosión atmosférica, en comparación a recubrimientos de Zn puro.

Wang y Zeng (2014) estudiaron la resistencia a la corrosión de baños de galvanizado con bajo contenido de Mn. Como resultado de algunas de las pruebas encontraron productos de corrosión densos en la superficie de los recubrimientos de Zn-Mn, estos productos se suponen podrían inhibir la corrosión por picadura adicional del recubrimiento. También reportan que, en cierta medida, la adición de Mn puede ayudar un poco en la resistencia a la corrosión de la capa ζ del recubrimiento.

3.2.5. Acabado superficial

El acabado superficial que se obtiene con la adición de Mn es similar al de un galvanizado de Zn puro. La superficie queda cubierta por granos de gran tamaño, los cuales pueden llegar a medir varios centímetros (Figura 3.9).

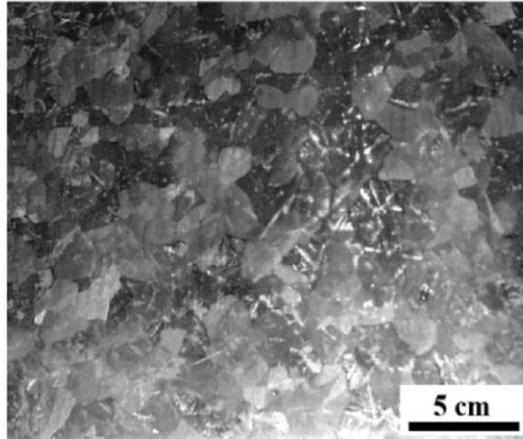


Figura 3.9. Micrografía óptica de la superficie de un recubrimiento de Zn con adición de Mn (Bakhtiari³, 2012)

El tamaño de los granos puede ser modificado variando ya sea, el número de partículas agregadas, la velocidad de enfriamiento del recubrimiento o el contenido de Mn, de esta forma se puede pasar de una superficie con granos de varios centímetros a una superficie uniforme. En su investigación Bakhtiari (2012) encontró que el aumento del contenido de Mn reduce el tamaño de los granos, lo que conlleva a una superficie más brillante, por el contrario, la superficie se vuelve opaca a medida que los granos crecen. La figura 3.10 muestra la variación del tamaño de los granos en función del contenido de Mn.

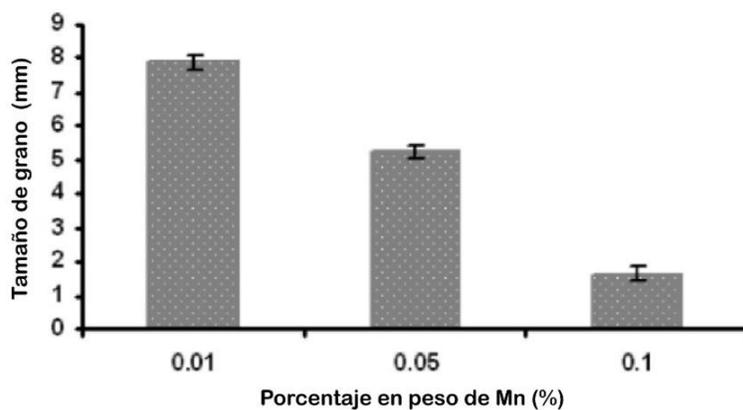


Figura 3.10. Efecto del contenido de Mn en el baño de galvanizado sobre el tamaño de los granos (Bakhtiari⁴, 2012)

Por otro lado, la adición de Mn ha mostrado modificar el color superficial del recubrimiento en función de la temperatura del baño. Un estudio realizado por Wang y Zeng (2014) reporta que recubrimientos con diferentes contenidos de Mn (0.2, 0.5 y 0.7%) con un tiempo de inmersión de 180 segundos, modifica el color en una secuencia de amarillo pálido, púrpura y azul turquesa, para temperaturas de 430, 450 y 470 °C, respectivamente. El cambio de color se piensa que es debido a una película de óxido de Mn formada sobre la superficie del recubrimiento durante el proceso, esta película introduciría un efecto de interferencia de luz visible para lograr el cambio de color.

INGENIERIA



Capítulo

IV

CAPÍTULO IV. Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental seguido para la obtención de los recubrimientos con la adición de diversas cantidades de Mn y Ni. Las combinaciones son: Zn, Zn-0.1Mn, Zn-0.5Mn, Zn-0.1Ni y Zn-0.5Ni sobre lámina de acero SAE-AISI 1012.

La caracterización de los recubrimientos se realizó con base a las técnicas mostradas en el cuadro 4.1.

Cuadro 4.1.

Técnicas usadas en el análisis de las propiedades

Técnicas	Propiedad evaluada
Por corte (Norma ASTM A 123/A 123M Anexo)	Adherencia
Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	Composición química
Microscopía óptica (MO)	Espesor del recubrimiento
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	<ul style="list-style-type: none">• Espesor de las capas intermetálicas• Microestructura
Microdureza	Dureza del recubrimiento
Resistencia a la polarización lineal (LPR)	Comportamiento en corrosión <ul style="list-style-type: none">• Velocidad de corrosión

4.1. Materiales, reactivos y equipos empleados

4.1.1. Materiales

- Acero SAE 1012: en la experimentación del presente trabajo, se empleó como sustrato lámina de acero rolado en frío, calibre 22 (0.76 mm), de calidad comercial producida por AHMSA, con la siguiente composición química proporcionada por el fabricante:

Elemento	Composición química [% máximo]
C	0.10-0.15
Mn	0.30-0.60
P	0.030
S	0.050
Si	0.040

- Zinc: el Zn empleado presenta una pureza del 99%, conocido como comercialmente puro.
- Manganeso: el Mn empleado se usó en forma de polvo fino con una pureza del 99.0%.
- Níquel: el Ni empleado se usó en forma de polvo, previamente tamizado, con un tamaño de partícula entre 250 a 300 micrómetros. La pureza de este elemento fue de 99.0%.

4.1.2. Reactivos

- Ácido Clorhídrico al 16 % (HCl)
- Cloruro de Zinc ($ZnCl_2$)
- Cloruro de Amonio (NH_4Cl)
- Percloroetileno (C_2Cl_4)

4.1.3. Equipo

- Crisol de alúmina: se utilizó un crisol de alúmina (figura 4.1) de la empresa Alumina-Products con las siguientes características:
 - ❖ Pureza del 99.8%
 - ❖ Temperatura máxima de uso 1750 C
 - ❖ Capacidad total 250 ml
 - ❖ Dimensiones: diámetro 75 mm y altura 80 mm

Ya que la alúmina es inerte se utilizó un crisol de este material para poder evitar una posible contaminación de los baños de galvanizado debido al material del crisol.

- Horno: para obtener los baños de galvanizado se utilizó un horno eléctrico (figura 4.2) de 220 volts, que incluye un control de temperatura y calentamiento a base de resistencias eléctricas.
- Microscopio óptico: para obtener los espesores promedio de las probetas se empleó un microscopio óptico Nikon Epiphot 200 con objetivos de 5x, 10x, 20x, 50x y 100x (figura 4.3).
- Microscopio electrónico de barrido: se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, modelo XL20 (figura 4.4). Este equipo fue utilizado para observar las capas intermetálicas, la morfología y espesor de los recubrimientos y mediante la microsonda ligada a este microscopio, obtener la composición química de dicho revestimiento.

Las características de este microscopio son las siguientes:

- ❖ Voltaje de aceleración 0 – 30 [KV]
- ❖ Detector de electrones secundarios y retrodispersados
- ❖ Equipo de microanálisis por dispersión de energía
- ❖ Filamento de Tungsteno (W)

- Microdurómetro: se realizaron ensayos de microdureza Vickers con un microdurómetro marca Leitz Wetzlar (figura 4.5) calibrado según la norma ISO 6507, equipado con un penetrador de diamante en forma de pirámide cuadrangular y provisto de una carga máxima de 500 gramos.
- Potenciostato: se utilizó un potenciostato marca ACM Instruments modelo Gill AC (figura 4.6). Este equipo fue utilizado para determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos.

Las características de este potenciostato son las siguientes:

- ❖ Fuente de poder: 110/230 VAC 50-60 Hz
- ❖ Tensión de cumplimiento: ± 15 V (puede incrementarse)
- ❖ Rango de barrido: ± 3 V (puede incrementarse)
- ❖ Resolución de barrido: 25 μ V
- ❖ Salida de corriente: ± 600 mA
- ❖ RE impedancia de entrada: Mayor a 1012 Ohms
- ❖ Respuesta en frecuencia: 10 kHz (carga de 1 a 100k Ohms)
- ❖ Velocidad potenciodinámica de barrido: 200 mV/segundo

El potenciostato es el encargado de medir la densidad de corriente que circula entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. La intensidad de corriente se produce por la aplicación de un diferencial de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, dicho potencial es variado automáticamente por el equipo y en caso de desviaciones utiliza un electrodo auxiliar que aporta corriente continua para corregir dichas desviaciones.

4.1.4. Materiales y equipos adicionales

- Balanza digital: fue utilizada para pesar los contenidos de Zn, Ni y Mn que se añadieron al baño de galvanizado.
- Montadora automática: se utilizó para montar fragmentos de lámina recubierta en baquelita y facilitar la realización de los análisis necesarios de las probetas cortadas.

- Desbastadora: fue utilizada para desbastar las muestras montadas en baquelita.
- Pulidora: se utilizó para pulir las probetas.
- Pirómetro: se utilizó un pirómetro infrarrojo para medir la temperatura del baño
- Cizalla: fue utilizada para cortar las probetas al tamaño requerido.
- Termómetro de alcohol: fue utilizado para medir la temperatura del baño de fluxado.
- Parrilla eléctrica: empleada para calentar las sales de galvanizado (Fluxado).
- Pistola de aire: fue empleada para secar las sales de galvanizado.
- Alúmina gris y blanca: utilizadas para pulir las probetas.
- Lijas: fueron utilizadas distintas lijas de carburo de silicio en el proceso de pulido.
- Vasos de precipitados: se utilizaron para llevar a cabo las etapas de preparación de la superficie.
- Agitador de vidrio: se empleó para agitar el baño de galvanizado y asegurar una buena disolución.

Equipos empleados



Figura 4.1. Crisol de alúmina



Figura 4.2. Horno eléctrico



Figura 4.3. Microscopio óptico



Figura 4.4. Microscopio Electrónico de Barrido



Figura 4.5. Microdurómetro



Figura 4.6. Potenciostato

4.2. Procedimiento para la obtención de los recubrimientos

4.2.1. Preparación previa de equipo empleado en el proceso de galvanizado

Para facilitar el proceso de extracción del crisol fue necesario construir un equipo que permitiera sujetar el crisol y así retirarlo del horno. Se construyó una estructura con lámina de acero en la cual fue colocado el crisol, mientras que para sujetar la estructura metálica se utilizó un tubo de acero soldado con una varilla, además, con el fin de recuperar el metal fundido se construyó una lingotera con lámina de acero. En la figura 4.7 se muestra dicho equipo.

Al ser el crisol nuevo, se requirió realizar un tratamiento de secado conocido como curado. El fin de este tratamiento es eliminar la humedad remanente en el crisol, para ello fue necesario calentar el crisol a una velocidad de 2 °C/min hasta una temperatura de 700 °C, manteniéndola por 4 horas para finalmente enfriarlo a una velocidad de 10 °C/min. Los parámetros empleados fueron proporcionados por el proveedor.

Para facilitar la inmersión y extracción de las probetas, se realizó una pequeña perforación en cada una de las esquinas para poder introducir un gancho del mismo material de las probetas, esto con el objetivo de no contaminar el baño de galvanizado.

4.2.2. Preparación de las probetas previas al galvanizado

Para determinar los parámetros adecuados para la correcta limpieza de la probeta se realizó una investigación en manuales de empresas galvanizadoras (AGALZA, 2017) y literatura relacionada al tema (Asociación Chilena de industrias Metalúrgicas y Metalmecánicas ASIMET A.G. 2013 y Bastenier, Innes, y Homrock, 1973).

El material base empleado fue lamina de acero SAE 1012 de calibre 22 la cual fue cortada en probetas de 3x3 centímetros. Una vez cortadas se efectuaron las etapas de limpieza mecánica, desengrase, decapado y activación de la superficie las cuales se explican a continuación:

- Etapa de limpieza mecánica: esta etapa se realizó para quitar de la superficie del sustrato el exceso de óxidos e impurezas de tipo orgánico que son empleados en los procesos de producción de los aceros, además, contribuir a una mejor rugosidad y facilitar así la adherencia del recubrimiento. Se llevó a cabo con lijas de carburo de silicio del número 120 (figura 4.8).
- Desengrasante: esta etapa sirve para eliminar las grasas remanentes de la superficie. Como desengrasante se utilizó percloroetileno a temperatura ambiente. Las probetas fueron sumergidas durante 3 minutos después de lo cual fueron enjuagadas con agua (figura 4.9).
- Limpieza en ácidos (decapado): esta etapa tiene como fin eliminar los óxidos remanentes en la superficie del sustrato. Para realizar el decapado se utilizó una solución de ácido clorhídrico diluido en agua al 16%. Las probetas fueron sumergidas durante 3 minutos a temperatura ambiente y posteriormente fueron nuevamente enjuagadas con agua (figura 4.10).
- Activación de la superficie (fluxado): esta etapa tiene como fin principal proteger la superficie de la oxidación. Primero se preparó una solución a razón de 400 g/L usando agua como solvente y como solutos 60% de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y 40% de cloruro de amonio (NH_4Cl), posteriormente la solución fue agitada y calentada a 70°C. Después las probetas fueron sumergidas durante 3 minutos manteniendo la temperatura constante (figura 4.11). Finalmente, las probetas fueron retiradas y secadas con una pistola de aire caliente para cristalizar las sales. Después de esta etapa las probetas están listas para la inmersión en el baño de galvanizado.

Equipo de extracción y etapas previas al galvanizado



Figura 4.7. Equipo de extracción y lingotera



Figura 4.8. Etapa de limpieza mecánica



Figura 4.9. Etapa de desengrase



Figura 4.10. Etapa de decapado

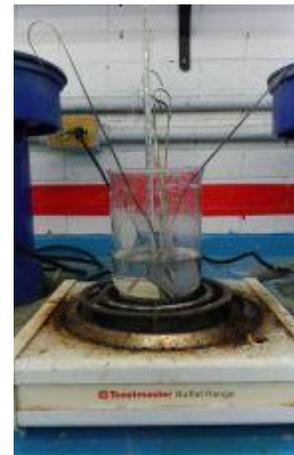


Figura 4.11. Etapa de fluxado

4.2.3. Preparación del baño de galvanizado

Para generar los baños de galvanizado se introdujo el crisol junto con el material a fundir desde el inicio del calentamiento del horno, esto para asegurar el calentamiento gradual del crisol y evitar algún problema asociados con un choque térmico.

La temperatura de trabajo del horno fue de 500°C esto para asegurar que el baño mantuviera una temperatura de aproximadamente 450°C, la medición de la temperatura del baño se realizó con un pirómetro infrarrojo. Una vez que el baño de galvanizado alcanzaba los 450°C las probetas podían ser sumergidas.

Los contenidos de Ni y Mn estuvieron limitados por la máxima solubilidad a 450 °C, dichos límites fueron consultados en los diagramas de fases Zn-Ni y Zn-Mn (Figura 3.1 y 3.5). Las cantidades de Ni y Mn fueron pesadas en una balanza digital y depositadas en el crisol junto al Zn desde el inicio del calentamiento del horno. Una vez que el Zn se encontraba fundido el baño fue mezclado manualmente con el agitador de vidrio para conseguir una dispersión uniforme de las partículas.

4.2.4. Inmersión y extracción de las probetas

Ya que la configuración del horno impedía la inmersión y extracción de las probetas en su interior, estas se llevaron a cabo con el crisol fuera del horno. Antes de sumergir las probetas fue necesario retirar la capa de escoria que se forma en la superficie del baño de galvanizado y así asegurar un buen acabado superficial. Una vez que la superficie estaba libre de escoria las probetas fueron sumergidas lentamente para evitar salpicaduras de metal fundido (figura 4.12).

Para el baño de Zn puro inicialmente se probó un tiempo de permanencia en el baño de 10 segundos para las probetas, con este tiempo los recubrimientos cumplieron con lo establecido en la norma ASTM A 123/A 123M en términos de adherencia y espesor mínimo. Las inmersiones restantes se llevaron a cabo con los mismos parámetros de temperatura y tiempo.

Para realizar la extracción de la probeta se retiró la capa de escoria formada en la superficie del baño de galvanizado con el fin de evitar un mal acabado superficial por la adherencia de la escoria. Además, para mejorar el escurrido del metal fundido la probeta fue inclinada con un ángulo de aproximadamente 30°. Una vez extraída la probeta se dejó enfriar al aire libre (figura 4.13).



Figura 4.12. Inmersión de la probeta



Figura 4.13. Probetas galvanizadas

Dado que el baño de galvanizado perdía temperatura por estar fuera del horno, fue necesario introducirlo nuevamente al horno hasta asegurar una temperatura de 450°C en cada una de las inmersiones realizadas.

4.3. Desarrollo de los ensayos y técnicas de análisis

4.3.1. Ensayo de adherencia

Para evaluar recubrimientos de Zn, sobre piezas de fundición o de acero, obtenidos mediante galvanización por inmersión en caliente en discontinuo, comúnmente se recurre a la norma ASTM A 123/A 123M (Anexo 1). Esta norma no aplica en piezas galvanizadas en líneas especializadas o

continuas ni en piezas de calibre menor a 22 (0.76 mm). Ya que el material base cumple con estos requerimientos, los recubrimientos obtenidos fueron evaluados con base a esta norma.

El ensayo de adherencia se realizó para garantizar la obtención de una buena unión del recubrimiento según lo establecido en la norma ASTM A 123/A 123M, la cual indica que la adhesión puede ser medida cortando o haciendo palanca con la punta de un cuchillo en la superficie. La adhesión se considera inadecuada si existe desprendimiento del recubrimiento dejando expuesto al metal base. En la figura 4.14 se puede apreciar la diferencia entre un buen y un mal nivel de adherencia.

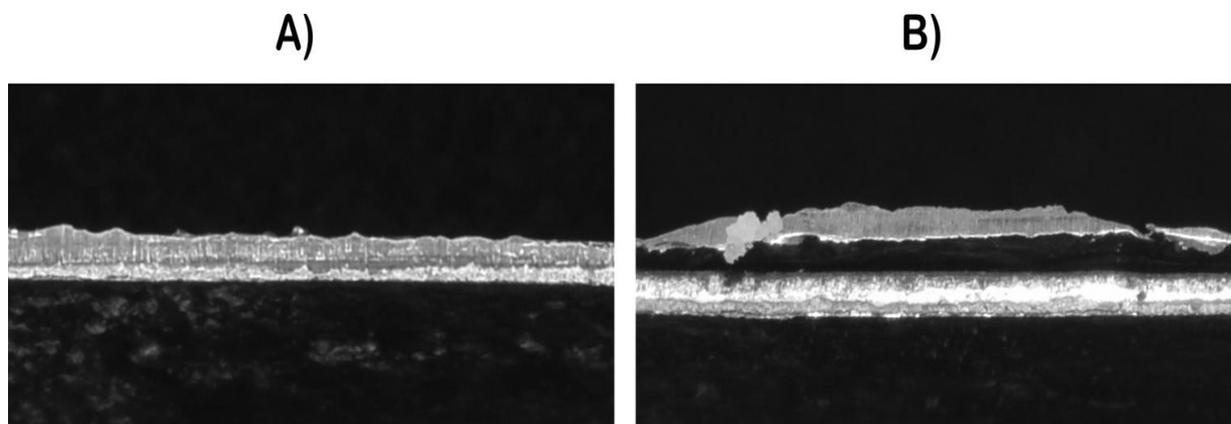


Figura 4.14. Diferencia entre un recubrimiento bien adherido A) y un recubrimiento mal adherido B)

El ensayo se llevó a cabo cortando las probetas recubiertas, para cada una de las diferentes composiciones de los recubrimientos se realizó la evaluación de 3 probetas distintas ya que se encontraron resultados semejantes.

