UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA ECUADOR
INGENIUS
Revista de Ciencia y Tecnología
https://doi.org/10.17163/ings.n18.2017.04
pISSN: 1390-650X / eISSN: 1390-860X

Efecto de la composición química en el comportamiento mecánico de recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente: una revisión

The Effect of Chemical Composition on Mechanical Behavior Of Galvanized Coatings By Hot Dip: A Review

Yraima Rico O.[1,*], Edwuin Carrasquero[2]

Resumen

En los últimos años se ha generado un amplio interés en la investigación de los recubrimientos galvanizados, modificándolos con el fin de mejorar el desempeño en condiciones de servicio. Estas modificaciones buscan una mejora significativa en las propiedades del recubrimiento galvanizado, bien sea en la resistencia a la corrosión, en la soldabilidad o en las propiedades mecánicas. Las exigencias generadas por las múltiples aplicaciones de estos recubrimientos, donde el sustrato recubierto es sometido a deformaciones plásticas (estampado, doblado y laminado), requieren de mayor ductilidad de los recubrimientos. Por esto se han desarrollado composiciones químicas de los baños de inmersión, logrando modificar considerablemente la microestructura de los recubrimientos y por ende sus propiedades mecánicas. Este trabajo tiene como objetivo realizar una revisión bibliográfica sobre la composición química de los baños de inmersión, su influencia en la microestructura y técnicas utilizadas para determinar la ductilidad y adherencia en recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente.

Palabras clave: ductilidad, galvanizado, compuestos Fe-Zn-Al.

Abstract

In recent years, a great interest has been generated in the investigation of galvanized coatings, modifying them in order to improve the performance in the conditions of service. These modifications seek a significant improvement in the properties of the galvanized coating, whether in corrosion resistance, weldability or mechanical properties. The demands generated by the multiple applications of these coatings, where the coated substrate is subjected to plastic deformations (stamping, bending and laminating), requires the greater ductility of the coatings. For this reason, chemical compositions of the immersion baths have been developed, making it possible to considerably modify the microstructure of the coatings and thus their mechanical properties. This work aims to perform a bibliographic review on the chemical composition of the immersion baths, their influence on the microstructure and techniques used to determine the ductility and adhesion in galvanized coatings by hot dip.

Keywords: ductility, galvanized, Fe-Zn-Al compounds.

[1,*]Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Experimental Politécnica "Antonio José de Sucre" Vicerrectorado Barquisimeto – Venezuela. Autor para correspondencia ✉: iraricovi@unexpo.edu.ve.
http://orcid.org/0000-0002-6670-7741

[2] Grupo de Investigación en Caracterización, Procesamiento y Protección de Materiales, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Estatal de Milagro – Ecuador.
http://orcid.org/0000-0001-6551-7316

Recibido: 17-03-2017, aprobado tras revisión: 16-05-2017

Forma sugerida de citación: Rico, Y.; Carrasquero, E. (2017). «Efecto de la composición química en el comportamiento mecánico de recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente: una revisión». Ingenius. N.°18, (julio-diciembre). pp. 30-39. ISSN: 1390-650X.

1. Introducción

El galvanizado en caliente, como proceso industrial para la protección del acero contra la corrosión, se remonta a más de 150 años, cuando entre 1836 y 1837 aparecen las primeras patentes del proceso en Francia e Inglaterra. Para 1850 en Inglaterra se utilizaba anualmente un promedio de 10 000 toneladas de zinc para galvanizar el acero [1, 2]. Desde entonces el proceso ha demostrado ser rentable y efectivo para la protección del acero al carbono en miles de aplicaciones usadas en la industria química, del petróleo, papel, transporte, automotriz, etc.

El recubrimiento de aleaciones de zinc sobre acero es una de las técnicas de procesamiento más importante utilizada para proteger los componentes de acero expuesto a la corrosión ambiental. Desde un punto de vista tecnológico, los principios de la galvanización se han mantenido prácticamente invariables desde hace mucho tiempo [2]. Sin embargo, debido a nuevas aplicaciones en la industria automotriz y la construcción, en la actualidad existe una importante investigación de los aspectos del proceso de galvanizado y en nuevos tipos de recubrimientos de zinc [2, 3], la cantidad de investigadores que han estudiado en estos últimos años la influencia de la composición química del baño en la microestructura y propiedades de los recubrimientos galvanizados, es extensa [2, 3].

Debido a los nuevos desarrollos de sistemas de producción con un alto índice de procesos automatizados, en muchos casos procesos de conformación plástica, la calidad de los recubrimientos galvanizados es crítica para el cumplimiento de estos requerimientos [2]. Para mejorar la calidad de los recubrimientos galvanizados se debe controlar y comprender la evolución microestructural durante el procesamiento ya que esto ayudará al control de los parámetros del proceso, y por lo tanto, un mejor rendimiento en una demanda específica [2–4].

Sin duda alguna, los cambios en la composición química de los baños de zinc buscan una mejora significativa en las propiedades del recubrimiento galvanizado, bien sea en la resistencia a la corrosión, en la soldabilidad, pintabilidad o en las propiedades mecánicas del mismo [2].

Las exigencias generadas por las múltiples aplicaciones de estos recubrimientos, generalmente en procesos donde el sustrato recubierto es sometido a deformaciones plásticas (estampado, doblado, laminado, etc.) requieren de mayor ductilidad en los recubrimientos.

Este trabajo tiene como objetivo realizar una revisión bibliográfica sobre la composición química de los baños de inmersión, su influencia en la microestructura y técnicas utilizadas para determinar la ductilidad y adherencia en recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente.

2. Composición química de los baños galvanizados

El *ASM Handbook: Surface Engineering* [5] indica que el zinc fundido utilizado en las plantas industriales para la galvanización siempre contiene impurezas metálicas. En algunos casos, las adiciones también son expresas e intencionales, para influir en la morfología y la cinética del crecimiento de la capa de zinc durante el proceso de galvanización. Aluminio, plomo, estaño, cobre y níquel son los elementos comunes, que están presentes ya sea de manera deliberada como elementos de aleación o como impurezas procedentes de las materias primas utilizadas en el proceso [5]. Si bien estos elementos de aleación en la galvanización afectan las características fisicoquímicas del baño: punto de fusión, viscosidad, tensión superficial, etc., los elementos de aleación, como el cobre, aluminio, estaño y cadmio en concentraciones relativamente elevadas (del 2 % en peso) alteran significativamente la apariencia y estructura del recubrimiento [5].

