

**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTÍN**

**COMISIÓN NACIONAL
DE ENERGÍA ATÓMICA**

MAESTRÍA EN

CIENCIA Y

TECNOLOGÍA

DE MATERIALES

ESTUDIO DEL PROCESO DE SOLIDIFICACIÓN EN EL GALVANIZADO POR INMERSIÓN

Analía S. Quiroga

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sábato”**

**Estudio del proceso de solidificación en el
galvanizado por inmersión ^(*)**

por Ing. Analía S. Quiroga

Directora

Ing. Teresa Pérez

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

1999

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C A C

A mi familia, por apoyarme siempre

A Edith y Valeria

RESUMEN

Los recubrimientos de Zn sobre chapas de acero depositados por inmersión (Hot Dip Galvanizing), son muy utilizados por sus propiedades, en especial porque brindan resistencia a la corrosión.

En el presente trabajo, se estudió el efecto de distintas variables, tales como el tenor de aleantes (Sb, Cd) y las condiciones de enfriamiento sobre el proceso de solidificación del recubrimiento de Zn. Se trabajó tanto con muestras obtenidas de un proceso industrial como con material obtenido de un simulador de laboratorio.

Se analizaron las microestructuras de solidificación y la segregación asociada, así como la morfología del recubrimiento ("flores típicas de los galvanizados"). Estos estudios requirieron de la puesta a punto de una técnica metalográfica para el pulido y ataque químico de las probetas. Se utilizó SEM-EDAX y microsonda, para el estudio de la microestructura y el análisis de la macro y microsegregación. Se utilizaron mediciones de textura para determinar la orientación cristalográfica de las estructuras resultantes, en las distintas condiciones simuladas. Con el objeto de evaluar el efecto de las distintas variables sobre la resistencia a la corrosión, se empleó el ensayo de cámara de humedad.

Uno de los aportes de mayor aplicación práctica que se logró a partir de este trabajo, fue la caracterización de la microestructura de los recubrimientos galvanizados, siendo ésta una herramienta útil a la hora de identificar un material.

La microestructura de solidificación encontrada fue de tipo celular-dendrítica, para tenores de Sb de 0.05 y 0.50 % en peso empleados en el baño de Zn, observándose además, dos orientaciones de las dendritas: paralela y perpendicular a la superficie. Los resultados obtenidos permitieron encontrar

una relación entre la apariencia de las flores y la orientación de la estructura de solidificación.

En el material con 0.50 % Sb, se determinó la presencia del compuesto intermetálico AlSb. En ambos materiales, se encontraron partículas con forma alargada conteniendo Al, Sb y Zn.

Se encontró que la forma de enfriamiento es condicionante de la morfología y el tamaño de las flores. Con enfriamiento acelerado, la nucleación se produce en la interfase aire-Zn, obteniéndose flores muy pequeñas con simetría hexagonal y apariencia brillante. El crecimiento se produce con el plano basal paralelo a la superficie de la chapa, en las direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ contenidas en dicho plano y coincidentes con las direcciones de extracción máxima de calor. En el caso de las flores obtenidas mediante enfriamiento natural, la nucleación se produce en la interfase acero-Zn.

Este trabajo, además, permitió concluir que el Cd no tiene efecto sobre la morfología, apariencia y tamaño de las flores, ni tampoco sobre la microestructura y la resistencia a la corrosión.

A B S T R A C T

Zinc coatings deposited on sheet steel by immersion (Hot Dip Galvanizing) are widely used for their corrosion resistance properties.

In the present work, the effect of the concentration of the alloying elements Sb, Cd and cooling conditions on the solidification process of zinc coatings was investigated. The samples used were obtained from a continuous galvanizing line as well as from a hot-dip coating simulator.

Solidification microstructure and associated segregation were analyzed as well as the coating morphology (spangles). These studies required the development of a metallographic technique to polish and reveal the samples. Scanning Electron Microscope (SEM) with EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and Electron Probe Microanalysis (EPMA) with WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) were used to study the microstructure and to analyze the micro and macrosegregation. Texture measurements helped in determining the crystallographic orientation of the resulting structures in different simulated conditions. For the purpose of evaluating the effect of different variables on the corrosion resistance, the humidity chamber technique was used.

One of the main practical applications achieved from this work, was the zinc coating characterization, which is a useful tool for material identification.

The solidification microstructure found was cellular-dendritic type for Zn bath Sb concentrations of 0.05 and 0.50 % (w/w). It was also observed that there are two dendrite orientations: parallel and perpendicular to the surface. A relationship between the aspect of the spangles and the orientation of the solidification structure was established.

In the material with Sb 0.50 %, the presence of the intermetallic compound AlSb was found. In both materials, elongated shape particles containing Al, Sb and Zn were also found.

Cooling conditions is the main factor affecting morphology and spangle size. With accelerated cooling, nucleation takes place at the air/Zn interface, resulting in small spangles with hexagonal symmetry and shiny appearance. Growth occurs with the basal plane parallel sheet surface in $\langle 10\ 10 \rangle$ directions, within that plane, and coincident with the maximum heat extraction directions. When spangles are obtained by natural cooling, nucleation occurs at the steel/Zn interface.

The present work allows us to conclude that Cd does not have any effect on the morphology, appearance and spangle size, neither on microstructure or corrosion resistance.

A G R A D E C I M I E N T O S

A las autoridades del Instituto de Tecnología “Jorge A. Sábato” de la Comisión Nacional de Energía Atómica – Universidad Nacional de Gral. San Martín, por haberme dado la oportunidad de poder realizar esta Maestría.

A las autoridades del Centro de Investigación Industrial (CINI-FUDETREC), por haberme permitido realizar este trabajo de tesis en sus instalaciones.

A Teresa Pérez, por ser una directora de gran capacidad y experiencia.

A Alicia Sarce, por su constante apoyo y en especial, por su cariño.

A Ramón Castillo Guerra del Laboratorio de Metalografía (CNEA), por su infinita paciencia y desinteresada colaboración: sin su valiosísima ayuda, este trabajo no hubiera sido posible.

A Oscar Cianchetta, Angel Deri y Roberto Posa del Laboratorio Metalográfico (Siderca), por estar siempre dispuestos a brindarme su ayuda.

A Ariel Danon, Rubén González y Víctor Vanzulli, por la operación de la Microsonda (CNEA).

A Adriana Domínguez y Sara Novas, por la operación del Microscopio electrónico de barrido (CNEA).

A Rafael Auras y Edith Parma, por compartir tantas horas de estudio y especialmente, por los hermosos momentos que vivimos juntos.

A Silvia Farina y Santiago Serebrinsky, por apoyarme en todo momento y sobre todo por su cálida amistad.

A Eduardo Chung, Víctor Fanelli y Ariel Perotti, por tantos ratos compartidos.

A mis compañeros del CINI, Martín Buhler, Gladys Cabrera, Pablo Daubian, Gonzalo Gómez y José Villasante, por acompañarme y ayudarme, brindándome parte de su tiempo generosamente.

C O N T E N I D O

C A P I T U L O 1 : I N T R O D U C C I O N	1
C A P I T U L O 2 : F U N D A M E N T O S T E O R I C O S Y A N T E C E D E N T E S	3
2.1. - Fundamentos teóricos del proceso de solidificación	3
2.1.1. - Nucleación	3
2.1.2. - Crecimiento	7
2.1.3. - Solidificación del Zn en el galvanizado por inmersión en caliente (Hot Dip Galvanizing)	11
2.2. - Flores del galvanizado	14
2.3. - Efecto de las variables de proceso	16
2.3.1. - Efecto de la composición química del baño	16
2.3.2. - Efecto de la velocidad de enfriamiento	22
2.3.3. - Influencia del tipo de acero	22
2.4. - Propiedades finales	24
2.4.1. - Resistencia a la corrosión	24
2.4.2. - Pintabilidad	25
2.5. - Descripción del proceso industrial	26
Referencias	28
C A P I T U L O 3 : D E S A R R O L L O E X P E R I M E N T A L	30
3.1. - Metodología de trabajo	30
3.2. - Dispositivo experimental: Simulador del proceso Hot-Dip	32
3.2.1. - Descripción general	32
3.2.2. - Etapas del proceso	33
3.2.3. - Variables registradas	36
3.3. - Materiales utilizados	38
3.3.1. - Acero base	38
3.3.2. - Baño de Zn	38
3.4. - Técnicas empleadas	39
3.4.1. - Metalografía	39
3.4.2. - Microscopía	39
3.4.3. - Microsonda	40
3.4.4. - Difracción de Rayos X	40
3.4.5. - Réplicas extractivas	40
3.4.6. - Cámara de humedad	41
3.4.7. - Absorción atómica	41
Referencias	41

C A P I T U L O 4 : RESULTADOS: MATERIAL DE LINEA	42
4.1. - Morfología de las flores y aspecto superficial	42
4.2. - Microestructura del recubrimiento	44
4.3. - Microsegregación	60
4.4. - Macrosegregación	62
4.5. - Compuesto intermetálico	65
Referencias	67
 C A P I T U L O 5 : RESULTADOS: ENSAYOS EN EL SIMULADOR	 69
5.1. - Morfología y aspecto superficial	69
5.1.1. - Efecto de la velocidad de enfriamiento	69
5.1.2. - Efecto del Cd	74
5.1.3. - Efecto de la temperatura de chapa y la temperatura de baño	76
5.1.4. - Efecto del Al	77
5.2. - Tamaño de flor	77
5.3. - Microestructura y segregación	85
5.4. - Macrosegregación	93
5.5. - Difracción de Rayos X y textura cristalográfica	98
5.6. - Resistencia a la corrosión	101
Referencias	102
 C A P I T U L O 6 : DISCUSION	 103
Referencias	106
 C A P I T U L O 7 : CONCLUSIONES	 107
 A P E N D I C E 1 : TECNICAS METALOGRAFICAS	 110
 A P E N D I C E 2 : MICROSONDA	 114
Referencias	116

C A P I T U L O 1

INTRODUCCION

El uso de depósitos de aleaciones de Zn sobre chapa, cubre numerosas aplicaciones, en especial en la industria automotriz, de la construcción y de los electrodomésticos. Las demandas actuales son cada vez más exigentes y los requerimientos de calidad se han ido incrementando con los años. Por lo tanto, para obtener las propiedades finales deseadas, como aspecto superficial uniforme, conformabilidad, pintabilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión, se han desarrollado nuevos recubrimientos de Zn con distintos aleantes, los cuales actualmente están siendo investigados.

En el proceso de galvanizado por inmersión en caliente (Hot Dip Galvanizing), se deposita una capa de zinc sobre una chapa de acero, por inmersión de la misma en un baño de zinc fundido, al que se le agregan distintos aleantes. A la salida del baño, la chapa es enfriada por aire o agua.

En la actualidad, existe una gran variedad de recubrimientos, clasificados de acuerdo a los aleantes empleados en el baño fundido y al tratamiento térmico posterior a la inmersión. En los llamados “Galvanized Coatings”, el baño contiene Zn con pequeñas adiciones de Al, Sb, Pb y Cd, mientras que en el caso de las aleaciones comerciales “Galvalume” y “Galfan”, se utilizan concentraciones de Al de 55 % y 5 % en peso respectivamente. Los “Galvannealed Coatings” son aleaciones de Zn con bajos contenidos de Al, Sb, Pb y Cd, en los que luego del depósito, se realiza un tratamiento de recocido de la chapa revestida.

La razón principal del empleo de los recubrimientos galvanizados sobre acero, es que brindan protección contra la corrosión. El zinc protege al acero mediante dos mecanismos: a) se corroe mucho más lentamente que el Fe,

formando una barrera entre el acero y el medio corrosivo y b) lo protege electroquímicamente, actuando el Fe como cátodo y el Zn como ánodo.

Como se mencionó anteriormente, al material galvanizado se le exigen propiedades tales como: resistencia a la corrosión, conformabilidad, adherencia y pintabilidad. Estas propiedades finales están condicionadas por las distintas variables del proceso de galvanizado: composición química del baño, velocidad de enfriamiento, rugosidad del sustrato, etc.

El fenómeno de solidificación en el galvanizado por inmersión, aún no ha sido enteramente comprendido. El mecanismo de formación de las distintas morfologías generadas durante la solidificación y el efecto de las distintas variables sobre dicha morfología no están claros. Tampoco se conoce bien, el efecto de cada uno de los aleantes que compone el baño de Zn fundido sobre algunas propiedades finales. Por ejemplo, algunos autores reportan que la presencia de Cd aumenta la resistencia a la corrosión, en cambio otros han encontrado que la empeora.

En este marco, el objetivo del presente trabajo de tesis fue estudiar el proceso de la solidificación durante el galvanizado y el efecto de las variables del proceso, en la morfología y propiedades del depósito obtenido. Las variables consideradas fueron, principalmente, la velocidad de enfriamiento y la composición química del baño, en especial la adición de Cd. Se analizó el efecto sobre la morfología del depósito y la segregación de los aleantes.

Conocer el proceso de solidificación y la influencia de las distintas variables sobre los recubrimientos galvanizados, es importante a la hora de introducir mejoras tanto en las propiedades finales como en las características del material.

C A P I T U L O 2

FUNDAMENTOS TEORICOS Y ANTECEDENTES

En este capítulo, se presenta un análisis de los antecedentes de la literatura sobre los siguientes temas:

- ❖ Fundamentos del proceso de solidificación [1,2,3,4,5].
- ❖ Características del proceso de solidificación en el galvanizado por inmersión y efecto de las variables de proceso.

2.1. - Fundamentos teóricos del proceso de solidificación

El proceso de solidificación involucra las etapas de nucleación y crecimiento del sólido a partir del líquido. Durante la primera etapa de la solidificación, que es esencialmente controlada por la nucleación, la fracción en volumen de sólido es pequeña. Después de cierto tiempo, la temperatura del sistema supera la de nucleación y comienza la etapa de crecimiento. El número de granos permanece esencialmente constante y por lo tanto, el tamaño de grano final será en parte, función de los núcleos presentes al inicio. Durante la etapa de crecimiento, queda definida la morfología de la interfase sólido-líquido y la distribución de soluto asociada a ella.

2.1.1. - Nucleación

La aparición de la fase sólida ocurre debido al reacomodamiento de los átomos, formando embriones o “clusters”. La creación de los embriones

involucra una cantidad relativamente grande de energía libre, que puede ir en contra de su supervivencia cuando éstos son muy pequeños. Para que los embriones puedan considerarse núcleos, deben superar un radio determinado al que se denomina “crítico” y que corresponde a un máximo de la variación de energía libre de formación de los embriones.

Existen dos formas de nucleación: homogénea y heterogénea. La nucleación es un fenómeno que depende principalmente del sobreenfriamiento. La nucleación heterogénea, además, depende de la presencia de agentes nucleantes, tales como los inoculantes y de la topografía del sustrato.

Nucleación homogénea

La nucleación homogénea es la que ocurre al transformar una fase homogénea (líquida), en un sistema heterogéneo (líquido + sólido). La variación de energía libre asociada a la formación de un núcleo esférico de radio r , implica dos aportes:

- ❖ La variación de energía libre asociada a la formación de una nueva fase a partir de la anterior (ΔG_v), que es proporcional al volumen transformado.
- ❖ La variación de energía libre asociada a la formación de una interfase S-L (ΔG_i), que es proporcional al área de la interfase.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_i$$

$$\Delta G = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_f} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma_{sl} \cdot 4 \pi r^2 \quad (a)$$

Donde: ΔH_f = Entalpia de fusión

T_f = Temperatura de fusión de equilibrio

ΔT = Sobreenfriamiento respecto de la temperatura de fusión de equilibrio

σ_{sl} = Energía interfacial sólido-líquido

r = Radio del cluster

La variación de energía libre total del sistema (ΔG) alcanza un máximo que corresponde al llamado radio crítico r_0 (Figura 2.1.). Para embriones con $r < r_0$, el crecimiento implica un aumento de la energía libre total del sistema; por lo tanto esos núcleos no sobreviven. Embriones con $r \geq r_0$ crecerán, ya que esto lleva asociada una disminución de la variación de la energía libre del sistema. El valor del radio crítico se obtiene derivando la ecuación (a) y es:

$$r_0 = \frac{2 \cdot \sigma_{sl} \cdot T_f}{\Delta H_f \cdot \Delta T} ; \quad \text{con} \quad \Delta G_{r=r_0} = \frac{16 \pi \cdot \sigma_{sl}^3 \cdot T_f^2}{3 \cdot \Delta H_f^2 \cdot \Delta T^2}$$

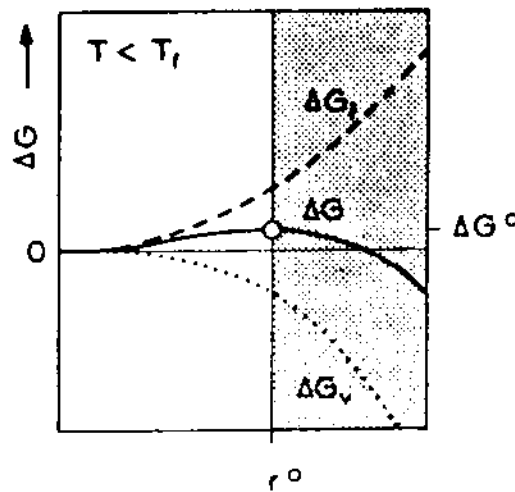


Figura 2.1. : Barrera de energía libre para la nucleación [1]

Nucleación heterogénea

La nucleación se denomina heterogénea cuando partículas sólidas presentes en el líquido o las paredes del recipiente que lo contienen, facilitan la nucleación. Se produce con sobreenfriamientos mucho menores que en el caso de la nucleación homogénea y es la más habitual en los procesos de solidificación. En estos casos, la cantidad de átomos necesarios para formar un núcleo crítico y la energía de activación requerida para la nucleación, disminuyen.

Considerando un embrión o “cluster” sobre un sustrato plano, el equilibrio se obtiene cuando:

$$\sigma_{sl} - \sigma_{sc} = \sigma_{lc} \cdot \cos \theta$$

donde σ_{sl} , σ_{sc} y σ_{lc} , son las energías interfaciales sustrato-líquido, sustrato-cluster y líquido-cluster, respectivamente (Figura 2.2.). La forma de equilibrio de un “cluster” (considerando energía interfacial isotrópica) es esférica, con radio r . El ángulo de contacto entre el líquido y la nueva fase sólida que se forma, es θ . En la nucleación heterogénea, la barrera energética depende del ángulo de contacto.

$$\Delta G_{r=r_0} = \frac{16 \pi \cdot \sigma_{sl}^3 \cdot T_f^2 \cdot f(\theta)}{3 \cdot \Delta H_f^2 \cdot \Delta T^2} \quad \text{y} \quad f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4}$$

Desde el punto de vista de la solidificación heterogénea, un buen nucleante, es el que permite formar un ángulo pequeño entre el sustrato y la fase sólida en formación.

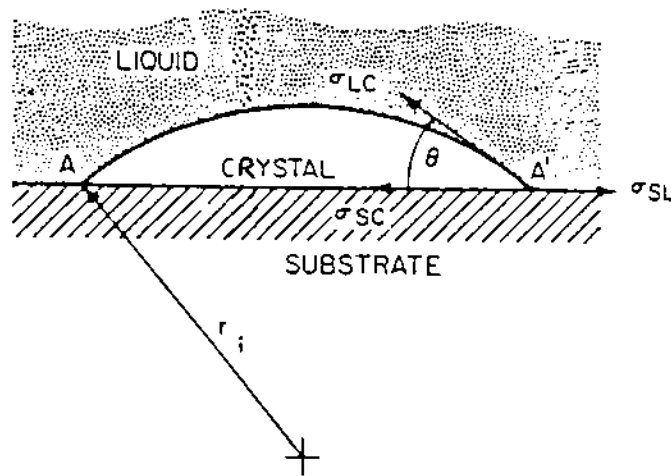


Figura 2.2. : Tensiones interfaciales [3]

En un proceso de solidificación, un enfriamiento brusco del líquido, da lugar a la formación de una mayor cantidad de núcleos, logrando una estructura de grano mucho más fina. Este es uno de los efectos que se estudia en el presente trabajo. En el caso de un líquido que solidifica en un sustrato (Zn sobre una chapa de acero), la rugosidad del sustrato va a afectar la frecuencia de nucleación.

2.1.2. - Crecimiento

Una vez producida la nucleación, el cristal comienza a crecer. En metales puros, la forma de la interfase S-L y la estructura del sólido, dependen de la distribución de temperaturas durante la solidificación. En el caso de aleaciones, además de la transferencia térmica, se produce una transferencia de solutos y ambas condicionan la morfología del frente de solidificación y la distribución de soluto, generando la micro y macrosegregación.

En una aleación binaria simple, el equilibrio sólido-líquido, se describe mediante el coeficiente de distribución o de partición de equilibrio (k_0). Este coeficiente es una característica de cada sistema y se define como la relación entre la concentración de soluto en el sólido y la concentración de soluto en el líquido en equilibrio con él. El caso más común es aquel donde $k_0 < 1$ (Figura 2.3.).

En la solidificación de equilibrio, la interfase S-L avanza tan lentamente que la difusión en ambas fases, permite mantener el equilibrio en todo momento.

Para describir la solidificación de no equilibrio, existen distintos modelos, que en general, consideran despreciable la difusión en el sólido. Respecto de la distribución de soluto en el líquido, el modelo de Tiller considera el caso de mezcla sólo por difusión; Scheil, en cambio, supone mezcla completa en el líquido, mientras que Burton combina los efectos de difusión y convección en

un modelo de mezcla parcial. Según sus respectivas hipótesis, cada modelo predice una distribución de soluto en el líquido delante de la interfase.

Las condiciones de solidificación de la mayoría de los procesos industriales, involucran la existencia de una interfase S-L inestable e irregular a escala microscópica. Como consecuencia, aparecen distintas morfologías de crecimiento, afectando las características y propiedades del material.

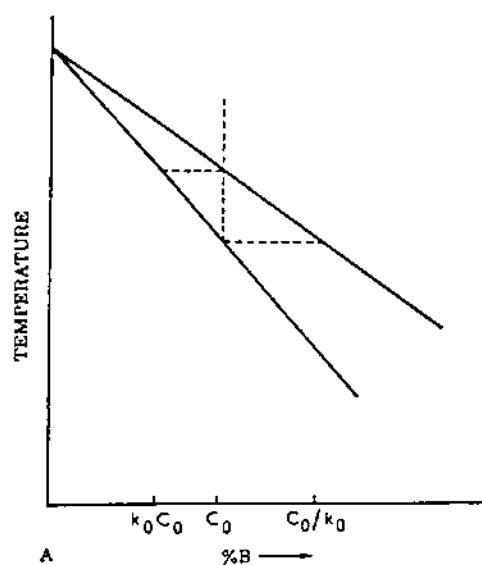


Figura 2.3. : Región del diagrama de fases donde $k_0 < 1$ [2]

Diversos autores estudiaron el efecto de distintas variables de proceso (velocidad de solidificación, concentración de soluto, condiciones de enfriamiento, etc.) sobre la morfología del frente, estableciendo los llamados criterios de inestabilidad.

El más conocido es el criterio de sobreenfriamiento constitucional, propuesto por Chalmers, que surge de comparar el perfil real de temperaturas delante de la interfase con el perfil de temperaturas de equilibrio, asociado a la distribución de soluto en el líquido delante de la interfase. (Figura 2.4.). La interfase resulta inestable cuando:

$$\left(\frac{\nabla T_L}{V} \right) \leq - \frac{m_L}{k \cdot D_L} \cdot C_0 \cdot (1-k)$$

Donde: C_0 = Concentración original de soluto en el líquido
 k = Coeficiente de distribución para el sistema
 V = Velocidad de solidificación o de avance de la interfase
 D_L = Coeficiente de difusión del soluto en el líquido
 T_L = Temperatura liquidus para el líquido de composición C_L

Por el contrario, cuando el primer término es mayor, la interfase es plana.