4.3.2. Ensayo de composición química

Con el ensayo de composición se buscó detectar la presencia de Ni y Mn en los recubrimientos, además, se empleó para conocer la pureza del polvo de Ni, la cual no fue proporcionada por el proveedor. En la información recabada en el capítulo III se reporta el empleo de la técnica Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS), la cual se utilizó para conocer la composición química de los recubrimientos.

4.3.2.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Es una técnica no destructiva que mide la energía de los rayos X emitidos por la interacción de un haz de electrones sobre la superficie de una muestra. La emisión de los rayos X se debe a que algunos de los electrones chocan y arrancan electrones de los orbitales internos de los átomos, estos son disparados dejando algunas vacantes provocando que los electrones locales de algún orbital más externo salten a las vacantes del orbital más cercano al núcleo. Este salto de orbital de electrones produce la emisión de un fotón de rayos X, el tipo de energía del fotón depende del salto entre orbitales que se lleve a cabo y es característica para cada elemento de la tabla periódica. Con el tipo de energía y la magnitud de cada fotón de rayos X se puede identificar a qué elemento pertenece y con el número de distintos fotones emitidos se puede saber la cantidad relativa de cada elemento. El límite de detección mínimo puede llegar a ser entre 0.1% y 1% en peso (Martínez, 2010), lo cual depende principalmente del equipo.

La evaluación de la composición química de los recubrimientos se realizó tanto en la superficie como en la sección transversal:

- Superficial: en este caso las probetas galvanizadas fueron limpiadas con agua y jabón en polvo de modo que la superficie del recubrimiento quedará exenta de contaminantes que pudieran afectar los resultados. El análisis se realizó de manera puntual y por área en diferentes regiones del recubrimiento.
- Transversal: en este caso para cada composición de recubrimiento, se cortaron 3 probetas distintas con tamaño de 1x1 cm. Las muestras fueron montadas de manera transversal en baquelita con ayuda de la montadora automática. Posteriormente, una cara fue lijada y pulida hasta que las muestras tuvieran un acabado espejo. En la figura 4.15 se presenta una de las muestras montadas en baquelita. El análisis se realizó de manera puntual y por área en diferentes regiones del recubrimiento.



Figura 4.15. Muestras montadas en baquelita

En el caso del polvo de Ni el análisis se realizó de manera puntual y sobre un área de la superficie de algunas partículas. Las muestras no fueron sometidas a ningún tipo de preparación superficial con el fin de conocer la calidad del material que proporcionó el proveedor.

4.3.3. Ensayo de microestructura

La Metalurgia Física es la rama de la Metalurgia encargada de estudiar la estructura y propiedades de los metales con ayuda de algunas técnicas como son:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía óptica (MO): para la obtención de espesores y descripción de la morfología de las capas intermetálicas.
- Ensayo de dureza: para obtener dureza del material.

Dado lo anterior la finalidad del ensayo de microestructura fue caracterizar los recubrimientos obtenidos en términos de espesor y dureza, además de describir la morfología de las capas intermetálicas.

4.3.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica SEM permite el estudio de la morfología de las superficies orgánicas e inorgánicas por medio de imágenes generadas por la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra. Los electrones son emitidos por un filamento, generalmente de Tungsteno (W), los cuales son atraídos y acelerados por un ánodo. Posteriormente, un sistema de lentes electromagnéticas focaliza y reduce el diámetro del haz de electrones. Finalmente, mediante un sistema de barrido, el haz de electrones recorre un área de la superficie que va a ser analizada. El bombardeo de los electrones contra la superficie provoca la aparición de diferentes señales, las cuales son captadas por detectores. Las señales que se utilizan principalmente en SEM son:

- Señal de electrones secundarios: estos electrones son de baja energía (menores a 50 eV) provenientes de la parte más superficial de la muestra. Proporcionan información acerca de la topografía (Universidad de Alicante, 2012).
- Señal de electrones retrodispersados: estos electrones son de mayor energía (mayor a 50 eV) por tanto, entregan información de zonas más profundas. La intensidad de la señal depende del número atómico del material (Z), esto permite distinguir las fases presentes en el material (Universidad de Alicante, 2012).

Para el desarrollo de la técnica SEM se emplearon las muestras montadas en baquelita utilizadas en EDS. Con SEM se evaluaron los espesores de las interfases y se obtuvieron imágenes de las microestructuras para su posterior comparación.

4.3.3.2. Microscopía óptica (MO)

Esta técnica se utiliza para poder ampliar imágenes de objetos no visibles a simple vista. El mecanismo para la obtención de imágenes es descrito a continuación: Una fuente luminosa es la encargada de transmitir rayos luminosos, los cuales atraviesan un componente conocido como diafragma, cuya función es la de graduar la cantidad de luz delimitando el diámetro del haz

luminoso que penetra por el condensador. El condensador está compuesto por un sistema de lentes convergentes que concentran y proyectan el haz lumínico sobre el objeto a examinar, a través de una abertura. Posteriormente, un sistema de lentes denominadas objetivo recoge la luz que atravesó el objeto analizado y proyecta una imagen, invertida y aumentada, finalmente, esta imagen es recogida por un nuevo sistema de lentes convergentes, llamado ocular, el cual tiene la función de aumentar la imagen proyectada por el objetivo (Universidad Nacional de San Juan).

Para realizar la técnica MO se usaron las muestras montadas en baquelita de las cuales se obtuvieron los espesores del recubrimiento.

4.3.3.3. Microdureza

El ensayo de dureza mide la resistencia de un material a ser deformado plásticamente en zonas localizadas. Para medir la dureza en regiones microscópicas existe el ensayo de microdureza. Se considera ensayo de microdureza debido a que la carga y tamaño del indentador son muy pequeños. La técnica Vickers para medir microdureza consiste en hacer una penetración en la superficie del material con un indentador de diamante con una punta piramidal de base cuadrangular. La carga aplicada (P) se encuentra en el rango de 1 a 1000 g (Callister, 2009). Las diagonales (d_1) de la huella dejada por el indentador son observadas y medidas en microscopio óptico, finalmente para calcular el valor de dureza Vickers (HV) se sustituye d_1 y P en la ecuación 4.1 la cual se presenta a continuación:

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d_1^2} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Para llevar a cabo la técnica Vickers se utilizaron las muestras montadas en baquelita. Las mediciones han sido realizadas en la superficie transversal al recubrimiento.

4.3.4. Ensayo de comportamiento en corrosión

La electroquímica se encarga del estudio de la relación existente entre los sistemas químicos y sistemas eléctricos, por lo cual, usualmente se recurre a ella para el análisis de la corrosión. Este ensayo tuvo como objetivo principal determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos por medio de la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal fundamentada en la teoría electroquímica.

La técnica denominada Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), o simplemente Resistencia a la Polarización, es una técnica de carácter electroquímico ya que consiste en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico para obtener información de éste, analizando la respuesta eléctrica que genera. Esta técnica electroquímica es una aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer ya que usa potenciales de entre 5 y 30 mV en sentido anódico y catódico (Medina, 2006).

La técnica LPR fue publicada en Journal of Electrochemical Society en 1957 por Stern y Geary, quienes también propusieron la denominada ecuación de Stern-Geary (ecuación 4.2) en la cual se establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización (R_p) (Genescá, 2002).

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

El valor de R_p se define como la pendiente de la tangente a la curva de polarización en las vecindades del potencial de corrosión (E_{corr}), mientras que el valor de la constante B se obtiene de la ecuación 4.3:

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

Donde b_a y b_c son las pendientes anódicas y catódicas respectivamente, cuyos valores deben ser obtenidos por medio de la técnica de Extrapolación de Tafel. En la mayoría de las pruebas solo

se realiza LPR por lo que los valores de b_a y b_c no son conocidos, sin embargo, se ha demostrado que las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/ década, por lo cual, suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor, se ha establecido un valor estándar para B igual a 26 mV, no obstante, el uso de este valor debe emplearse con reserva, ya que los valores de b_a y b_c pueden cambiar (Genescá, 2002).

Finalmente, por medio de las leyes de Faraday y a partir del valor de I_{corr} se puede obtener la velocidad de corrosión por medio de la ecuación 4.4 (Medina, 2006):

$$V_c = K_1 * \frac{I_{corr}}{\rho} * W_e \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

En donde V_c es la velocidad de corrosión con unidades de longitud sobre tiempo, ρ es la densidad del metal o aleación, K_1 es una constante igual a 3267.979 (mm*mol/A*cm*año), por último, W_e es el equivalente gramo del metal o aleación el cual se obtiene con la ecuación 4.5 para el caso de un metal puro:

$$W_e = \frac{W}{n} \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

Donde W y n son el peso atómico y valencia del elemento, respectivamente. Para aleaciones el cálculo del equivalente gramo se realiza considerando una masa unitaria de aleación y se obtiene con la ecuación 4.6:

$$W_e = \frac{1}{\sum \frac{n_i * f_i}{W_i}} \quad (\text{Ecuación 4.6})$$

En este caso W_i , n_i y f_i son el peso atómico, la valencia y la fracción de masa del elemento i, respectivamente.

En el cuadro 4.2 se presenta el valor de K_1 , así como las unidades de las variables restantes que deben ser sustituidas en la ecuación 4.4 para obtener V_c con unidades de mm/año.

Cuadro 4.2.

Valor de K_1 y unidades que deben ser empleadas en la ecuación 4.4

V_c	I_{corr}	ρ	W_e	K_1
$\frac{mm}{año}$	$\frac{A}{cm^2}$	$\frac{g}{cm^3}$	$\frac{g}{mol}$	$3267.979 \left(\frac{mm * mol}{A * cm * año} \right)$

(Adaptado de Medina, 2006)

Para una mayor explicación de la técnica LPR, se recomienda al lector la consulta del libro *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión* (Genescá, 2002).

En el desarrollo de la técnica LPR se utilizó una probeta recubierta de cada composición. Las muestras fueron limpiadas con agua destilada y posteriormente secadas para eliminar cualquier contaminante presente en la superficie. Una vez secas las probetas se montaron en celdas electroquímicas las cuales fueron llenadas con una solución de agua con cloruro de sodio (NaCl) al 0.1% molar como se muestra en la figura 4.16. Las probetas se dejaron en las celdas un total de 7 días, de los cuales se realizó una medición de la LPR el primer, tercer y último día.



Figura 4.16. Celdas electroquímicas

Antes de realizar la técnica de LPR, las celdas se dejaron reposar por 15 minutos para lograr la estabilización del potencial de corrosión (E_{corr}). Una vez transcurrido este tiempo se procedió a realizar la programación del potencióstato con ayuda del software ACM Instrument, los valores programados fueron:

- Barrido de 20 mV catódicos y 20 mV anódicos con respecto a E_{corr} .
- Área de análisis de 1.39 cm²
- Velocidad de barrido de 50 mV/min

Finalmente, se realizaron las conexiones correspondientes, usando un electrodo de referencia de calomel saturado y un electrodo auxiliar de grafito. El esquema de las conexiones se muestra en la figura 4.17. Los resultados de corriente y potencial fueron guardados para su posterior análisis.

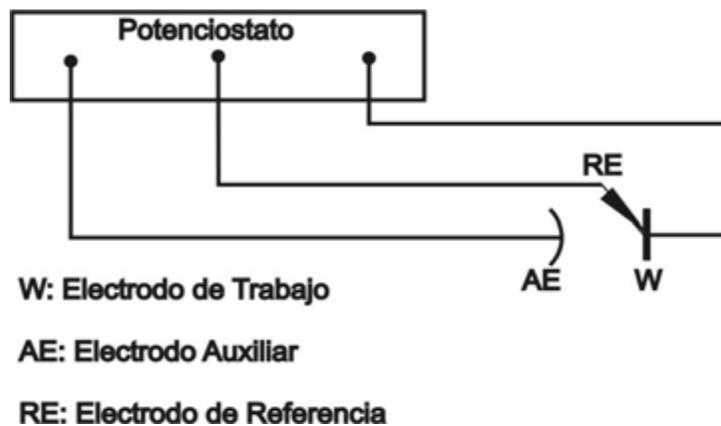


Figura 4.17. Esquema de conexiones realizadas (Medina, 2006)

INGENIERIA



Capítulo

V

CAPÍTULO V. Presentación y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las pruebas descritas en el capítulo IV. Para simplificar la notación de las aleaciones se asignó una letra a cada variante de composición quedando de la siguiente forma:

Cuadro 5.1.

Identificación de los recubrimientos

Composición	Zn	Zn-0.1Mn	Zn-0.5Mn	Zn-0.1Ni	Zn-0.5Ni
Letra asignada	A	B	C	D	E

5.1. Recubrimientos obtenidos

Los recubrimientos obtenidos presentaron diferencias en el acabado superficial, los cuales pueden ser observados en la figura 5.1. Dichas diferencias son el primer indicio de la existencia de Mn y Ni en los recubrimientos.

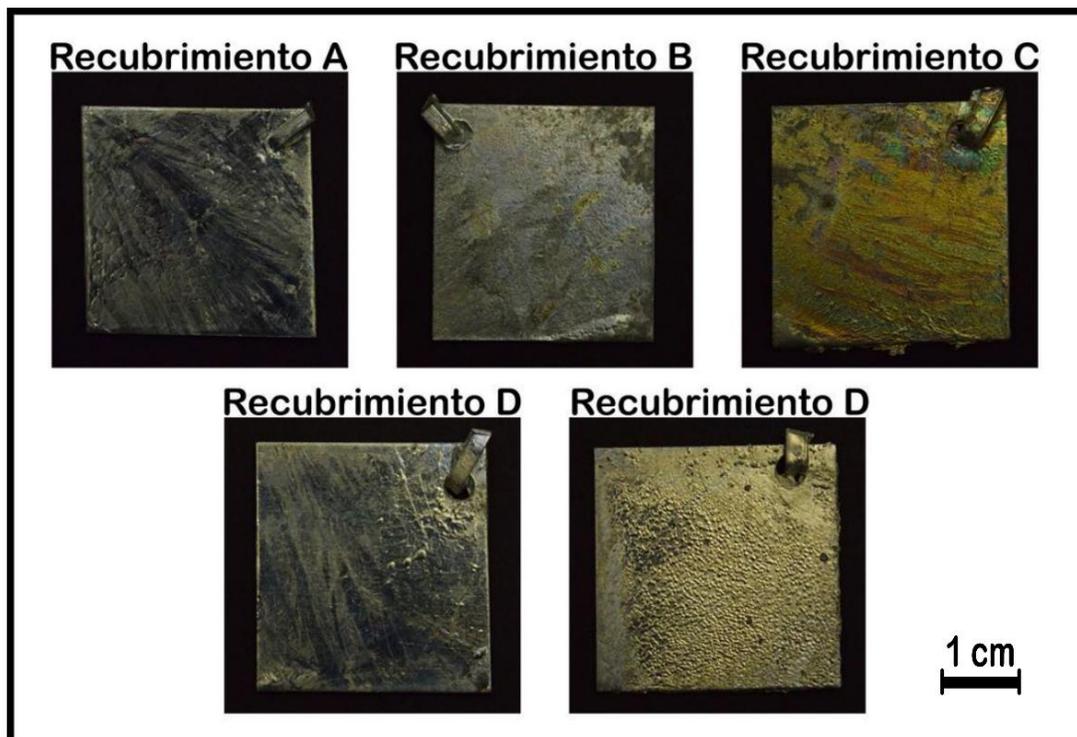


Figura 5.1. Acabado superficial de los recubrimientos obtenidos

En el cuadro 5.2 se presenta una descripción del acabado superficial de cada uno de los recubrimientos.

Cuadro 5.2.

Características visuales de los recubrimientos

Composición	Color	Brillo	Superficie	Escurecido
A	Gris	Brillosa	Lisa	Bueno
B	Gris con manchas amarillas	Opaca	Lisa	Bueno
C	Amarillo	Opaca	Baja rugosidad	Regular
D	Gris	Brillosa	Baja rugosidad	Bueno
E	Gris	Brillosa	Alta rugosidad	Regular

El recubrimiento A presenta características visuales acorde a la literatura, un color gris brillante. Los granos en la superficie se observan a simple vista y son los de mayor tamaño entre los demás recubrimientos.

En el recubrimiento B predomina el color gris, sin embargo, existen pequeñas zonas con tonalidades amarillas. Como se menciona en el capítulo III la tonalidad amarilla se debe a la presencia de Mn, sin embargo, dado que el contenido de Mn es bajo, el color amarillo solo se presenta como pequeñas manchas. Finalmente, el tamaño de grano sufre una reducción en comparación con los recubrimientos A como se observa en la figura 5.2, sin embargo, aún continúan siendo visibles.

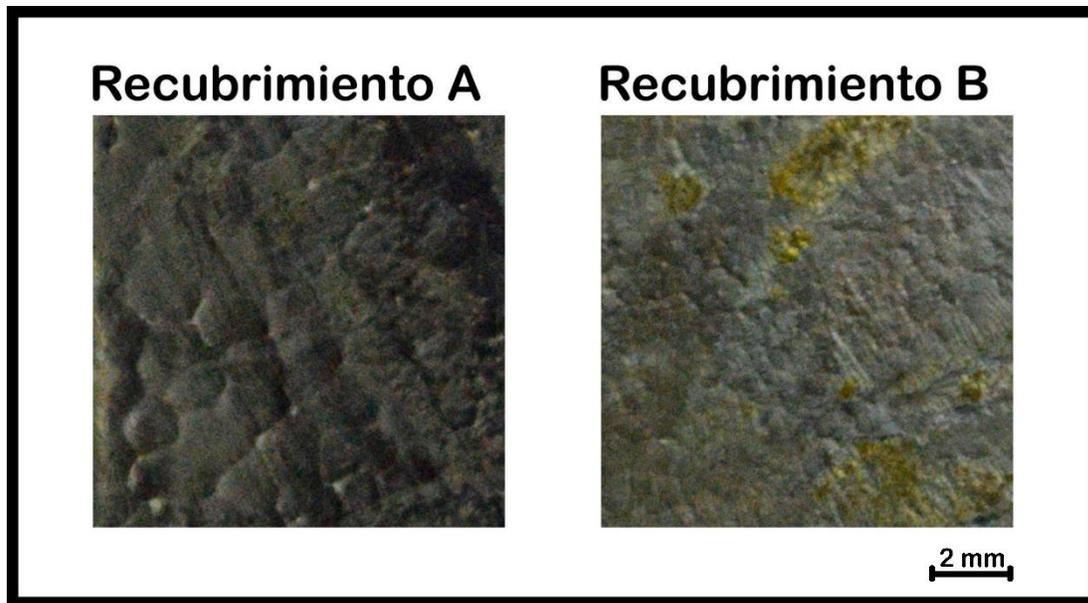


Figura 5.2. Comparación de tamaño de grano del recubrimiento A y B

El color amarillo del recubrimiento C concuerda con los cambios de coloración descritos en el capítulo III, sin embargo, en pequeñas regiones se observa una tonalidad que varía de azul a rosa. Además, no se observa un aumento en el brillo como lo menciona Bakhtiari (2012). En estos recubrimientos el tamaño de grano no es visible a simple vista. Se considera que no presenta un escurrido regular debido a que se formaron algunos grumos en la parte inferior de la probeta.

El recubrimiento D exhibió un color predominantemente gris con escasas regiones azules y moradas. En este caso la superficie si muestra un aumento de brillo con respecto al recubrimiento A, tal como se menciona en el capítulo III. Por otro lado, el tamaño de grano en estos recubrimientos es menor que los obtenidos en los recubrimientos A, sin embargo, permanecen visibles a simple vista.

El recubrimiento E al igual que el D presenta un aumento en el brillo y un color predominantemente gris con escasas regiones azules y moradas. Por otro lado, el tamaño de grano presenta la mayor reducción de los granos visibles a simple vista. Este recubrimiento se puede observar una superficie más rugosa en comparación a las demás composiciones, ya que se forman pequeños grumos en una gran parte de la superficie.

5.2. Resultados del ensayo de adherencia

En la figura 5.3 se muestran las probetas después de ser cortadas, para todos los recubrimientos obtenidos (A, B, C, D y E), en todos ellos no se observa a simple vista un desprendimiento del recubrimiento como el que se aprecia en la figura 4.14 B). Dado que no existe desprendimiento visible, los recubrimientos presentan una adherencia adecuada según lo establecido en la norma ASTM A 123/A 123M.