En los procesos de galvanizados por inmersión en caliente tradicionales, donde se utiliza zinc puro con bajos contenidos de otros elementos aleantes, las fases formadas en los recubrimientos pueden ser identificadas bajo el sistema Zn-Fe. En la Figura 1 se observa la zona rica en Zn, del diagrama de fases en equilibrio Zn-Fe y en la Tabla 1 se muestran las fases formadas en el sistema Zn-Fe y sus características principales [2].

En la Figura 2 se presenta una microestructura típica de recubrimientos tradicionales, en esta se observan las fases gamma (Γ), apreciables para tiempos de inmersión grande, debido a que requiere un tiempo de incubación; las fases delta (δ) y zeta (ζ) son visibles e intermedias a menos que se haya añadido aluminio al baño de galvanización. El aluminio disminuye notablemente la reactividad del zinc con el hierro y limita la formación de estas fases. Estos compuestos son frágiles y, si el material se deforma teniendo un gran espesor de recubrimiento, se formarán grietas en el depósito. La fase eta (η), una solución sólida de zinc que puede desaparecer si el material después de galvanizado, se somete a un tratamiento térmico que favorece el crecimiento de la fase zeta a expensas de la fase eta [6].

El cadmio y el hierro suelen estar presentes en los baños de zinc como contaminantes, pero no se añaden intencionadamente como elementos de aleación. Elementos como el cobre son perjudiciales para la ductilidad del recubrimiento. La adición de níquel en el baño reduce la reacción de evolución de hidrógeno, y aumenta la resistencia a la corrosión contra el cloruro [5].

Una concentración de aluminio de hasta 0,01 % en peso aumentará el brillo del recubrimiento galvanizado. Pequeñas cantidades de plomo pueden ser añadidas para promover la adecuada apariencia del recubrimiento y eliminación de escorias en el baño. Otros elementos de aleación que se han ensayado con éxito,

son el níquel, vanadio, antimonio, titanio [3], [4], [7] y metales de tierras raras [8], estos son conocidos por producir resultados positivos en algunas circunstancias en la microestructura y por ende en sus propiedades mecánicas.

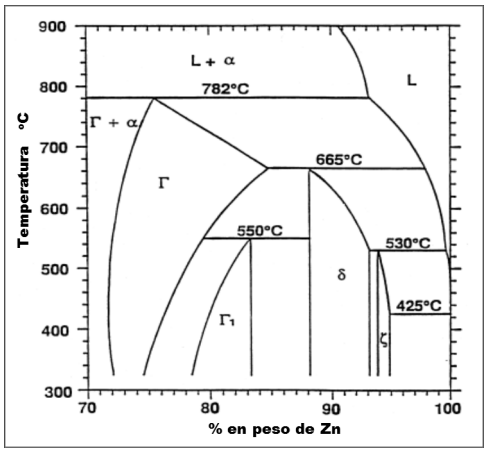


Figura 1. Zona rica en Zn, del diagrama de fases en equilibrio Zn-Fe [2].

Tabla 1. Características de las fases Fe-Zn [2]

Fases	Fórmula	Estructura del cristal	HV (25 mg)
αFe	Fe(Zn)	BCC	104
Γ	Fe_3Zn_{10}	BCC	326
Γ_1	Fe_5Zn_{21}	FCC	505
δ	$FeZn_{10}$	Hexagonal	358
ζ	$FeZn_{13}$	Monoclínica	208
ηZn	Zn(Fe)	HCP	52

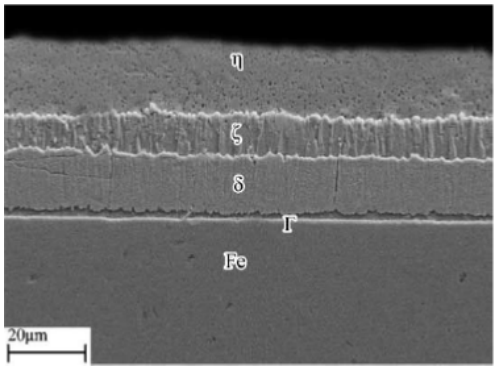


Figura 2. Microestructura del recubrimiento de Zn, por un tiempo de inmersión de 3 minutos [6].

La adición de Ti modifica la coloración superficial del recubrimiento y la formación de compuestos FeTiZn aumenta la dureza de los mismos [3]. Con el uso de tierras raras (TR) en los baños galvanizados, se ha comprobado una mejora en la homogeneidad microestructural de los recubrimientos y la estabilidad de los productos de corrosión formados, implica un aumento en la resistencia a la corrosión, al ser comparados con aquellos recubrimientos sin adiciones de estos elementos [8].

Otros autores han realizado estudios comparativos de la microestructura de recubrimientos de zinc puro, con recubrimiento de baños comerciales encontrando diferencias significativas debido a la presencia de otros elementos químicos en los baños comerciales, estos han elaborado un esquema secuencial de la evolución microestructural de ambos recubrimientos galvanizados, mediante la utilización de diferentes tiempos de inmersión en los baños líquidos. Demostrando que en los recubrimientos fabricados con baños comerciales, se retarda la aparición de la fase Γ (Fe_3Zn_{10}) y se aprecian dos morfologías diferentes de fase ζ ($FeZn_{13}$), las cuales se observan con menores tiempos de inmersión, y también el recubrimiento total es considerablemente más grueso debido a la formación de varios compuestos intermetálicos Zn-Fe que degradan su ductilidad y apariencia externa [9].