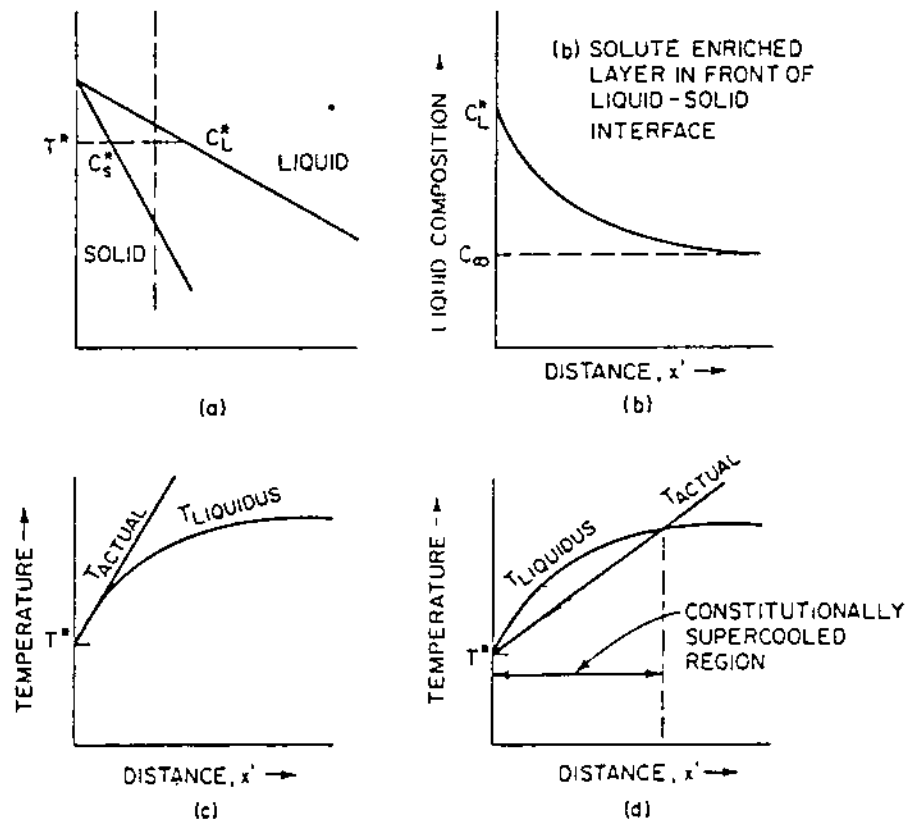


Figura 2.4. : Sobreenfriamiento constitucional en solidificación de aleaciones:
a) Diagrama de fases, b) Capa enriquecida de soluto en el frente de la interfase sólido-líquido,
c) Interfase estable, d) Interfase inestable [3]

Este criterio fija el límite en que la interfase deja de ser plana para tomar distintas morfologías: celular, celular-dendrítica y dendrítica.

Las células tienen sección elipsoide y crecen en la dirección de máxima extracción calórica, sin una orientación cristalográfica preferente. Cuando la velocidad de crecimiento de las células se incrementa, la orientación cristalina comienza a tener influencia y la dirección de crecimiento de las células, se desvía hacia la orientación cristalográfica de crecimiento preferencial (para las hcp son las $\langle 10\bar{1}0 \rangle$), generándose las denominadas células dendríticas. Simultáneamente, la sección transversal de la célula comienza a desviarse de su geometría elipsoide debido al mismo efecto cristalino y comienzan a aparecer ramas secundarias que crecen en las posibles direcciones cristalinas.

El punto en el cual se pasa de la estructura celular a la dendrítica, es una cuestión de terminología, y la terminología empleada en la literatura no es consistente. Algunos autores, consideran que una estructura es dendrítica, cuando el crecimiento sigue la orientación cristalográfica preferencial, mientras que otros la consideran, sólo cuando se distinguen las ramas secundarias.

La segregación de soluto que se produce durante el proceso de crecimiento, trae como consecuencia una distribución heterogénea de soluto en las células o dendritas formadas; esa heterogeneidad se denomina microsegregación.

Distintos modelos fueron planteados con el fin de desarrollar una teoría capaz de predecir la microsegregación celular y dendrítica, los cuales difieren en las hipótesis consideradas. En un caso, no se tiene en cuenta el sobreenfriamiento en la punta de la dendrita, mientras que en otro, además de ser considerado, se tiene en cuenta el efecto de la curvatura de la interfase S-L.

La macrosegregación, en cambio, es un fenómeno de largo alcance, como por ejemplo es la segregación que se observa en la parte central en un lingote. La alta concentración de soluto en esa zona, es el resultado de la acumulación de soluto en la última parte del lingote que solidifica y de la segregación de soluto en la interfase S-L. También se observa macrosegregación en el depósito de Zn, entre la zona de la interfase acero-Zn y la parte externa del recubrimiento.

2.1.3. - Solidificación del Zn en el galvanizado por inmersión en caliente (Hot Dip Galvanizing)

En el galvanizado por inmersión en caliente (Hot Dip Galvanizing), un recubrimiento protector de Zn, se aplica sobre la superficie del acero por inmersión en un baño de Zn fundido [6,7].

Se agregan pequeñas cantidades de aleantes como Sb y Pb, con bajos coeficientes de distribución k_0 ; éstos segregan determinando la morfología típica de los recubrimientos galvanizados denominada comúnmente como “flor” o “spangle”.

La solidificación ocurre mediante crecimiento dendrítico debido al sobreenfriamiento constitucional, produciendo segregación de soluto en la interfase S-L. Los aleantes empleados, además de sus bajos coeficientes de distribución, tienen bajas tensiones superficiales [8].

Las ramas dendríticas crecen en las direcciones cristalográficas preferenciales, que son las que corresponden a las direcciones de crecimiento rápido. Para el Zn, cuya estructura es la hexagonal compacta (hcp), las direcciones comúnmente observadas, son las $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ y en pocos casos las $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ y $\langle 0001 \rangle$. Tanto las direcciones $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ como las $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, están contenidas en el plano basal (0001) (Figura 2.5.).

En un caso de extracción de calor a través de la chapa, la morfología va a depender de la orientación relativa de las direcciones de máximo crecimiento respecto del plano de la chapa.

Cuando las seis direcciones $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ se extienden paralelas al plano de la chapa, lo cual significa iguales condiciones térmicas para el crecimiento de cada una de ellas, se genera una flor “perfecta”, que es la que tiene forma de estrella con ángulos de 60° entre las ramas dendríticas, que corresponden a las direcciones de crecimiento rápido $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ (Figura 2.6.). Cuando el cristal tiene el plano basal inclinado respecto del plano de la chapa, las condiciones de extracción de calor para las direcciones $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, difieren dentro de un mismo grano. Aquellas direcciones $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ que coinciden o están próximas a la

dirección de extracción de calor, tendrán un crecimiento preferente, generando granos alargados en esa dirección [8].

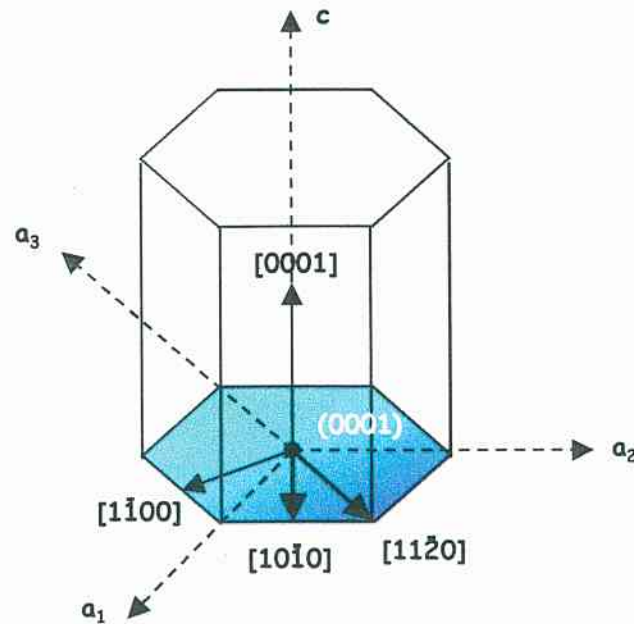


Figura 2.5.: Estructura hexagonal compacta del Zn

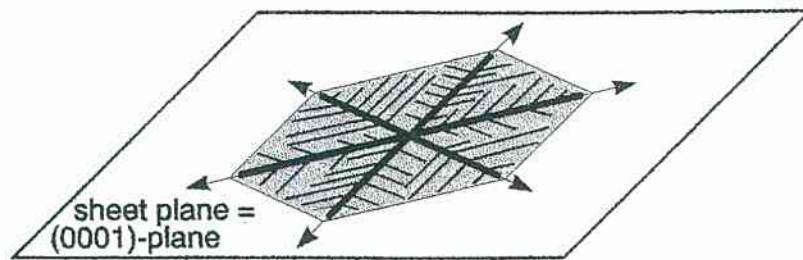


Figura 2.6. : Cristal de Zn con forma de estrella de seis puntas [8]

Desde el punto de vista de la solidificación, existen en la literatura muy pocos trabajos que intentan explicar cómo se produce la nucleación del Zn y su crecimiento. Algunos autores, consideran que el proceso de solidificación, se inicia con una nucleación heterogénea en la interfase $Zn_{líquido}$ -acero (Figura 2.7.) [9]. Para Cameron [10], la nucleación se produce en la interfase $Zn_{líquido}$ -acero y

crecen preferencialmente aquellos núcleos, que tienen el plano hexagonal compacto paralelo a la chapa base. Strutzenberger [8], acuerda considerando que la nucleación heterogénea, ocurre en la interfase acero-Zn, debido a que el líquido está muy poco sobreenfriado y esa interfase ofrece sitios preferentes para la nucleación. En cambio, para Fasoyinu [13], no hay indicios de que la nucleación esté asociada a la interfase acero-Zn o aire-Zn. No encontró un patrón de segregación de Pb o Sb, que indique que la solidificación progresa desde alguna de las dos superficies.

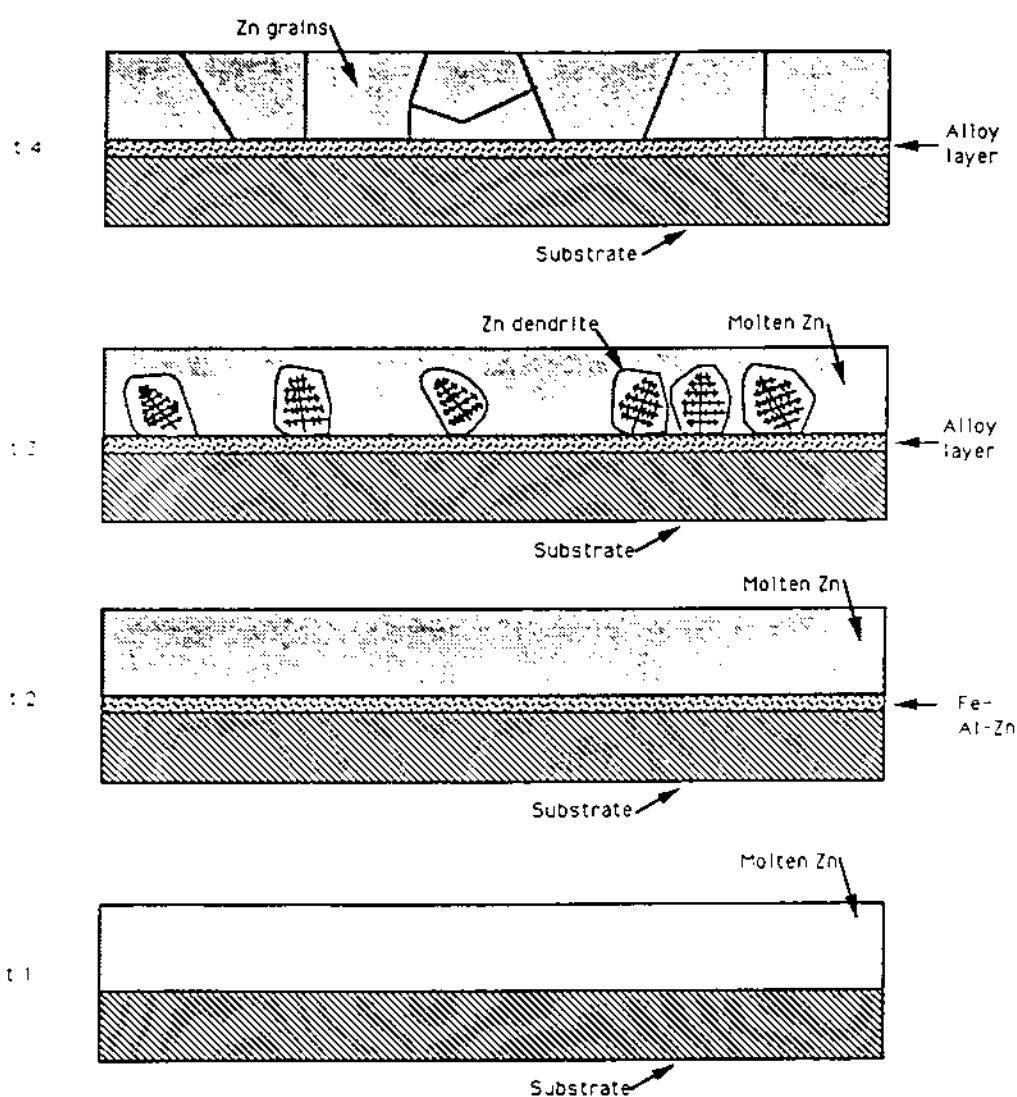


Figura 2.7. : Esquema de la solidificación de los recubrimientos galvanizados ($t_4 > t_3 > t_2 > t_1$) [9]

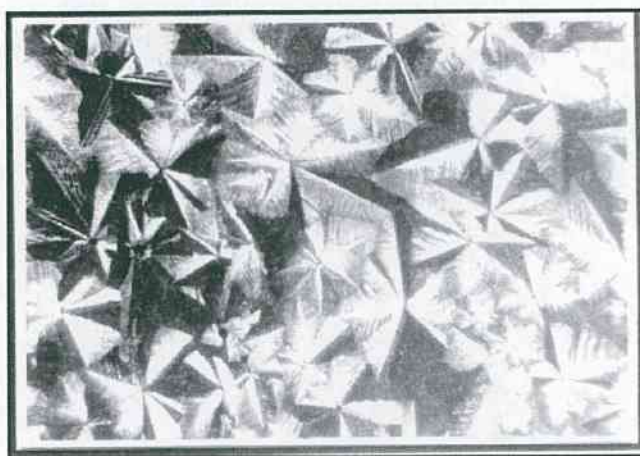
Si bien en ninguno de los trabajos en los que se habla de nucleación, se aclara explícitamente la condición de enfriamiento empleada, es probable que sean casos en los que se enfrió en forma natural, excepto en el de Fasoyinu [13], donde se especifica el uso de aire después de la inmersión.

2.2. - Flores del galvanizado

Como ya se mencionó antes, las llamadas “flores” o “spangles”, son las que determinan la apariencia característica de los recubrimientos galvanizados por proceso Hot-Dip y se forman por la adición de pequeñas cantidades de Sb o Pb al baño. Para proteger el medio ambiente, el Pb ha sido reemplazado y actualmente se utiliza Sb.

La formación de flores está afectada por las siguientes variables: composición química del baño, velocidad de enfriamiento y estado de la superficie del acero o rugosidad.

Muchos investigadores han analizado el recubrimiento desde la superficie, calificando su morfología según la apariencia visual de las flores y han intentado relacionarlas con el modo en que se produce su crecimiento (Figura 2.8.).



8 X

Figura 2.8. : Flores características de los recubrimientos galvanizados (Microscopio óptico)

En la bibliografía, cada autor introduce su propia clasificación. Esto sucede porque en general, basan su clasificación en el aspecto macroscópico, sin estudiar en detalle la microestructura de solidificación.

Strutzenberger [8], analiza la morfología de los depósitos Zn-Pb. Considera que una flor típica puede tener regiones opacas, brillantes y plumosas, las cuales son reconocibles a simple vista. A su vez, las regiones opacas pueden subdividirse en tres formas microscópicas diferentes: poceada, acanalada y ortogonal-dendrítica. A la poceada, la describe como una superficie irregular de Zn, sobre la cual se distribuyen al azar, partículas esféricas de Pb. En la acanalada, la matriz de Zn se dispone en forma de “canales” y las partículas precipitadas se alinean sobre los bordes de estos canales. En la estructura ortogonal-dendrítica, las ramas secundarias de las dendritas están dispuestas a 90° del tronco del cual emanan y los precipitados de Pb se encuentran en el espaciado interdendrítico. Las zonas brillantes muestran una estructura dendrítica hexagonal y los precipitados de Pb, desaparecen casi completamente. Las plumosas tienen una morfología tipo placas con ramas dendríticas brillantes y zonas opacas alternadas. Concluye que la apariencia opaca, se debe principalmente, a las partículas de Pb segregadas en las regiones interdendríticas (Figura 2.9.).

Otra clasificación es la dada en [11], que divide las flores en siete clases, según su orientación cristalina y aspecto exterior: helecho I, helecho II, espejo, helada, medio helecho, pluma y triángulo. Las flores tipo helecho I y helecho II, crecen en forma dendrítica y presentan ramas primarias y secundarias. La flor tipo espejo es la que tiene la superficie más plana y brillante. La clase helada tiene aspecto de superficie rugosa y es la que tiene menor brillo. La tipo medio helecho es similar a la helecho I, pero con orientación cristalina diferente. En las flores tipo pluma y tipo triángulo, se observa una estructura de solidificación de tipo dendrítico.

Se discute en la literatura, si cada flor representa una única estructura cristalina (un grano) o no. Para Strutzenberger [8], cada spangle representa un solo cristal de Zn y por lo tanto, utiliza los nombres “grano” y “flor” como

sinónimos. Coincidentemente, Wall [12], considera que cada spangle, se origina a partir de un solo evento de nucleación y que cualquier diferencia en la orientación dentro de la flor (opaco-brillante), es debido al curvado de las ramas dendríticas. Fasoyinu [13], reporta que una spangle crece dendríticamente a partir de un núcleo simple. Por el contrario, Cameron [10], considera que cada sector brillante representa un único cristal de Zn y los sectores opacos, constituyen una serie de subgranos que cambian gradualmente de orientación.

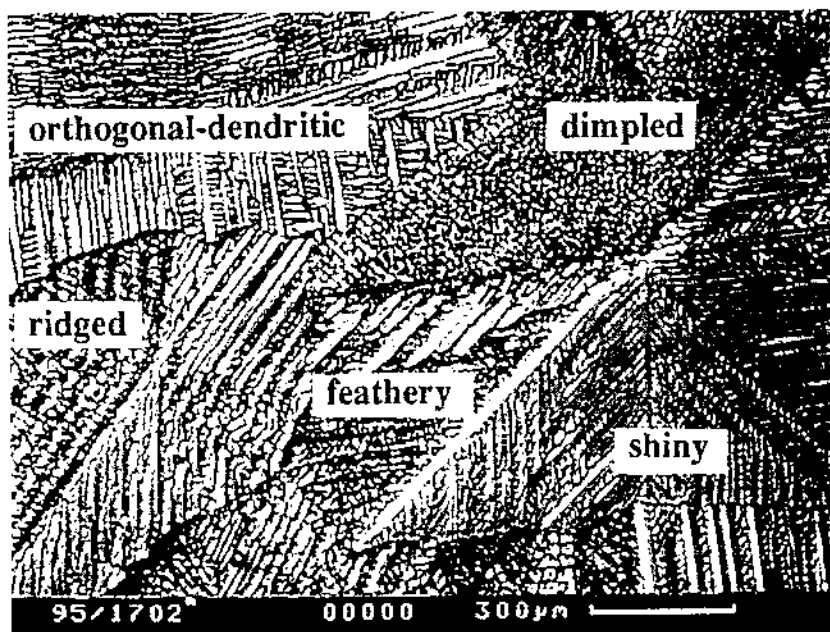


Figura 2.9. : Micrografía óptica: Superficie de una flor con zonas poceadas, acanaladas, ortogonal-dendríticas, brillantes y plumosas [8]

2.3. - Efecto de las variables de proceso

2.3.1. - Efecto de la composición química del baño

La composición química del baño, juega un papel muy importante en el proceso de solidificación y por consiguiente, tiene gran influencia en las

propiedades finales. En el galvanizado por inmersión en caliente, el baño de Zn fundido, contiene distintos tipos de aleantes, como Al, Pb, Sb y Cd. Cada uno de estos aleantes cumple una función específica, y a ésta se debe la razón de su agregado. En la bibliografía, se ha estudiado el efecto que producen los aleantes, tanto en la solidificación como en las propiedades finales y en muchos casos las conclusiones obtenidas no son coincidentes.

Antimonio y Plomo

El antimonio influye principalmente en la apariencia superficial [14] y al igual que el plomo, promueve el crecimiento dendrítico, siendo el responsable de la formación de “spangles” o “flores” típicas de las chapas galvanizadas. Tanto el Sb como el Pb, tienen baja tensión superficial y bajo coeficiente de segregación [8]. La reducción de la tensión superficial ayuda al escurrido, permitiendo obtener espesores uniformes del recubrimiento.

Distintos autores intentaron explicar el efecto que producen estos aleantes sobre el crecimiento de las flores, analizando principalmente el caso del Pb. De acuerdo con [10,12], se considera al Pb como inhibidor de la nucleación del Zn. La baja cantidad de núcleos presentes es lo que lleva al desarrollo de spangles dendríticas de gran tamaño. Fasoyinu [13], al considerar que la segregación por sí sola no es la responsable de un aumento en el tamaño de flor, investigó la dependencia del tamaño de flor con la tensión superficial de la interfase líquido-vapor, concluyendo que elementos con bajo coeficiente de segregación, como así también con baja tensión superficial, promueven el crecimiento de spangles grandes. Strutzenberger [8] discute lo reportado por Fasoyinu [13], mencionando que tanto la tensión superficial de la interfase sólido-líquido como la tensión superficial de la interfase líquido-vapor, fueron tratadas de manera equivalente. Reporta, además, que si se considera que el Pb baja la tensión superficial de la interfase S-L, éste no actuaría como inhibidor de la nucleación del Zn tal como fue propuesto, sino que por el contrario la promovería. Además, propone que debido a la segregación de soluto durante el

crecimiento, la velocidad de crecimiento de las dendritas aumenta y es lo que lleva a obtener spangles grandes. Es decir, que la velocidad de crecimiento tendría un efecto dominante sobre el tamaño de flor. Considerando que la influencia de la química del baño en la nucleación es despreciable, también investigó en detalle la relación existente entre la velocidad de crecimiento y la tensión superficial de la interfase S-L. Encontró que la alta concentración de soluto en la punta de la dendrita, podría tener un efecto más importante que la variación de la tensión superficial que se produce debido al aumento de la concentración de los aleantes. El crecimiento dendrítico, el cual es acompañado por la extensión de la interfase S-L, está controlado por la energía interfacial σ_{sl} . La disminución de la energía interfacial reduce el radio de la punta de la dendrita, resultando una mayor velocidad de crecimiento y en consecuencia, incrementando el tamaño de las flores.

Con concentraciones de Sb menores al 0.10 % en peso, el desarrollo de la flor o spangle se torna insuficiente. Con más de 0.50 % en peso, la cantidad de recubrimiento adherido se incrementa, debido a un aumento en la viscosidad del baño, haciéndose difícil controlar la cantidad adherida, a través del dispositivo que sopla aire, con el que cuentan las plantas industriales. Por lo tanto, concentraciones entre 0.15 y 0.30 %, son las preferidas para obtener una buena calidad y fácil operación en líneas de proceso [15].