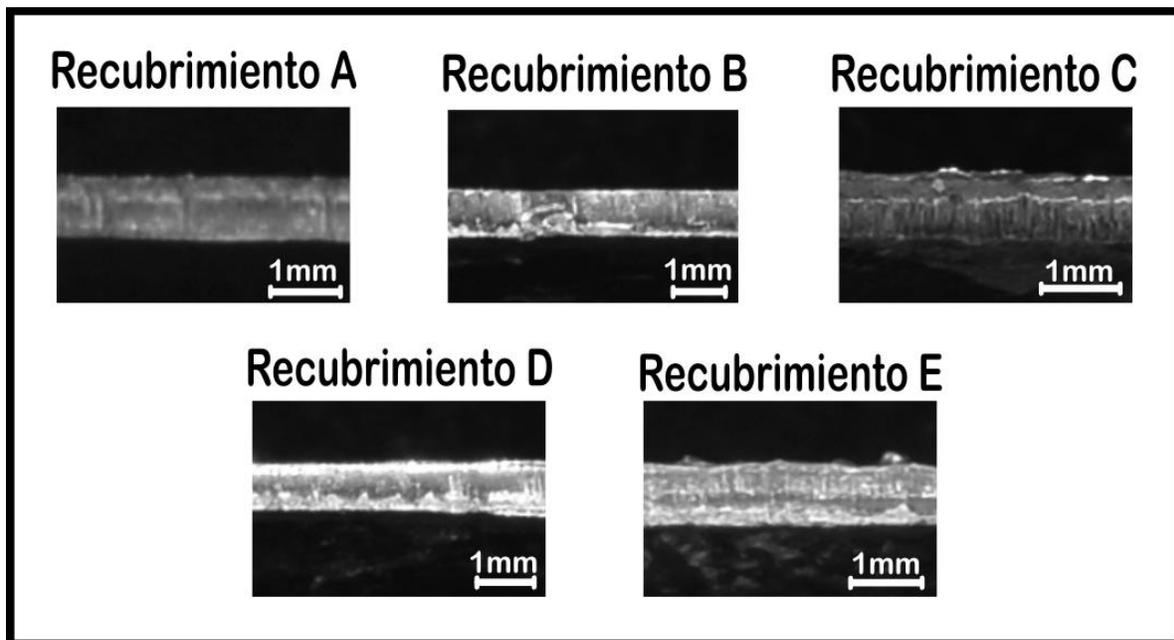


Figura 5.3. Corte transversal de los recubrimientos para prueba de Adherencia

A pesar de que a simple vista no se percibe ningún tipo de desprendimiento, al observar los recubrimientos en SEM se puede percibir una separación entre el recubrimiento y el sustrato en las probetas C y E (figura 5.4.), esta separación probablemente se debe al corte realizado en el ensayo de adherencia. El desprendimiento, en ambos casos, no es continuo, sino que solo se presenta en algunas regiones.

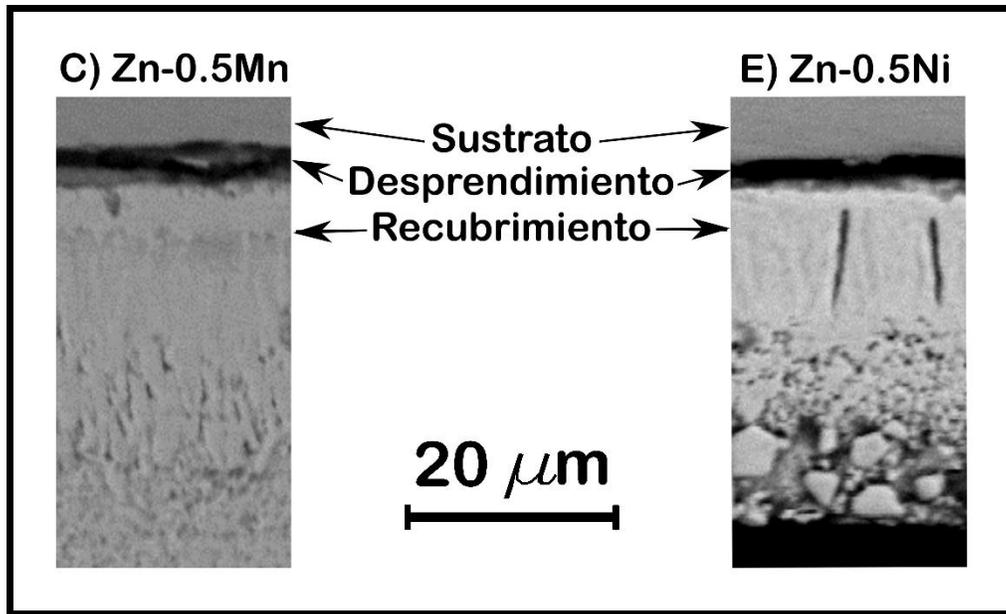


Figura 5.4. Desprendimiento de los recubrimientos C y E
 (Micrografías obtenidas con electrones retrodispersados BSE por SEM a 1000x)

Sin embargo, dado que el desprendimiento solo es visible en microscopio electrónico de barrido (SEM) esto no influye significativamente en el nivel de adherencia ya que aún cumple con los criterios establecidos en la norma ASTM A 123/A 123M.

5.3. Resultados de los ensayos de composición Química

5.3.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

5.3.1.1. Análisis del polvo de Níquel (Ni)

En la figura 5.5 se muestran las zonas donde se realizó el análisis químico puntual (A) y por área (B) así como sus respectivos espectros. Los espectros obtenidos sólo muestran la presencia de Ni y O, aunque el ensaño EDS detecto la presencia de O se debe de tener en cuenta que la detección de elementos por debajo del Sodio (Na) no es fiable. Se puede deducir que la presencia del O se debe a la posible presencia de algún óxido en la superficie. Dado que no aparece otro elemento, se puede considerar que estos resultados avalan que las partículas son de Ni puro.

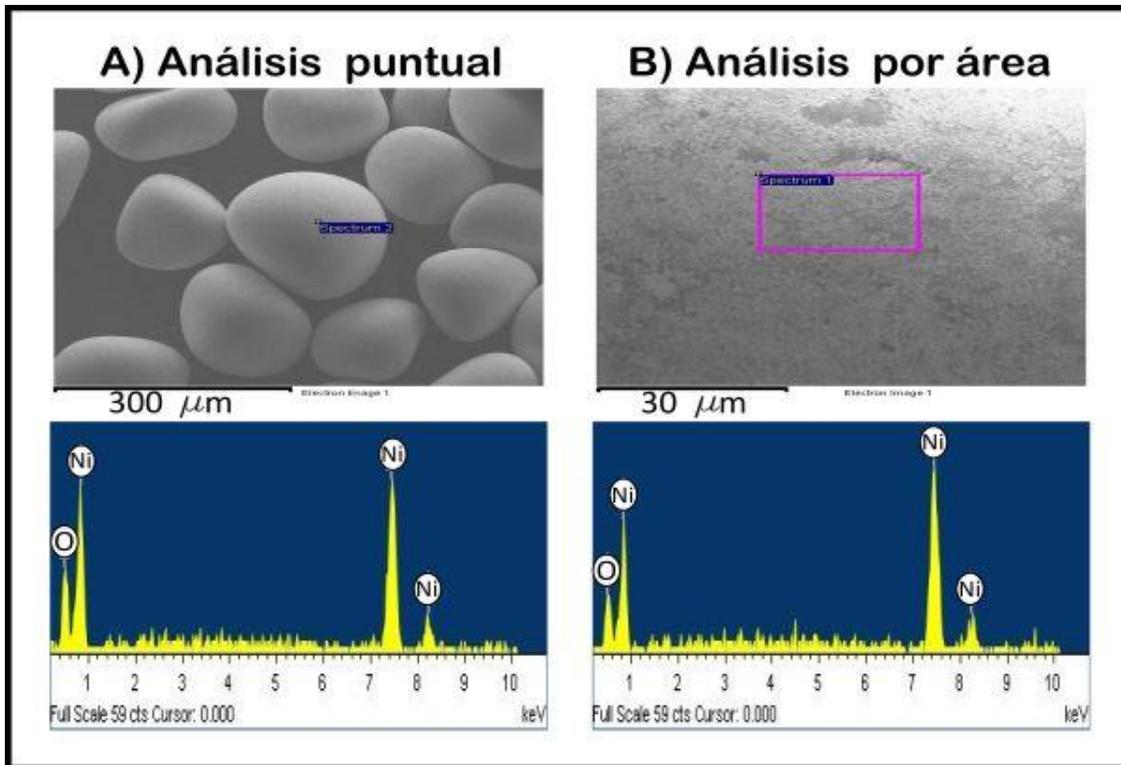


Figura 5.5. Análisis de composición del polvo de Ni

5.3.1.2. Análisis superficial de los recubrimientos

A pesar de existir cambios en el acabado superficial de los recubrimientos, que son el primer indicio de la presencia de Mn y Ni, se busca verificar su existencia con un análisis químico superficial.

En la figura 5.6 se presenta el análisis por área y su respectivo espectro para los recubrimientos B y D. En ambos espectros solo se observa la aparición de los picos característicos de Zn. En círculos rojos se indican los valores de energía K_{α} , K_{β} y L_{α} en las cuales deberían aparecer los picos de Mn (5.894, 6.489 y 0.637) o Ni (7.471, 8.263 y 0.851).

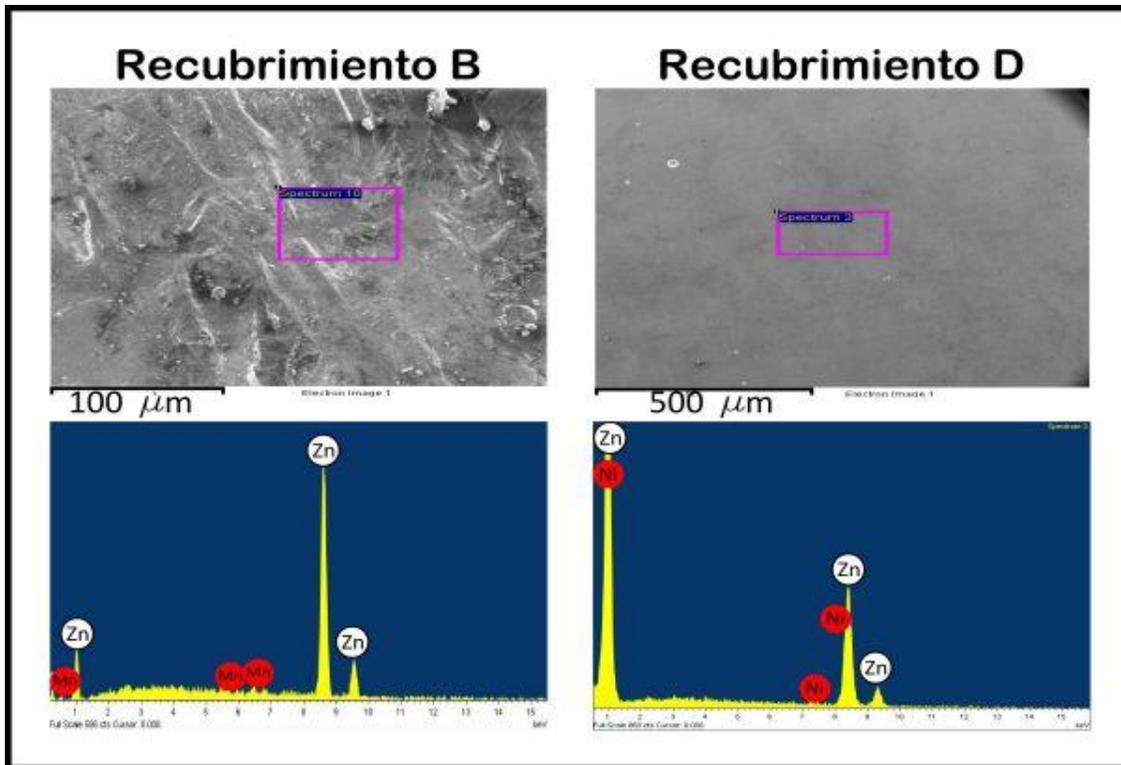


Figura 5.6. Análisis EDS en la superficie de los recubrimientos B y D

El análisis de los recubrimientos B y D muestra sólo la presencia de Zn, lo cual es de esperarse, ya que las concentraciones de Mn y Ni en estos recubrimientos se encuentran por debajo del límite de sensibilidad del ensayo EDS.

La figura 5.7 muestra el análisis por área y el correspondiente espectro, tanto del recubrimiento C como del E. En el espectro del recubrimiento C, se puede apreciar la presencia de los picos de Mn y Zn, mientras que en el correspondiente al recubrimiento E solo se aprecian los picos de Zn. La existencia de un pico de O puede deberse a la oxidación del recubrimiento.

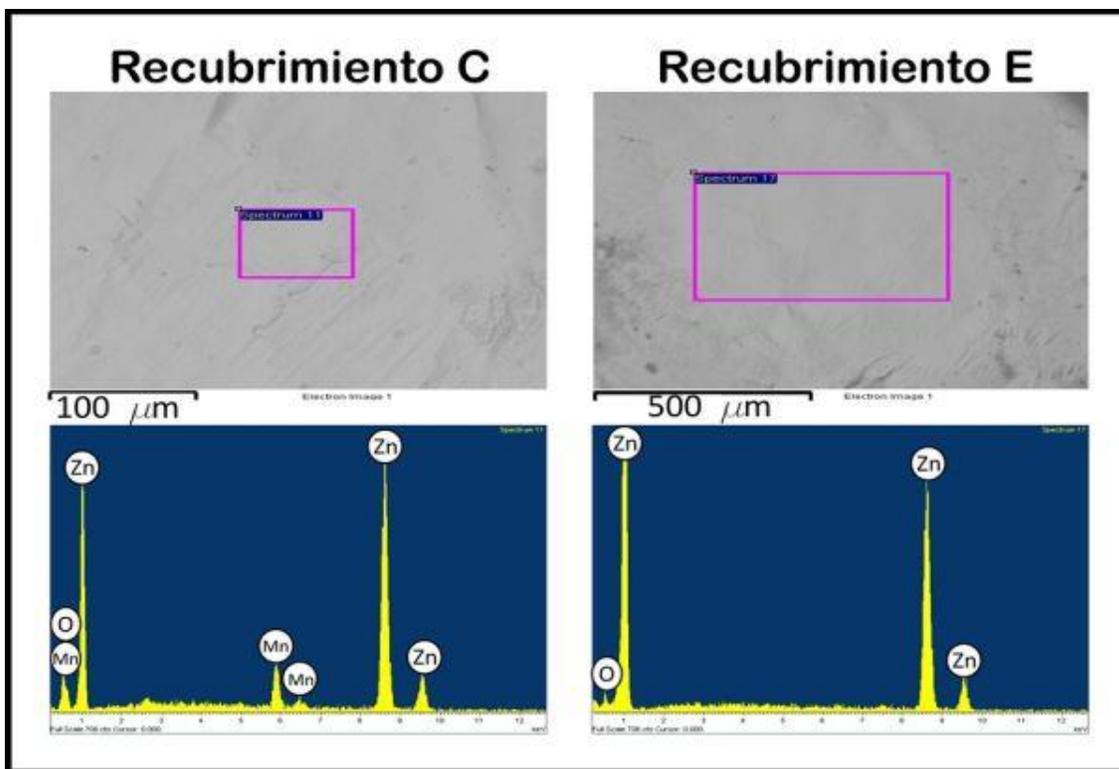


Figura 5.7. Análisis EDS en la superficie de los recubrimientos C y E

El recubrimiento C si confirma la presencia de Mn en la superficie. La detección de Mn en la superficie comprueba la existencia de una concentración suficientemente alta para ser detectado por el ensayo EDS. El cuadro 5.3 muestra la concentración de Zn, Mn y O de la superficie del recubrimiento C.

Cuadro 5.3.

Composición de la superficie del recubrimiento C

Elemento	Porcentaje de concentración (%)
Zn	73.987
Mn	5.065
O	20.947

La alta concentración de Mn en la superficie concuerda con lo que se menciona en el capítulo III, donde Pistofidis et al (2006) reporta una alta concentración de Mn en la superficie del

recubrimiento. Además, los resultados de Wang y Zeng (2014) informan que existe una mayor concentración de Mn en la capa η .

Después del análisis superficial se comprueba la existencia de Mn solo en el recubrimiento C. Con respecto al recubrimiento E se piensa que a pesar de contar con la misma concentración que el recubrimiento C (0.5%), en el cual sí fue factible identificar al Mn, no es posible verificar la existencia de Ni probablemente por una mayor dispersión de este, lo que propiciaría que la zona donde se realiza el análisis cuente con una concentración por debajo del límite de sensibilidad del ensayo. Otra posibilidad es que el Ni se encuentre concentrado en mayor proporción en alguna de las capas intermetálicas del recubrimiento.

5.3.1.3. Análisis en la sección transversal de los recubrimientos

Dado que el análisis superficial no corrobora la existencia de los elementos aleantes (Mn y Ni) el análisis en la sección transversal busca verificar su presencia en las capas intermetálicas.

La figura 5.8 muestra los resultados del recubrimiento B para dos zonas distintas, la primera más cercana a la superficie (zona 1) y la segunda más cercana al sustrato (zona 2). Los espectros obtenidos no muestran la presencia de Mn pero sí de Zn y Fe.

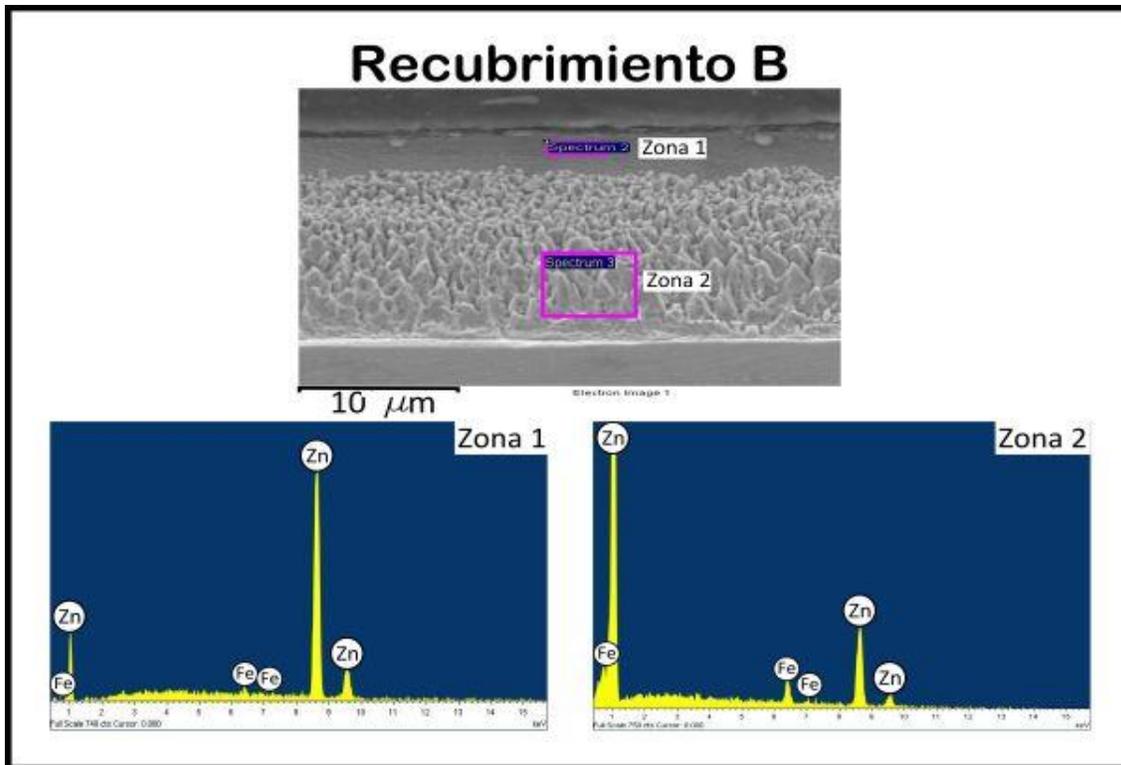


Figura 5.8. Análisis EDS en la sección transversal del recubrimiento B

Los resultados obtenidos del recubrimiento D son similares a los del recubrimiento B, en la zona 1 y 2 no se logra detectar la presencia de Ni, siendo Zn y Fe los únicos elementos detectados por el análisis.