De igual manera, se ha estudiado la influencia del manganeso sobre la microestructura del recubrimiento galvanizado, encontrando que la resistencia a la corrosión y la durabilidad de los recubrimientos de zinc se podrían mejorar con la deposición de una capa de Zn-Mn ya que el manganeso es anódico con respecto al zinc. Por otra parte, se demostró que es probable la formación de una capa de óxido de Mn, la cual afecta la actividad catalítica para la reducción catódica del oxígeno [10].

Por otra parte, F. García *et al.*, [11] han estudiado el efecto de la adición del silicio y del titanio en la intercara recubrimiento/sustrato para galvanizados Zn-Al; observando que el aumento del contenido de Si en la aleación líquida con valores cercanos a 1,45 % en peso provoca una reducción del espesor promedio de la capa de un compuesto intermetálico formado en la intercara recubrimiento/sustrato, a valores cercanos a 1 µm. Además, indican que este efecto es mejorado aún más, mediante la adición de pequeñas cantidades de Ti a la aleación líquida. Se reportan investigaciones sobre la influencia del silicio en la intercara recubrimiento/sustrato utilizando un sustrato de hierro puro, donde el contenido de silicio promueve la desaparición progresiva de la capa Γ [6].

Según A. R Marder [2], comercialmente la adición de aluminio a los baños de zinc ha generado tres tipos importantes de recubrimientos, recubrimientos con bajo contenido de aluminio menor a 1 % en peso, el Galfan® con 5 % en peso de aluminio y el Galvalume® con 55 % en peso de aluminio (composición nominal 55 % en peso de Al, 43,5 % en peso de Zn y 1,5 % en peso de Si). Estas adiciones deliberadas de aluminio al baño producen reacciones complejas en la intercara recubrimiento/sustrato, las cuales han sido

analizadas en estudios recientes, de igual forma se han analizado la solubilidad y la formación de la llamada capa de inhibición y su ruptura.

El aluminio es probablemente el elemento aleante más importante en los baños de zinc, utilizado en el proceso de galvanización; es agregado con diversas finalidades, entre ellas inhibir la formación de capas o fases Zn-Fe, que en muchos casos, son compuestos frágiles que desmejoran ampliamente la resistencia mecánica del recubrimiento y su ductilidad. La adición de aluminio al baño de zinc proporciona las siguientes características en el recubrimiento: (1) mejora el brillo o la reactividad de la capa, (2) reduce la oxidación del baño de zinc y (3) se obtiene un recubrimiento dúctil, al suprimir la formación de compuestos intermetálicos (fases frágiles) Fe-Zn.

En la Figura 3 se puede observar el diagrama de fases en equilibrio del sistema Zn-Al, y en la Tabla 2, las transformaciones que ocurren en este sistema. Las fases β' y β representan porciones ricas en Al y Zn respectivamente, de una solución sólida de aluminio con estructura cristalina FCC. La fase η representa una solución sólida terminal rica en Zn. Es importante destacar una zona crítica de inmiscibilidad (miscibility gap) de las fases β' y β, que origina la transformación monotectoide a una temperatura de 277 °C [12].

Tabla 2. Transformaciones de fases en el sistema Zn-Al [12]

Transformación de fase	Composición % peso de Zn	Temp. (°C)	Tipo de transformación
L ↔ β + η	95	381	Eutéctico
β ↔ β' + η	77,7	277	Eutectoide (Monotectoide)
(Al) ↔ β' + β	61,3	351,5	Crítica
L ↔ (Al)	0	660,4	Congruente
L + η	100	419,5	Congruente

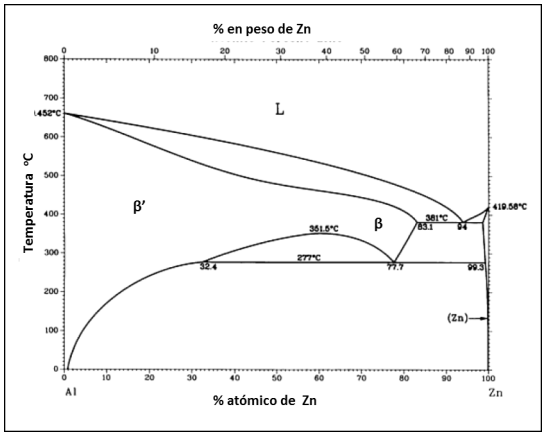


Figura 3. Diagrama de fases en equilibrio Zn-Al [12].

La composición nominal de Zn-5%Al, corresponde a la aleación eutéctica y en condiciones de equilibrio se espera una microestructura completamente eutéctica laminar de β + η; sin embargo, las condiciones de solidificación de los recubrimientos generalmente se encuentran fuera del equilibrio, y se muestran dendritas primarias o proeutécticas de la fase β, como se observa en la Figura 4.

Y. Rico y J. Hernández [13] estudiaron la influencia de la velocidad de enfriamiento en la morfología y distribución de las fases que conforman la microestructura y en el comportamiento a la corrosión en recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente de Zn-7%Al, encontrando significativas diferencias microestructurales al variar la velocidad de enfriamiento luego de la extracción del acero del baño líquido Zn-Al, tal como se observa en la Figura 5, destacándose la importancia de la disolución del hierro en la intercara recubrimiento/acero. La difusión del hierro en el recubrimiento contribuye a la formación de compuestos Al-Zn-Fe, ya que el aluminio presenta una gran afinidad química con el hierro.

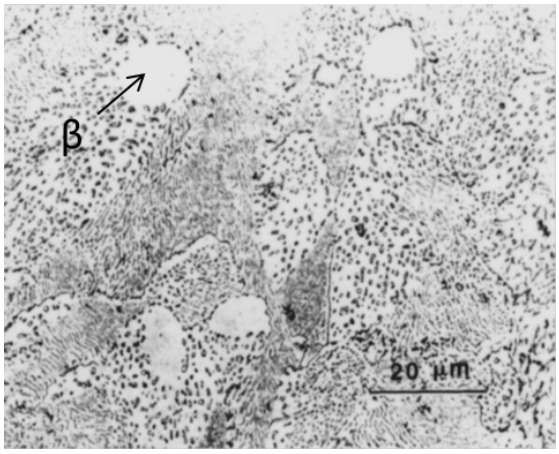


Figura 4. Micrografía óptica de un recubrimiento de Zn-5%Al. [2].