Cadmio

En lo que respecta al agregado de cadmio, la bibliografía es escasa y existen contradicciones, en cuanto a los efectos que este elemento produce en la resistencia a la corrosión. El Cd está usualmente presente como impureza [7,14] y generalmente tiende a aumentar la corrosión intergranular, afectando la estructura y apariencia del recubrimiento [7]. Shindou [16], reporta que el Cd, al formar una celda local con el Zn, actúa como cátodo y en consecuencia, promueve la anodización del Zn. Esto induce la corrosión intergranular, que

puede llevar primero a la fragilización del recubrimiento y luego al desprendimiento del mismo.

Según [15], la presencia de Cd en cantidades mayores a 0.02 % en peso, promueve la formación de fisuras e incrementa la actividad electrolítica local. Sin embargo, Krepski [14], encontró que el Cd aumenta la resistencia a la corrosión.

Aluminio

❖ Formación de intermetálicos

El Al se agrega al baño de Zn fundido, para inhibir la formación de los compuestos intermetálicos Fe-Zn, que tornan quebradizo al material [6,7,8,17]. Como resultado, se obtiene una capa fina interfacial de un compuesto intermetálico de Fe-Al, que evita la reacción indeseada del Fe con el Zn.

En algunos trabajos, se ha determinado que el compuesto intermetálico formado es el Fe_2Al_5 [17,18], mientras que en otros casos, se encontró que es el FeAl_3 . Otros autores, consideran que se forma un intermetálico ternario, el $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ [19].

La cantidad de Al presente en el baño es determinante en la formación del intermetálico. Con adiciones menores a 0.12 % en peso, la capa interfacial de Fe-Al no se forma uniformemente sobre la superficie del acero, esto se ha reportado en trabajos donde se ha encontrado que el compuesto intermetálico resultante es el Fe_2Al_5 [17], por lo tanto esto daría lugar a la formación de compuestos Fe-Zn no deseados, estructuras comúnmente denominadas “out-burst”.

Aún en condiciones en las cuales el compuesto de Fe-Al se ha formado uniformemente, puede ocurrir el crecimiento local del intermetálico Fe-Zn. Esto es posible, cuando se trabaja con tiempos de inmersión largos, ya que incrementan el tiempo para la reacción entre el Fe y el Zn. Concentraciones bajas de Al en el baño, concentraciones altas de Fe en el baño y altas

temperaturas, favorecen el pasaje de Fe-Al a Fe-Zn, reduciendo el tiempo de incubación. El mecanismo de formación de “out-burst” se esquematiza en la Figura 2.10.

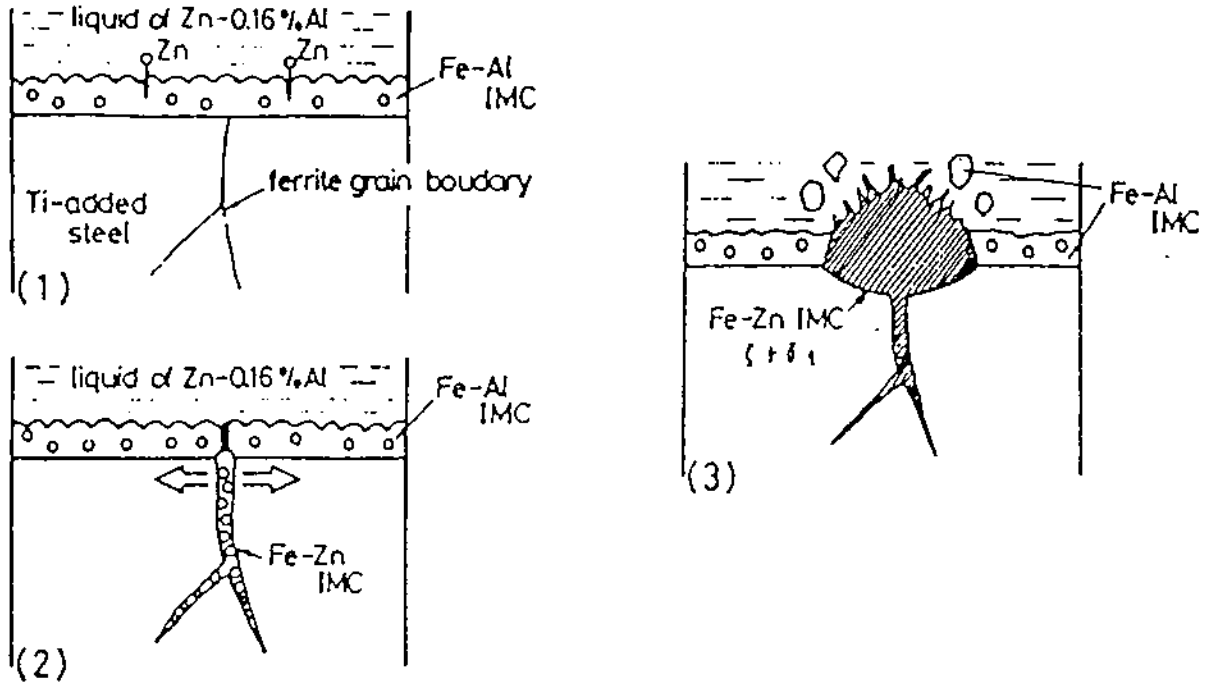


Figura 2.10. : Mecanismo de formación de out-burst [18]

En la etapa inicial de la inmersión, una capa fina de Fe_2Al_5 , se forma sobre la superficie del acero. Primero, el Zn difunde en el intermetálico Fe_2Al_5 y luego, se dirige hacia el borde de grano, formando el compuesto Fe-Zn. Debido a la expansión de volumen del Fe-Zn, el borde de grano ferrítico se abre, fisurando la capa de Fe-Al. El Zn fundido entra a través de estas fisuras, provocando la reacción rápida del Fe-Zn y en consecuencia, la formación de out-burst [18].

❖ *Otros efectos*

El aluminio no produce spangle o flor característica del galvanizado [8]. Otorga brillo superficial al recubrimiento, efecto que se logra con concentraciones mayores al 0.03 % en peso [6]. Contrariamente, Krepski [14], reporta que tenores de 0.005 % a 0.02 % en peso, son suficientes para producir este efecto.

Este fenómeno, se debe a la fuerte tendencia que tienen el Al y el O para combinarse, dando como resultado una capa muy fina de Al_2O_3 sobre la superficie del recubrimiento, la cual lo inhibe de la oxidación, actuando como barrera para la difusión de los átomos de Zn y O.

❖ *Desventajas*

Una de las desventajas del agregado de este aleante, es que forma “top dross” o escoria flotante, debido a su gran afinidad con el O_2 , lo cual puede causar defectos en la superficie y provocar cambios en la apariencia del recubrimiento [20].

En lo que respecta al efecto del aluminio en la resistencia a la corrosión, la información que se encuentra en la bibliografía es variada. Según lo reportado por Shindou [16], el enriquecimiento de Al en borde de grano, puede producir corrosión intergranular, cuando estos recubrimientos son expuestos en ambientes con excesiva humedad y altas temperaturas. Cuando esto ocurre, el recubrimiento se fragiliza y se desprende del acero base. Por otro lado, se reporta que la resistencia a la corrosión, mejora cuando el Al que se encuentra en el intermetálico y en los bordes de grano, forma el compuesto AlSb . De esta forma, el Al que se encontraba activo en borde de grano, es pasivado debido a la formación de este compuesto. Según [15], el Al puede producir fragilización del recubrimiento, en chapas que permanecen almacenadas por largos períodos de tiempo.

2.3.2. - Efecto de la velocidad de enfriamiento

La velocidad de enfriamiento es otra variable de proceso, a la cual se le presta especial interés, ya que afecta la solidificación y en consecuencia, el tamaño de flor y la distribución de soluto.

Si después de la inmersión y del escurrido del Zn fundido la chapa se enfría en forma natural, se obtienen flores de gran tamaño.

Si en el momento en que ocurre la solidificación, se induce un enfriamiento acelerado soplando aire, agua, niebla o una solución acuosa de fosfato inorgánico, no sólo disminuye apreciablemente el tamaño de flor, sino que también se observa una tendencia de las flores, a orientarse según una determinada textura o dirección cristalográfica preferencial. Como se ha detallado en 2.1.3., las ramas dendríticas crecen en las direcciones de crecimiento rápido, preferencialmente en la $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, ubicadas en el plano basal (0001) de la estructura hexagonal compacta del Zn. Cuando el enfriamiento es rápido, el plano basal tiende a estar paralelo a la superficie de la chapa, lo que permite desarrollar flores tipo estrella de seis puntas. La proporción de orientaciones con planos basales paralelos a la superficie de la chapa, aumenta con la disminución del tamaño de flor y correlacionan con una mejor adherencia de la pintura y resistencia a la corrosión [21].

La “flor minimizada”, así se denomina a la flor obtenida mediante enfriamiento acelerado, permite mejorar la apariencia superficial, la resistencia al desprendimiento, la resistencia a la corrosión y obtener mejores propiedades para el pintado [16,22].

2.3.3. - Influencia del tipo de acero

La rugosidad y composición química del acero base influye en:

- ❖ *Tamaño de flor*: La rugosidad del acero afecta el tamaño de flor. Una mayor rugosidad puede implicar mayor número de sitios de nucleación y por lo tanto, un menor tamaño de flor.
- ❖ *Compuesto intermetálico de la interfase Fe-Zn*: Una mayor rugosidad, implica una mayor reactividad del acero. La formación de fases intermetálicas de Fe-Al, se ve dificultada por la alta rugosidad, observándose ausencia del intermetálico Fe_2Al_3 , en chapas de mayor rugosidad [23].
- ❖ *Espesor del recubrimiento y arrastre de Zn*: Las superficies muy rugosas incrementan la superficie efectiva del material y aumentan el arrastre de Zn y en consecuencia, el espesor del recubrimiento [7].

Por otra parte, la composición química y la forma en la que elementos como el C y Si están presentes, determina la adaptabilidad del acero al proceso de galvanizado por inmersión en caliente, ya que puede influir marcadamente en la apariencia y propiedades finales del recubrimiento. Los aceros que contienen concentraciones inferiores al 0.25 % C, 0.05 % P, 1.35 % Mn y 0.05 % Si, individualmente o combinados, son generalmente adaptables, cuando se emplean técnicas convencionales [6].

El compuesto intermetálico formado en la interfase acero-Zn, cambia de acuerdo al acero base utilizado, dependiendo del contenido de elementos intersticiales. Tanto el C como el P que están presentes en el acero, retardan el crecimiento de los “out-burst”, debido a que segregan en borde de grano. Ambos elementos, al encontrarse en solución, difunden hacia el borde de grano, dificultando la difusión del Zn y retardando la formación de este tipo de estructuras. En cambio, en los aceros con Ti o Nb, los elementos intersticiales C y N están estabilizados como carburos y nitruros de Ti y Nb, por lo tanto al estar libre el borde de grano ferrítico se acelera el crecimiento del compuesto Fe-Zn [18].

2.4. - Propiedades finales

2.4.1. - Resistencia a la corrosión

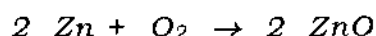
El uso extensivo de materiales galvanizados por proceso Hot-Dip, se debe principalmente a que brindan protección de la corrosión de dos formas diferentes. Por un lado, el recubrimiento actúa como barrera, ya que el zinc depositado cubre completamente la superficie del acero y por lo tanto, separa el acero de la acción corrosiva del medio ambiente. Además, debido a que el Zn es anódico con respecto al acero, también provee protección catódica, sobre todo en pequeñas áreas donde el acero puede permanecer expuesto. Cuando el Zn y el acero están en contacto en presencia de un electrolito, el Zn es consumido lentamente, mientras que el acero es protegido. La protección catódica del acero continúa, hasta que todo el Zn en el área circundante es consumido.

El óxido de Zn es el producto inicial de corrosión del Zn en aire seco. Se forma por reacción entre el Zn y el oxígeno de la atmósfera. En presencia de humedad, se convierte en hidróxido de Zn. Luego, el hidróxido reacciona con el dióxido de carbono, formando carbonato de Zn.

La película de carbonato se caracteriza por ser adherente, relativamente insoluble y probablemente ésta sea la responsable de la excelente resistencia a la corrosión que brindan los materiales galvanizados [24].

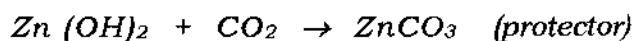
Las reacciones químicas involucradas son las siguientes:

En aire seco:



En presencia de humedad:





Cuando flores brillantes y opacas, se exponen en una cámara de niebla salina, en las opacas aparece una oxidación de color blanco [20], mientras que las brillantes se mantienen libres de corrosión. La corrosión comienza inicialmente en los límites de las flores y continúa hacia los lados, en presencia de atmósfera corrosiva. Chang [20], reporta además, que las superficies con estructuras lisas y homogéneas (flores brillantes), tienden a ser más resistentes a la corrosión que las superficies con estructuras heterogéneas (flores opacas) y que una mejor resistencia a la corrosión se logra cuando la distribución de Sb es más homogénea.

2.4.2. - Pintabilidad

El acero galvanizado muchas veces es pintado, especialmente cuando se requiere:

- ❖ *Protección de la corrosión adicional:* en el caso en que es expuesto en ambientes muy agresivos. El material pintado ofrece ventajas adicionales: la vida útil del recubrimiento se extiende y las propiedades de barrera de protección y ánodo de sacrificio, se utilizan sólo cuando la película de pintura se rompe.
- ❖ *Otro color:* para señales de advertencia o por razones estéticas.
- ❖ *Protección contra la corrosión galvánica:* en casos en que el material galvanizado está en contacto con otro metal, como por ejemplo el cobre.

La orientación de los granos de Zn es uno de los factores que afecta la adherencia de la pintura en los aceros galvanizados prepintados, durante las operaciones de conformado. Aquellos aceros que tienen un alto porcentaje de

granos orientados con el plano (0001), paralelo a la superficie, son los que presentan mejor adherencia de la pintura [25].

Leidheiser [22], reporta que el material con flor minimizada, presenta una mejor adherencia de la pintura que el de flor regular (tipo de flor obtenida mediante enfriamiento natural). El enfriamiento rápido del Zn fundido, permite obtener flores más chicas con un alto porcentaje de granos orientados con sus planos (0001) paralelos a la superficie (textura cristalográfica).

2.5. - Descripción del proceso industrial

La Figura 2.11. muestra en forma simplificada, las distintas etapas del proceso industrial.

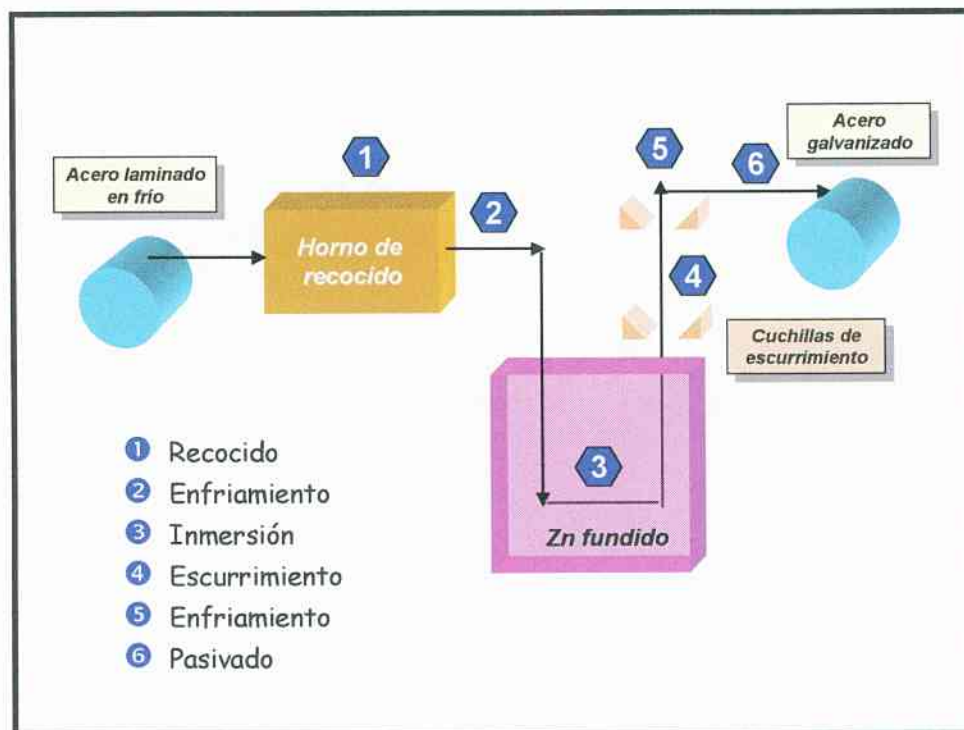


Figura 2.11. : Esquema del proceso industrial

❶ Recocido

El acero laminado en frío ingresa a un horno de recocido continuo, en el cual se calienta hasta una temperatura de 700 °C aproximadamente, con el fin de obtener las características metalúrgicas que se requieren del material. Se realiza, además, un proceso de limpieza de la chapa mediante las reacciones químicas que se producen entre la superficie de la misma y la atmósfera reductora del horno, que es una mezcla de $N_2 + 5 \% H_2$. La chapa está en contacto con esta atmósfera, hasta que se introduce en el baño.

❷ Enfriamiento

Una vez que la chapa sale del horno, se enfria en esa misma atmósfera que evita la oxidación, hasta que alcanza la temperatura de ingreso al crisol, la cual puede ser mayor o igual a la temperatura del baño.

❸ Inmersión

En la siguiente etapa, ingresa en el crisol, donde se encuentra el baño líquido de Zn con los aleantes, a una temperatura entre 460 y 470°C. La chapa permanece dentro del crisol del orden de 3 segundos.

❹ Escurrimiento

Al salir del crisol, pasa frente a las cuchillas de escurrimiento, un dispositivo que sopla aire comprimido. El objetivo de esta etapa es ayudar al escurrimiento del Zn, para obtener un recubrimiento de espesor uniforme.

❺ Enfriamiento

Una vez completado el escurrimiento, la chapa continúa enfriándose en forma natural y luego, se produce la solidificación.

⑥ Pasivado

Luego del enfriamiento, se realiza un tratamiento superficial (cromatizado), con el fin de proteger el material durante el transporte, almacenamiento y servicio. Finalmente, se obtiene acero galvanizado en bobinas.

REFERENCIAS

- [1] W. Kurz, *"Fundamentals of solidification"*, Trans Tech Publications, 1986.
- [2] W. C. Winegard, *"An introduction to the solidification of metals"*, The Institute of Metals, 1964.
- [3] M. C. Flemings, *"Solidification processing"*, McGraw-Hill, 1974.
- [4] B. Chalmers, *"Principles of solidification"*, John Wiley & Sons, Inc, 1964.
- [5] R. W. Cahn and P. Haasen, *"Physical Metallurgy"*, Fourth, revised and enhanced edition, Volume 1, Elsevier Science, 1996.
- [6] Metals Handbook, 9th Edition, Volume 5, "Surface, cleaning, finishing and coating", American Society for Metals, 1982, Pág. 323-332.
- [7] Metals Handbook, 9th Edition, Volume 13, "Corrosion", 1987, Pág. 433-445.
- [8] J. Strutzenberger and J. Faderl, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 29A, February 1998, Pág. 631-646.
- [9] A. R. Marder, Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance, The Minerals, Metals & Materials Society, 1990, Pág 55-82.
- [10] D.I. Cameron and G. J. Harvey, Proc 8th International Conference on Hot Dip Galvanizing, London June 1967, Industrial Newspapers, 1969, Pág. 86-97.
- [11] Y. Fukui, M. Koda y Y. Hirose, Nisshin Steel Tech Report N° 65.
- [12] N. J. Wall, J. A. Spittle and R. D. Jones, Proceedings of 1st International Conference on Zinc Coated Steel Sheet, 1985, Pág. C1-C6.
- [13] F. A. Fasoyinu and F. Weinberg, Metallurgical Transactions B, Volume 21B, 1990, Pág. 549-558.

- [14] Richard P. Krepski, Product research and development department, St. Joe Minerals Corporation, Monaca, Pennsylvania, 1980, Pág. 1-87.
- [15] Shindo Yoshio, Tamura Teppei, Kabeya Motoo, Nagahisa Mitsumasa and Asano Hidcjirou, Patent N° 4383006, Nippon Steel Corporation, May 10, 1983.
- [16] Y. Shindou and M. Kabeya, United States Patent, Patent Number 4,812,371, Date of Patent: Mar. 14, 1989, Nippon Steel Corporation, Tokyo, Japan, Aug. 4, 1987, Pág. 1-14.
- [17] R. Kiusalaas, G. Enberg, H. Klang, E. Schedin and L. Schon, Galvatech 89', Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 1989, Pág. 485-492.
- [18] Yoshihiro Hisamatsu, Galvatech 89', Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 1989, Pág. 3-12.
- [19] N. Tang and G. R. Adams, The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, Pág. 41-53.
- [20] S. Chang and J. C. Shin, Corrosion Science, Vol. 36, N° 8, 1994, Pág. 1425-1436.
- [21] M. Zapponi, J. Von Bergen y T. Pérez, CINI - FUDETEC, N° 05.977/95, 1996.
- [22] H. Leidheiser Jr. and D. K. Kim, Journal of Metals, Volume 28, N° 11, 1976, Pag. 19-25.
- [23] M. Zapponi y T. Pérez, CINI - FUDETEC, N° 1109/97, 1997.
- [24] Galvanizing for corrosion protection: A Specifier's Guide, American Galvanizers Association, Pág. 24-35, 1995.
- [25] Dong K. Kim and Henry Leidheiser Jr., Metallurgical Transactions B, Vol. 9B, 1978, Pág. 581-593.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. - Metodología de trabajo

Se utilizó material galvanizado producido en una línea industrial y generado en un simulador a escala de laboratorio. La metodología general de trabajo empleada se resume en la Figura 3.1.

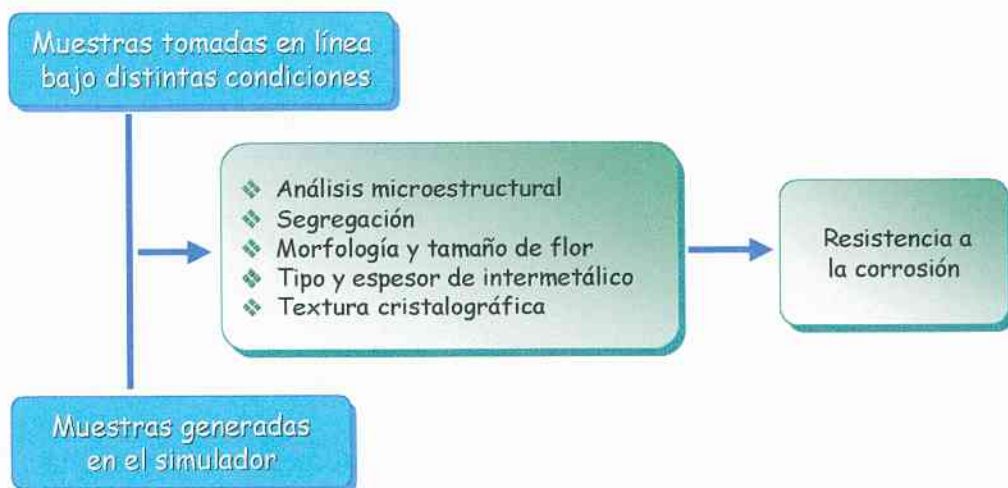


Figura 3.1. : Metodología general empleada en el desarrollo experimental

En el caso de las muestras de línea, se trabajó principalmente bajo dos condiciones, las cuales se detallan en la Tabla 3.1.