En los recubrimientos B y D la presencia de Fe se debe a la difusión que se lleva a cabo desde el acero hacia el recubrimiento como sucede en un galvanizado tradicional (capítulo II).

La no detección de Mn y Ni en estas zonas no determina la inexistencia de estos elementos ya que su concentración en las capas intermetálicas puede encontrarse por debajo del límite de sensibilidad de este ensayo, por lo cual es necesario recurrir a otra técnica que sea capaz de detectar concentraciones menores, por ejemplo, la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

Por último, la figura 5.9 muestra los resultados del recubrimiento E, en los cuales el ensayo no es capaz de detectar la presencia de Ni.

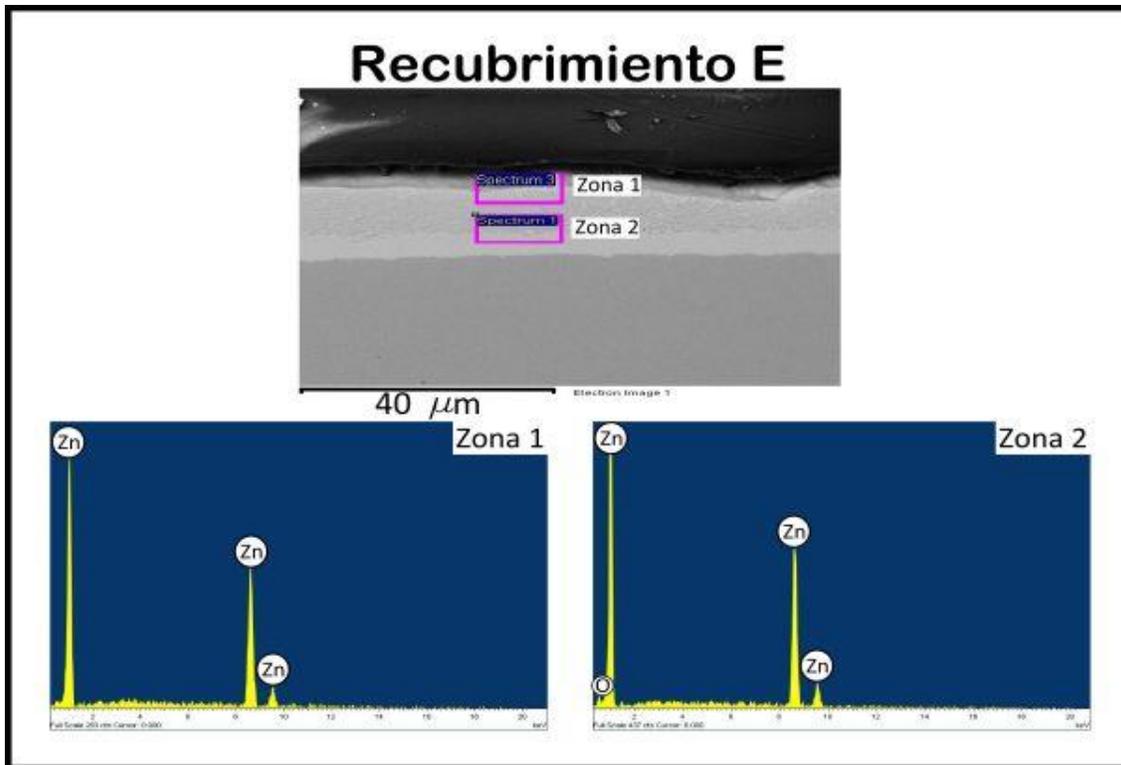


Figura 5.9. Análisis EDS en la sección transversal del recubrimiento E

La no detección de Ni en la sección transversal del recubrimiento E puede ser debido a una dispersión homogénea de Ni a través del recubrimiento, además, a diferencia de los recubrimientos B y D, no se logra detectar la presencia de Fe.

Como ya se mencionó, los análisis superficiales y transversales de los recubrimientos B, D y E no logran detectar la presencia de Mn y Ni, por lo cual el empleo de la técnica AAS es recomendable.

5.4. Resultados de Microestructura

5.4.1. Espesor del recubrimiento

La norma ASTM A 123/A 123M establece espesores promedio mínimos en función de la forma del material y su respectivo calibre, así para placas de acero de calibre 22 (0.76 mm) hasta calibre 16 (1.52 mm), en cuyo rango se encuentra el calibre del metal base empleado (calibre 22), el espesor promedio mínimo es de 45 μm .

El cuadro 5.4 muestra el espesor para cada composición de recubrimiento. El espesor de cada recubrimiento se obtuvo del promedio de 12 mediciones, de las cuales se eliminó el mayor y menor valor.

Cuadro 5.4.

Espesores de los recubrimientos

Recubrimiento	Espesor del recubrimiento (μm)
<i>A</i>	46.014
<i>B</i>	39.761
<i>C</i>	45.229
<i>D</i>	37.284
<i>E</i>	39.667

De los resultados obtenidos solo los recubrimientos A y C cumplen con el espesor mínimo. Si bien los recubrimientos restantes no cumplen con lo establecido en la norma, sus espesores no se encuentran tan alejados del mínimo, además, debe considerarse que el tiempo de inmersión fue de solo 10 segundos. Por último, se observa que para una misma concentración de los elementos de aleación, el Ni puede producir una mayor reducción en el espesor del recubrimiento.

5.4.1.1. Comparación del espesor entre un galvanizado tradicional y un galvanizado con adición de Manganeso (Mn)

Los recubrimientos B y C, con concentración de 0.1% y 0.5% Mn respectivamente, presentaron una reducción de espesor con respecto al recubrimiento A (Zn comercialmente puro). Además, se identifica una relación proporcional entre la concentración del elemento de aleación y el espesor del recubrimiento, ya que el espesor de B (39.761 μm) es menor que el de C (45.229 μm).

La diferencia de espesor entre el recubrimiento A y el C (0.785 μm) es mínima en comparación con la existente entre el recubrimiento A y B (6.253 μm). La diferencia de espesor mínima concuerda con lo descrito en el capítulo III, donde se reporta que al realizar un galvanizado con 0.5% de Mn sobre un acero compuesto de 0.02% de Si (hipo-Sandelin), la reducción de espesor en el recubrimiento es despreciable en comparación con un galvanizado tradicional (Bakhtiari, 2012).

5.4.1.2. Comparación del espesor entre un galvanizado tradicional y un galvanizado con adición de Níquel (Ni)

Los recubrimientos D y E, con concentración de 0.1% y 0.5% Ni respectivamente, presentaron una reducción de espesor con respecto al recubrimiento A (Zn comercialmente puro).

Como se menciona en el capítulo III para aceros cuyo contenido de Si no excede de 0.2-0.3%, la relación entre el contenido de Ni y espesor del recubrimiento es inversamente proporcional (Lewis y Pedersen, 1996), sin embargo, en los resultados se observa una relación directamente proporcional entre la concentración del elemento aleante y el espesor del recubrimiento, ya que el espesor de D (37.284 μm) es menor que el de E (39.667 μm). Dicha diferencia puede deberse a la composición del acero.

En general, la reducción en el espesor de los recubrimientos B, C, D y E puede ser un inconveniente para la resistencia a la corrosión, sin embargo, deben realizarse ensayos de corrosión para evaluar la eficiencia del recubrimiento con la adición de Mn o Ni.

5.4.2. Morfología y espesor de las capas intermetálicas

A continuación, se presentan las micrográficas obtenidas mediante SEM de los recubrimientos, en las cuales se encuentran los nombres y espesor de las capas intermetálicas detectadas. Los espesores de las capas intermetálicas fueron obtenidos del promedio de 6 mediciones por capa.

5.4.2.1. Recubrimiento con Zinc (Zn)

En la figura 5.10 se observa la morfología del recubrimiento A donde se distinguen las 4 capas intermetálicas características (η , ζ , δ , y γ) del galvanizado tradicional. La morfología de las capas concuerda con la mostrada en la figura 2.3, la cual es característica de un galvanizado tradicional. La capa η tiene un espesor mayor a todas las demás con un promedio de 25.466 μm . La capa ζ presenta una estructura columnar y cuenta con un espesor de 20.866 μm . La capa δ cuenta con un espesor de 2.206 μm . La capa γ tuvo el menor espesor con un valor de 0.565 μm y es apenas perceptible como una línea oscura muy delgada entre el sustrato y la capa δ .

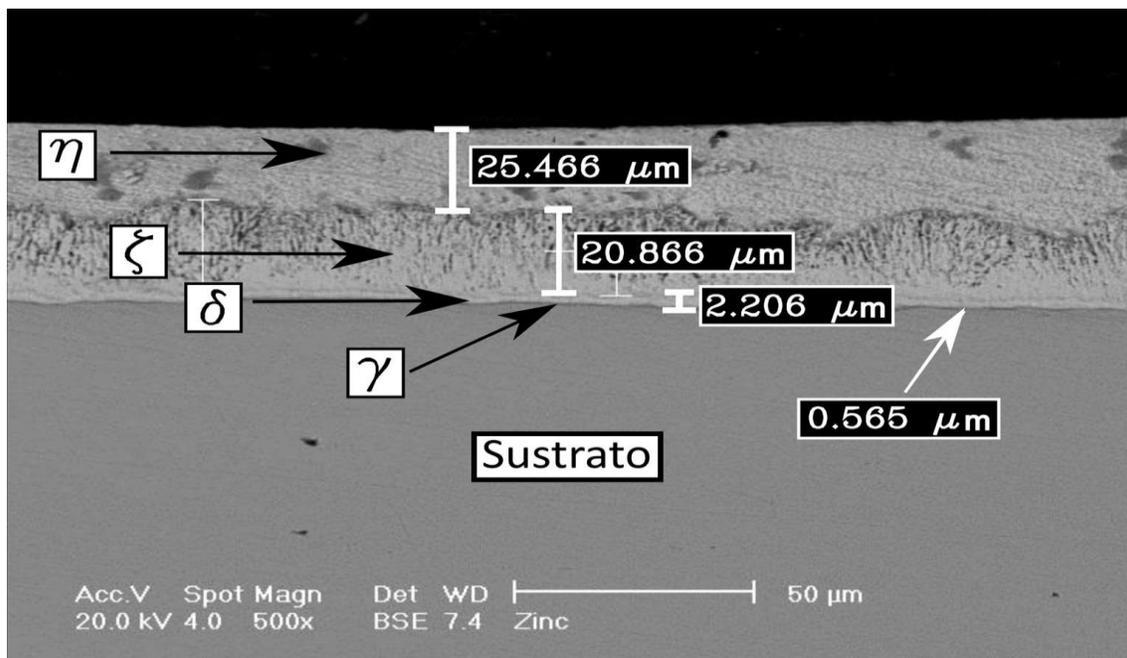


Figura 5.10. Micrografía SEM a 500x del recubrimiento A (acero galvanizado por inmersión en caliente usando Zn puro), donde se identifican las capas intermetálicas y sus respectivos espesores

5.4.2.2. Recubrimientos con Zinc (Zn) y Manganeso (Mn)

En las figuras 5.11 y 5.12 se observa la morfología de los recubrimientos B y C, respectivamente. La principal diferencia de estos dos recubrimientos con respecto al recubrimiento A es la desaparición de una de las capas intermetálicas. Las capas intermetálicas presentes son nombradas como capa 1, 2 y 3. Puede considerarse la capa 3 como la capa η por ser la más alejada del sustrato, la última en formarse y tener la misma composición que el baño.

En la figura 5.11 se observan los espesores de las 3 capas intermetálicas formadas en el recubrimiento B. La capa 1 es la más delgada con un espesor de $2.173 \mu\text{m}$, la capa 2 es la de mayor tamaño con un espesor de $25.55 \mu\text{m}$ y cuenta con una morfología similar a la capa ζ de un galvanizado tradicional, la diferencia radica en que se presenta en forma discontinua. Por último, está la capa 3 con un espesor de $18.45 \mu\text{m}$ y una morfología lisa y continua.

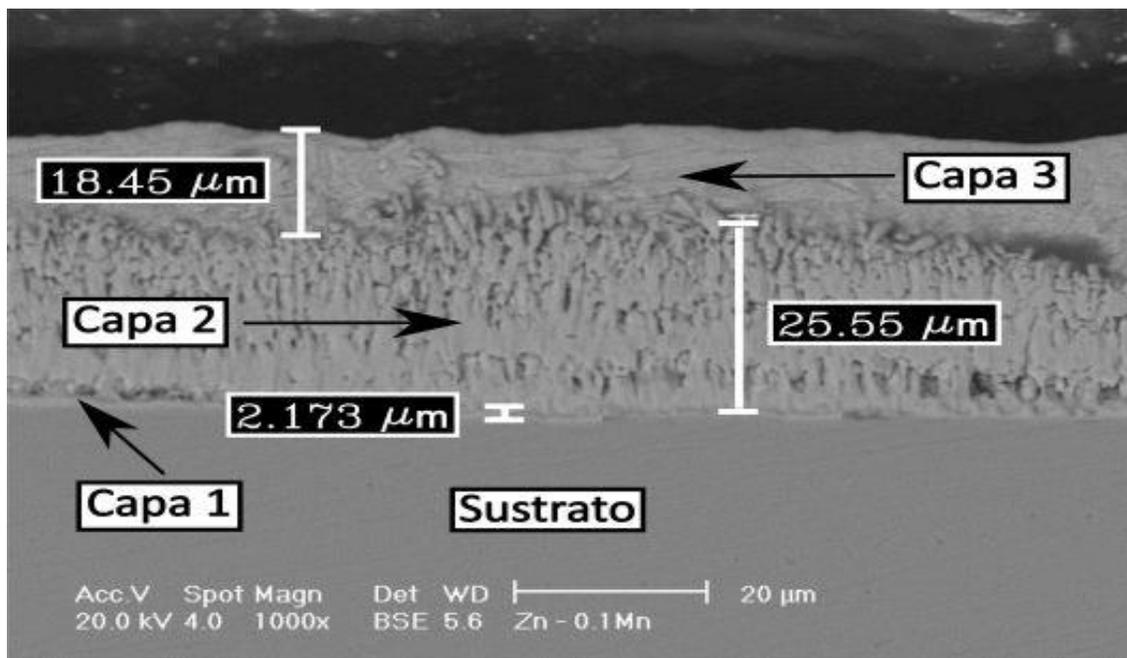


Figura 5.11. Micrografía SEM a 1000x del recubrimiento B donde se identifican las capas intermetálicas y sus respectivos espesores

La figura 5.12 muestra la morfología del recubrimiento C, el cual presenta 3 capas muy similares a las del recubrimiento B ya descrito, donde la principal diferencia radica en el espesor

de las capas intermetálicas; la capa 3 aumenta su tamaño, lo que la vuelve la de mayor espesor, la capa 2 disminuye su espesor, por último, la capa 1 no presenta un cambio significativo de espesor. El comportamiento del crecimiento de las capas concuerda con lo que se menciona en el capítulo III, donde Bakhtiari (2012) concluyó que la capa η incrementa su espesor conforme aumenta la cantidad de Mn, mientras que las capas restantes disminuyen su espesor.

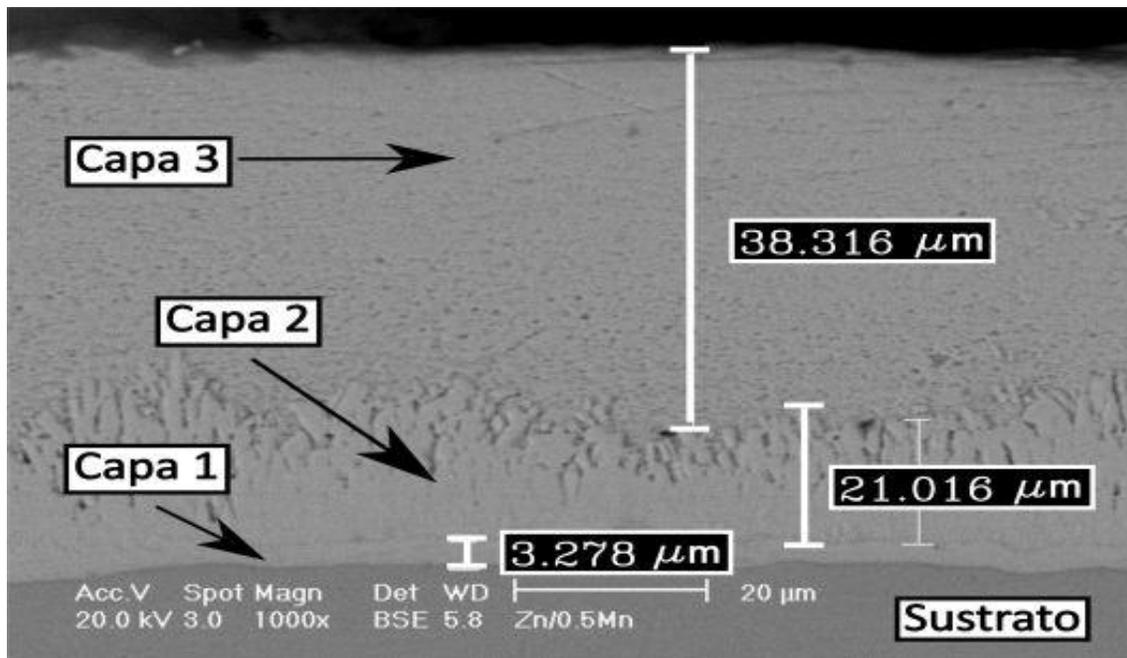


Figura 5.12. Micrografía SEM a 500x del recubrimiento C donde se identifican las capas intermetálicas y sus respectivos espesores

Bakhtiari (2012) también reporta que en galvanizados con concentraciones cercanas a 0.1% de Mn no existe modificación en el número de capas intermetálicas formadas, respecto a un galvanizado tradicional, sin embargo, en los recubrimientos obtenidos solo se forman tres de las capas, debido a que el tiempo de inmersión es muy corto lo que hace inviable un intenso proceso de difusión reduciendo el número de las capas.

5.4.2.3. Recubrimientos con Zinc (Zn) y Níquel (Ni)

En las figuras 5.13 y 5.15 se observa la morfología de los recubrimientos D y E, respectivamente. La principal diferencia de estos dos recubrimientos con respecto al recubrimiento A es la desaparición de dos capas intermetálicas. Las capas intermetálicas presentes son nombradas como

capa 1 y 2, sin embargo, puede considerarse la capa 2 como la capa η por ser la más alejada del sustrato, la última en formarse y tener la misma composición que el baño.

En la figura 5.13 se observan los espesores de las 2 capas intermetálicas formadas en el recubrimiento D. La capa 1 es la más gruesa con un espesor de $25.916 \mu\text{m}$ y con una morfología continua y uniforme, mientras que la capa 2 presenta un espesor de $14.778 \mu\text{m}$ y una morfología continua y ligeramente uniforme.

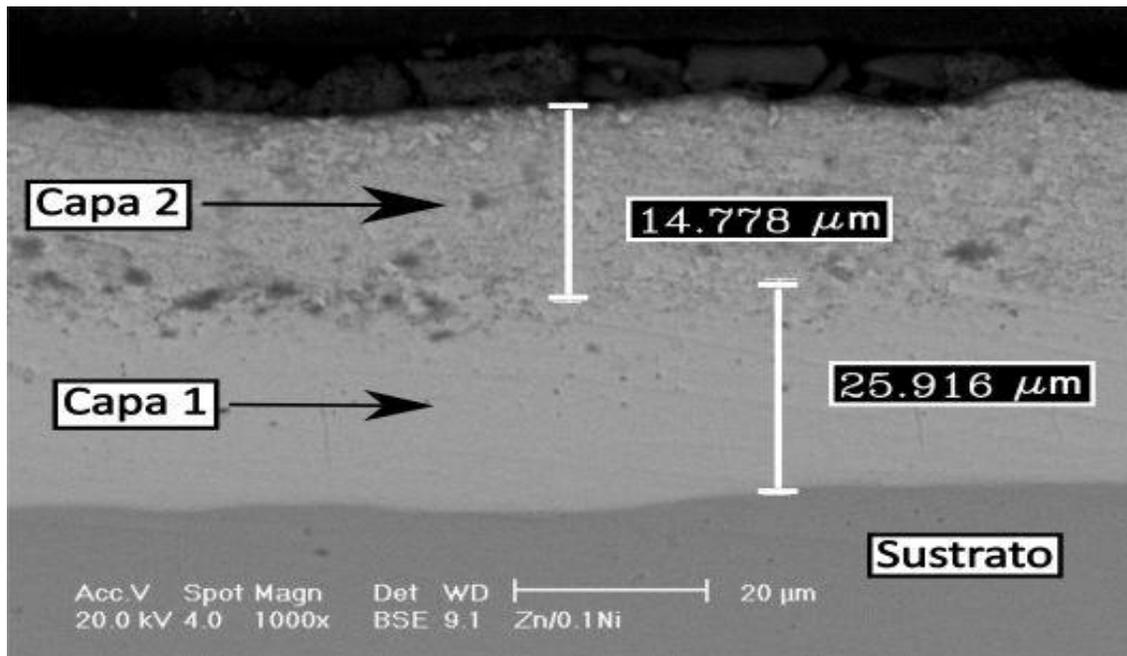


Figura 5.13. Micrografía SEM a 1000x del recubrimiento D donde se identifican las capas intermetálicas y sus respectivos espesores

Las capas intermetálicas no presentan uniformidad, ya que en algunas regiones del recubrimiento D existen zonas de combinación de las capas como se muestra en la figura 5.14, esto produce una dificultad al identificar los límites de las capas.