Una vez que el acero es sometido al proceso de galvanización por inmersión en caliente, ocurren una serie de transformaciones de fases que tienen lugar en la intercara zinc líquido/acero, las cuales se complican por el uso de los baños de zinc con adición de aluminio. La complejidad de las reacciones en la intercara Zn-Al líquido/acero, se deben básicamente a tres factores [2]:

1. Varias reacciones pueden ocurrir al mismo tiempo:
   a) La mojabilidad del zinc líquido en el sustrato.
   b) La disolución del acero en el zinc
   c) La solidificación isotérmica de intermetálicos Zn-Fe-Al.
2. Las velocidades de las reacciones son muy rápidas y en algunos casos tienen lugar en menos de un segundo.

3. El frente de transformación a menudo se vuelve inestable, y por lo tanto, no se rige por la termodinámica de equilibrio simple.

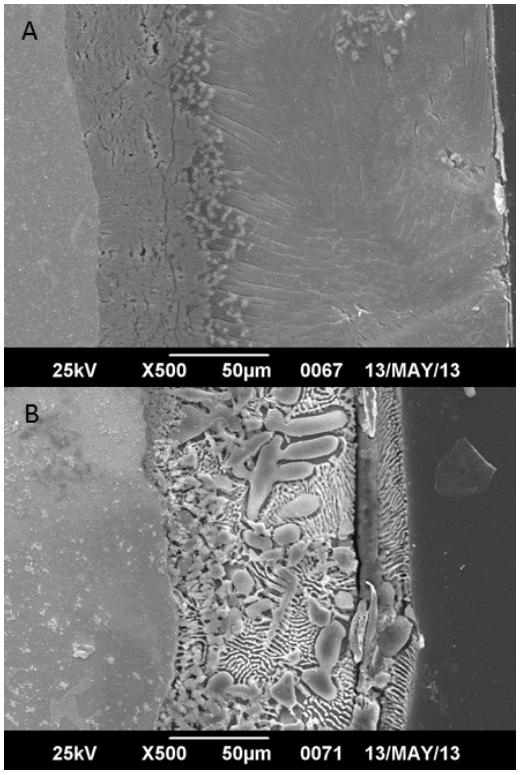


Figura 5. Micrografías por MEB de recubrimientos Zn-7%Al, con diferentes condiciones de enfriamiento. A) Enfriado en agua. B) Enfriado en el horno [13].

De manera general, se ha establecido para una temperatura de 450 °C, ver en la Figura 6 el diagrama de fase ternario Zn-Al-Fe, que cuando el contenido de Al en el baño es inferior a 0,10 % en peso, la fase de equilibrio con el líquido es la fase zeta (ζ). Cuando el contenido de Al en el baño oscila entre 0,10 y 0,14 % en peso, la fase de equilibrio con el líquido es delta (δ). Ahora cuando el contenido de Al en el baño es mayor de 0,14 % en peso, la fase de equilibrio con el líquido es el compuesto intermetálico ternario $Fe_2Al_5Zn_x$ (η) [2].

La inhibición de las reacciones Fe-Zn, en baño con adiciones de aluminio es transitoria, ya que este aluminio retrasa la reacción, pero no la suprime por completo. Esta inhibición, debido a la presencia del aluminio en el baño líquido, ocurre por la solidificación de un importante compuesto intermetálico, $Fe_2Al_5Zn_x$, el cual se forma de manera inmediata. Luego de la inmersión de la pieza de acero en el baño líquido, la composición química de esta capa puede variar, dependiendo del contenido de aluminio en el baño de zinc y aún forma parte de las discusiones científicas. Aunque la capa del intermetálico $Fe_2Al_5Zn_x$ es delgada, desempeña un papel importante en el control de las reacciones acero-zinc líquido, determinando el desarrollo de las posteriores fases del recubrimiento y sus propiedades.

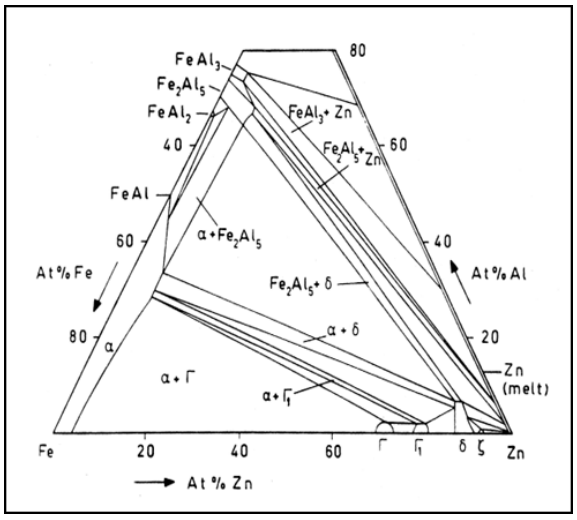


Figura 6. Sección isotérmica del diagrama de fases ternario en equilibrio Zn-Al-Fe a 450 °C [2].

Se ha demostrado en diversas investigaciones que los recubrimientos de Galfan® proporcionan una mejor resistencia a la corrosión en comparación con un recubrimiento galvanizado convencional, combinando en efecto, la inhibición de la corrosión pasiva de la oxidación del aluminio con los efectos activos y pasivos del zinc. Además de esto, la inhibición de las reacciones Fe-Zn, compuestos frágiles típicos de los galvanizados convencionales y estructura eutéctica le proporciona gran ductilidad a estos recubrimientos.

Se ha encontrado que el recubrimiento obtenido del baño de metal Zn-4,9%Al-0,1% de otros elementos, era más anódico y mostraba una resistencia a la corrosión de 1,5 a 3 veces mayor al ser comparado con los baños de zinc puros, de igual manera al realizar un ensayo de doblez a 90° se observaron que los recubrimientos con Al se comportaron de manera dúctil [14].