Variable de proceso		Condición I	Condición II
Temperatura de recocido (°C)		720	660
Temperatura de entrada al crisol (°C)		470	520
Temperatura del baño (°C)		460	470
Forma de enfriamiento		Natural con escurrido	Natural con escurrido
Composición química del baño	Al % (p/p)	0.20	0.20
	Sb % (p/p)	0.05	0.50
	Cd % (p/p)	0	0.035
	Zn % (p/p)	99.75	99.265

Tabla 3.1. : Condiciones de proceso correspondientes a los dos materiales estudiados

Se realizaron ensayos en un simulador del proceso Hot-Dip (descrito en 3.2.), variando la composición química del baño y la velocidad de enfriamiento. Además de las dos concentraciones de Sb empleadas (0.05 % y 0.50 % en peso), se trabajó con distintos contenidos de Cd (0 %, 0.017 %, 0.035 % y 0.05 % en peso) y con tres condiciones de enfriamiento (natural, natural con escurrido y acelerado). Cada una de las condiciones ensayadas se realizó por duplicado hasta obtener probetas repetitivas. En total, se realizaron 90 ensayos. En la Tabla 3.2., se resumen las variables estudiadas en el en el simulador Hot-Dip.

Variables estudiadas		
Composición química del baño	Sb % (p/p)	0.05 y 0.50
	Cd % (p/p)	0, 0.017, 0.035, 0.05 y 1.7
	Al % (p/p)	0.17 y 0.23
Temperatura de entrada al crisol (°C)		460, 470 y 520
Temperatura del baño (°C)		455, 460, 462 y 470
Forma de enfriamiento		Natural, natural con escurrido y acelerado

Tabla 3.2.: Variables estudiadas en el simulador Hot-Dip

Tanto en el caso de muestras industriales, como en cada probeta del simulador, se realizaron las siguientes determinaciones:

- ❖ Morfología y tamaño de flor.
- ❖ Espesor de recubrimiento.
- ❖ Análisis de la microestructura en la superficie y el espesor: morfología, orientación y medición del espaciado dendrítico; mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).
- ❖ Composición química de las partículas presentes; en SEM-EDAX mediante EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) y en microsonda (EPMA - Electron Probe Microanalysis) mediante WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).
- ❖ Análisis de la macro y microsegregación; en microsonda mediante WDS.
- ❖ Determinación del espesor del compuesto intermetálico, en microsonda mediante WDS.
- ❖ Textura cristalográfica; mediante XRD (X-Ray Diffraction).
- ❖ Ensayos de resistencia a la corrosión, en cámara de humedad.

3.2. - Dispositivo experimental: Simulador del proceso Hot-Dip

3.2.1. - Descripción general

Se utilizó un simulador de laboratorio, en el cual se pudieron obtener depósitos, variando de manera controlada los parámetros de interés. El dispositivo fue diseñado y construido en el Centro de Investigación Industrial (CINI).

El equipo permite simular el calentamiento de la chapa en un horno, previamente a la inmersión en el baño fundido. Un crisol contiene el baño de Zn líquido, pudiendo variarse su composición. Un sistema extractor permite

regular la velocidad de pasaje de la chapa por el sistema de enfriamiento, controlando así la velocidad de solidificación. El conjunto está automatizado y controlado por una computadora.

3.2.2. - Etapas del proceso

El siguiente esquema muestra en forma simplificada las distintas partes del simulador y las etapas del proceso.

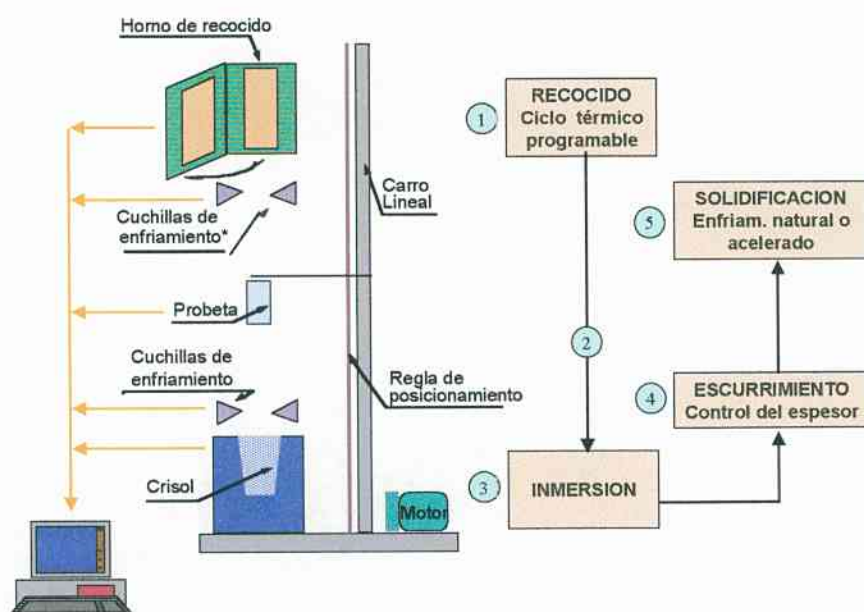


Figura 3.2. : Esquema de funcionamiento del simulador Hot-Dip

1 Recocido

El recocido se realiza en un horno de calentamiento, que funciona mediante una resistencia eléctrica.

La probeta se coloca en el interior de un dispositivo tipo “campana”, que la protege de la oxidación durante el ensayo, mediante una atmósfera reductora de N_2+H_2 al 5%, que circula por el interior de la cámara.

Todo el conjunto se coloca en el interior del horno. Al cerrarse el mismo, el sistema se activa y automáticamente comienza el ciclo térmico. El recocido se realiza a una temperatura entre 650 °C y 750 °C, dependiendo de las condiciones de operación que se estén simulando.

La permanencia de la probeta dentro del horno, se controla por temperatura o por tiempo. La temperatura del horno es sensada y controlada en forma continua. Las dimensiones de las probetas empleadas en toda la serie de ensayos, fueron de 105 mm x 50 mm y el espesor de chapa base 0.89 mm.

③ *Enfriamiento*

Al salir del horno de recocido, la probeta se enfría en la atmósfera reductora antes de entrar al crisol, hasta una temperatura mayor (baño con alto tenor de Sb) o igual a la del baño fundido (baño con bajo tenor de Sb).

El enfriamiento de la probeta se controla mediante el tiempo de permanencia o por la temperatura que alcanza antes de entrar al crisol.

④ *Inmersión*

El baño de Zn fundido está a temperatura controlada (460 o 470 °C). Cuando la probeta ingresa al baño, se deja de suministrar la atmósfera reductora y la campana es retenida, para que sólo la probeta se introduzca en el Zn fundido. Se controla el tiempo de permanencia en el crisol, aproximadamente 2 s.

④ *Escurrido*

Al igual que en el proceso industrial, el simulador cuenta con un dispositivo (sistema de cuchillas), que aplica aire comprimido a la superficie de la probeta.

Cuando la probeta sale del baño, se activa este sistema que ayuda al escurrido del Zn líquido y permite controlar el espesor del recubrimiento,

logrando una capa homogénea del orden de los 20 μm . Luego, continúa enfriándose en forma natural, hasta que ocurre la solidificación. Este caso corresponde a la condición que se denomina como “enfriamiento natural con escurrido”.

⑤ Solidificación

Enfriamiento acelerado: En este caso, la probeta pasa por otro dispositivo adicional igual al anterior, que se activa en el momento de la solidificación, permitiendo obtener “flor minimizada”.

Enfriamiento natural: En esta condición, no opera ninguna de las dos cuchillas y el enfriamiento se produce al aire.

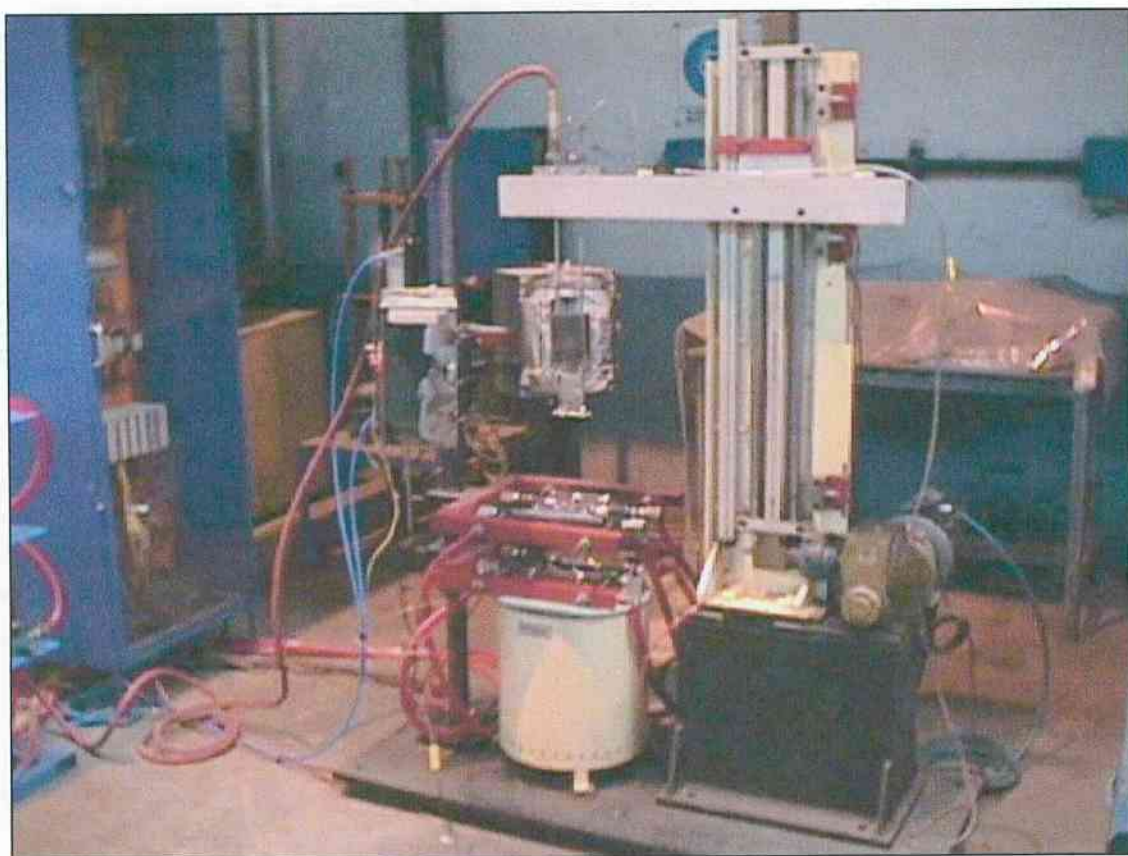


Figura 3.3. :Simulador del proceso Hot-Dip

3.2.3. - Variables registradas

El simulador Hot-Dip permite, durante cada ensayo, el monitoreo de las siguientes variables:

- ❖ Temperatura del horno
- ❖ Temperatura de la probeta
- ❖ Temperatura del crisol
- ❖ Velocidad y posición de la probeta
- ❖ Tiempos de permanencia en las distintas etapas

El equipo cuenta con un adquisidor de datos, que permite registrar cada 50 ms, la información proveniente de tres termocuplas, ubicadas en el horno, en el crisol y en la probeta.

En las Figuras 3.4. a 3.6., se muestran las curvas de enfriamiento obtenidas para enfriamiento natural, enfriamiento natural con escurrido y enfriamiento acelerado.

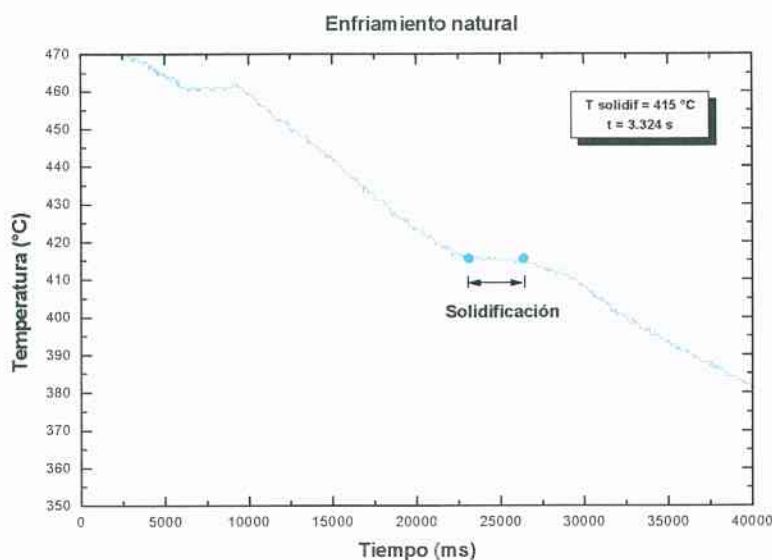


Figura 3.4. : Ciclo térmico de la probeta, obtenido para el caso de "enfriamiento natural"

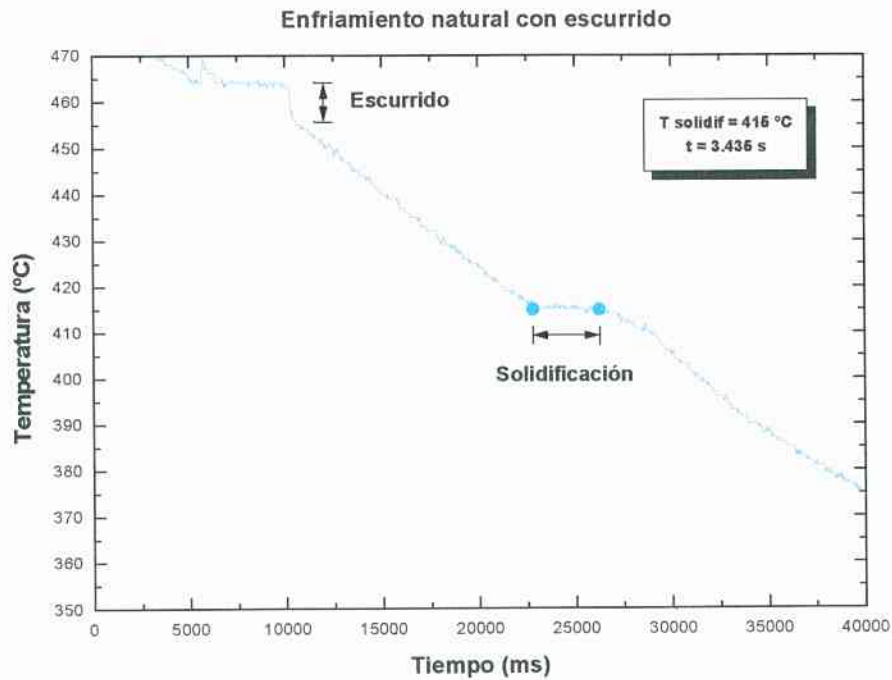


Figura 3.5. : Ciclo térmico de la probeta, obtenido para el caso de "enfriamiento natural con escurrido"

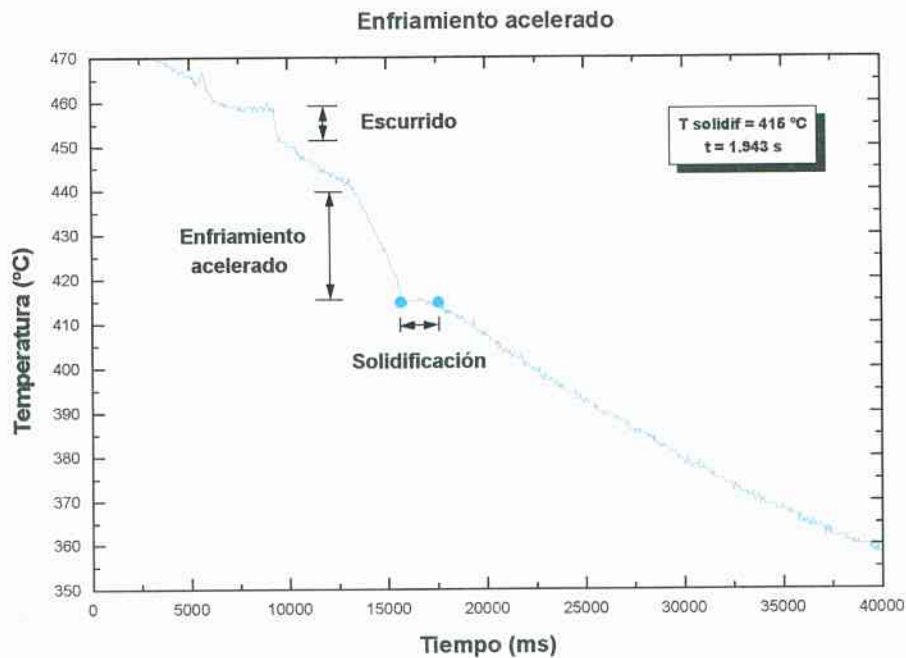


Figura 3.6. : Ciclo térmico de la probeta, obtenido para el caso de "enfriamiento acelerado"

3.3. - Materiales utilizados

3.3.1. - Acero base

En la Tabla 3.3., se detalla la composición química correspondiente al acero utilizado en las probetas de línea y de simulador.

Acero base % (p/p)		
Aleante	Material de planta	Material de simulador
C	0.04 % - 0.08 %	0.04 %
P	Máx. 0.03 %	0.025 %
Mn	0.02 % - 0.47 %	0.15 %
Si	Máx. 0.03 %	0.004 %
S	Máx. 0.02 %	0.007 %
Al	0.03 % - 0.07 %	0.033 %

Tabla 3.3. : Composición química del acero base

3.3.2. - Baño de Zn

Los baños de Zn empleados para cada una de las químicas estudiadas, fueron preparados a partir de lingotes con distinta composición química (Tabla 3.4.).

Composición química de los lingotes empleados para preparar el baño de Zn % (p/p)					
Baño	Lingote	Al	Sb	Cd	Zn
Bajo tenor de Sb	BA	0.20	0.05	-	99.75
Alto tenor de Sb	AA	0.63	0.64	0.0004	98.7296
	AB	0.20	0.625	0.0315	99.1435
	AC	-	9.9	-	90.1
	AD	-	-	-	100

Tabla 3.4. : Composición química de los lingotes empleados

3.4. - Técnicas empleadas

3.4.1. - Metalografía

El primer paso para el desarrollo de este trabajo, fue revelar y reconocer la microestructura de los recubrimientos galvanizados, para los cuales, no había disponible en bibliografía, una técnica metalográfica adecuada.

La mayoría de los trabajos publicados sobre técnicas metalográficas aplicadas a recubrimientos Hot-Dip, generalmente están referidos para el caso de “Galvannealed Coatings” [1]. Si bien, toda esta información sirvió de guía, igualmente, fue necesario poner a punto una técnica metalográfica, que permitiera revelar la microestructura de los “Galvanized Coatings”, tanto en la superficie como en el espesor.

Se probaron diversas técnicas de pulido, utilizando diferentes reactivos [2] y tiempos de ataque, en muestras de línea con bajo y alto tenor de Sb, hasta optimizar el revelado de la estructura. La técnica metalográfica se aplicó a recubrimientos galvanizados de línea y de simulador. Se analizó la microestructura de solidificación, tanto en la superficie como en el espesor. En el Apéndice 1, se detalla la técnica.

Cabe aclarar que en el caso de las probetas obtenidas del simulador, no pudo realizarse el pulido en el corte de la chapa, debido al reducido espesor de la capa depositada.

3.4.2. - Microscopía

Las microestructuras de solidificación fueron analizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

En microscopía óptica, se emplearon los microscopios: Olympus BX60M (CNEA) y Olympus PMG3 con soft Leco IA-3001 (Siderca) y en microscopía

electrónica de barrido, los equipos utilizados fueron: Philips PSEM 500 (CNEA), Philips SEM 515 EDAX ECON IV (CITEFA) y Philips XL 30 CP EDAX ECON III-V (CINI).

3.4.3. - Microsonda

Se utilizó la microsonda Cameca SX 50 (CNEA), para el análisis cuantitativo de la segregación y para la medición del espesor del compuesto intermetálico, en la interfase acero-Zn.

3.4.4. - Difracción de Rayos X

Se realizaron difractogramas y figuras de polos para la determinación de textura cristalográfica sobre muestras con enfriamiento natural y acelerado. El equipo de difracción de rayos X utilizado (XRD), fue el Philips X'Pert MPD (CINI).

3.4.5. - Réplicas extractivas

Esta técnica fue utilizada, con el fin de separar las partículas presentes en las regiones interdendríticas y así determinar su composición química sin la interferencia del acero.

Las muestras, después de ser pulidas y atacadas, se metalizaron con carbono. Luego de seccionar la película, se utilizó amyl nital al 2 % (p/p), para producir el desprendimiento de las láminas que fueron recogidas en soportes de Cu. Las muestras obtenidas fueron observadas y analizadas en SEM (ver Apéndice 1)

3.4.6. - Cámara de humedad

Se realizaron ensayos de resistencia a la corrosión en cámara de humedad (Norma DIN 5005), a 40 °C y 100 % HR, hasta la aparición de óxido blanco y óxido rojo. Se trabajó con ciclos de 8 horas en la cámara, alternados con 16 horas de reposo, a humedad ambiente.

3.4.7. - Absorción atómica

Durante los ensayos realizados en el simulador, fueron extraídas del crisol muestras del baño de Zn, cada vez que se introdujo alguna variante en la composición química. Las muestras fueron analizadas por medio de la técnica de absorción atómica.

REFERENCIAS

- [1] C. E. Jordan, K. M. Goggins, A. O. Benscoter and A. R. Mardcr, *Materials Characterization*, 31, 1993, Pág. 107-114.
- [2] *Metals Handbook*, "Coated sheet steel", Pág 197-201.

C A P Í T U L O 4

RESULTADOS: MATERIAL DE LINEA

Se estudiaron materiales con bajo y alto tenor de Sb, obtenidos bajo condiciones diferentes, las que fueron detalladas en la Tabla 3.1.

Sobre probetas de ambos tipos de materiales, se analizó la morfología de las flores, microestructura de solidificación, segregación e intermetálico.

4.1. - Morfología de las flores y aspecto superficial

El material con bajo tenor de Sb (Condición I), se caracteriza por presentar un solo tipo de morfología de flor, que denominaremos tipo “hoja de palmera”, en la cual se observan sectores opacos y brillantes, claramente diferenciados (Figura 4.1.). También, se observan sectores plumosos, los cuales presentan una morfología tipo “placas”, con zonas opacas y brillantes alternadas.

En cambio, en el material con alto tenor de Sb (Condición II), se observan dos morfologías: una, similar a la del material obtenido con bajo tenor de Sb (flor tipo “hoja de palmera”) y la otra, de apariencia uniforme y de aspecto en general opaco, que denominaremos “redondeada” (Figura 4.2.).

La morfología comúnmente observada es la primera, pero con flores de mayor tamaño que en el material de bajo Sb y bordes más redondeados. Las flores obtenidas son más grandes, debido a que la cantidad de Sb agregada al baño es mayor, lo que concuerda con lo reportado en la bibliografía [1].



2 X

Figura 4.1. : Flores de material de línea con bajo tenor de Sb



(a)

2 X



(b)

2 X

Figura 4.2. : Flores de material de línea con alto tenor de Sb: a) tipo "hoja de palmera", b) tipo "redondeada"

En general, las zonas brillantes tienen apariencia lisa y son muy reflectivas. En cambio, las regiones opacas tienen apariencia rugosa a simple vista y cuando se las observa a mayor magnificación, pueden distinguirse dos tipos de estructuras: poceadas y acanaladas (Figura 4.3.).