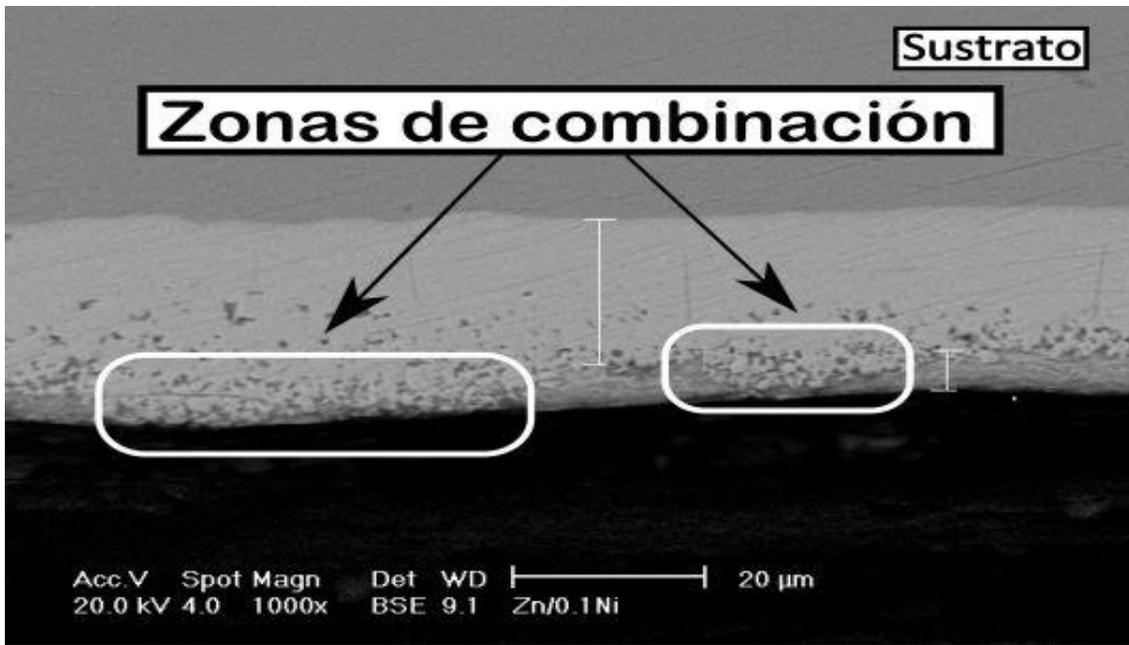


Figura 5.14. Zonas de combinación en el recubrimiento D

Finalmente, en la figura 5.15 se observan los espesores de las 2 capas intermetálicas formadas en el recubrimiento E. La capa 1 es la más gruesa con un espesor de 21.416 µm, mientras que la capa 2 presenta un espesor de 18.733 µm.

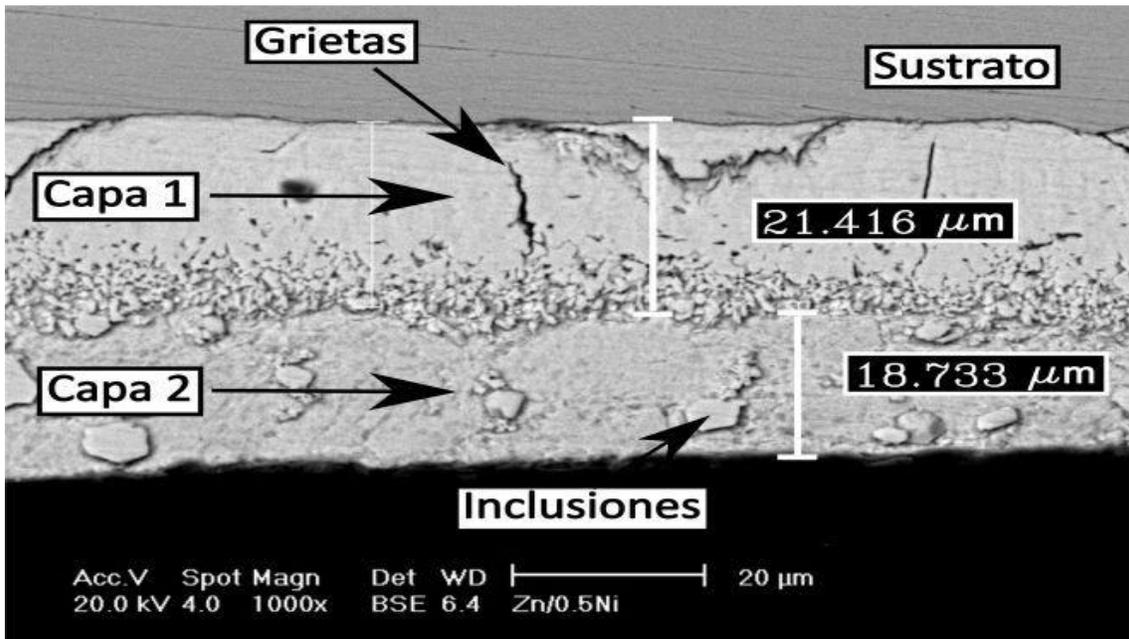


Figura 5.15. Micrografía SEM a 1000x del recubrimiento E donde se identifican las capas intermetálicas y sus respectivos espesores

La morfología del recubrimiento E presenta algunos cambios en comparación con el recubrimiento D; la capa 1 reduce su espesor, presenta grietas y en los límites se forma una estructura discontinua, por otro lado, la capa 2 aumentó su espesor y presenta inclusiones a lo largo de toda la capa.

5.4.3. Microdureza Vickers

Los espesores de algunas capas intermetálicas son demasiado pequeños para poder evaluar su dureza con el equipo disponible, por lo tanto, los resultados del cuadro 5.5 muestran la dureza Vickers (HV) general del recubrimiento con lo que es posible comparar si existe un incremento en la dureza con respecto al recubrimiento A. Los resultados fueron obtenidos con la ecuación 4.1 de la prueba de microdureza HV realizados en la sección transversal del recubrimiento.

Cuadro 5.5.

Microdureza Vickers promedio de los recubrimientos

Recubrimiento	Dureza promedio del recubrimiento <i>(Dureza Vickers)</i>	Incremento de la dureza del recubrimiento (%)
A	94.692	—
B	106.359	12.32
C	107.652	13.68
D	163.832	73.01
E	167.465	76.85

El recubrimiento A presenta la dureza más baja con un valor de 94.692 HV, seguido de los recubrimientos B y C que presentan un incremento de dureza del 12.32 y 13.68%, respectivamente, lo cual no es un incremento considerable. Finalmente, los recubrimientos D y E presentan un incremento de 73.01 y 76.85%, respectivamente, este aumento significativo de dureza puede ser el causante de la aparición de grietas en el recubrimiento E.

Con respecto a la concentración de los elementos de aleación, los recubrimientos no presentan un incremento significativo en la dureza conforme aumenta la concentración del elemento, ya que el incremento de dureza se encuentra entre 1% y 4%.

5.5. Resultados de comportamiento en corrosión

El valor de R_p se obtuvo realizando una regresión lineal de la curva de polarización obtenida en el ensayo LPR. La pendiente de cada gráfica representa la resistencia a la polarización (R_p) de la ecuación de Stern-Geary. A continuación, se presentan las gráficas obtenidas, en las cuales se muestran las curvas para cada recubrimiento, así como el valor de sus respectivas pendientes para los 3 días de ensayo en que se evaluaron las piezas.

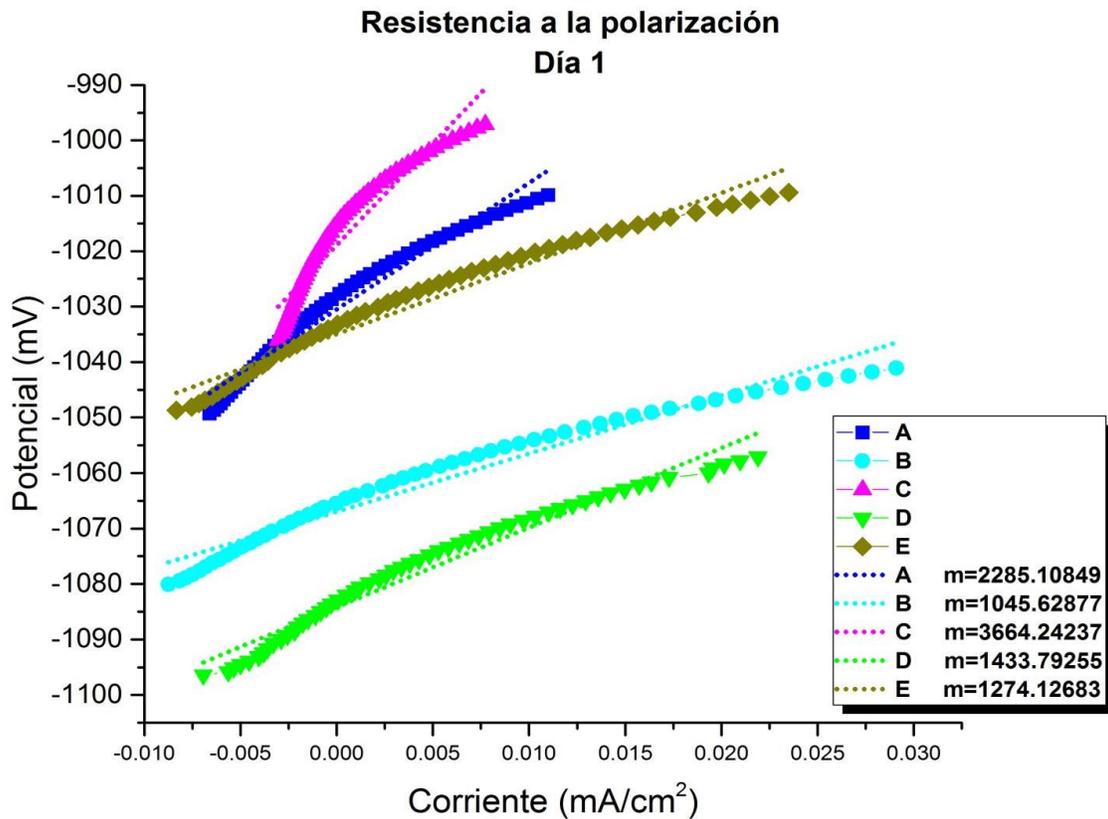


Figura 5.16. Curvas LPR de los diferentes recubrimientos, para el primer día de ensayo

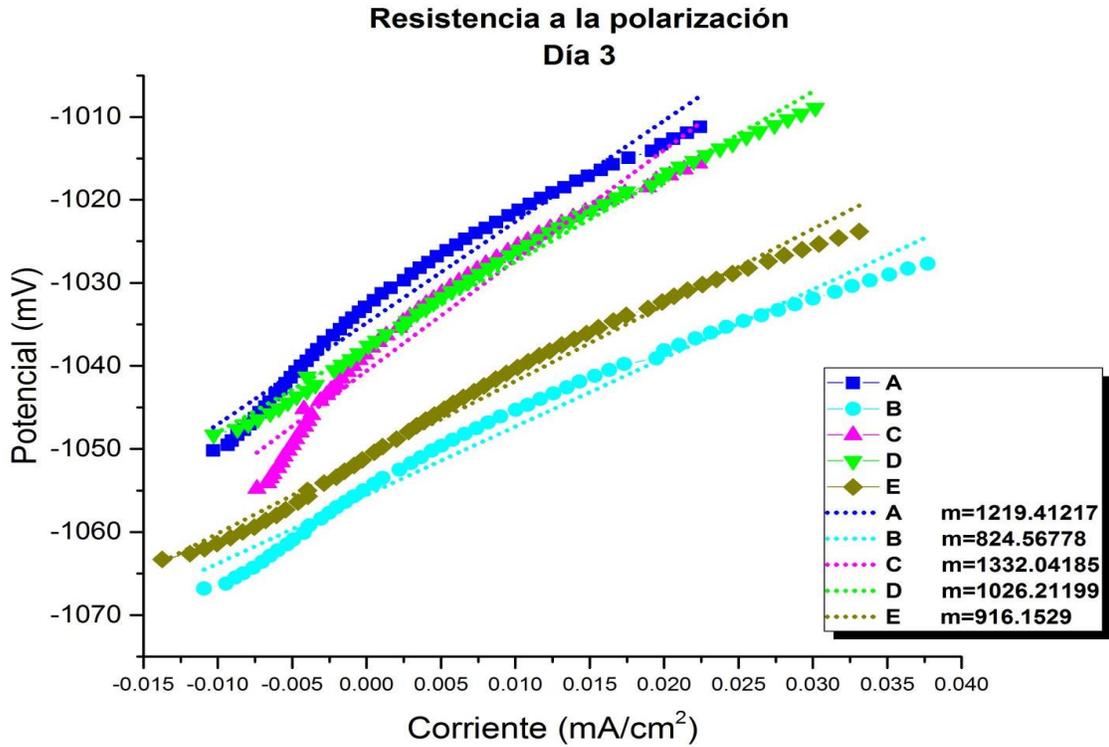


Figura 5.17. Curvas LPR de los diferentes recubrimientos, para el tercer día de ensayo

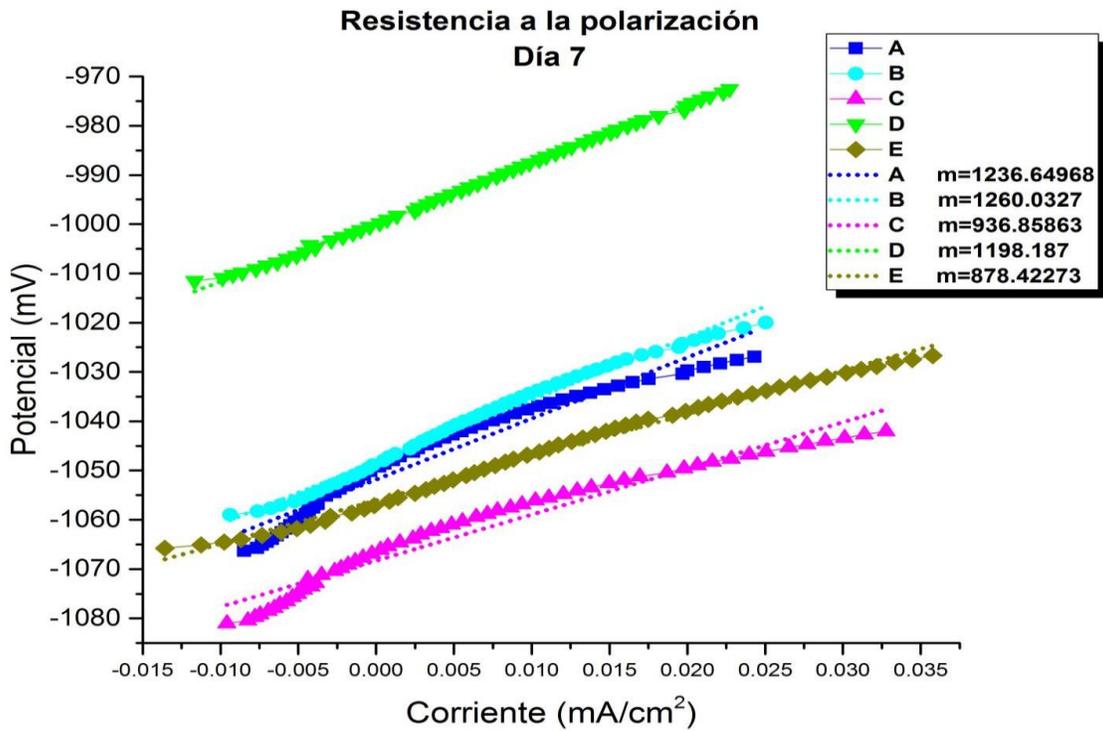


Figura 5.18. Curvas LPR de los diferentes recubrimientos, para el séptimo día de ensayo

En la figura 5.16, 5.17 y 5.18 se observa que la resistencia a la polarización no es constante ya que cambia con el tiempo. En general se observa una disminución de este valor lo cual perjudica directamente la resistencia a la corrosión como se verá más adelante.

Una vez conocida la R_p se puede obtener la I_{corr} con el uso de la ecuación de Stern-Geary [Ec 4.2]. El valor de B toma el valor de 0.024 V ya que en la investigación de González, Albéniz y Feliu (1996), se determina este valor para un sistema metal-medio (Zn-solución de agua con 3% de NaCl) que es similar al nuestro. De este modo, para el recubrimiento B en el primer día de ensayo se tiene:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{0.024 (V)}{1045.628 \left(\frac{\Omega}{cm^2}\right)} = 2.295 * 10^{-5} \left(\frac{A}{cm^2}\right)$$

De la misma manera se obtuvieron las I_{corr} de los recubrimientos restantes.

Una vez obteniendo el valor de i_{corr} es posible calcular la velocidad de corrosión (V_c) con la ecuación 4.4. Tanto la densidad (ρ) y equivalente gramo (W_e) son calculadas dependiendo la composición de los baños de galvanizado. Las unidades de i_{corr} , W_e , K_1 y ρ deben coincidir con las del cuadro 4.2 para asegurar una V_c en mm/año. A continuación, se muestra el desarrollo de la ecuación 4.4 para el caso del recubrimiento B en el primer día de ensayo.

$$V_c = K_1 * \frac{I_{corr}}{\rho} * W_e = 3267.979 \left(\frac{mm * mol}{A * cm * año}\right) * \frac{2.295 * 10^{-5} \left(\frac{A}{cm^2}\right)}{7.140 \left(\frac{g}{cm^3}\right)} * 32.678 \left(\frac{g}{mol}\right)$$

$$V_c = 0.3433 \left(\frac{mm}{año}\right)$$

De esta forma se obtuvieron las V_c de los recubrimientos restantes, las cuales son presentadas en forma de graficas de barras (figura 5.19) y en forma de grafica de puntos (figura 5.20), además, dado que las V_c presentan una gran variación con respecto a los días de ensayo, en las gráficas de la figura 5.21 se muestran las V_c promedio de los recubrimientos.