Otros tipos de recubrimientos galvanizados con adiciones de Mg se han investigado y patentado por su excelente resistencia contra la corrosión. La empresa Nisshin Steel Co ha patentado la marca ZAM® [7, 8], una aleación base zinc para recubrimientos por inmersión en caliente, la cual tiene una composición nominal de Zn, 6 % en peso de Al y 3 % en peso de Mg, registrando de diez a cinco veces mejor resistencia a la corrosión al ser comparados con recubrimientos de zinc puro y recubrimientos Galfan®. Investigadores han utilizado esta aleación con adiciones de titanio, para estudiar el comportamiento y crecimiento de las capas $FeAl_3Zn_x$ y $Fe_2Al_5Zn_x$ que se forman en los recubrimientos de ZAM® [7].

F. Goodwin, R. Wright [15], señalan que se tienen básicamente dos problemas en la fabricación de recubrimientos Galfan®. El primero es la no compatibilidad

de la aleación Zn-5%Al con los sistemas de fluxado que normalmente son utilizados en los procesos industriales de galvanizados convencionales. Si bien son posibles otros tratamientos alternativos de fluxado, estos se deben adecuar a todo el sistema de producción de las industrias de galvanización, lo cual lo hace poco atractivo.

El segundo problema que presenta la fabricación de los recubrimientos de Galfan® se refiere a la cantidad de aluminio que entra en la capa, la cual reduce considerablemente la concentración de aluminio en el baño de Galfan®, lo que trae consigo la necesidad de constante monitoreo y control exhaustivo de la concentración de aluminio en el baño líquido.

Esta limitación del proceso de fabricación de los recubrimientos de Galfan® han conducido a pensar en el posible uso de procesos de doble inmersión, en los que la inmersión en caliente en baños Galfan®, sigue a una inmersión en caliente de galvanizado convencional. Aunque esta alternativa suprime el primero de los problemas planteados, el segundo solo se ve minimizado ya que la segunda inmersión en el Galfan® no representaría la totalidad del recubrimiento y el consumo de aluminio del baño disminuye.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de las características generales de microestructuras en recubrimientos galvanizados con baños de diferentes composiciones químicas.

3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos galvanizados

Como se indicó anteriormente, los cambios de composición química y microestructurales se realizan con la finalidad de modificar y optimizar las propiedades de los recubrimientos para alguna aplicación específica. El comportamiento mecánico de los recubrimientos es de particular interés, porque altas tensiones mecánicas se pueden desarrollar en estos, durante la deposición o en servicio, como resultado de las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato. El comportamiento mecánico de un material dado en forma de recubrimiento puede diferir sustancialmente del material a granel, por esto se han desarrollado métodos para determinar las propiedades mecánicas de estos recubrimientos. Son diversas las propiedades mecánicas que pueden ser evaluadas en los recubrimientos, y propiedades tanto plásticas como elásticas pueden ser importantes para una aplicación o exigencia específica. La ductilidad de los recubrimientos depende de factores tales como tamaño de grano, orientación cristalográfica, temperatura de trabajo, espesor del recubrimiento, composición química y morfología y distribución de las fases que constituyen la microestructura del recubrimiento [2].

Se han realizado extensas investigaciones sobre el comportamiento mecánico y mecanismos de fallas de recubrimientos de zinc sobre aceros [13], [14], [16], [17], [18], [19].

Tabla 3. Características generales de microestructuras en recubrimientos galvanizados

Composición química del Baño		**Características microestructurales generales**	**Ref.**
Zn puro baños tradicionales		Compuestos Fe-Zn Γ (Fe_3Zn_{10}), Γ_1 (Fe_5Zn_{21}) ξ ($FeZn_{13}$), δ($FeZn_{10}$), ηZn	[2] [5] [6] [9] [19] [24]
Zn-Al	Al < 1% en peso	Inhibición del crecimiento de compuestos Fe-Zn, por la formación de compuestos $Fe_2Al_5Zn_x$, $FeAl_3Zn_x$ en la intercara recubrimiento/sustrato	[2] [18] [20] [25] [26] [27] [28]
	Al < 1% en peso + Ni/Ti	Formación de compuestos $Fe_6Ni_5Zn_{89}$/ Fe_2TiZn_{22}	[30] [31]
	Al ≈ 5% en peso Galfan®	Dendritas primarias de β (Ricas en Zn) con eutéctico interdendrítico laminar β + compuestos Fe-Zn-Al.	[2] [13] [14] [15] [17]
	Al ≈ 55% en peso Galvalume®	Dendritas primarias de β (Ricas en Al), interdendrítico rico en Zn, con partículas, de Si generalmente presenta compuestos cuaternarios Al-Zn-Fe-Si en la intercara recubrimiento/sustrato	[2] [11] [16] [29]
	Galvalume® + (Si/Ti)	Formación de compuestos $TiAl_3$	
Zn-Mn		Compuestos Fe-Zn, segregación del compuesto $FeMn_4$ en la superficie del recubrimiento.	[10]
Zn-Ti		Compuestos Fe-Zn y precipitación del compuesto $TiFe_2Zn_{22}$ (T)	[3] [4] [23] [32]
Zn-Al-Mg ZAM®		Formación de compuestos $Fe_2Al_5Zn_x$, $FeAl_3Zn_x$ en la intercara recubrimiento/sustrato dendritas primarias Al-Zn y compuestos $MgZn_2$ y $MgZn_{11}$	[7] [8] [30]
ZAM®+ (Ti/Si/TR)		Inhibición del crecimiento de $Fe_2Al_5Zn_x$, $FeAl_3Zn_x$ y refinamiento de grano.	

El comportamiento mecánico de los recubrimientos de zinc, se rige principalmente por su microestructura y la adhesión del recubrimiento al sustrato de acero. Las microfisuras inducidas en el proceso de solidificación ocurren a menudo en el recubrimiento galvanizado

debido al gran desajuste entre los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento de zinc y el sustrato de acero, esto puede influir significativamente en la densidad de grietas que se forman en la capa de zinc, y en la posterior delaminación del recubrimiento bajo carga. Los granos de zinc muestran una fuerte tendencia de propiedades mecánicas anisotrópicas, causadas por su estructura cristalina hexagonal, lo cual influye a su vez sobre la deformación y el comportamiento de la capa de zinc [20].