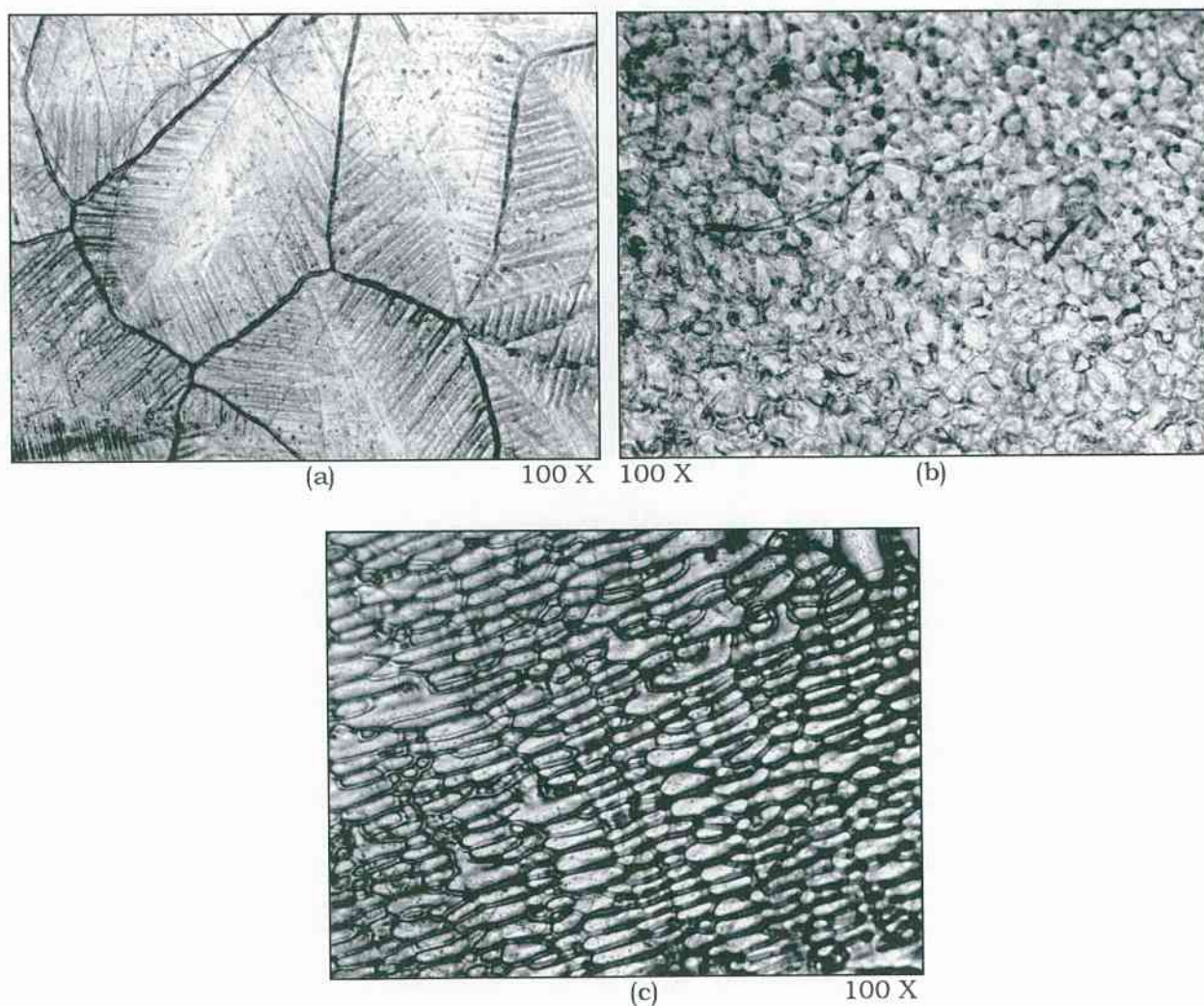


Figura 4.3. : Sectores de la flor: a) Brillante, b) Opaco tipo “poceado”, c) Opaco tipo “acanalado”

4.2. - Microestructura del recubrimiento

Muestras de ambos materiales (con bajo y alto tenor de Sb), fueron preparadas para observación metalográfica en la superficie y el espesor. Mediante el empleo de la técnica en superficie (Apéndice 1), se observa una microestructura de solidificación de tipo celular-dendrítica en ambos materiales, constituida por una matriz rica en Zn y una región interdendrítica donde los aleantes se encuentran segregados. Se observan dendritas orientadas en direcciones paralela y perpendicular a la superficie de la chapa. En la Figura

4.4., se muestra una vista de la superficie del material con bajo tenor de Sb, en la que pueden observarse sectores con dendritas paralelas a la superficie y otros en los cuales, las dendritas salen hacia la superficie.

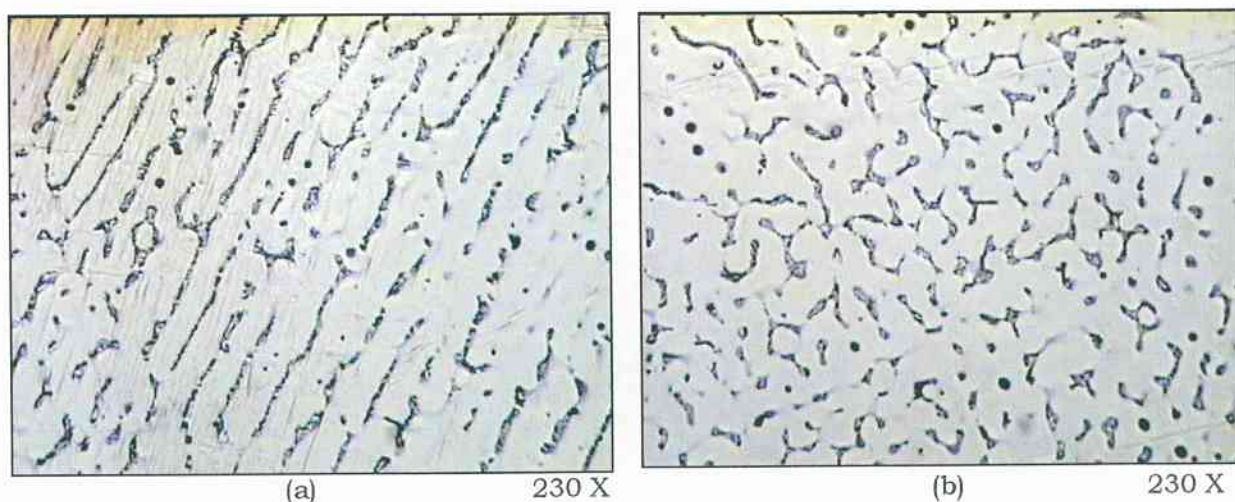


Figura 4.4. : Microestructura del recubrimiento Hot-Dip con bajo tenor de Sb. Vista en la superficie de la chapa (Microscopio óptico) : a) Dendritas paralelas, b) Dendritas perpendiculares

En ambos materiales, se observan zonas con esas dos orientaciones (Figuras 4.5. y 4.6.).

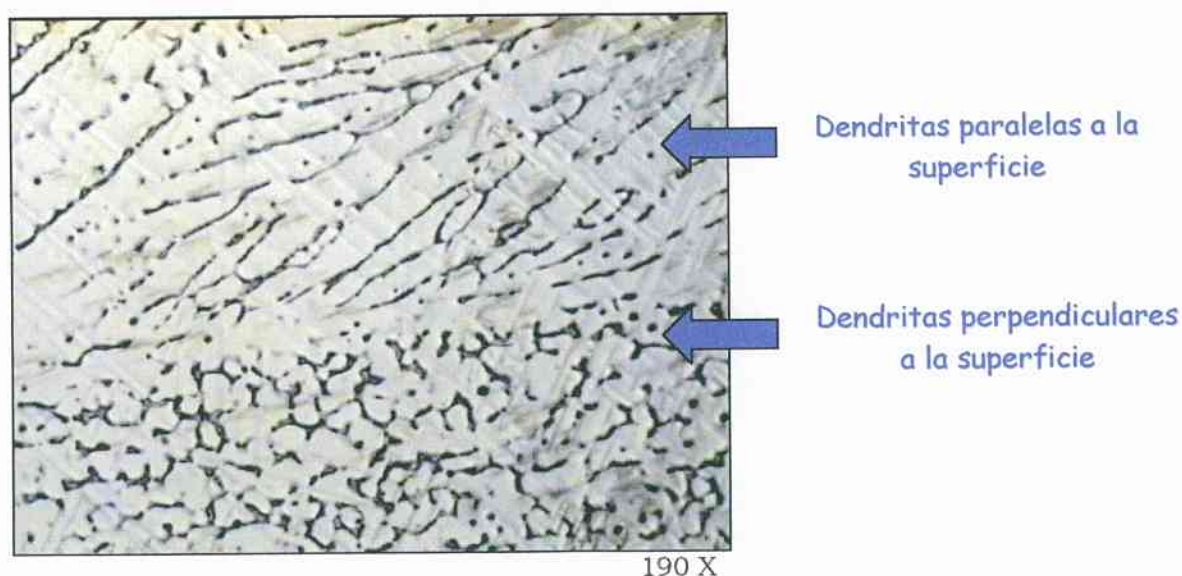


Figura 4.5.: Microestructura del recubrimiento Hot-Dip. Cambio de orientación de las dendritas. Vista en la superficie de la chapa (Microscopio óptico) - Bajo tenor de Sb

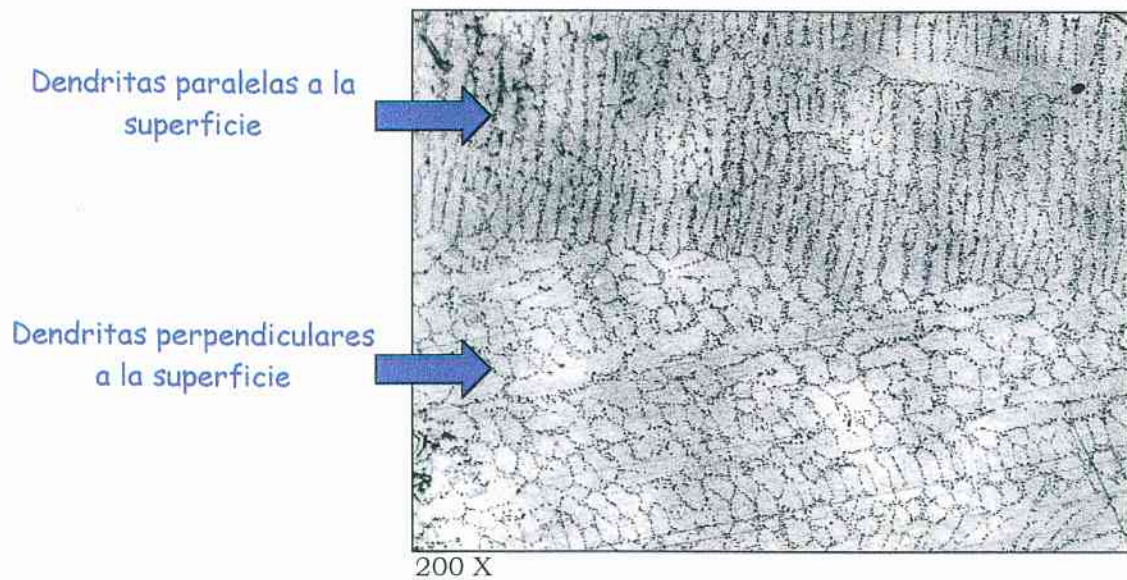
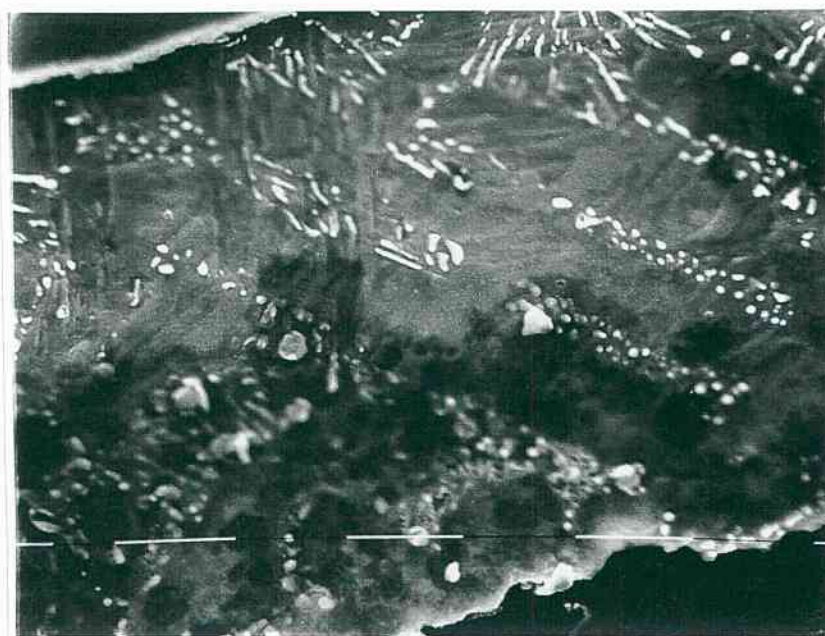


Figura 4.6.: Microestructura del recubrimiento Hot-Dip. Cambio de orientación de las dendritas. Vista en la superficie de la chapa (Microscopio óptico) - Alto tenor de Sb

En las Figuras 4.7. a 4.10., se muestra un corte en el espesor de ambos recubrimientos, con dendritas orientadas paralela y perpendicularmente a la superficie. En la Figura 4.11., se muestra un corte en el espesor del material con alto tenor de Sb, en el cual se pueden apreciar las dos orientaciones.

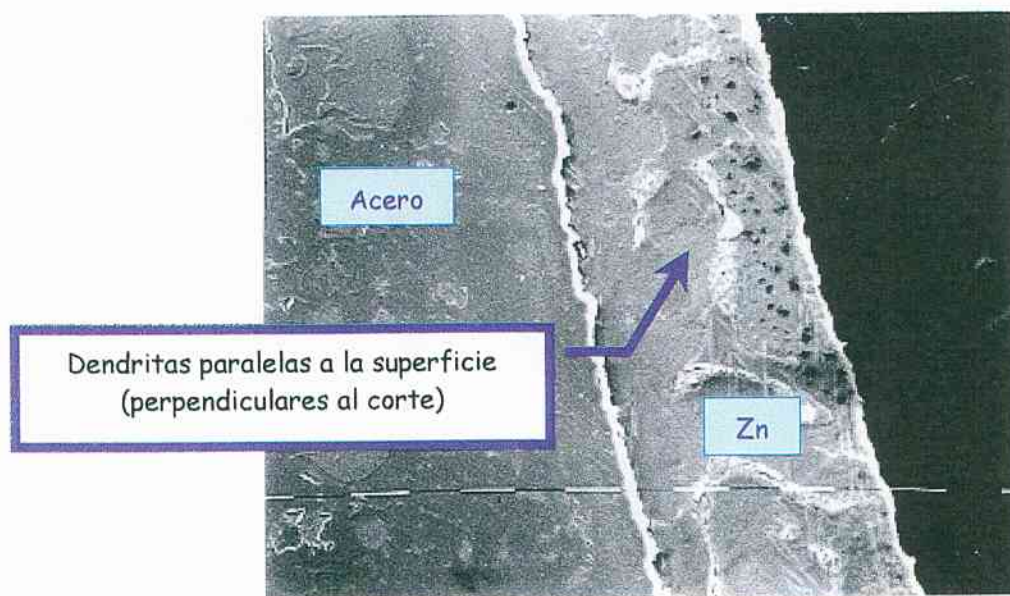


Figura 4.7.: Microestructura del recubrimiento Hot-Dip. Dendritas perpendiculares a la superficie. Vista en el espesor de la chapa (SEM) - Bajo tenor de Sb



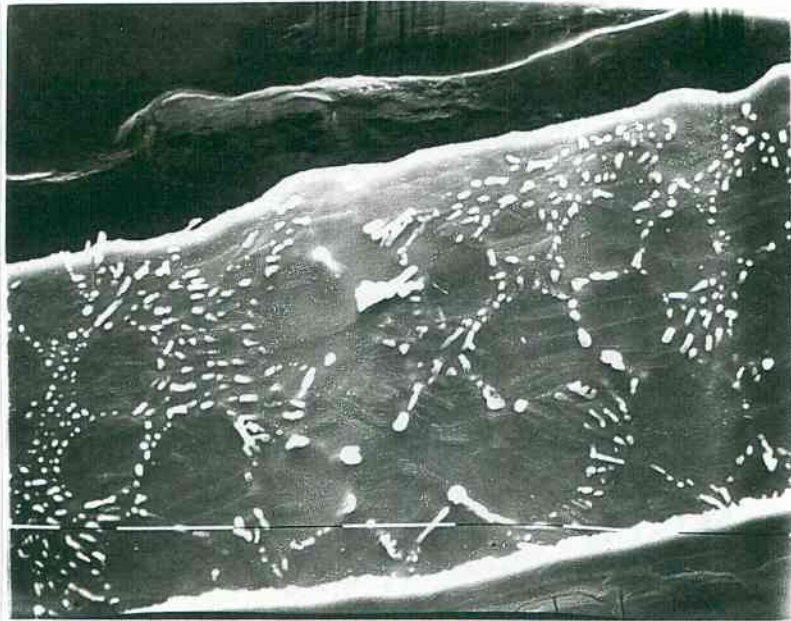
1600 X

Figura 4.8.: Microestructura del recubrimiento Hot-Dip. Dendritas perpendiculares a la superficie. Vista en el espesor de la chapa (SEM) - Alto tenor de Sb



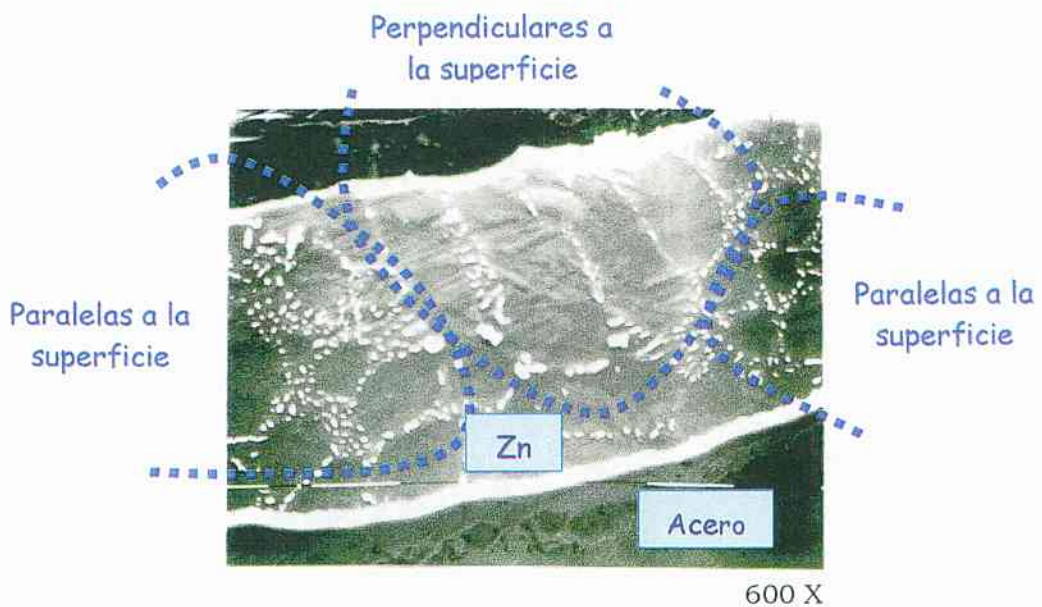
800 X

Figura 4.9.: Microestructura del recubrimiento Hot-Dip. Dendritas paralelas a la superficie. Vista en el espesor de la chapa (SEM) - Bajo tenor de Sb



1600 X

Figura 4.10.: Microestructura del recubrimiento Hot-Dip. Dendritas paralelas a la superficie. Vista en el espesor de la chapa (SEM) - Alto tenor de Sb



600 X

Figura 4.11. : Microestructura del recubrimiento Hot-Dip con alto tenor de Sb. Cambio de orientación de las dendritas. Vista en el espesor de la chapa (SEM)

Para establecer una correspondencia entre la apariencia macroscópica de sectores opacos y brillantes y la microestructura, se demarcaron dichos sectores en probetas de los dos materiales, usando improntas de microdureza y luego, se analizó la microestructura de las distintas zonas. El procedimiento empleado fue el siguiente:

- ❶ Se realizaron improntas de microdureza, delimitando sectores opacos y brillantes en la superficie (Figura 4.12.).
- ❷ En la región en donde fueron hechas las improntas, se tomaron imágenes con microscopio óptico, con el fin de registrar la estructura macroscópica antes del pulido y del ataque químico (Figura 4.13.).
- ❸ La aplicación de la técnica metalográfica permitió revelar la microestructura. Se tomaron nuevamente imágenes en microscopio óptico y SEM; y se compararon estas imágenes con las obtenidas anteriormente (Figura 4.14.).



Figura 4.12.: Chapa galvanizada con improntas en limite de sectores opaco-brillante

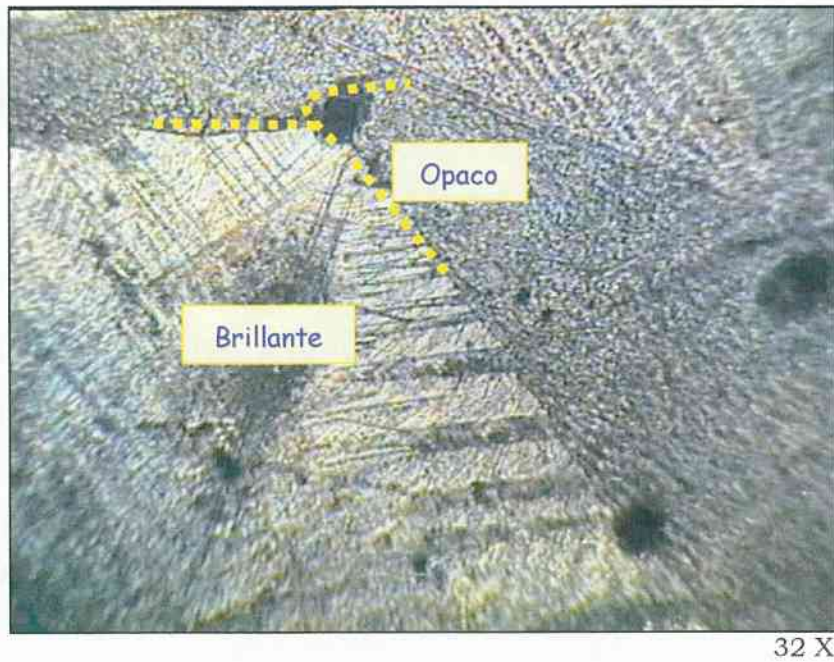


Figura 4.13. : Superficie de una chapa galvanizada sin pulir con bajo tenor de Sb. Improntas realizadas en límites de sectores opaco-brillante (Microscopio óptico)

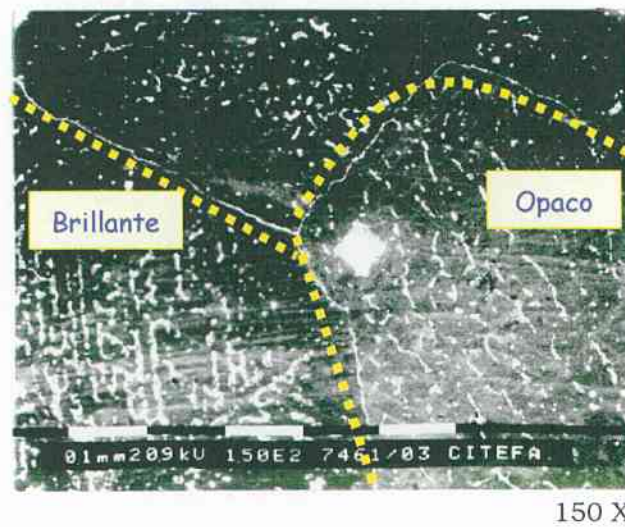


Figura 4.14.: Micrografía obtenida después de la aplicación de la técnica metalográfica en la superficie (SEM)

Teniendo las improntas como referencia, se determinó que las dendritas que están alineadas en dirección paralela a la superficie, corresponden al sector brillante y las dendritas con dirección perpendicular a la superficie, corresponden al sector opaco.