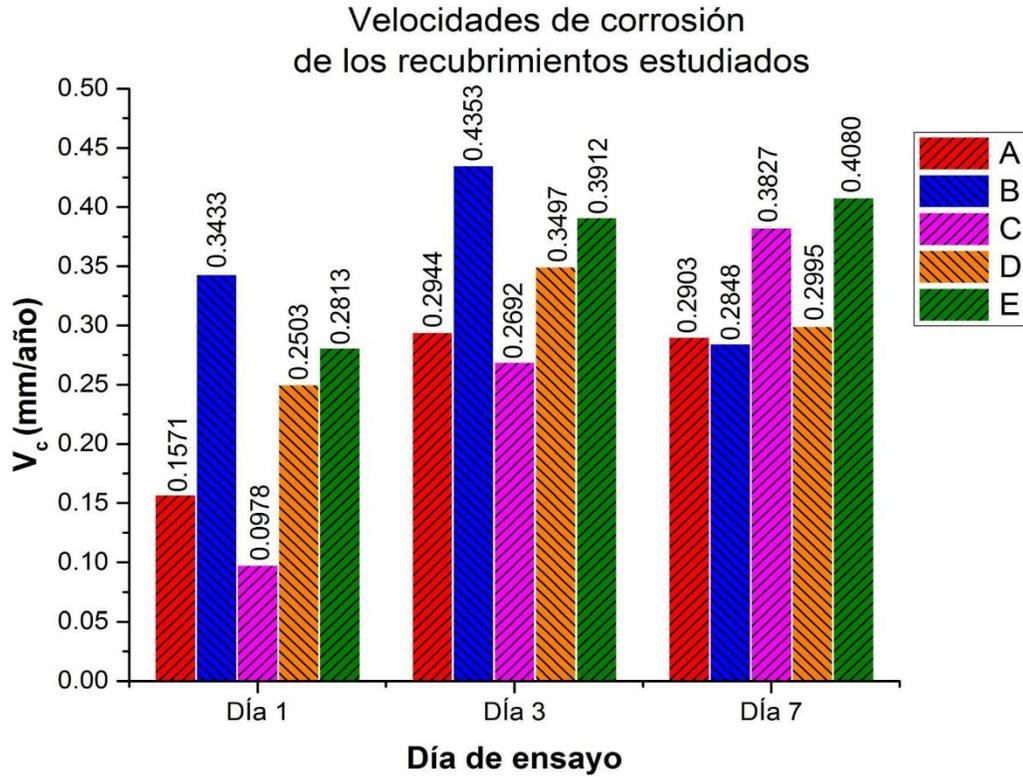


Figura 5.19. Grafica de barras de las velocidades de corrosión de los recubrimientos estudiados

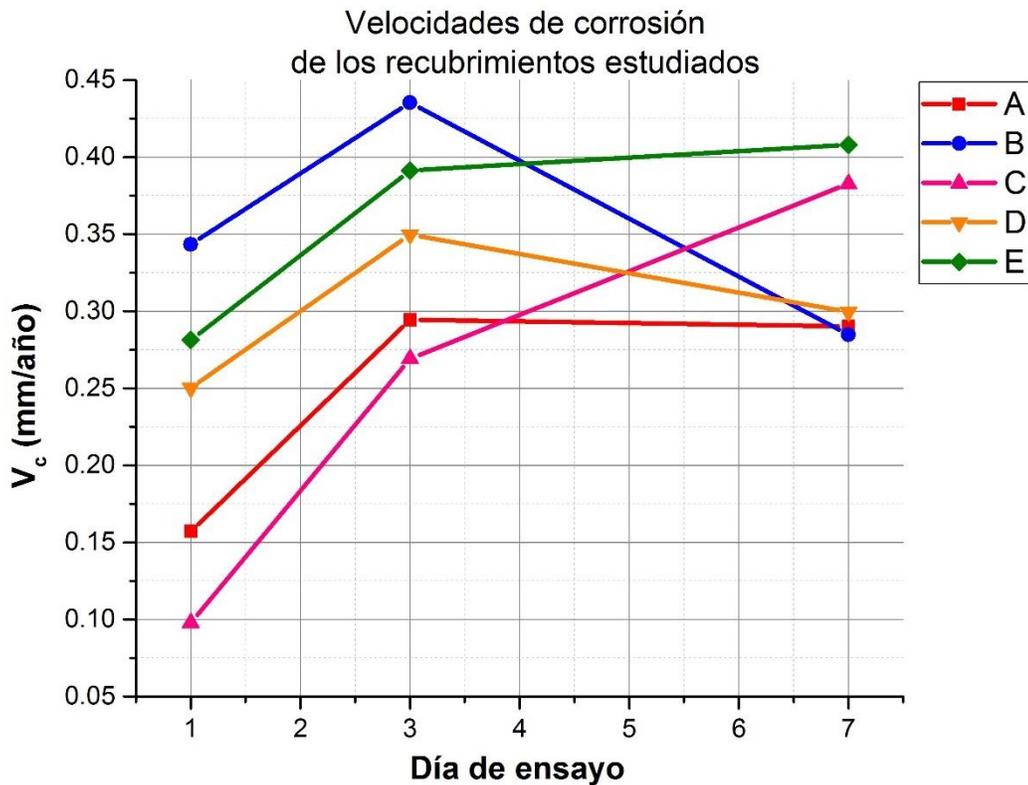


Figura 5.20. Grafica de puntos de las velocidades de corrosión de los recubrimientos estudiados

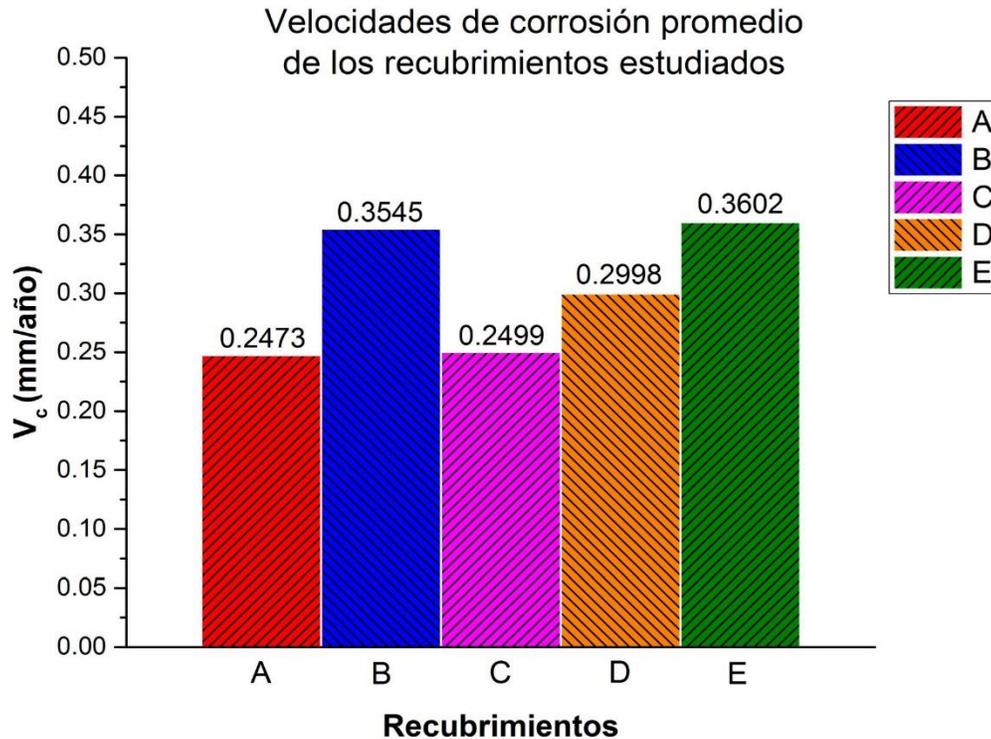


Figura 5.21. Velocidades de corrosión promedio de los recubrimientos estudiados

En las gráficas de la figura 5.19 es posible observar la magnitud de las V_c en cada día de ensayo, mientras que en la figura 5.20 se puede distinguir el comportamiento de V_c con respecto al tiempo.

El recubrimiento A comienza con una buena resistencia a la corrosión siendo el segundo con la V_c más baja al inicio del ensayo, posteriormente, en el tercer día sufre un aumento de casi el doble, sin embargo, a partir de este día la V_c prácticamente permanece constante ya que para el séptimo día no experimenta un cambio relevante. La V_c promedio resulta ser la más baja de todos los recubrimientos, lo que cual lo convierte en el mejor recubrimiento en cuanto a resistencia a la corrosión. Dado que el recubrimiento A presenta las propiedades de un galvanizado tradicional este será tomado como referencia para evaluar los cambios de V_c en los demás recubrimientos.

Los recubrimientos que cuentan con la adición de Mn, es decir B y C, exhiben un incremento de V_c del primer al tercer día y posteriormente, del tercer al séptimo día, la V_c del recubrimiento C vuelve a incrementar, mientras que en el caso del recubrimiento B la V_c sufre una reducción. En ambos casos la V_c no exhibe un comportamiento constante como sucede con el recubrimiento

A. El recubrimiento C presenta la mejor resistencia a la corrosión los primeros días de ensayo, sin embargo, en el último día la V_c es la segunda más alta, en contraste el recubrimiento B presenta la V_c más elevada los dos primeros días, mientras que en el último día de ensayo es la más baja.

Por otro lado, las V_c de los recubrimientos D y E presentan el mismo comportamiento que las de los recubrimientos B y C. Los recubrimientos con una concentración de 0.1% del elemento aleante (B y D) presentan un aumento en sus respectivas V_c en los dos primeros días de ensayo, mientras que para el último día existe una disminución. Por su parte los recubrimientos con una concentración de 0.5% del elemento aleante (C y E) sólo presentan un aumento en sus respectivas V_c . De manera general, en los tres días de ensayo los valores de V_c para recubrimientos con Ni presentan valores intermedios respecto a las de los demás recubrimientos, excepto para el último día de ensayo, en el cual el recubrimiento E presenta la V_c más elevada.

Debido a la gran fluctuación presente en los resultados de V_c , para los tres días de mediciones, no es posible comparar de manera precisa los resultados, por lo cual la V_c promedio sirve para contrastar y analizar de manera general la resistencia a la corrosión a lo largo de los 7 días del ensayo LPR.

Los recubrimientos A y C presentan prácticamente la misma y más baja V_c promedio de entre los 5 recubrimientos, lo que indica que son los más resistentes a la corrosión. Por otro lado, los recubrimientos B y E presentan la V_c más alta. El recubrimiento D presenta una V_c intermedia.

El cuadro 5.6 muestra las tasas de corrosión típicas de Zn y sus aleaciones para diferentes atmósferas.

Cuadro 5.6.

Tasas típicas de la velocidad de corrosión del Zn y sus aleaciones

Atmósfera	Rural	Urbana e industrial	Marina	Marino-industrial
$V_c \left(\frac{mm}{año} \right)$	0.13 – 3	0.43 – 6	0.23 – 8	0.38 – 8.58

(Adaptado de Castaño, Botero y Peñaranda, 2007)

Los resultados obtenidos pueden ser comparados con los reportados en el cuadro 5.6. Todas las V_c de los recubrimientos se encuentran muy próximos al límite inferior de lo reportado en cualquier tipo de atmosfera, por lo cual, se considera que los recubrimientos presentan una resistencia a la corrosión aceptable.

INGENIERIA



Capítulo

VI

CAPÍTULO VI. Conclusiones

- Mediante tecnologías de inmersión en caliente se obtuvieron recubrimientos de Zn con adición de pequeñas cantidades de Mn y Ni al baño.
- Los recubrimientos con adición de Mn presentan un acabado superficial con tonalidades amarillas que aumenta conforme se incrementa la concentración de Mn adicionado al baño, además, el tamaño de grano también se ve reducido con respecto al galvanizado tradicional.
- Los recubrimientos con adición de Ni presentan un acabado superficial con tonalidades azules y moradas. El tamaño de grano se ve reducido en comparación al del galvanizado tradicional. El recubrimiento con 0.5% Ni a simple vista, presenta un considerable aumento de rugosidad en comparación con los demás recubrimientos.
- Todos los recubrimientos cumplieron con la norma ASTM A 123/A 123M en términos de adherencia, sin embargo, los recubrimientos con 0.5% Mn y 0.5% Ni presentaron desprendimiento solo visible en microscopio electrónico de barrido (SEM). Este desprendimiento puede deberse a la mayor concentración de Mn y Ni los cuales incrementan la dureza del recubrimiento.
- El análisis EDS solo confirmó la presencia de Mn en el recubrimiento con 0.5% Mn, el ensayo registro una concentración de 5% en la superficie, esto prueba la tendencia del Mn a desplazarse a la superficie, tal y como sucede cuando se galvanizan aceros reactivos. En el caso de los recubrimientos restantes la técnica EDS no logra detectar la presencia del elemento aleante, se considera que esto puede ser debido principalmente a una dispersión uniforme en todo el recubrimiento, por lo cual la concentración se encuentra por debajo del límite de sensibilidad del equipo utilizado.
- Para un tiempo de inmersión de 10 segundos solo los recubrimientos de galvanizado tradicional y 0.5% Mn cumplieron con el espesor mínimo promedio establecido en la norma ASTM A 123/A 123M, de esta manera se confirma que la adición de Mn y Ni reduce

el espesor de los recubrimientos en aceros no reactivos como se menciona en el capítulo III.

- Los elementos aleantes provocaron cambios en el crecimiento de las capas intermetálicas: la adición de Mn y Ni muestra una reducción de una y dos capas, respectivamente, con respecto a un galvanizado tradicional el cual está compuesto de 4 capas.
- Los elementos aleantes provocaron cambios en la microestructura de las capas intermetálicas, por ejemplo: aparición de grietas, inclusiones y límites de capa no definidos claramente.
- Los recubrimientos con adición de Mn no presentaron un aumento significativo de dureza con respecto al recubrimiento A. Por otro lado, los recubrimientos con adición de Ni sí presentaron un aumento significativo de dureza, alrededor del 75%. Además, se puede concluir que la dureza no presenta un incremento significativo conforme aumenta la concentración de los elementos de aleación.
- Los resultados de corrosión mostraron que los recubrimientos de galvanizado tradicional y los que cuentan con 0.5% Mn presentan la velocidad de corrosión promedio más baja, lo cual indica que la adición de los elementos no mejora la resistencia a la corrosión como sí sucede en el caso del galvanizado de aceros reactivos. Considerando que la reducción de espesores influye de manera negativa en la resistencia a la corrosión, esta puede ser una de las razones del aumento en la velocidad de corrosión, por lo cual sería conveniente, en estudios posteriores, evaluar la velocidad de corrosión a igualdad de espesores, para confirmar si existe o no una mejora en la resistencia a la corrosión, ampliar la gama de porcentajes de Ni o Mn al baño y ampliar también las técnicas de caracterización.
- A pesar de que no se pudo detectar la presencia de Mn o Ni en todos los recubrimientos por medio de la técnica EDS, los cambios observados en la superficie, microestructura, dureza, espesor y resistencia a la corrosión son un indicio de la posible existencia de estos elementos en los recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

- Asociación Chilena de industrias Metalúrgicas y Metalmeccánicas ASIMET A.G. (2013). *Diagnóstico y propuesta de acuerdo de producción limpia: sector galvanizado* [Archivo PDF]. Consultado el 02 de octubre del 2016. Recuperado de: http://www.asimet.cl/pdf/APL_galvanizadores/Informacion%20tecnica%20de%20apoyo/doc%20Diagnostico%20sectorial%20SECTOR%20GALVANIZADO.pdf
- Bastener, E., Innes, W.P., y Homrock, J.P., (1973). *La limpieza y desengrase de metales*. Barcelona, España: Ediciones CEDEL
- Callister, W. D. (2009). *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales (Segunda edición)*. Ciudad de México, México: Editorial LIMUSA
- Empresa galvanizadora AGALZA. Proceso galvanizado. Consultado el 02 de febrero del 2017. Recuperado de <http://www.agalsa.com/procesogalvanizado.asp>
- Netshokotshoko, R. (2011). Metallurgical interactions and zinc pick-up mechanism during hot dip galvanizing (Maestría) [Archivo PDF]. Universidad Tecnológica Tshwane.
- Vázquez Vaamonde, A. (Próximo a publicarse). *Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies*. Ciudad de México, México: U.N.A.M

REFERENCIAS DE INFORMACIÓN

Asociación de Industrias de Acabados de Superficies. (2012). *El zinc como protector industrial de la corrosión* (92) [Archivo PDF]. Consultado el 23 de febrero del 2017. Recuperado de: http://aias.es/pdf%20REVISTA/92_JULIO_2012.pdf

Asociación latinoamericana de Zinc LATIZA. (2007). *Galvanizado Continuo por Inmersión en Caliente comparado con el Galvanizado General (por Lotes)* [Archivo PDF]. Consultado el 02 de febrero del 2017. Recuperado de: http://latiza.com/archivos_publicar/galvinfo/GalvInfoNote2_3.pdf

Arroyave, C. (2010). *El impacto de la corrosión en la economía de los países latinoamericanos* [Archivo PDF]. Consultado el 01 de febrero de 2017. Recuperado de: <http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/apresentacoes/latinalgalva-2010-carlos-arroyave-universidad-antonio-narino.pdf>

Bakhtiari, A. (2012). Effects of a small addition of Mn on modifying the coating thickness, structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coatings [Archivo PDF]. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 18 (1), 1-7.

Callister, W.D. (2009). *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales (Segunda edición)*. Ciudad de México, México: Editorial LIMUSA

Castaño, J. G., Botero, C. A., y Peñaranda, S. (2007). Corrosión atmosférica del zinc en ambientes exteriores e interiores [Archivo PDF]. *Metalurgia*, 43(2), 10-17. Consultado el 05 de julio de 2017. Recuperado: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/download/60/60>

- Fratesi, R., y Roventi, G. (1996). Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production [Archivo PDF]. *Surface and Coatings Technology*, 82, 158-164. doi:[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02668-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02668-1)
- Genescá, J., Meas, Y., Rodríguez, F. J., Mendoza, J., Durán, R., Uruchurtu, J.,... González, J. G. (2002). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. Ciudad de México, México: U.N.A.M
- González, J. A., Albéniz, J., y Feliu, S. (1996). Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes [Archivo PDF]. *Metalurgia*, 32(1), 10-17. Consultado el 05 de julio de 2017. Recuperado de: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/viewFile/926/939>
- Instituto Técnico de Preparación y Tratamiento de Superficies. (2016). *¿Cuál es el coste global de la corrosión?*. Consultado el 01 de febrero de 2017. Recuperado de: <http://www.itpts.es/news/cual-es-el-coste-global-de-la-corrosion/>
- Lewis, G. P., y Pedersen, J. (1996). Optimizing The Nickel-Zinc Process for Hot Dip Galvanizing [Archivo PDF]. *Cominco*, 1-8.
- Martínez, O. A. (2010). *Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (XEDS)* [Archivo PDF]. Universidad de Málaga, España. Consultado el 12 de junio del 2017. Recuperado de: <http://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>
- Medina, C. O. (2006). *Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero de bajo carbono* (tesis de maestría) [Archivo PDF]. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Notowidjojo, B. D. (1990). *A study of zinc-nickel galvanized coating of silicon steels* (tesis de doctorado) [Archivo PDF]. Universidad de Wollongong, Australia. Consultado el 23 de febrero de 2017. Recuperado de:

<http://ro.uow.edu.au/cgi/viewcontent.cgi?article=2480&context=theses>

Pistofidis, N., Vourlias, G., Konidaris, S., Pavlidou, E., Stergiou, A., y Stergioudis, G. (2006). Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection [Archivo PDF]. *Materials Letters*, 60, 786-789.

doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.013>

Porter, F. C. (1994). *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*. USA: Marcel Dekker Inc.

Reumont, G., Perrot, P., y Foct, J. (1998). Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0.1%Ni Bath [Archivo PDF]. *Journal of Materials science*, 33, 4759-4768.

doi: 10.1023/A:1004453523908

Universidad Autónoma de Madrid (UAM). (13 de octubre de 2010). *Los compuestos intermetálicos como acumuladores de Hidrógeno*. Madrid, España: Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Consultado el 09 de octubre de 2017. Recuperado de: http://www.uam.es/ss/Satellite?c=UAM_NotCientific_FA&cid=1242651831538&language=en&pagename=UniversidadAutonomaMadrid%2FUAM_NotCientific_FA%2FUAM_notCientific&pid=1234886333565

Universidad de Alicante (2012). [Archivo PDF]. Universidad de Alicante, España. Consultado el 12 de junio del 2017. Recuperado de: <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf>

Universidad Nacional de San Juan. *Microscopía Óptica* [Archivo PDF]. Facultad de Ingeniería, Argentina. Consultado el 12 de junio del 2017. Recuperado de: <http://dea.unsj.edu.ar/biologia1/micro.pdf>

Vázquez Vaamonde, A. (En imprenta). *Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies*. Ciudad de México, México: UNAM.