Se han comparado las propiedades mecánicas de un acero con galvanizado tradicional y un acero recubierto con Galvalume® [16]. El estudio se realizó a través de ensayos de tracción de muestras de grado comerciales, con recubrimiento y después de la eliminación de este, con el objetivo de evaluar las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, límite elástico, alargamiento total y coeficiente de endurecimiento). En este estudio se llegó a la conclusión de que los aceros con recubrimientos de Galvalume (55%Al-Zn) mostraron un mayor rendimiento y resistencia a la tracción y menor alargamiento y coeficiente de endurecimiento, comparado con el acero recubierto de zinc puro. En ambos productos el recubrimiento mostró una influencia significativa en las propiedades mecánicas del acero recubierto [16].

G. González, A. Pacheco [17] evaluaron las microestructuras de aceros con diferentes recubrimientos Zn-Al, sometidos a ensayos de tracción. En este estudio se encontró que los recubrimientos presentaban zonas o capas bien diferenciadas por la morfología y distribución de las fases presentes. Se llegó a la conclusión que las probetas que tenían mejores propiedades mecánicas ante la aplicación de cargas uniaxiales, fueron las de aleación de Zn-6%Al. La microestructura observada se caracterizó por mostrar precipitados de Zn-Al-Fe en una matriz rica en zinc, los cuales aumentan en cantidad y tamaño a medida que el porcentaje de aluminio se incrementa.

Muchos estudios de ductilidad o conformabilidad de recubrimientos han evaluado esta propiedad mediante ensayos de flexión de 3 y 4 puntos, tomando como referencia la norma ASTM E-290 [18], [19], [21], [22], [23], donde se utilizan ángulos predefinidos de doblado y posteriormente se examinan las secciones transversales de las muestras deformadas mediante microscopia óptica y electrónica de barrido, con la finalidad de identificar los diferentes tipos de grietas y de describir cuantitativamente el daño inducido por la flexión. Para esto se determina la densidad de las grietas (Número de grietas/mm) formadas perpendicularmente a la intercara sustrato/recubrimiento a lo largo de todo el espesor del recubrimiento hasta la superficie libre, así como el número grietas que quedan confinadas dentro del recubrimiento, en la zona tensionada de las muestras. Estas mediciones se realizan a lo largo de un arco de 10 mm de largo, simétrico al máximo punto de flexión. De manera general se ha demostrado que los recubrimientos galvanizados sometidos a esfuerzos de flexión son susceptibles a la formación, propagación de grietas y posterior delaminación en la intercara recubrimiento/sustrato. La resistencia a la formación de grietas está básicamente influenciada por la textura y las características del límite de grano de la fase formada en la intercara recubrimiento/sustrato.

I. Roa [18] ha estudiado el efecto de la deformación y de ciclos aplicados mediante el ensayo de flexión de tres puntos en el rango elástico y elastoplástico de esfuerzos a un recubrimiento galvanizado por inmersión en caliente a 450 °C en los sistemas de composición cuaternario Fe-Zn-Ti-Al y quinario Fe-Zn-Ti-Ni-Al sobre un acero A3724 ES, cuantificando la densidad de grietas en la fase δ mediante microscopio electrónico de barrido y microscopio óptico, ver la Figura 7. Como conclusión se obtuvo que el mejor comportamiento mecánico lo presentaron aquellos recubrimientos con espesores de capas frágiles delgadas, que en este caso son Fe-Zn-Ti-0,012%Al y Fe-Zn-Ti-0,01%Al-0,037%Ni, soportando un mayor rango de esfuerzos.

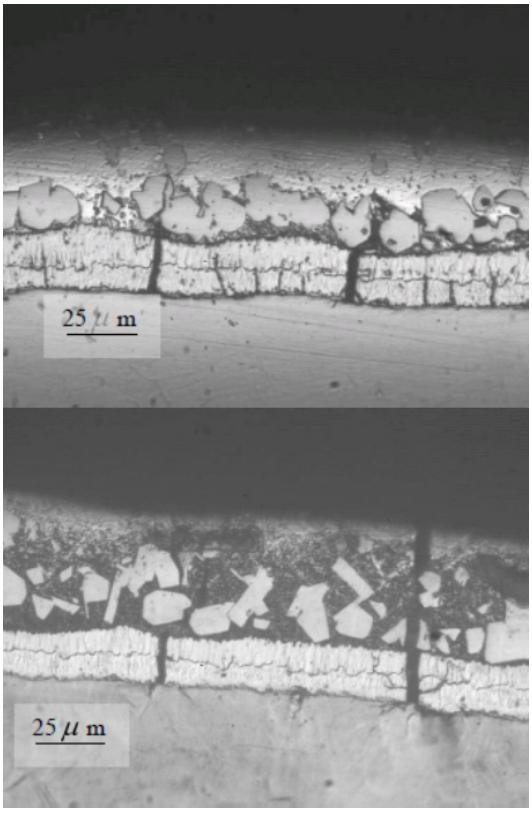


Figura 7. Micrografía óptica de recubrimientos galvanizados con diferentes composiciones químicas, se muestran las grietas producto del ensayo de flexión [18].

E. Tzimas, G. Papadimitriou [24] han utilizado un ensayo de doblez de tres puntos, (ver la Figura 8) para estudiar el comportamiento mecánico de galvanizados por inmersión en caliente a altas temperaturas

(560 °C), siguiendo las recomendaciones la norma ASTM E-290 [21]. En este trabajo se verificó que microgrietas son formadas durante la nucleación de la fase δ_1 y una vez que el material es deformado estas microgrietas siguen una trayectoria paralela al sustrato provocando la defoliación o delaminación del recubrimiento. Por otra parte, fueron medidas las densidades de grietas y analizadas estadísticamente con respecto al espesor del recubrimiento y la carga aplicada.