Dado que la dirección de crecimiento, condiciona la segregación de soluto, es esperable una diferencia de macrosegregación entre ambos sectores y asociadas a ello, posibles diferencias de comportamiento.

A continuación, se esquematizan las dos orientaciones de las dendritas observadas en las micrografías: paralela y perpendicular a la superficie. En la Figura 4.15., se muestra el caso en que las dendritas resultan perpendiculares a la superficie: las dendritas con dirección saliente a la superficie, en el espesor se disponen de manera tal, que la segregación aparece representada por líneas paralelas.

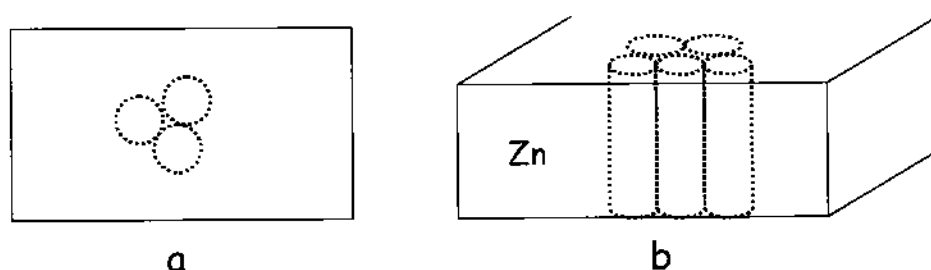


Figura 4.15. : Dendritas perpendiculares a la superficie: a) Vista en superficie, b) Vista en el espesor

En la Figura 4.16., se esquematiza el caso de las dendritas paralelas a la superficie. Una dendrita con su eje paralelo a la superficie de la chapa, en el espesor puede verse de dos maneras distintas, de acuerdo a cómo se realice el corte. Cuando el corte es longitudinal al eje de la dendrita (corte A), en el espesor se observa como se muestra en la Figura 4.16-b., mientras que cuando el corte es transversal a la misma (corte B), en el espesor se observa en

dirección saliente a dicho corte. También debe tenerse en cuenta, el ángulo de inclinación de la chapa en el montaje.

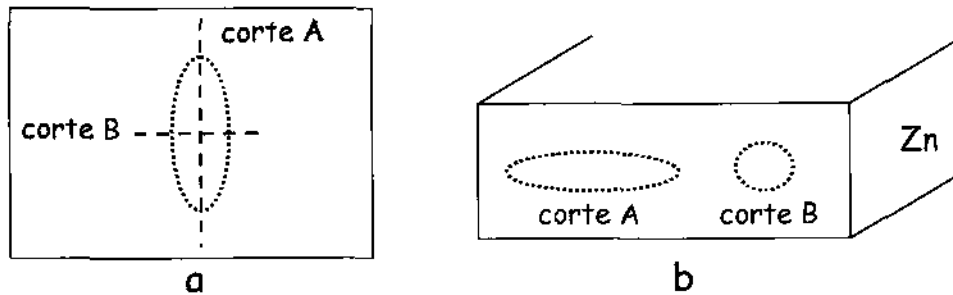


Figura 4.16.: Dendritas paralelas a la superficie: a) Vista en superficie, b) Vista en el espesor

En la Figura 4.17., se muestra el arreglo que se obtiene al reunir la información proveniente de la superficie y del espesor.

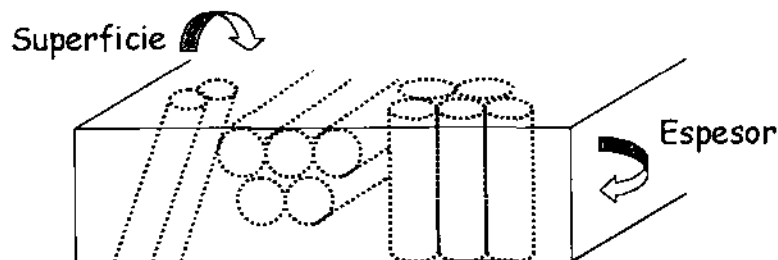


Figura 4.17. : Arreglo de las dendritas paralelas y perpendiculares en la superficie y espesor

Al vincular la apariencia macroscópica de las flores con las microestructuras reveladas, se concluye que en la superficie:

Dendritas paralelas se corresponden con ***sectores brillantes***
Dendritas perpendiculares se corresponden con ***sectores opacos***

Se analizó la segregación en los dos materiales estudiados (con bajo y alto tenor de Sb). En ambos casos, las muestras fueron observadas en microscopio electrónico de barrido (SEM) y microsonda (EPMA); y analizadas según las técnicas de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) y WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) respectivamente.

En el caso del material con bajo tenor de Sb, el espaciado dendrítico varía en un rango entre 20 y 90 μm . El cuerpo de las dendritas está constituido por Zn, con muy bajos contenidos de Al en solución. En la Tabla 4.1., se detalla la composición química promedio determinada por SEM-EDAX (EDS) y microsonda (WDS).

<i>Dendritas % (p/p)</i>				
<i>Técnica</i>	<i>Al</i>	<i>Sb</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>
<i>SEM-EDAX (EDS)</i>	0.45	0	0	99.55
<i>Microsonda (WDS)</i>	0.43	0	0	99.57

Tabla 4.1. : Composición química de las dendritas

Tanto en la superficie como en el espesor, se observan unas partículas con forma alargada en las regiones interdendríticas (Figura 4.18-a). Estas partículas tienen anchos del orden del micrón y están constituidas por Al, Sb y Zn, según el análisis EDAX realizado (Figura 4.18-b.). Su tamaño impide hacer un análisis cuantitativo, ya que el volumen de interacción de la muestra con el haz de electrones, es también del orden del micrón, por lo cual se está cuantificando Zn proveniente de la matriz.

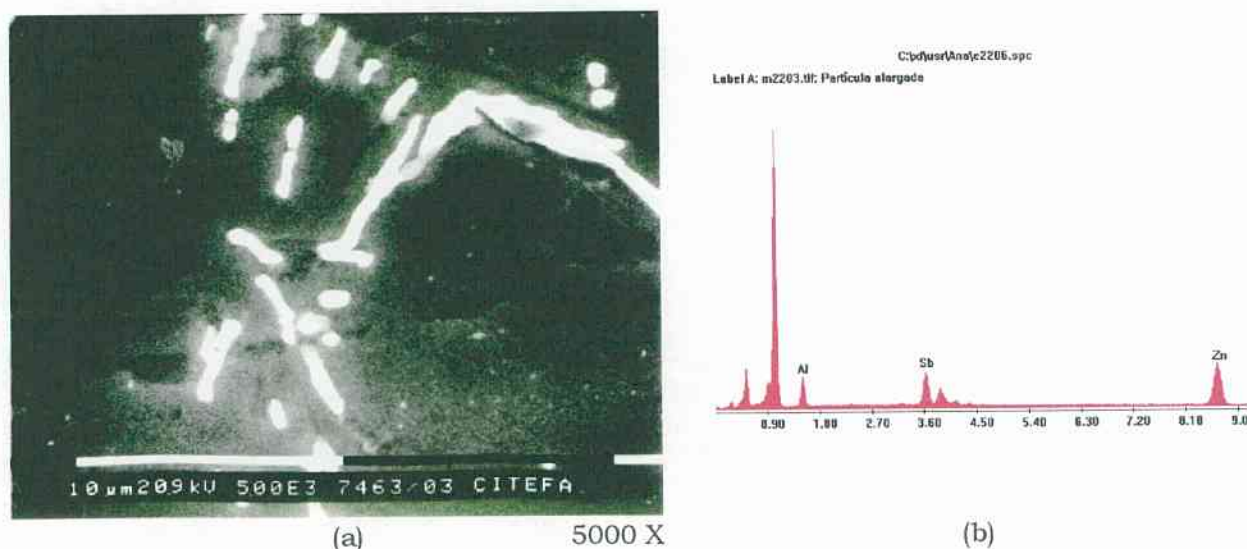


Figura 4.18. : Partículas alargadas; a) Micrografía (SEM), b) Espectro EDAX correspondiente

En el material con alto tenor de Sb, el cuerpo de la dendrita, al igual que en el caso anterior, contiene Zn con una muy baja cantidad de Al en solución. No se detecta Cd en las dendritas. El espaciado dendrítico está en un rango entre 8 y 15 μm, es decir, que es marcadamente más fino que el material de la Condición I; esto es consistente con el mayor tenor de Sb, que como otros aleantes, refina la estructura de solidificación. Comparando con los valores medidos en muestras con bajo tenor de Sb, se observa una disminución del espaciado dendrítico, aproximadamente del orden del 70 %, debido al mayor contenido de Sb que poseen estas muestras (10 veces más).

Se observa el mismo tipo de partículas alargadas que en el material con bajo tenor de Sb, en las regiones interdendríticas de ambos tipos de flores: “redondeada” y “hoja de palmera” (Figura 4.19.). Estas partículas, al igual que en el caso anterior, tienen anchos del orden del micrón, dificultándose las determinaciones cuantitativas por efectos de matriz. La Figura 4.19-c. corresponde al perfil de Sb que se obtiene en microsonda, cuando el haz de electrones se desplaza sobre la muestra. Se observan picos de Sb cuando el haz pasa sobre las partículas.

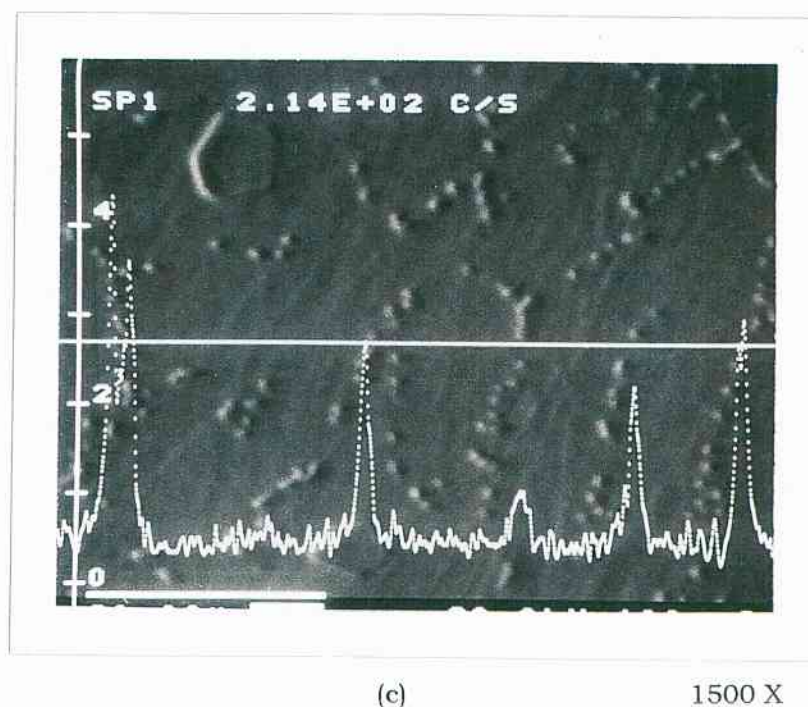
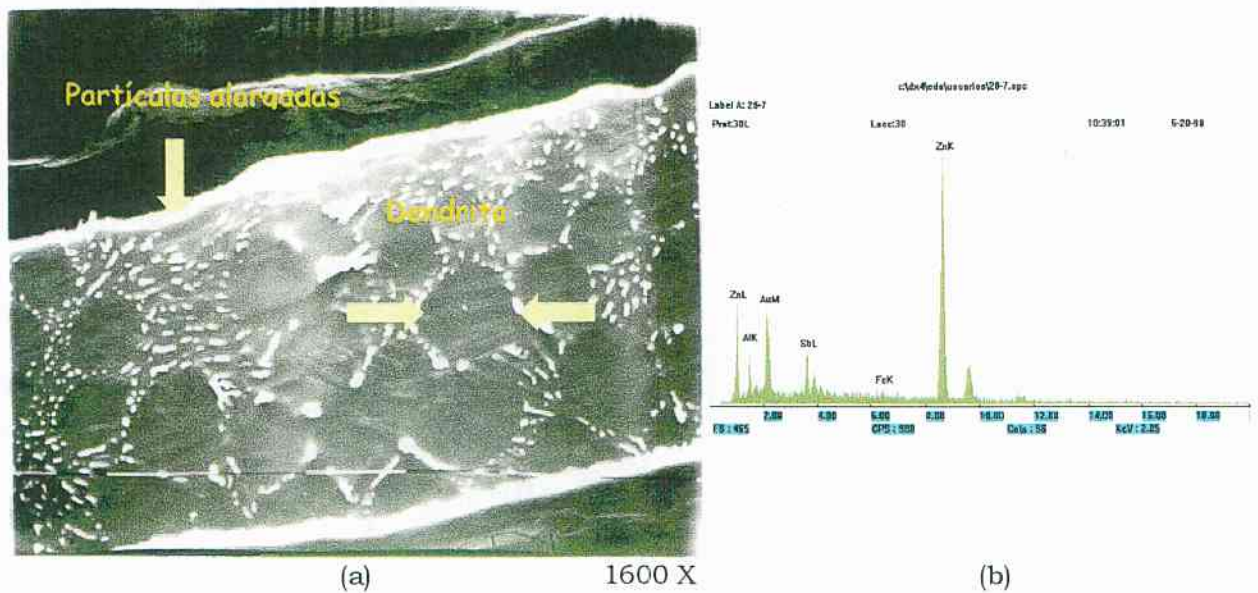
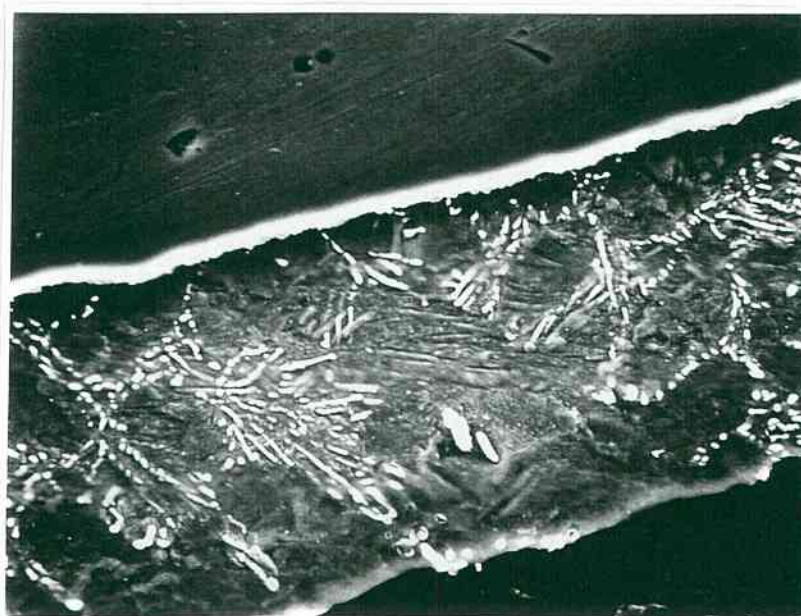


Figura 4.19. : Partículas alargadas, a) Micrografía (SEM), b) Espectro EDAX correspondiente, c) Perfil de Sb (Microsonda)

Dada la limitación de hacer un análisis cuantitativo por la interferencia con la matriz previamente mencionada, se decidió extraer las partículas a través de la técnica de réplica extractiva: se aislaron estas partículas alargadas y se determinó la composición química mediante SEM-EDAX (EDS). No se detectó la presencia de Cd en las mismas (Tabla 4.2.). El procedimiento empleado para la obtención de las réplicas, se describe en el Apéndice 1.

En base a los resultados obtenidos, las partículas alargadas podrían tratarse de una de las fases de un eutéctico de tipo trifásico (Figura 4.20.). Se ha encontrado en la literatura, un solo diagrama ternario Al-Sb-Zn para una sección isotérmica a $T = 380^{\circ}\text{C}$, por lo que se hace difícil afirmar la formación de este tipo de eutéctico. Tampoco es fácil identificar la fase con la ayuda de los diagramas binarios Al-Zn, Sb-Zn y Al-Sb.

En el material con mayor tenor de Sb, también se observa otro tipo de partículas, más grandes, del orden de los $10\ \mu\text{m}$, las que no se localizan en el espaciado interdendrítico, sino que están distribuidas en forma aleatoria (Figura 4.21.).



800 X

Figura 4.20.: Partículas alargadas conteniendo Al, Sb y Zn

Partículas alargadas (Réplica) % (p/p)					
Técnica	Al	Sb	Cd	Zn	Al/Sb
SEM-EDAX (EDS)	7.95	20.04	0	72.01	0.40

Tabla 4.2. : Composición química de las partículas alargadas aisladas por réplica extractiva

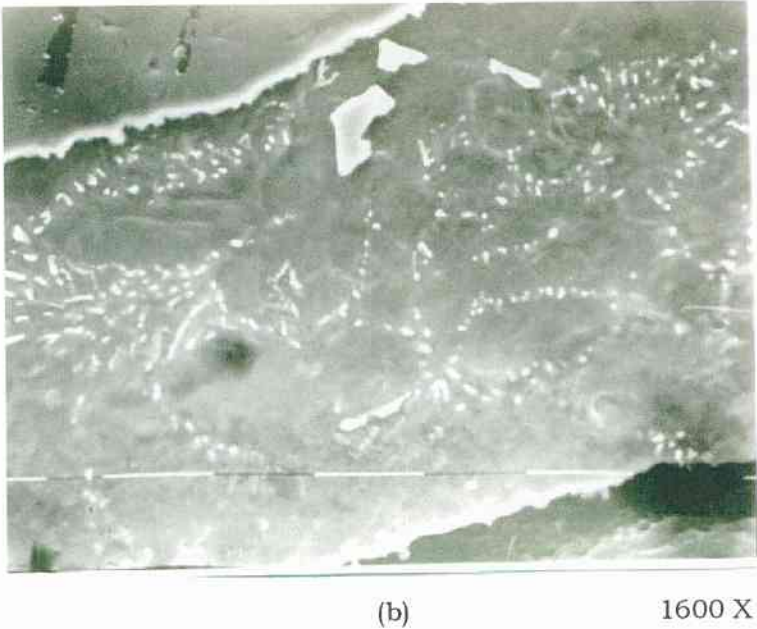
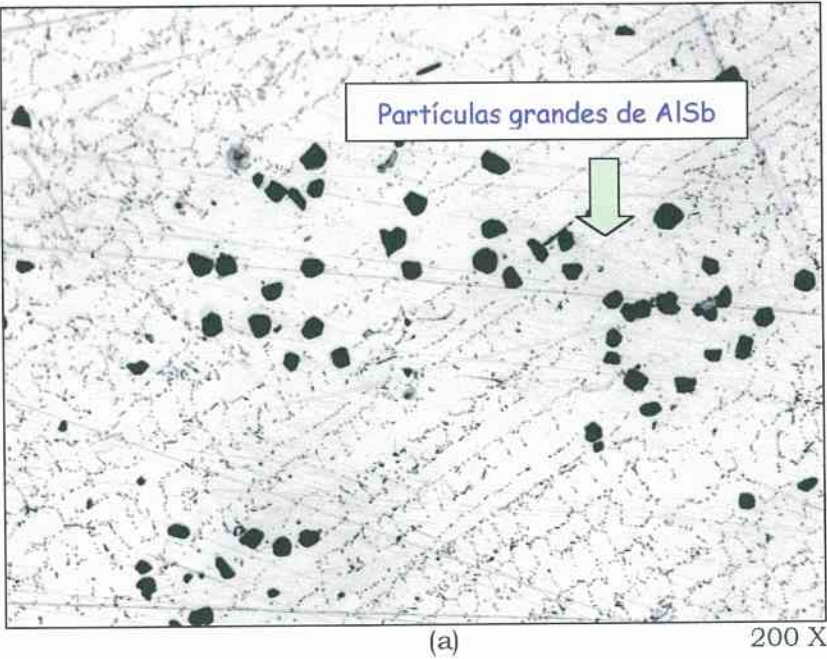


Figura 4.21. : Partículas grandes (SEM), a) Superficie, b) Espesor

La composición química de las partículas grandes, se determinó por microsonda electrónica (WDS) y SEM-EDAX (EDS). Las determinaciones cuantitativas estuvieron afectadas por la interferencia de la matriz. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.3. y en la Figura 4.22., se muestra el espectro EDAX correspondiente. Tampoco, en este caso, se detectó la presencia de Cd.

Partículas grandes % (p/p)					
Técnica	Al	Sb	Cd	Zn	Al/Sb
Microsonda (WDS)	15.82	65.10	0	19.08	0.24

Tabla 4.3. : Composición química de las partículas grandes

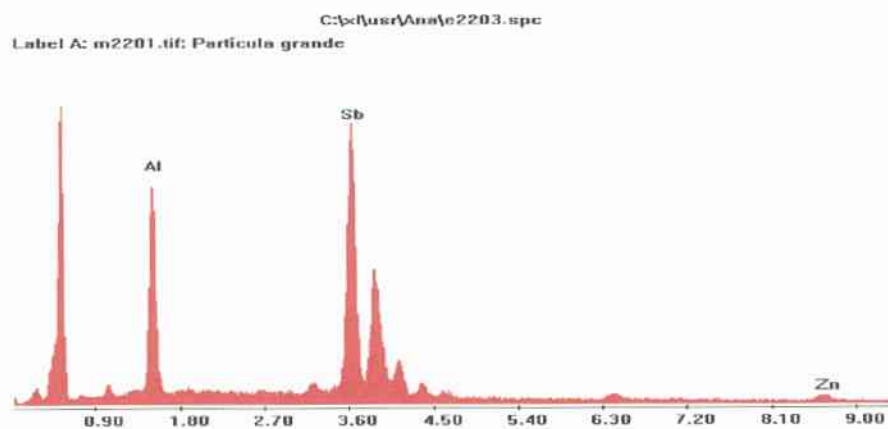


Figura 4.22. : Espectro EDAX correspondiente a las partículas grandes

Estas partículas podrían corresponder, según el diagrama de fases binario Al-Sb, al compuesto intermetálico AlSb, cuya composición en peso es 81.9 % Sb y 18.1 % Al (Figura 4.23.). El punto de fusión del AlSb es de 1056 °C, por lo tanto no pueden formarse a las temperaturas de baño que se emplean durante los galvanizados (460-470 °C). Es posible que, en este caso, estas partículas hayan estado contenidas en los lingotes empleados para la preparación del baño y que, por lo tanto, hayan permanecido en estado sólido.