Wang, Y., y Zeng, J. (2014). Effects of manganese addition on microstructures and corrosion behavior of hot-dip zinc coatings of hot-rolled steels [Archivo PDF]. *Surface and Coatings Technology*, 245, 55-65. Consultado el 23 de febrero de 2017. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/260394059_Effects_of_Manganese_Addition_on_Microstructures_and_Corrosion_Behavior_of_Hot-dip_Zinc_Coatings_of_Hot-rolled_Steels

Zhang, B. (2005). *Development of corrosion resistant galvanising alloys* (tesis de doctorado) [Archivo PDF]. Universidad de Birmingham, Inglaterra. Consultado el 23 de febrero de 2017. Recuperado de: <http://etheses.bham.ac.uk/221/>

REFERENCIAS DE IMÁGENES

American Galvanizers Association (2015). *Fotomicrografía de un revestimiento galvanizado* [Micrografía]. Recuperado de American Galvanizers Association (2015). Galvanizado en caliente para protección contra la corrosión guía del especificador (p. 8) [Archivo PDF].

Asociación de industrias de acabados de superficies AIAS (2012). *Este cuadro es la mejor forma de ver la diferencia entre el depósito de Zinc puro y el de Zinc-Níquel, a igualdad de espesores del tipo de pasivado, en ensayo de niebla salina según norma ISO 9227* [Fotografía]. Recuperado de AIAS (2012). El zinc como protector industrial de la corrosión (p. 10) [Archivo PDF].

Bakhtiari, A. (2012).

1. *SEM micrograph of the cross-section of a coating formed in a bath containing 0.1 wt.% Mn* [Micrografía]. Recuperado de Bakhtiari, A. (2012). Effects of a small addition of Mn on modifying the coating thickness, structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coatings (p. 3) [Archivo PDF]. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 18 (1), 1-7.
2. *Thickness of each identified zone in the coating for different content of Mn* [Gráfica]. Recuperado de Bakhtiari, A. (2012). Effects of a small addition of Mn on modifying the coating thickness, structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coatings (p. 4) [Archivo PDF]. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 18 (1), 1-7.
3. *Optical micrograph of hot-dip galvanized surface* [Micrografía]. Recuperado de Bakhtiari, A. (2012). Effects of a small addition of Mn on modifying the coating thickness, structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coatings (p. 5) [Archivo PDF]. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 18 (1), 1-7.
4. *Effects of Mn content of zinc bath on spangle size of coatings*. [Gráfica]. Recuperado de Bakhtiari, A. (2012). Effects of a small addition of Mn on modifying the coating thickness,

structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coatings (p. 6) [Archivo PDF]. *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 18 (1), 1-7.

Callister, W.D. (2006).

1. *Reacciones electroquímicas asociadas con la corrosión del cinc en una disolución ácida* [Esquema]. Recuperado de Callister, W. D. Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales (p. 624). Ciudad de México, México: Editorial LIMUSA, 2006
2. *Protección catódica de (a) una tubería subterránea utilizando un ánodo de sacrificio, y (b) un tanque subterráneo utilizando corriente aplicada* [Esquema]. Recuperado de Callister, W. D, Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales (p. 650). Ciudad de México, México: Editorial LIMUSA, 2006

Internet

1. (2012). [Fotografía]. Consultado el 07 de febrero de 2017. Recuperado de <http://www.zamson.net/2012/04/marrn-el-color-original-de-la-estatua-de-la-libertad>
2. [Esquema]. Consultado el 30 de enero de 2017. Recuperado de <http://www.lamigal.com/acero-linea-continua/proceso-productivo.html>
3. *Esquema del Proceso del Galvanizado en General* [Esquema]. Consultado el 30 de enero de 2017. Recuperado de <http://www.lamigal.com/galvanizado-caliente/acero-galvanizado.html>

Lewis, G. P., y Pedersen, J. (1996). *The effect of Ni addition on the Sandelin curve (450 °C)* [Gráfica]. Recuperado de Lewis, G. P. y Pedersen, J. Optimizing The Nickel-Zinc Process for Hot Dip Galvanizing (p. 2) [Archivo PDF].

Medina, C.O. (2006). *Conexiones entre los electrodos en una celda de corrosión* [Esquema]. Recuperado de Medina, C. O. (2006). Análisis del deterioro por corrosión microbiónica en

- un acero de bajo carbono (tesis de maestría) (p. 13) [Archivo PDF]. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Notowidjojo, B. D. (1990). *The Ni-Zn phase equilibrium diagram* [Diagrama]. Recuperado de Notowidjojo, B. D. (1990). A study of zinc-nickel galvanized coating of silicon steels (tesis de doctorado) (p. 63) [Archivo PDF]. Universidad de Wollongong, Australia.
- Okamoto, H., y Tanner, L.E. (1990). *Assessed Mn-Zn Phase Diagram* [Diagrama]. Recuperado de Okamoto, H., y Tanner, L.E. (1990). The Mn-Zn (Manganese-Zinc) system (p. 378) [Archivo PDF]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11, 377-384.
- Reumont, G., Perrot, P., y Foct J. (1998). *Modelling the steel-zinc reaction when galvanizing silicon killed steels in a pure zinc bath at 450 °C* [Esquema]. Recuperado de Reumont, G., Perrot, P., y Foct, J. (1998). Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0.1%Ni Bath (p. 4761) [Archivo PDF]. *Journal of Materials science*, 33, 4759-4768.
- Rico, Y., y Carrasquero, E., (2017). *Zona rica en Zn del diagram de fases en equilibrio Zn-Fe* [Diagrama]. Recuperado de Rico, Y., y Carrasquero, E., (2017). *Efecto de la composición química en el comportamiento mecánico de recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente: una revisión* (p. 32) [Archivo PDF].
- Vázquez, A. (En imprenta). [Gráfica]. Recuperado de Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies (Capítulo 3). Ciudad de México, México: U.N.A.M, En imprenta.
- Vázquez, A., y Damborenea, J. (2000). *Vida de los recubrimientos galvanizados en distintos ambientes* [Diagrama]. Recuperado de Vázquez, A., y Damborenea, J., *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (p. 294). Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científica, 2000.
- Wang, Y. y Zeng, J. (2014). SEM micrographs of the cross-section of hot-dip (a) Zn coating and (b) Zn-0.5Mn coating [Micrografía]. Recuperado de Wang, Y. y Zeng, J. (2014). Effects of

manganese addition on microstructures and corrosion behavior of hot-dip zinc coatings of hot-rolled steels (p. 52) [Archivo PDF]. *Surface & Coatings Technology*, 245, 55–65.

Zhang, B. (2005). *Effect of Ni and Co concentration on the average corrosion rate, between 20 and 40 days, of Zn alloy coatings in 5 wt % NaCl solution* [Gráfica]. Recuperado de Zhang, B. (2005). *Development of corrosion resistant galvanising alloys* (tesis de doctorado) (p. 35) [Archivo PDF]. Universidad de Birmingham, Inglaterra.

ANEXOS



Designation: A 123/A 123M – 02

Standard Specification for Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coatings on Iron and Steel Products¹

This standard is issued under the fixed designation A 123/A 123M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This specification covers the requirements for zinc coating (galvanizing) by the hot-dip process on iron and steel products made from rolled pressed and forged shapes, castings, plates, bars, and strips.

1.2 This specification covers both unfabricated products and fabricated products, for example, assembled steel products, structural steel fabrications, large tubes already bent or welded before galvanizing, and wire work fabricated from uncoated steel wire. This specification also covers steel forgings and iron castings incorporated into pieces fabricated before galvanizing or which are too large to be centrifuged (or otherwise handled to remove excess galvanizing bath metal).

NOTE 1—This specification covers those products previously addressed in Specifications A 123-78 and A 386-78.

1.3 This specification does not apply to wire, pipe, tube, or steel sheet which is galvanized on specialized or continuous lines, or to steel less than 22 gage (0.0299 in.) [0.76 mm] thick.

1.4 The galvanizing of hardware items that are to be centrifuged or otherwise handled to remove excess zinc (such as bolts and similar threaded fasteners, castings and rolled, pressed and forged items) shall be in accordance with Specification A 153/A 153M.

1.5 Fabricated reinforcing steel bar assemblies are covered by the present specification. The galvanizing of separate reinforcing steel bars shall be in accordance with Specification A 767/A 767M.

1.6 This specification is applicable to orders in either inch-pound units (as A 123) or SI units (as A 123M). Inch-pound units and SI units are not necessarily exact equivalents. Within the text of this specification and where appropriate, SI units are shown in parentheses. Each system shall be used independently of the other without combining values in any way. In the case of orders in SI units, all testing and inspection

shall be done using the metric equivalent of the test or inspection method as appropriate. In the case of orders in SI units, such shall be stated to the galvanizer when the order is placed.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

A 47/A 47M Specification for Ferritic Malleable Iron Castings²

A 90/A 90M Test Method for Weight [Mass] of Coating on Iron and Steel Articles with Zinc or Zinc-Alloy Coatings³

A 143 Practice for Safeguarding Against Embrittlement of Hot-Dip Galvanized Structural Steel Products and Procedure for Detecting Embrittlement³

A 153/A 153M Specification for Zinc Coating (Hot-Dip) on Iron and Steel Hardware³

A 384/A 384M Practice for Safeguarding Against Warpage and Distortion During Hot-Dip Galvanizing of Steel Assemblies³

A 385 Practice for Providing High-Quality Zinc Coatings (Hot-Dip)³

A 767/A 767M Specification for Zinc-Coated Galvanized Steel Bars for Concrete Reinforcement⁴

A 780 Practice for Repair of Damaged and Uncoated Areas of Hot-Dip Galvanized Coatings³

A 902 Terminology Relating to Metallic Coated Steel Products³

B 6 Specification for Zinc⁵

B 487 Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thicknesses by Microscopical Examination of a Cross Section⁶

B 602 Test Method for Attribute Sampling of Metallic and Inorganic Coatings⁶

E 376 Practice for Measuring Coating Thickness by

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee A05 on Metallic Coated Iron and Steel Products and is the direct responsibility of Subcommittee A05.13 on Structural Shapes and Hardware Specifications.

Current edition approved October 10, 2002. Published December 2002. Originally published as A 123 – 28 T. Last previous edition A 123 – 01a.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.02. ³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.06. ⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.04. ⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 02.04. ⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 02.05.

Magnetic-Field or Eddy-Current (Electromagnetic) Test Methods⁷

3. Terminology (See Fig. 1)

3.1 Definitions:

3.1.1 The following terms and definitions are specific to this specification. Terminology A 902 contains other terms and definitions relating to metallic-coated steel products.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *average coating thickness, n*—the average of three specimen coating thicknesses.

3.2.2 *black, adj*—denotes the condition of not galvanized or otherwise coated. For purposes of this specification the word “black” does not refer to the color or condition of surface, or to a surface deposit or contamination.

3.2.3 *coating thickness grade, n*—the numerical value from Table 1 at the intersection of a material category and a thickness range.

3.2.4 *gross dross inclusions, n*—the iron/zinc intermetallics present in a galvanized coating in a form other than finely dispersed pimples.

3.2.4.1 *Discussion*—These inclusions would create an exposed steel spot if they were removed from the coating. These inclusions are raised surfaces and are easily knocked off

⁷ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.03.

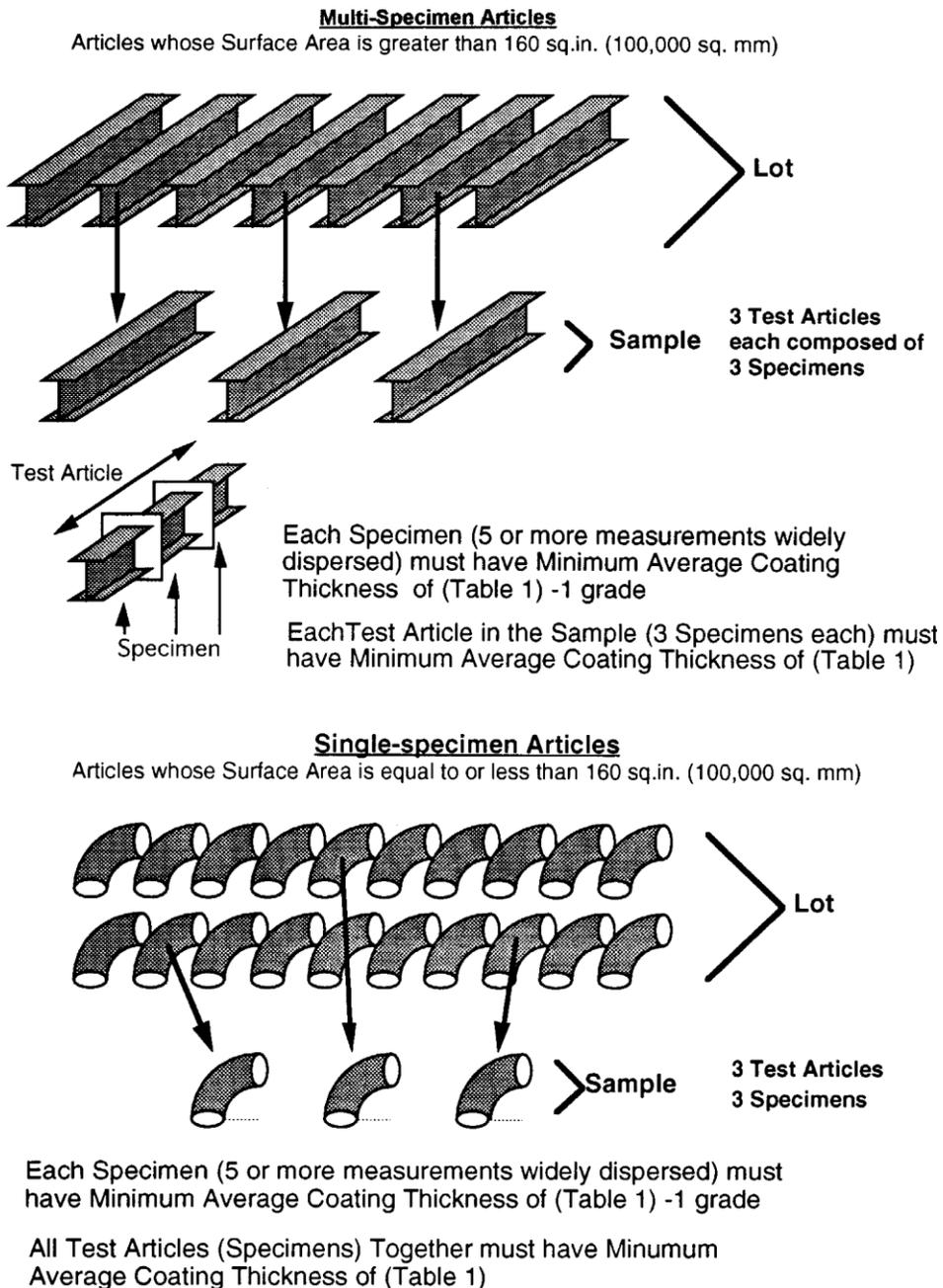


FIG. 1 Single- and Multi-Specimen Articles

TABLE 1 Minimum Average Coating Thickness Grade by Material Category

Material Category	All Specimens Tested				
	Steel Thickness Range (Measured), in. (mm)				
	<1/16 (<1.6)	1/16 to <1/8 (1.6 to <3.2)	1/8 to 3/16 (3.2 to 4.8)	>3/16 to <1/4 (>4.8 to <6.4)	1/4 (\$6.4)
Structural Shapes and Plate	45	65	75	85	100
Strip and Bar	45	65	75	85	100
Pipe and Tubing	45	45	75	75	75
Wire	35	50	60	65	80

through contact with lifting straps or chains, tools, fixtures, or other galvanized parts.

3.2.5 *material category, n*—the general class or type of material or process of manufacture, or both, that nominally describes a unit of product, or from which a unit of product is made. For example, bar grating belongs to the category “strip,” handrail belongs to the category “pipe,” etc.

3.2.6 *multi-specimen article, n*—a unit of product whose surface area is greater than 160 in.² [100 000 mm²]. For thickness testing purposes, articles whose surface area is greater than 160 in.² are subdivided into three continuous local sections, nominally equal in surface area, each of which constitutes a specimen. In the case of any such local section containing more than one material category or steel thickness range as delineated in Table 1, that section will contain more than one specimen (see Fig. 1).

3.2.7 *sample, n*—a collection of individual units of product from a single lot selected in accordance with Section 7, and intended to represent that lot for acceptance. If a sample is taken as representing the lot for acceptance, the sample shall be taken at random from the lot without regard to the perceived quality or appearance of any individual unit in the lot being sampled. The sample consists of one or more test articles.

3.2.8 *single-specimen article, n*—a unit of product whose surface area is equal to or less than 160 in.² [100 000 mm²] or that is centrifuged or otherwise similarly handled in the galvanizing process to remove excess galvanizing bath metal (free zinc). For thickness testing purposes, the entire surface area of each unit of product constitutes a specimen. In the case of any such article containing more than one material category or steel thickness range as delineated in Table 1, that article will contain more than one specimen (see Fig. 1).

3.2.9 *specimen, n*—the surface of an individual test article or a portion of a test article, upon which thickness measurements are to be performed, which is a member of a lot, or a member of a sample representing that lot. For magnetic thickness measurements, specimen excludes any area of the surface which is subject to processes (such as flame cutting, machining, threading, etc.) that can be expected to result in surface conditions not representative of the general surface condition of the test article, or is disqualified by the measurement method. The minimum average coating thickness grade for any specimen shall be one coating grade below that required for the appropriate material category and thickness in Table 1. For a unit of product whose surface area is equal to or less than 160 in.² [100 000 mm²], the entire surface area of each test article constitutes a specimen. In the case of an article containing more than one material category or steel thickness range as delineated in Table 1, that article will contain more than one specimen, as appropriate (see Fig. 1).

3.2.10 *specimen coating thickness, n*—the average thickness from no less than five test measurements on a specimen, when each measurement location is selected to provide the widest dispersion (in all applicable directions) of locations for the steel category of the test article within the confines of the specimen volume.

3.2.11 *test article, n*—an individual unit of product that is a member of the sample and that is examined for conformance to a part of this specification.

4. Ordering Information

4.1 Orders for coatings provided under this specification shall include the following:

- 4.1.1 Quantity (number of pieces to be galvanized) and total weight.
- 4.1.2 Description (type and size of products) and weight.
- 4.1.3 ASTM specification designation and year of issue.
- 4.1.4 Material identification (see 5.1) and surface condition or contamination.
- 4.1.5 Sampling plan, if different from 7.3.
- 4.1.6 Special test requirements (see 8.1).
- 4.1.7 Special requirements (special stacking, heavier coating weight, etc.).
- 4.1.8 Tagging or piece identification method.

5. Materials and Manufacture

5.1 *Steel or Iron*—The specification, grade, or designation and type and degree of surface contamination of the iron or steel in articles to be galvanized shall be supplied by the purchaser to the hot-dip galvanizer prior to galvanizing.

NOTE 2—The presence in steels and weld metal, in certain percentages, of some elements such as silicon, carbon, and phosphorus tends to accelerate the growth of the zinc-iron alloy layer so that the coating may have a matte finish with little or no outer zinc layer. The galvanizer has only limited control over this condition. The mass, shape, and amount of cold working of the product being galvanized may also affect this condition. Practice A 385 provides guidance on steel selection and discusses the effects of various elements in steel compositions (for example, silicon), that influence coating weight and appearance.

5.2 *Fabrication*—The design and fabrication of the product to be galvanized are the responsibilities of the designer and the fabricator. Practices A 143, A 384, and A 385 provide guidance for steel fabrication for optimum hot dip galvanizing and shall be complied with in both design and fabrication. Consultation between the designer, fabricator, and galvanizer at appropriate stages in the design and fabrication process will reduce future problems.

5.3 *Castings*—The composition and heat treatment of iron and steel castings shall conform to specifications designated by the purchaser. Some types of castings have been known to

show potential problems with predisposition to being embrittled during the normal thermal cycle of hot-dip galvanizing. It is the responsibility of the purchaser to heat treat or otherwise allow for the possibility of such embrittling phenomena. The requirements for malleable iron castings to be galvanized shall be as stated in Specification A 47.

5.4 *Zinc*—The zinc used in the galvanizing bath shall conform to Specification B 6. If a zinc alloy is used as the primary feed to the galvanizing bath, then the base material used to make that alloy shall conform to Specification B 6.