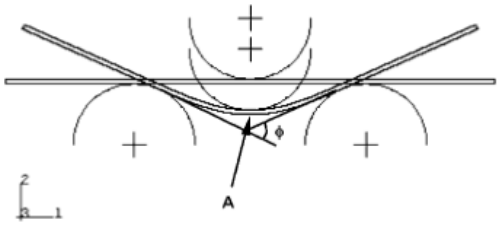


Figura 8. Esquema del ensayo de flexión de 3 puntos. Se muestra el ángulo de doblado ϕ y el punto A de máxima deflexión [24].

En otras investigaciones se han analizado tres tipos distintos de microestructuras para galvanizados Zn-0,5%Al por inmersión en caliente sobre un mismo material base. Estos investigadores observaron dos principales modos de daño: agrietamiento intergranular y agrietamiento por clivaje. Además, señalan que en los recubrimientos estudiados no se observó fractura en la intercara acero/zinc, aun para deformaciones efectivas sobre el 15 %, esto debido a la resistencia que presenta la capa delgada de Fe_2Al_5. El rol de esta capa es prevenir la defoliación del recubrimiento [25].

De igual manera, se ha estudiado la iniciación y propagación de las grietas en recubrimientos galvanizados sometidos a ensayos de flexión de cuatro puntos para diferentes ángulos de doblez entre 30° y 75°, estos han observado que las grietas avanzan desde la intercara acero/recubrimiento, a la intercara ζ/η. Los investigadores clasificaron las grietas observadas en tres tipos. Grietas tipo I: confinadas en la capa δ, tipo II: que se han propagado en la fase ζ, y tipo III: que han alcanzado la intercara ζ/η. También observaron que a medida que se aumentaba el ángulo de flexión, aparecían nuevas grietas tipo I en la intercara acero/recubrimiento, mientras que las grietas preexistentes tipo I penetraban a través de la capa ζ para formar grietas tipo II y tipo III. La formación de grietas tipo III se producían a expensas de los otros dos tipos de grietas aumentando con el ángulo de flexión [19].

Diversos investigadores han utilizado ensayos de tensión *in situ* en un microscopio electrónico de barrido [26–28]; para determinar el comportamiento a la fractura y trabajo de adhesión de recubrimientos galvanizados. Otros ensayos han sido utilizados para evaluar el comportamiento mecánico de recubrimientos galvanizados, tales como ensayos de nanodureza y microdureza [3], [23], [29–32], ensayos de adherencia, ensayos de abrasión, entre otros. En la Tabla 4 se muestra un resumen del comportamiento mecánico en recubrimientos galvanizados con baños de diferentes composiciones químicas.

Tabla 4. Comportamiento mecánico en recubrimientos galvanizados

Composición química del Baño		**Comportamiento mecánico de recubrimientos.**	**Ref.**
Zn puro baños tradicionales		**Microdureza Vickers:** 70 HV **Ensayo de doblez** 30°- 75° Ángulo crítico de ruptura: 45° Resistencia máx: 33,34 kgf/mm^2	[3] [21] [24]
Zn-Al	Al < 1% en peso	**Ensayos de tracción in situ.** Trabajo de adhesión Fe/ $Fe_2Al_5Zn_x$: 3,54 - 3,8 J/m^2	[20] [26] [27] [28]
	Al < 1% en peso + Ni/Ti	**Ensayos de flexión.** Resistencia máx: 38,6 kgf/mm^2	[30] [31]
	Al ≈ 5% en peso Galfan®	**Ensayos de tracción** Resistencia máx: 10,19-23,14 kgf/mm^2 **Ensayos de doblez 90°** Incremento de la ductilidad al compararlos con recubrimientos de Zn.	[13] [14] [18]
Zn-Ti		**Microdureza Vickers:** 135 HV **Resistencia al Impacto:** 4 J **Ensayos de doblez 30°** Incremento de densidad, creación y propagación de grietas, al compararlos con recubrimientos de Zn.	[3] [4] [23]

4. Conclusiones

El comportamiento mecánico de los recubrimientos galvanizados sometidos a esfuerzos, específicamente propiedades como la ductilidad y adherencia, dependen básicamente de la microestructura que estos presentan. La iniciación de grietas en los recubrimientos galvanizados depende de las fases presentes en la intercara recubrimiento/sustrato y la propagación de estas obedece fuertemente a las características que tengan las fases que conforman el resto del recubrimiento. La composición química de los baños galvanizados influye fuertemente en las características microestructurales de los recubrimientos y por ende en su comportamiento mecánico. La búsqueda de recubrimientos dúctiles capaces de soportar deformaciones en los procesos de fabricación constituye la mayoría de los nuevos desarrollos investigativos en el área.

Referencias

[1] S. Shibli, B. Meena, and R. Remya, "A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process," *Surface and Coatings Technology*,

vol. 262, pp. 210–215, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.054

[2] A. Marder, "The metallurgy of zinc-coated steel," *Progress in Materials Science*, vol. 45, no. 3, pp. 191–271, 2000. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1

[3] S. Natali, V. Volpe, L. Zortea, C. Burattini, V. D. Cocco, and F. Iacoviello, "Mechanical and structural characterization of Zn-Ti colored coatings," *Procedia Engineering*, vol. 109, pp. 105–112, 2015, xXIII Italian Group of Fracture Meeting, IGFXXIII. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.217

[4] V. D. Cocco, F. Iacoviello, and S. Natali, "Damaging micromechanisms in hot-dip galvanizing Zn based coatings," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 70, pp. 91–98, 2014. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2014.05.003

[5] ASM Metal Handbook, *Surface Engineering. ASM International.* U.S.A., pp. 1068–1075, 2002.