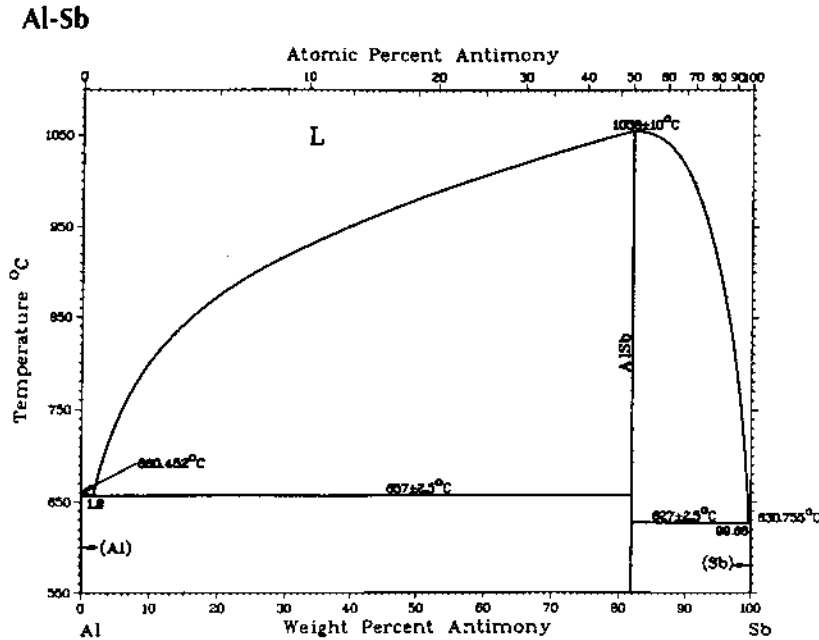


Figura 4.23. : Diagrama de fases binario AlSb [2]

Resumiendo, al revelar la microestructura de los dos materiales estudiados, se encuentran dos clases de partículas con distinta composición química:

Partículas alargadas de Al, Sb y Zn → Presentes en ambos materiales

Partículas grandes de AlSb → Sólo presentes en material con alto Sb

No se detectó la presencia de Cd en ninguna de las partículas analizadas. Esto estaría indicando que se encuentra en solución sólida y no es detectable por estar su contenido, debajo del límite de detección de la técnica usada.

4.3. - Microsegregación

Se realizaron perfiles de composición, analizando cada 2 μm mediante microsonda electrónica, en flores tipo “hoja de palmera” y “redondeada”.

En la Figura 4.24., se muestra el perfil que se obtiene al atravesar una dendrita paralela a la superficie de la chapa, pasando por dos regiones interdendríticas consecutivas, en una flor tipo “hoja de palmera”. En dichas regiones, se observa un aumento en la concentración de Al y Sb, mientras que en el cuerpo de la dendrita, la concentración de estos elementos disminuye apreciablemente.

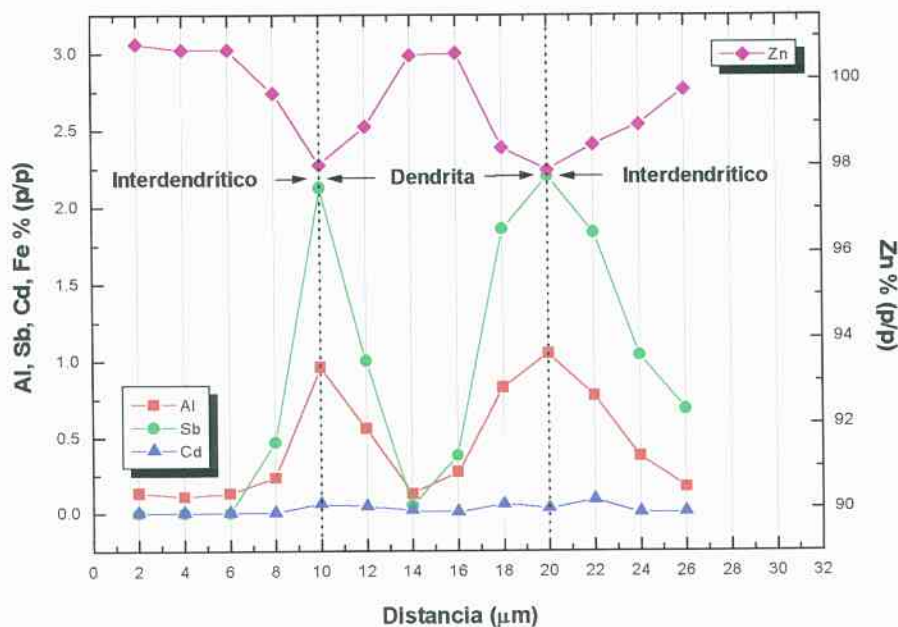


Figura 4.24. : Perfil de composición obtenido por microsonda electrónica, en dendrita paralela de flor tipo “hoja de palmera”

En la Figura 4.25., se muestra el perfil cuantitativo obtenido en flor tipo “redondeada”, atravesando dos dendritas paralelas consecutivas, en el cual se observa también, un incremento en la concentración de Al y Sb al cruzar regiones interdendríticas.

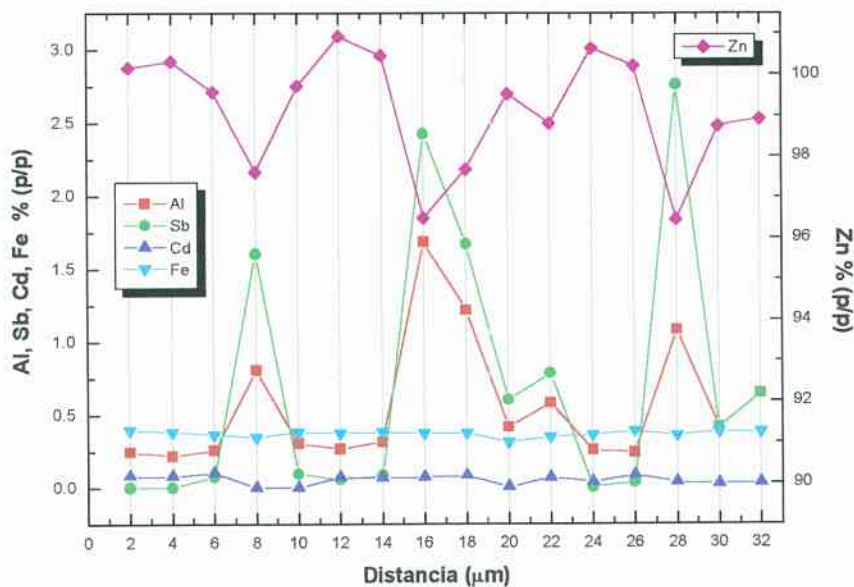


Figura 4.25. : Perfil de composición obtenido por microsonda electrónica, en dendrita paralela de flor tipo "redondeada"

Lo mismo se observa en la Figura 4.26., donde se atravesaron dendritas perpendiculares de la flor tipo "redondeada".

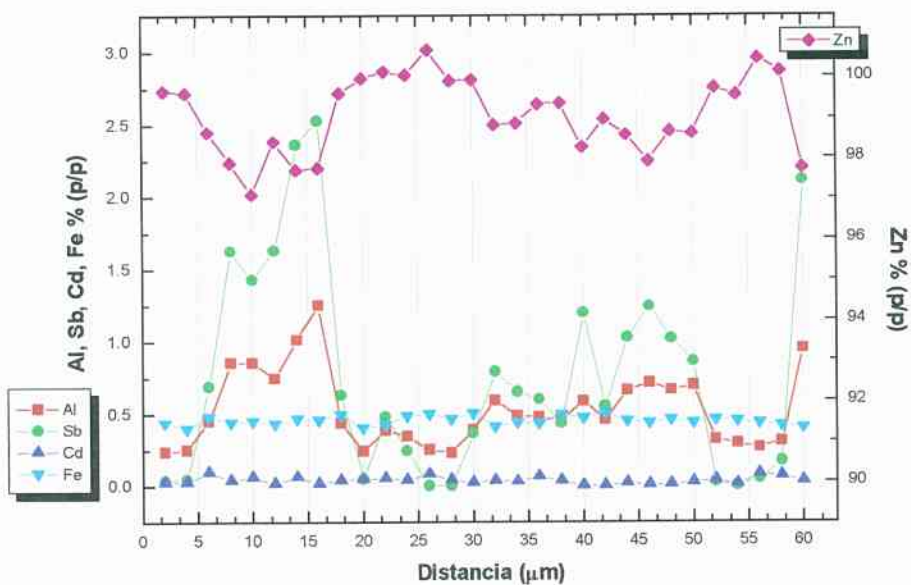


Figura 4.26. : Perfil de composición obtenido por microsonda electrónica, en dendrita perpendicular de flor tipo "redondeada"

4.4. - Macrosegregación

Se analizaron en superficie, probetas de material de línea sin pulir, con bajo y alto tenor de Sb, ambos casos con capa de pasivado. A través de la técnica de microsonda, se realizaron análisis cuantitativos en áreas de $50 \times 50 \mu\text{m}$, con el fin de evaluar la presencia de elementos segregados en la superficie.

Tal como se mencionó en 2.5., la última etapa del proceso de fabricación implica un pasivado con una solución de ácido crómico. Si bien el Cr está presente en la superficie del recubrimiento, no fue considerado en las determinaciones cuantitativas, debido a que no participa en el proceso de solidificación.

Baño con bajo tenor de Sb

La macrosegregación superficial de Al y Sb es diferente en regiones de la flor con distinta apariencia. En la Figura 4.27., se muestra la segregación en sectores brillantes y opacos de la flor tipo “hoja de palmera”. En los sectores opacos de la flor, es donde se observa una mayor segregación tanto de Al como de Sb.

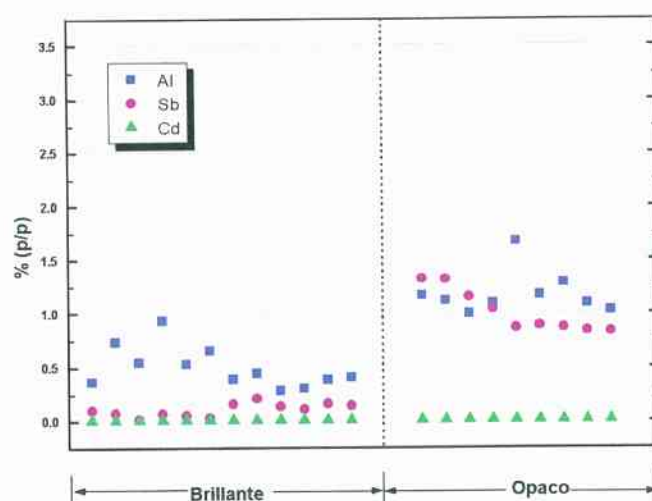


Figura 4.27. : Macrosegregación superficial en flor tipo “hoja de palmera” de material con bajo tenor de Sb
Microsonda (WDS)

Baño con alto tenor de Sb

En chapas con flor tipo “hoja de palmera”, la macrosegregación es distinta en los sectores opacos y brillantes. Nuevamente, se observa una mayor segregación de aleantes en los sectores opacos de la flor, en coincidencia con lo detectado en material con bajo tenor de Sb (Figura 4.28.). La segregación de Sb es un 1 % (p/p) mayor en dicho sector y en cuanto a la segregación de Al, es también es mayor, aunque la diferencia es menos significativa respecto del sector brillante.

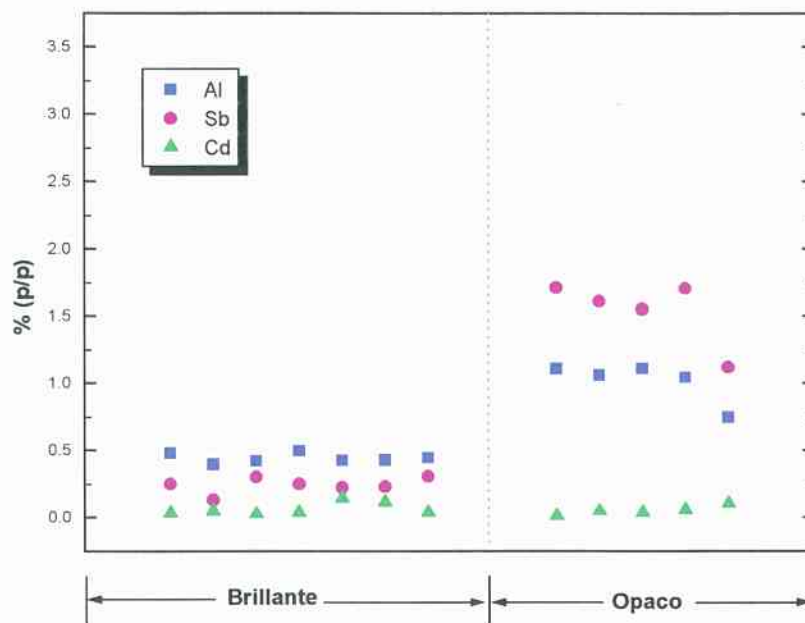


Figura 4.28. : Macrosegrecación superficial en flor tipo “hoja de palmera” de material con alto tenor de Sb – Microsonda (WDS)

A pesar de la diferencia de concentración de Sb en el baño, las concentraciones superficiales medidas en flor tipo “hoja de palmera” de las muestras con bajo y alto tenor de Sb, son aproximadamente del mismo orden (1 - 1,5 % en peso en los sectores opacos de la flor).

En la flor tipo “redondeada”, la distribución de Al y Sb es en general uniforme, debido a que su apariencia superficial no presenta sectores opacos y brillantes bien diferenciados (Figura 4.29.).

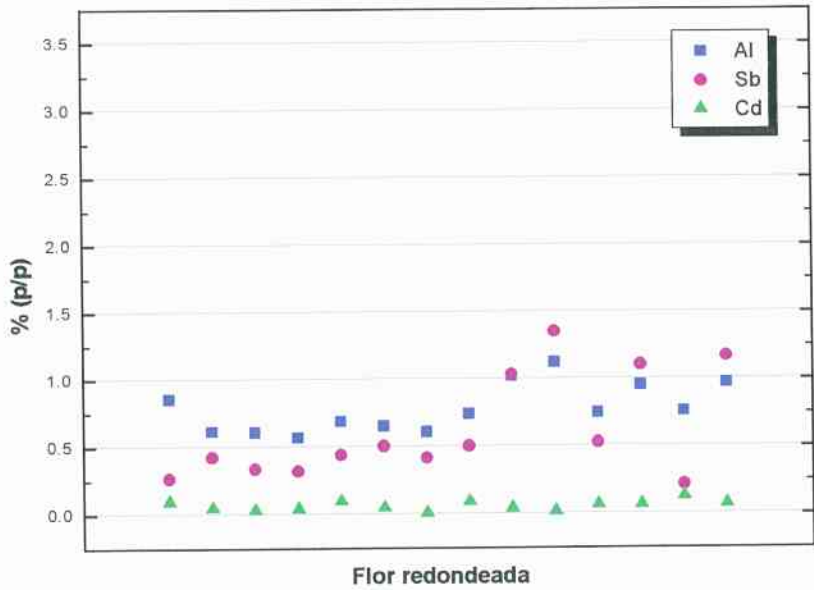


Figura 4.29. : Macrosegregación superficial en flor tipo “redondeada” de material con alto tenor de Sb
Microsonda (WDS)

En la Tabla 4.4., se resumen los promedios de las concentraciones de Al, Sb y Cd medidas en los distintos tipos de flores con sus correspondientes sectores.

Macrosegregación % (p/p)				
Tipo de flor	Región	Al	Sb	Cd
Hoja de palmera	Brillante	0.44	0.24	0.06
Hoja de palmera	Opaco	1.01	1.54	0.05
Redondeada	Uníforme	0.77	0.61	0.05

Tabla 4.4. : Composición química promedio determinada en superficie por microsonda (WDS)

4.5. - Compuesto intermetálico

Como se mencionó en 2.3.1., el Al es agregado al baño con el fin de formar la capa del intermetálico Fe-Al, evitando la aparición del Fe-Zn.

Muestras de material galvanizado con bajo y alto tenor de Sb, fueron decapadas para ser observadas en superficie. Se utilizó una solución de H_2SO_4 inhibida con anhídrido arsenioso (20 ml H_2SO_4 + 2 g anhídrido arsenioso en 1000 ml de H_2O), que disuelve el Zn selectivamente pero no el intermetálico. Las muestras fueron observadas en microscopio electrónico de barrido (SEM) y analizadas según EDS. En la Figura 4.30., se pueden observar los cristales del intermetálico con su correspondiente espectro EDAX.

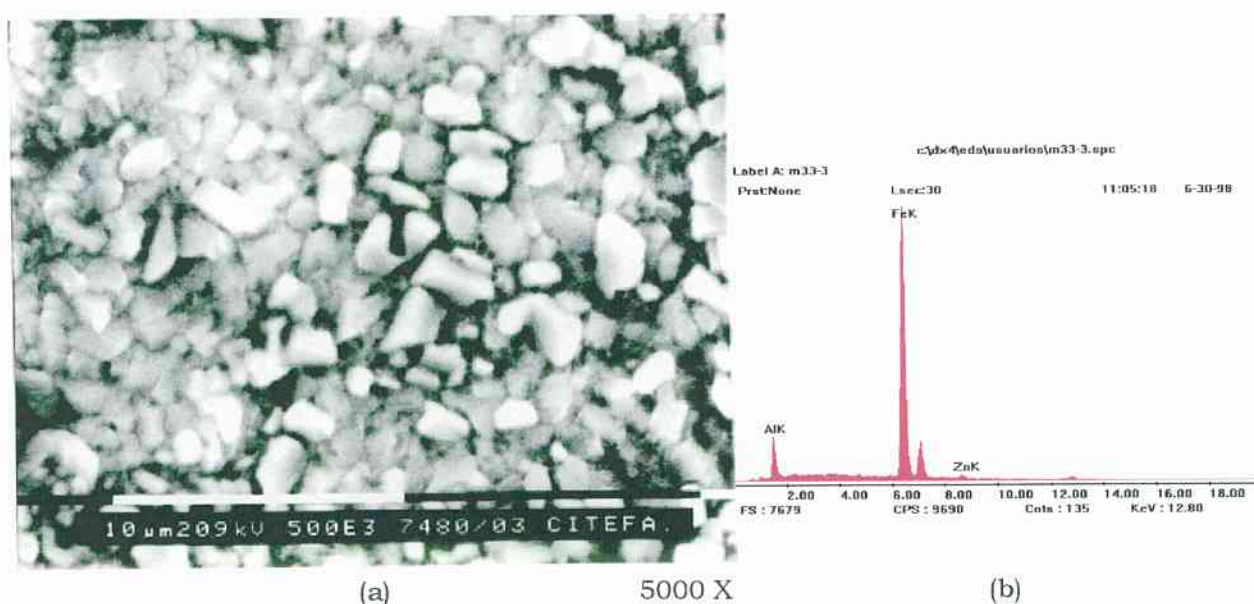


Figura 4.30. : Compuesto intermetálico, a) Micrografía (SEM), b) Espectro EDAX (EDS)

También, estas mismas probetas fueron analizadas por microsonda electrónica (Tabla 4.5.). En las determinaciones cuantitativas, las mediciones realizadas estuvieron afectadas por la interferencia de la matriz (en este caso, Fe).

Intermetálico % (p/p)				
Material	Tipo de flor	Al	Fe	Zn
Bajo tenor de Sb	Hoja de palmera	13.03	86.97	0
Alto tenor de Sb	Hoja de palmera	13.76	86.24	0
Alto tenor de Sb	Redondeada	13.85	86.15	0

Tabla 4.5. : Composición química del intermetálico determinada por microsonda (WDS)

Mediante la técnica de microsonda, se obtuvo un perfil de composición, haciendo análisis cuantitativos cada 3 μm y atravesando el compuesto intermetálico desde el recubrimiento de Zn hasta el acero base (Figura 4.31.). En la región del recubrimiento, se observa un alto contenido de Zn que decrece abruptamente al entrar en la zona del intermetálico. Allí se observa un alto contenido de Fe, debido a los efectos de matriz, y un aumento en la concentración de Al. Al pasar a la región del acero, como puede apreciarse en el gráfico, sólo se detecta Fe. Cabe aclarar que en el perfil de composición de la Figura 4.31., no se intenta dar idea del espesor de la capa del intermetálico, sino que el fin es observar las diferencias de composición que se observan al analizar las distintas zonas.

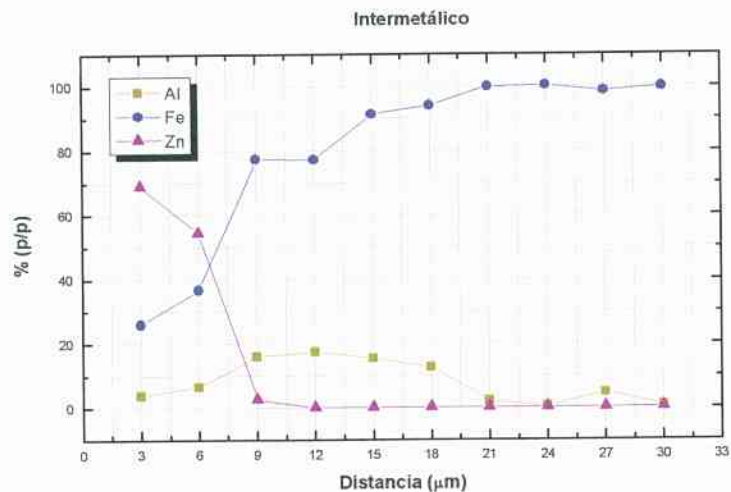


Figura 4.31. : Perfil de composición del compuesto intermetálico

El compuesto intermetálico fue caracterizado por difracción de Rayos X (XRD), como el Fe_2Al_3 [3].

Además, se determinaron por microsonda, valores de k ratio (relación de intensidades de Rayos X entre muestra y patrón), que luego fueron empleados para calcular en forma aproximada, los espesores del compuesto intermetálico mediante el programa GMR Electron Probe Thin Film Microanalysis, según se detalla en el Apéndice 2.

Se observó que, los espesores medidos en ambas muestras, son aproximadamente del mismo orden. En la Tabla 4.6., se muestran los resultados obtenidos para cada caso.

<i>Espesores (μm)</i>		
<i>Material</i>	<i>Rango</i>	<i>Promedio</i>
<i>Bajo tenor de Sb</i>	<i>0.06 - 0.14</i>	<i>0.10</i>
<i>Alto tenor de Sb</i>	<i>0.13 - 0.16</i>	<i>0.15</i>

Tabla 4.6. : Espesores de intermetálico estimados mediante GMR film (Microsonda)

Existen en la literatura, diversas publicaciones en donde se reporta el espesor de la capa intermetálica. Tang [4], asegura que el espesor es menor de $2 \mu\text{m}$, mientras que Mákimattila [5], reporta que el espesor debe ser del orden de los $0.05 \mu\text{m}$, siendo difícil de determinar a través de micrografías en la sección transversal. Según [6], los espesores están en un rango de 20-300 nm, lo cual resulta acorde con los cálculos efectuados según el programa mencionado anteriormente.

REFERENCIAS

- [1] J. Strutzenberger and J. Faderl, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 29A, February 1998, Pág. 631-646.

- [2] Metals Handbook, 9th Edition, Volume 3, "Alloy phase diagrams", *"Binary alloy phase diagrams"*, 1992.
- [3] M. Zapponi, J. Von Bergen y T. Pérez, CINI - FUDETEC, N° 05.977/95, 1996.
- [4] N. Tang and G. R. Adams, The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, Pág. 41-53.
- [5] S. J. Mäkimattila, E. O. Ristolainen, M. Sulonen and V. K. Lindroos, Scripta Metallurgica, Vol 19, 1985, Pág. 211-214.
- [6] Bernd Schuhmacher, Michael Köster, Manfred Meurer and Dieter Sommer, Proceedings of The 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 98', 1998, Pág. 819-824.

CAPITULO 5

RESULTADOS: ENSAYOS EN EL SIMULADOR

Se galvanizaron chapas en un simulador del proceso Hot-Dip, para el estudio del efecto de la composición química, sobre las características del recubrimiento, variando en especial el contenido de Sb (0.05 % y 0.50 % en peso) y Cd (0 %, 0.017 %, 0.035 % y 0.05 % en peso). Cada probeta, además, fue obtenida bajo tres condiciones de enfriamiento distintas (natural, natural con escurrido y acelerado). La metodología de trabajo es la descrita en 3.1.

Se evaluó el efecto que producen estas variables en la morfología y tamaño de flor, microestructura de solidificación, segregación y propiedades finales del depósito, como resistencia a la corrosión.