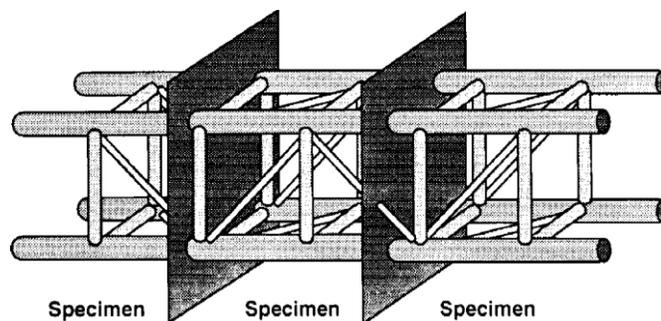
5.5 *Bath Composition*—The molten metal in the working volume of the galvanizing bath shall contain not less than an average value of 98.0 % zinc by weight.

NOTE 3—The galvanizer may choose to add trace amounts of certain elements (for example, aluminum, nickel, and tin) to the zinc bath to help in the processing of certain reactive steels or to enhance the cosmetic appearance of the finished product. The use of these trace elements is permitted provided that the bulk chemistry of the galvanizing bath is at least 98.0 % zinc by weight. The elements can be added to the galvanizing bath as part of a pre-alloyed zinc feed, or they can be added to the bath by the galvanizer using a master feed alloy.

6. Coating Properties

6.1 *Coating Thickness*—The average thickness of coating for all specimens tested shall conform to the requirements of Table 1 for the categories and thicknesses of the material being galvanized. Minimum average thickness of coating for any individual specimen is one coating grade less than that required in Table 1. Where products consisting of various material thicknesses or categories are galvanized, the coating thickness grades for each thickness range and material category of material shall be as shown in Table 1. In the case of orders in SI units, the values in Table 1, shall be applicable as metric units in micrometres. In the case of orders in inch-pound units, the measured value shall be converted to coating grade units by the use of Table 2. The specification of coating thicknesses heavier than those required by Table 1 shall be subject to mutual agreement between the galvanizer and the purchaser. (Fig. 2 is a graphic representation of the sampling and specimen delineation steps, and Fig. 3 is a graphic representation of the coating thickness inspection steps.)

6.1.1 For articles whose surface area is greater than 160 in.² [100 000 mm²] (multi-specimen articles), each test article in the sample must meet the appropriate minimum average coating thickness grade requirements of Table 1, and each specimen coating thickness grade comprising that overall



NOTE 1—Each specimen comprises nominally one third of the total surface area of the article. A minimum of five measurements should be made within the volume of each specimen, as widely dispersed within that volume as is practical, so as to represent as much as possible, the general coating thickness within that specimen volume.

FIG. 2 Articles Made of Many Components

average for each test article shall average not less than one coating grade below that required in Table 1.

6.1.2 For articles whose surface area is equal to or less than 160 in.² [100 000 mm²] (single-specimen articles), the average of all test articles in the sample must meet the appropriate minimum average coating thickness grade requirements of Table 1, and for each test article, its specimen coating thickness shall be not less than one coating grade below that required in Table 1.

6.1.3 No individual measurement, or cluster of measurements at the same general location, on a test specimen shall be cause for rejection under the coating thickness requirements of this specification provided that when those measurements are averaged with the other dispersed measurements to determine the specimen coating thickness grade for that specimen, the requirements of 6.1.1 or 6.1.2, as appropriate are met.

NOTE 4—The coating thickness grades in Table 1 represent the minimum value obtainable with a high level of confidence for the ranges typically found in each material category. While most coating thicknesses will be in excess of those values, some materials in each category may be less reactive (for example, because of chemistry or surface condition) than other materials of the steel category spectrum. Therefore, some articles may have a coating grade at or close to the minimum requirement shown in Table 1. In such cases, the precision and accuracy of the coating thickness measuring technique should be taken into consideration when rejecting such articles for coating thickness below that required by this specification. Purchasers desiring a guarantee of heavier coatings than the minimum thicknesses shown herein should use the special requirements (see 4.1.6) to specify coating thickness grades higher than those shown in

TABLE 2 Coating Thickness Grade^A

Coating Grade	mils	oz/ft ²	µm	g/m ²
35	1.4	0.8	35	245
45	1.8	1.0	45	320
50	2.0	1.2	50	355
55	2.2	1.3	55	390
60	2.4	1.4	60	425
65	2.6	1.5	65	460
75	3.0	1.7	75	530
80	3.1	1.9	80	565
85	3.3	2.0	85	600
100	3.9	2.3	100	705

^AThe values in micrometres (µm) are based on the Coating Grade. The other values are based on conversions using the following formulas: mils = µm ÷ 0.03937; oz/ft² = µm ÷ 0.02316; g/m² = µm ÷ 7.067.

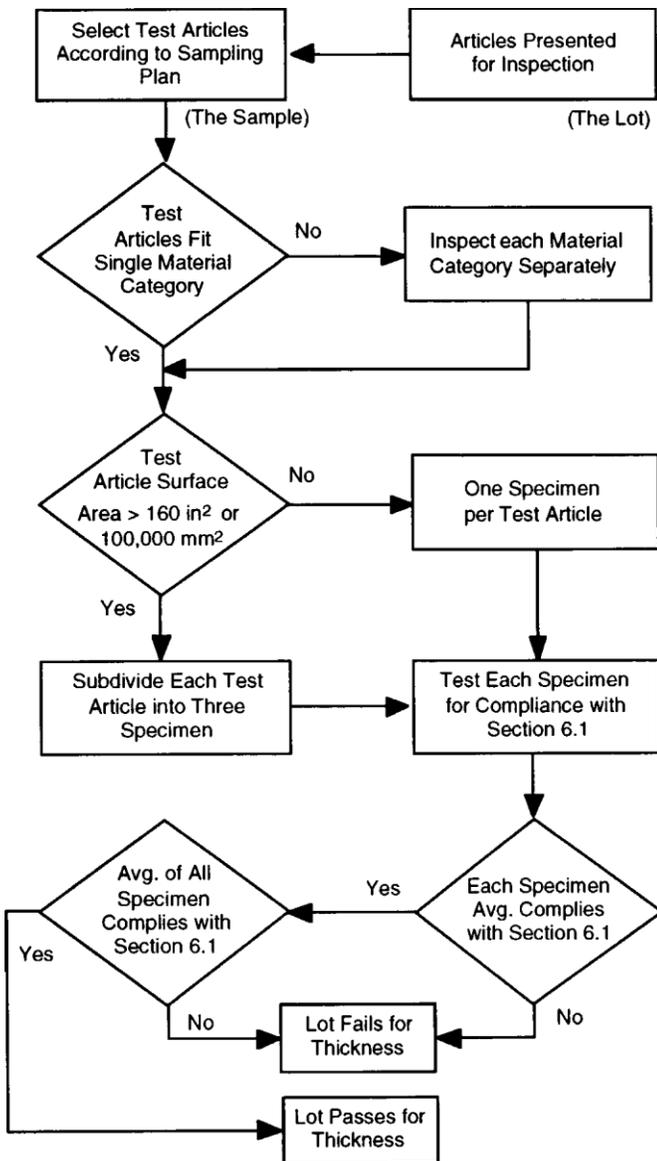


FIG. 3 Coating Thickness Inspection Steps

Table 1. In addition, the purchaser should anticipate the need for test batches or extra preparation steps, or both, such as blasting before galvanizing or other methods, to attempt to reach the higher requirements with consistency. Some higher-than-standard thicknesses may be impractical or unattainable.

6.2 *Finish*—The coating shall be continuous (except as provided below), and as reasonably smooth and uniform in thickness as the weight, size, shape of the item, and necessary handling of the item during the dipping and draining operations at the galvanizing kettle will permit. Except for local excess coating thickness which would interfere with the use of the product, or make it dangerous to handle (edge tears or spikes), rejection for nonuniform coating shall be made only for plainly visible excess coating not related to design factors such as holes, joints, or special drainage problems (see Note 6). Since surface smoothness is a relative term, minor roughness that does not interfere with the intended use of the product, or roughness that is related to the as-received (un-galvanized) surface condition, steel chemistry, or steel reactivity to zinc

shall not be grounds for rejection (see Note 7). Surface conditions related to deficiencies related to design, detailing, or fabrication as addressed by Practice A 385 shall not be grounds for rejection. The zinc coating on threaded components of articles galvanized under this specification shall conform to that required in Specification A 153/A 153M. Surfaces that remain uncoated after galvanizing shall be renovated in accordance with the methods in Practice A 780 unless directed by the purchaser to leave the uncoated areas untreated for subsequent renovation by the purchaser.

6.2.1 Each area subject to renovation shall be 1 in. [25 mm] or less in its narrowest dimension.

6.2.2 The total area subject to renovation on each article shall be no more than 1/2 of 1 % of the accessible surface area to be coated on that article, or 36 in.² per short ton [256 cm² per metric ton] of piece weight, whichever is less.

NOTE 5—Inaccessible surface areas are those which cannot be reached for appropriate surface preparation and application of repair materials as described in Practice A 780. Such inaccessible areas, for example, would be the internal surfaces of certain tanks, poles, pipes, tubes, and so forth.

6.2.3 The thickness of renovation shall be that required by the thickness grade for the appropriate material category and thickness range in Table 1 in accordance with the requirements of 6.1, except that for renovation using zinc paints, the thickness of renovation shall be 50 % higher than that required by Table 1, but not greater than 4.0 mils.

6.2.4 When areas requiring renovation exceed the criteria previously provided, or are inaccessible for repair, the coating shall be rejected.

NOTE 6—The requirements for the finish of a galvanized product address themselves to a visual type of inspection. They do not address the matter of measured coating thickness variations that can be encountered because of different steels or different thicknesses of a given steel being used in an assembly.

NOTE 7—Items which are prepared for galvanizing by abrasive cleaning will generally develop a thicker coating with a moderately rougher surface.

6.3 *Threaded Components in Assemblies*—The zinc coating on external threads shall not be subjected to a cutting, rolling, or finishing tool operation, unless specifically authorized by the purchaser. Internal threads are not prohibited from being tapped or retapped after galvanizing. Coatings shall conform to the requirements of Specification A 153/A 153M.

6.4 *Appearance*—Upon shipment from the galvanizing facility, galvanized articles shall be free from uncoated areas, blisters, flux deposits, and gross cross inclusions. Lumps, projections, globules, or heavy deposits of zinc which will interfere with the intended use of the material will not be permitted. Plain holes of 1/2-in. [12.5-mm] diameter or more shall be clean and reasonably free from excess zinc. Marks in the zinc coating caused by tongs or other items used in handling the article during the galvanizing operation shall not be cause for rejection unless such marks have exposed the base metal and the bare metal areas exceed allowable maximums from 6.2.1 and 6.2.2. The pieces shall be handled so that after galvanizing they will not freeze together on cooling.

NOTE 8—Depending upon product design or material thickness, or both, filming or excess zinc buildup in plain holes of less than 1/2-in.

[12.5-mm] diameter may occur that requires additional work to make the holes usable as intended.

6.5 *Adherence*—The zinc coating shall withstand handling consistent with the nature and thickness of the coating and the normal use of the article, without peeling or flaking.

NOTE 9—Although some material may be formed after galvanizing, in general the zinc coating on the articles covered by this specification is too heavy to permit severe bending without damaging the coating.

7. Sampling

7.1 Sampling of each lot shall be performed for conformance with the requirements of this specification.

7.2 A lot is a unit of production or shipment from which a sample is taken for testing. Unless otherwise agreed upon between the galvanizer and the purchaser, or established within this specification, the lot shall be as follows: For testing at a galvanizer's facility, a lot is one or more articles of the same type and size comprising a single order or a single delivery load, whichever is the smaller, or any number of articles identified as a lot by the galvanizer, when these have been galvanized within a single production shift and in the same bath. For test by the purchaser after delivery, the lot consists of the single order or the single delivery load, whichever is the smaller, unless the lot identity, established in accordance with the above, is maintained and clearly indicated in the shipment by the galvanizer.

7.3 The method of selection and number of test specimens shall be agreed upon between the galvanizer and the purchaser. Otherwise, the test specimens shall be selected at random from each lot. In this case, the minimum number of specimens from each lot shall be as follows:

Number of Pieces in Lot	Number of Specimens
3 or less	all
4 to 500	3
501 to 1 200	5
1 201 to 3 200	8
3 201 to 10 000	13
10 001 and over	20

NOTE 10—Where a number of identical items are to be galvanized, a statistical sampling plan may be desired. Such a plan is contained in Test Method B 602 which addresses sampling procedures for the inspection of electrodeposited metallic coatings and related finishes. If Test Method B 602 is used, the level of sampling shall be agreed upon between the galvanizer and the purchaser at the time the coating order is placed.

7.4 A test specimen which fails to conform to a requirement of this specification shall not be used to determine the conformance to other requirements.

8. Test Methods

8.1 *Test Requirements*—The following tests shall be conducted to ensure that the zinc coating is being furnished in accordance with this specification. The specifying of tests for adhesion and embrittlement shall be subject to mutual agreement between the galvanizer and purchaser. Visual inspection of the coating shall be made for compliance with the requirements.

8.2 *Thickness of Coating Test*—The thickness of coating is determined by one or more of the three methods described as follows.

8.2.1 *Magnetic Thickness Measurements*—The thickness of

the coating shall be determined by magnetic thickness gage measurements in accordance with Practice E 376 unless the methods described in 8.2.2, 8.2.3, or 8.2.4 are used. For each specimen (as described in 3.2.9) five or more measurements shall be made at points widely dispersed throughout the volume occupied by the specimen so as to represent as much as practical, the entire surface area of the test specimen. The average of the five or more measurements thus made for each specimen is the specimen coating thickness.

8.2.1.1 For articles whose surface area is greater than 160 in.² [100 000 mm²] (multi-specimen articles as described in 3.2.6), the average of the three specimen coating thickness grades comprising each test article is the average coating thickness for that test article. A specimen must be evaluated for each steel category and material thickness within the requirements for each specimen of the test article.

8.2.1.2 For articles whose surface area is equal to or less than 160 in.² [100 000 mm²] (single-specimen articles as described in 3.2.8), the average of all specimen coating thickness grades is the average coating thickness for the sample.

8.2.1.3 In the case of threaded components, the thickness of coating shall be made on a portion of the article that does not include any threads.

8.2.1.4 The use of magnetic measurement methods is appropriate for larger articles, and is appropriate for smaller articles when there is sufficient flat surface area for the probe tip to sit flat on the surface using Practice E 376.

8.2.2 *Stripping Method*—The average weight of coating shall be determined by stripping a test article, a specimen removed from a test article, or group of test articles in the case of very small items such as nails, etc., in accordance with Test Method A 90/A 90M unless the methods described in 8.2.1, 8.2.3, or 8.2.4 are used. The weight of coating per unit area thus determined is converted to equivalent coating thickness values in accordance with Table 2 (rounding up or down as appropriate). The thickness of coating thus obtained is the test article coating thickness, or in the case of a specimen removed from a test article, is the specimen average coating thickness.

8.2.2.1 The stripping method is a destructive test and is appropriate for single specimen articles, but is not practical for multi-specimen articles.

8.2.3 *Weighing Before and After Galvanizing*—The average weight of coating shall be determined by weighing articles before and after galvanizing, subtracting the first weight from the second and dividing the result by the surface area unless the methods described in 8.2.1, 8.2.2, or 8.2.4 are used. The first weight shall be determined after pickling and drying and the second after cooling to ambient temperature. The weight of coating per unit area thus determined is converted to equivalent coating thickness values according to Table 2 (rounding up or down as appropriate). The thickness of coating thus obtained is the test article coating thickness.

8.2.3.1 The weighing before and after method is appropriate for single-specimen articles, but is not practical for multi-specimen articles.

NOTE 11—Both the stripping method and the weighing before and after method do not take into account the weight of iron reacted from the article

that is incorporated into the coating. Thus, the methods may underestimate coating weight (and therefore the calculated thickness) by up to 10 %. The accuracy of both methods will be influenced by the accuracy to which the surface area of the articles tested can be determined.

8.2.4 Microscopy—The thickness of coating shall be determined by cross-sectional and optical measurement in accordance with Test Method B 487 unless the methods described in 8.2.1, 8.2.2, or 8.2.3 are used. The thickness thus determined is a point value. No less than five such measurements shall be made at locations on the test article which are as widely dispersed as practical, so as to be representative of the whole surface of the test article. The average of no less than five such measurements is the specimen coating thickness.

8.2.4.1 The microscopy method is a destructive test and is appropriate for single-specimen articles, but is not practical for multi-specimen articles.

8.2.5 Referee Method—In the event of a dispute over thickness of coating measurements, the dispute shall be resolved as follows:

8.2.5.1 For multi-specimen articles, a new sample shall be taken randomly from the lot of material, which has twice the number of test articles as the sample which failed to conform to this specification. If the lot size is such that the sample size cannot be doubled, then the sample size shall be as previous, but the number of widely dispersed sites at which measurements were made shall be doubled, and these sites will constitute the new sample. This new sample shall be measured using magnetic thickness gages which have been calibrated for accuracy against reference material thickness standards. If the lot is found to be nonconforming by the new sample, the galvanizer has the right to sort the lot for conforming articles by individual test, to re-galvanize non-conforming articles, or to renovate the nonconforming articles in accordance with 6.2.

8.2.5.2 For single-specimen articles, a new sample shall be taken randomly from the lot of material, which has twice the number of test articles as the sample which failed to conform to this specification. The test method for the new sample shall be selected by mutual agreement between the purchaser and galvanizer. If the lot is found to be nonconforming by the new sample, the galvanizer has the right to sort the lot for conforming articles by individual test, to re-galvanize non-conforming articles, or to renovate the nonconforming articles in accordance with 6.2.

8.3 Adhesion—Determine adhesion of the zinc coating to the surface of the base metal by cutting or prying with the point of a stout knife, applied with considerable pressure in a manner tending to remove a portion of the coating. The adhesion shall be considered inadequate if the coating flakes off in the form of a layer of the coating so as to expose the base metal in advance of the knife point. Do not use testing carried out at edges or corners (points of lowest coating adhesion) to determine adhesion of the coating. Likewise, do not use removal of small particles of the coating by paring or whittling to determine failure.

8.4 Embrittlement—Test for embrittlement shall be made in

accordance with Practice A 143. These tests shall not be required unless strong evidence of embrittlement is present.

9. Inspection, Rejection, and Retest

9.1 Inspection by the Galvanizer—It is the responsibility of the galvanizer to ensure compliance with this specification. This shall be achieved by an in-plant inspection program designed to maintain the coating thickness, finish, and appearance within the requirements of this specification unless the inspection is performed in accordance with 9.2.

9.2 Inspection By the Purchaser—The purchaser shall accept or reject material by inspection either through the galvanizer's inspector, the purchaser's inspector, or an independent inspector. The inspector representing the purchaser shall have access at all times to those areas of the galvanizer's facility which concern the application of the zinc coating to the material ordered while work on the contract of the purchaser is being performed. The galvanizer shall afford the inspector all reasonable facilities to satisfy him that the zinc coating is being furnished in accordance with this specification.

9.3 Location—The material shall be inspected at the galvanizer's plant prior to shipment. However, by agreement the purchaser is not prohibited from making tests which govern the acceptance or rejection of the materials in his own laboratory or elsewhere.

9.4 Reinspection—When inspection of materials to determine conformity with the visual requirements of 6.2 warrants rejection of a lot, the galvanizer is not prohibited from sorting the lot and submit it once again for acceptance after he has removed any nonconforming articles and replaced them with conforming articles.

9.5 The sampling plan that was used when the lot was first inspected shall be used for resampling of a sorted lot. By mutual agreement, the galvanizer is not prohibited from submitting the lot remaining after sorting and removing non-conforming articles without replacement of the nonconforming articles. In such case, the now-smaller lot shall be treated as a new lot for purposes of inspection and acceptance.

9.6 Materials that have been rejected for reasons other than embrittlement are not prohibited from being stripped and regalvanized and again submitted for inspection and test at which time they shall conform to the requirements of this specification.

10. Certification

10.1 When specified in the purchase order or contract, the purchaser shall be furnished certification that samples representing each lot have been either tested or inspected as directed by this specification and the requirements have been met. When specified in the purchase order or contract, a report of the test results shall be furnished.

11. Keywords

11.1 coatings—zinc; galvanized coatings; steel products—metallic coated; zinc coatings—steel products

 **A 123/A 123M –**

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).