[6] L. Jintang, C. Chunshan, K. Gang, X. Qiaoyu, and C. Jinhong, "Influence of silicon on the α-Fe/Γ interface of hot-dip galvanized steels," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5277–5281, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.06.017

[7] Y. Chen, Y. Liu, H. Tu, C. Wu, X. Su, and J. Wang, "Effect of ti on the growth of the fe–al layer in a hot dipped zn–6al–3mg coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 275, pp. 90–97, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.034

[8] S. Li, B. Gao, S. Yin, G. Tu, G. Zhu, S. Sun, and X. Zhu, "The effects of {RE} and si on the microstructure and corrosion resistance of Zn–6Al–3Mg hot dip coating," *Applied Surface Science*, vol. 357, Part B, pp. 2004–2012, 2015. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.172

[9] G. K. Mandal, D. Mandal, S. K. Das, R. Balasubramaniam, and S. P. Mehrotra, "Microstructural study of galvanized coatings formed in pure as well as commercial grade zinc baths," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 62, no. 1, pp. 35–40, 2009. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/s12666-009-0005-1

[10] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, and G. Stergioudis, "Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection," *Materials Letters*, vol. 60, no. 6, pp. 786–789, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.013

[11] F. García, A. Salinas, and E. Nava, "The role of Si and Ti additions on the formation of the alloy layer at the interface of hot-dip Al-Zn coatings on steel strips," *Materials Letters*, vol. 60, no. 6, pp. 775–778, 2006. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.010

[12] ASM Metal Handbook, *Alloy Phases diagrams. ASM International.* U.S.A., pp. 335–336, 875–876, 2002.

[13] Y. Rico and J. Hernández, "Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la microestructura y comportamiento a la corrosión de recubrimientos Zn-7Al por inmersión en caliente sobre acero," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 35, pp. 269–275, 2015. [Online]. Available: https://goo.gl/WzxEv4

[14] M. Manna, G. Naidu, N. Rani, and N. Bandyopadhyay, "Characterization of coating on rebar surface using Hot-dip Zn and Zn-4.9Al-0.1 misch metal bath," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 8, pp. 1510–1516, 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.001

[15] F. Goodwin and R. Wright, "The process metallurgy of zinc-coated steel wire and Galfan® bath management," *Conference Proceedings-Wire Association International Incorporated. USA*, pp. 135–139, 2001.

[16] N. Coni, M. L. Gipiela, A. S. C. M. D'Oliveira, and P. V. P. Marcondes, "Study of the mechanical properties of the hot dip galvanized steel and galvalume®," *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 31, pp. 319–326, 12 2009. [Online]. Available: https://goo.gl/zXld40

[17] G. González and A. Pacheco, "Evaluación microestructural de recubrimientos de Zn-4Al, Zn-6Al y Zn-10Al sobre un acero SAE 1020 sometido a ensayos de tracción," *Acta Microscópica*, vol. 19, pp. 78–83, 2010.

[18] I. Roa, *Estudio del comportamiento mecánico ante deformaciones y vibraciones de recubrimientos de galvanizado obtenidos por inmersión en caliente en baños con contenidos variables de Níquel y Aluminio*, Tesis de grado. Universidad de Concepción Chile, 2004.

[19] S. Ploypech, Y. Boonyongmaneerat, and P. Jearanaisilawong, "Crack initiation and propagation of galvanized coatings hot-dipped

at 450 °C under bending loads," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 18, pp. 3758–3763, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.029

[20] I. Aslam, B. Li, R. Martens, J. Goodwin, H. Rhee, and F. Goodwin, "Transmission electron microscopy characterization of the interfacial structure of a galvanized dual-phase steel," *Materials Characterization*, vol. 120, pp. 63–68, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.08.014

[21] Annual Book of ASTM Standards, *Norma ASTM E-290: Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility*, vol. 01.06, 2002.

[22] S. Ploypech, P. Jearanaisilawong, and Y. Boonyongmaneerat, "Influence of thickness of intermetallic layers on fracture resistance of galvanized coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 223, pp. 1–5, 2013. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.017

[23] V. D. Cocco and L. Zortea, "Influence of dipping time on cracking during bending of hot dip galvanized coating with Sn and Ti contents," *Frattura ed Intregritá Strutturale*, vol. 14, pp. 52–63, 2010. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.3221%2FIGF-ESIS.14.06

[24] E. Tzimas and G. Papadimitriou, "Cracking mechanisms in high temperature hot-dip galvanized coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 145, no. 1–3, pp. 176–185, 2001. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01323-8

[25] R. Parisot, S. Forest, A. Pineau, F. Grillon, X. Demonet, and J.-M. Mataigne, "Deformation and damage mechanisms of zinc coatings on hot-dip galvanized steel sheets: Part II. Damage modes," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, no. 3, pp. 813–823, 2004. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0008-9

[26] G. M. Song and W. G. Sloof, "Effect of alloying element segregation on the work of adhesion of metallic coating on metallic substrate: Application to zinc coatings on steel substrates," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 19, pp. 4632–4639, 2011. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.014

[27] G. Song, T. Vystavel, N. van der Pers, J. D. Hosson, and W. Sloof, "Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel," *Acta Materialia*, vol. 60, no. 6–7, pp. 2973–2981, 2012. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.003

[28] J. T. de Hosson, W. G. Sloof, G. Song, and T. Vystavel, "Interface microstructure and adhesion of zinc coatings on TRIP steels," in *THERMEC 2006*, ser. Materials Science Forum, vol. 539. Trans Tech Publications, 2 2007, pp. 1104–1109. [Online]. Available: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.1104

[29] D. Wei, H. Tu, S. Zhou, Y. Liu, C. Wu, J. Wang, and X. Su, "Effect of silicon on the reaction between solid iron and liquid Zn-22.3 wt.*Surface and Coatings Technology*, vol. 305, pp. 29–35, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.081

[30] N. Parvini and E. Rafiezadeh, "Effect of aluminium on microstructure and thickness of galvanized layers on low carbon silicon-free steel," *International Journal of ISSI*, vol. 6, no. 1, pp. 25–29, 2009.

[31] M. Dutta, A. K. Halder, and S. B. Singh, "Morphology and properties of hot dip Zn-Mg and Zn-Mg-Al alloy coatings on steel sheet," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 2578–2584, 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.006

[32] T. Prosek, J. Hagström, D. Persson, N. Fuertes, F. Lindberg, O. Chocholatý, C. Taxén, J. Šerák, and D. Thierry, "Effect of the microstructure of Zn-Al and Zn-Al-Mg model alloys on corrosion stability," *Corrosion Science*, vol. 110, pp. 71–81, 2016. [Online]. Available: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.022