5.1. - Morfología y aspecto superficial

5.1.1. - Efecto de la velocidad de enfriamiento

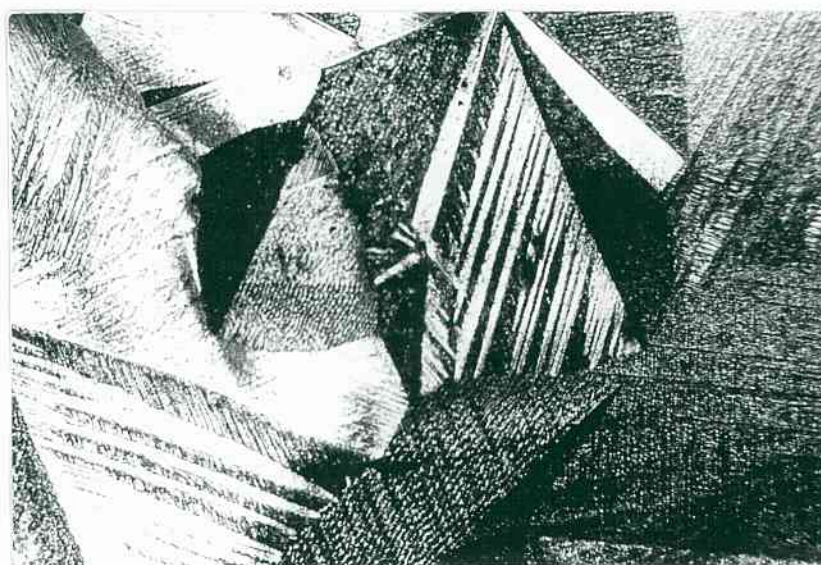
Baño con bajo tenor de Sb

En probetas ensayadas bajo condición de enfriamiento natural con y sin escurrido, la morfología de flor obtenida es tipo “hoja de palmera”, como la descrita en 4.1. Presenta sectores brillantes muy reflectivos, sectores opacos y sectores plumosos con morfología tipo “placas”, con zonas opacas y brillantes alternadas. Trabajando bajo las condiciones mencionadas, no se observan flores con simetría hexagonal en la superficie del recubrimiento, sino

que sólo es posible distinguir sectores opacos y brillantes, que resultan de la competencia del crecimiento de cristales con distinta orientación, dando como resultado flores distorsionadas (Figuras 5.1. y 5.2.). No se observan diferencias en el aspecto de la flor, al comparar probetas enfriadas mediante estas dos condiciones.

En probetas galvanizadas bajo enfriamiento acelerado, la flor obtenida es la llamada "flor minimizada", que se caracteriza particularmente por su aspecto brillante y simetría hexagonal.

Tal como lo indica su nombre, estas flores son de un tamaño muy pequeño, en comparación con las obtenidas mediante enfriamiento natural (Figura 5.3.). La reducción del tamaño de flor es significativa, del orden del 60 %. También, se observan otros sectores, de apariencia opaca, pero que no pertenecen a la flor descripta.

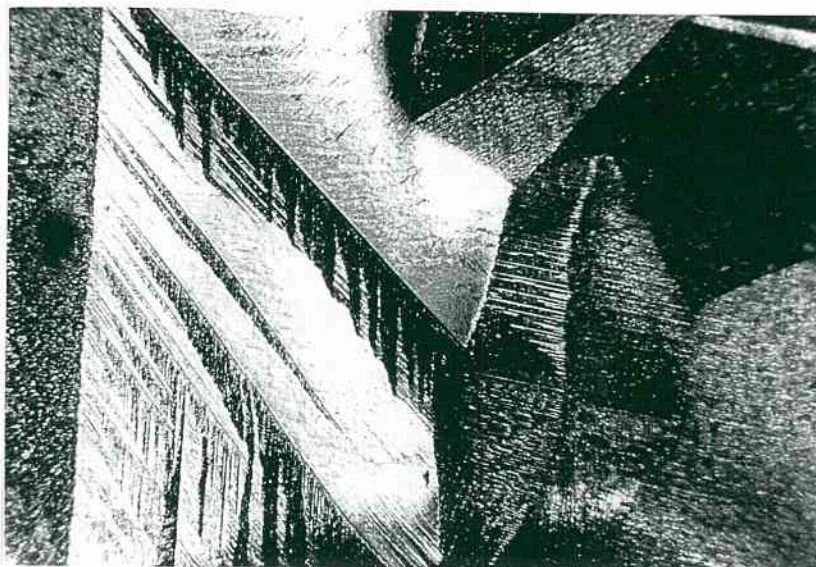


8 X



Flor tipo "hoja de palmera" (bajo contenido de Sb)

Figura 5.1.: Flor tipo "hoja de palmera", obtenida mediante enfriamiento natural (Microscopio óptico)



8 X

Figura 5.2. : Flor tipo "hoja de palmera", obtenida mediante enfriamiento natural con escurrido (Microscopio óptico)

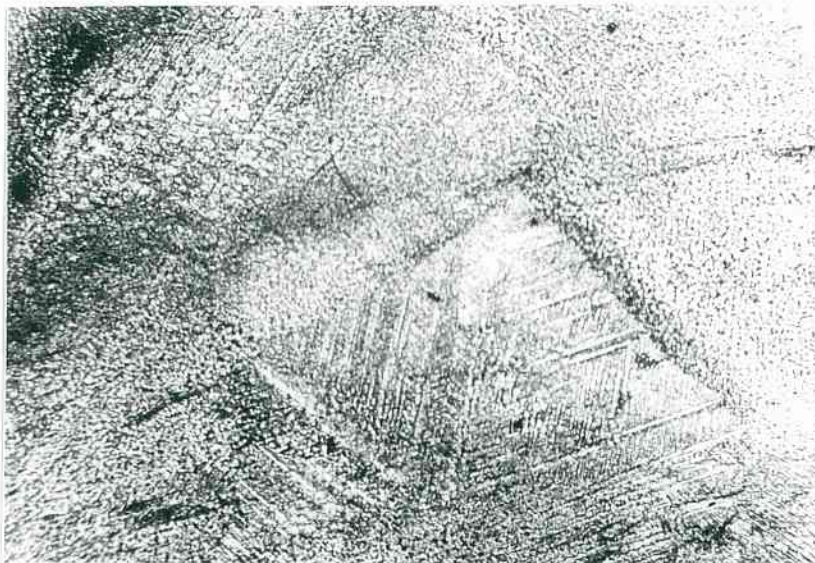


8 X

Figura 5.3. : Flor tipo "hoja de palmera", obtenida mediante enfriamiento acelerado (Microscopio óptico)

Baño con alto tenor de Sb

En condiciones de enfriamiento natural con y sin escurrido, se encontraron dos morfologías de flor diferentes: tipo “redondeada” (Figura 5.4.) y tipo “hoja de palmera” (Figura 5.5.), las cuales fueron mencionadas también en 4.1. A diferencia de lo observado en muestras de línea, donde la morfología de flor más común fue la “tipo hoja de palmera”, en las probetas ensayadas en simulador, la morfología tipo “redondeada” fue la que apareció en la mayor parte de los casos. Su apariencia es en general opaca y uniforme, sin distinguirse claramente sectores brillantes.

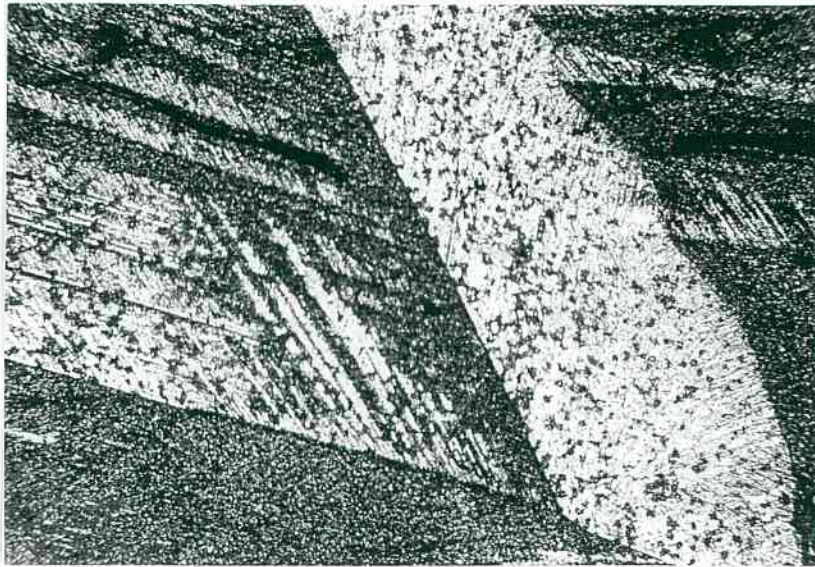


Flor tipo “redondeada”
(Alto contenido de Sb)

8 X

Figura 5.4. : Flor tipo “redondeada”, obtenida mediante enfriamiento natural (Microscopio óptico)

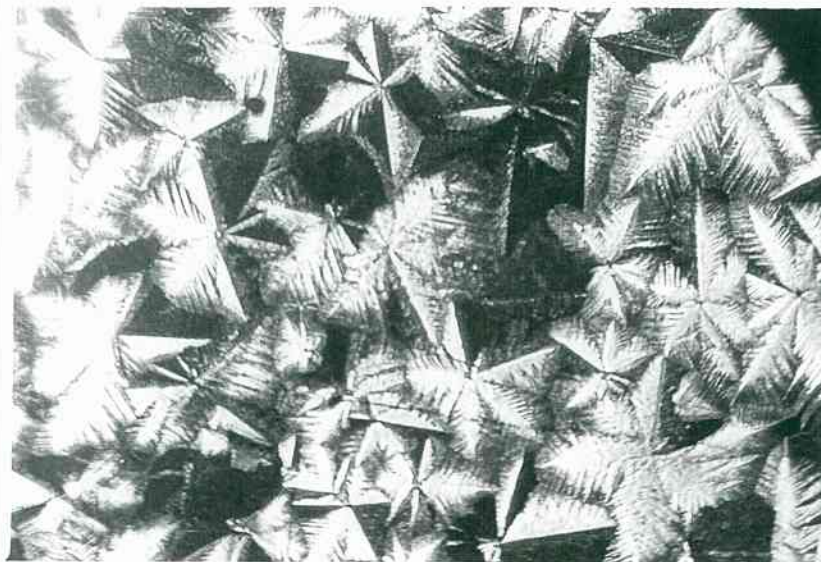
En muestras ensayadas bajo condición de enfriamiento acelerado, se observa la flor “minimizada” de aspecto brillante y simetría hexagonal, igual a la obtenida en la química con bajo tenor de Sb (Figura 5.6.).



Flor tipo "hoja de palmera" (Alto contenido de Sb)

8 X

Figura 5.5. : Flor tipo "hoja de palmera", obtenida mediante enfriamiento natural con escurrido (Microscopio óptico)



8 X

Figura 5.6. : Flor tipo "hoja de palmera", obtenida mediante enfriamiento acelerado (Microscopio óptico)

5.1.2. - Efecto del Cd

Baño con bajo tenor de Sb

La morfología de flor obtenida en las probetas ensayadas con bajos contenidos de Cd (0 a 0.05 % p/p), es la descrita en 5.1.1. y es coincidente con la observada en muestras de línea (Ver 4.1.). No se observan diferencias en el aspecto de la flor, a medida que el contenido de Cd se incrementa.

Con enfriamiento acelerado, se observa la “flor minimizada” descrita anteriormente (Ver 4.1.). En este caso, tampoco se aprecian diferencias a medida que aumenta el tenor de Cd.

Al no observarse cambios en la morfología ni en la microestructura, con adiciones de Cd del orden de 0.05 % (p/p), se realizaron ensayos adicionando una cantidad mucho mayor al baño (1.7 % en peso), para evaluar su posible influencia. Se observaron diferencias apreciables a simple vista en la morfología de las flores, respecto de las probetas con bajo contenido de Cd. En muestras sin pulir, se observa la estructura dendrítica constituida por ramas primarias y secundarias bien diferenciadas. Se distinguieron tres tipos de sectores: opacos, semi-opacos y semi-brillantes, siendo éste último muy poco reflectivo (Figura 5.7.).

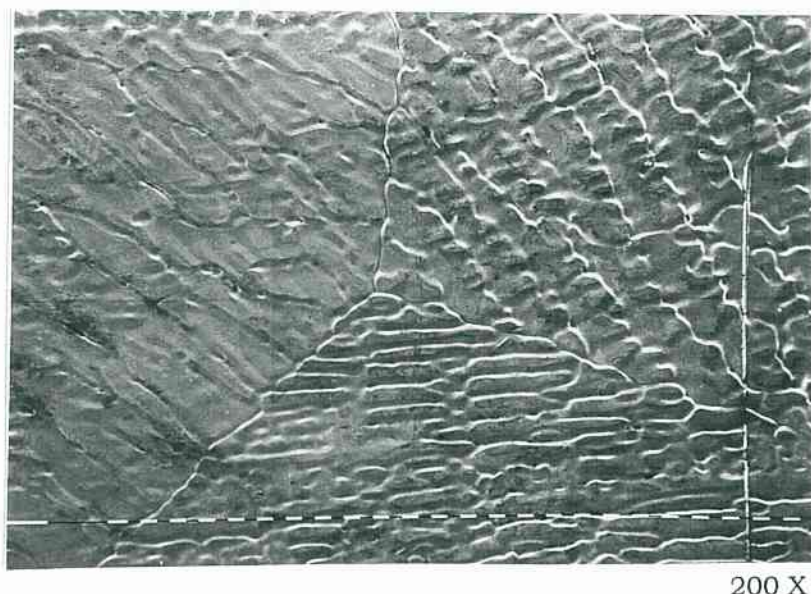


Figura 5.7. : Estructura dendrítica de una probeta sin pulir con alto contenido de Cd (SEM)

Se detectó una disminución en la temperatura de solidificación respecto de las de bajo Cd. Esta variación, es aproximadamente del orden de los 5 °C (Figura 5.8. y Tabla 5.1.). En ninguno de los dos casos, llegó a detectarse el rango de solidificación, ya que al ser éste muy pequeño, el instrumental empleado no permite discriminarlo y sólo es posible leer una temperatura de solidificación.

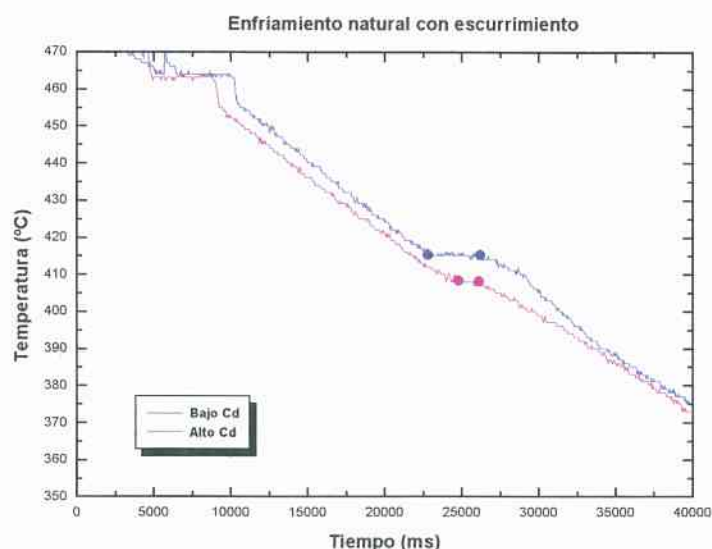


Figura 5.8.: Curvas de enfriamiento para probetas ensayadas con 0.035 y 1.7 % (p/p) Cd, para el caso de enfriamiento natural

Solidificación	Bajo contenido de Cd	Alto contenido de Cd
Temperatura (°C)	415	408
Tiempo (s)	3.435	1.332

Tabla 5.1. : Condiciones de solidificación en probetas con distintos contenidos de Cd

Baño con alto tenor de Sb

En las probetas ensayadas con distintos contenidos de Cd, (0, 0.017 y 0.035 % en peso), se presentan las morfologías tipo “redondeada” en la mayoría de los casos, y tipo “hoja de palmera”. No se observa ninguna

diferencia en el aspecto de la flor, a medida que el contenido de Cd se incrementa.

5.1.3. - Efecto de la temperatura de chapa y la temperatura de baño

Baño con alto tenor de Sb

Se realizó una serie de ensayos, variando la temperatura de chapa entre 470 - 520 °C y la temperatura de baño entre 460 - 470 °C, con el fin de detectar posibles cambios en la morfología de la flor.

Modificando la temperatura de chapa y la de baño, no se encontraron cambios en la morfología, siendo la flor “redondeada” la que apareció en todos los casos. Las condiciones de ensayo se detallan junto con los resultados en la Tabla 5.2.

Variación de la T_{chapa} y $T_{baño}$				
Ensayo	Forma de	T_{chapa} (°C)	$T_{baño}$ (°C)	Flor
68	Natural	470	460	Redondeada
69	Natural	470	455	Redondeada
70	Natural	470	470	Redondeada
71	Natural	520	465	Redondeada
72	Natural	520	470	Redondeada
73	Natural	520	455	Redondeada
74	Natural	520	462	Redondeada
75	Natural con escurrido	520	463	Redondeada
76	Natural con escurrido	520	460	Redondeada
77	Natural con escurrido	470	460	Redondeada
78	Natural con escurrido	470	462	Redondeada
79	Natural con escurrido	520	460	Redondeada
80	Natural con escurrido	520	460	Redondeada

Tabla 5.2. : Condiciones de ensayo y resultados variando T_{chapa} y $T_{baño}$

5.1.4. - Efecto del Al

Baño con alto tenor de Sb

Se realizó otra serie de ensayos con el baño de alto tenor de Sb, para evaluar si el agregado de Al, tenía efecto sobre la morfología de la flor. La temperatura de baño se mantuvo en 460 °C y la de la chapa en 520°C.

Los resultados obtenidos muestran que con contenidos de Al de 0.17 % en peso, existe una tendencia a desarrollar flores tipo “hoja de palmera”.

En cambio, en probetas ensayadas con Al aproximadamente 0.22 % en peso, se obtuvo la flor tipo “redondeada”. Las condiciones de ensayo y los resultados, se resumen en la Tabla 5.3.

A simple vista, se observó un menor tamaño de flor en las probetas galvanizadas con Al 0,22 %, respecto de las de 0,17 % en peso. Esto está de acuerdo con lo reportado por Faderl y Young-Wu Kim [1,2].

<i>Variación de la T_{chapa} y el contenido de Al</i>				
<i>Ensayo</i>	<i>Forma de enfriamiento</i>	<i>T_{chapa}</i>	<i>Al</i>	<i>Flor</i>
86	Natural con escurrido	520	0.17	Redondeada - Palmera
87	Natural con escurrido	470	0.17	Palmera
88	Natural con escurrido	520	0.17	Palmera
89	Natural con escurrido	470	0.17	Redondeada - Palmera
76	Natural con escurrido	520	0.22	Redondeada
77	Natural con escurrido	470	0.22	Redondeada
79	Natural con escurrido	520	0.22	Redondeada
80	Natural con escurrido	520	0.22	Redondeada

Tabla 5.3. : Condiciones de ensayo y resultados, variando T_{chapa} y contenido de Al

5.2. - Tamaño de flor

El aumento de la velocidad de enfriamiento en el momento en que ocurre la solidificación del Zn, produce una apreciable disminución en el tamaño de flor, debido a la creación de nuevos sitios de nucleación en la interfase aire-Zn.

El enfriamiento acelerado es inducido por una fuente externa, en este caso, mediante soplado con aire.

Es necesario hacer una aclaración con respecto a los valores obtenidos en las mediciones de tamaño de flor. Cada punto representa el promedio de ocho mediciones en una misma probeta y la barra, la desviación standard de estas mediciones. Dado que la desviación no es despreciable, porque dentro de una misma probeta hay flores de distintos tamaños, debe tomarse a esta medida, solamente como una aproximación.

Baño con bajo tenor de Sb

En las probetas ensayadas con Cd 0 %, 0.017 % y 0.035 % en peso, bajo condiciones de enfriamiento natural con y sin escurrido, no se observan prácticamente diferencias, obteniéndose en la mayoría de los casos, tamaños de flor del orden de los 3 mm.

En las probetas con 1,7 % de Cd, el tamaño de flor es del orden de 2 mm. En éstas últimas, al crearse más sitios de nucleación, el tamaño de flor disminuye (Figuras 5.9. a 5.13.).

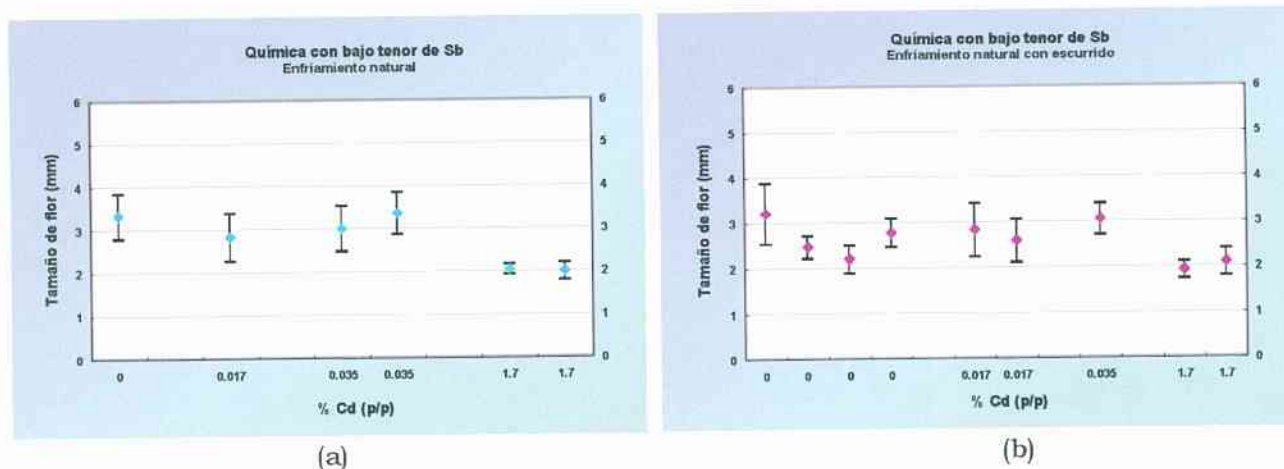
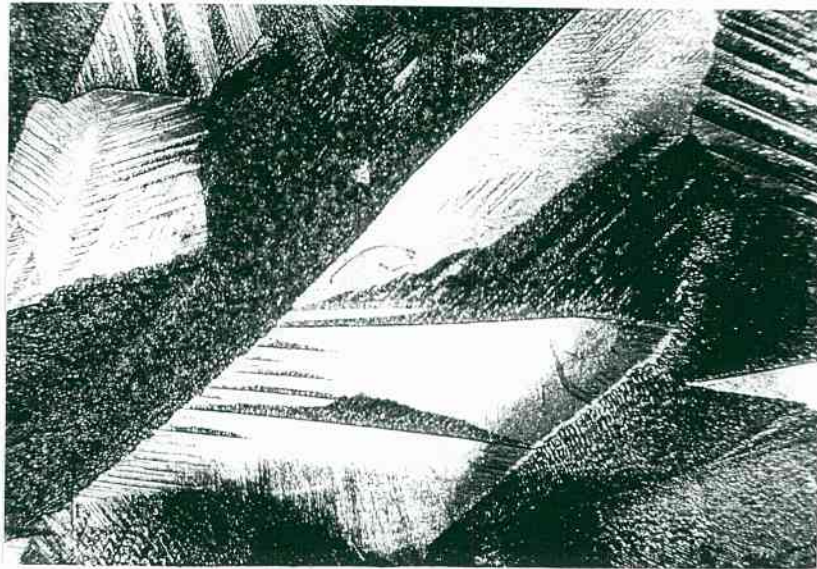
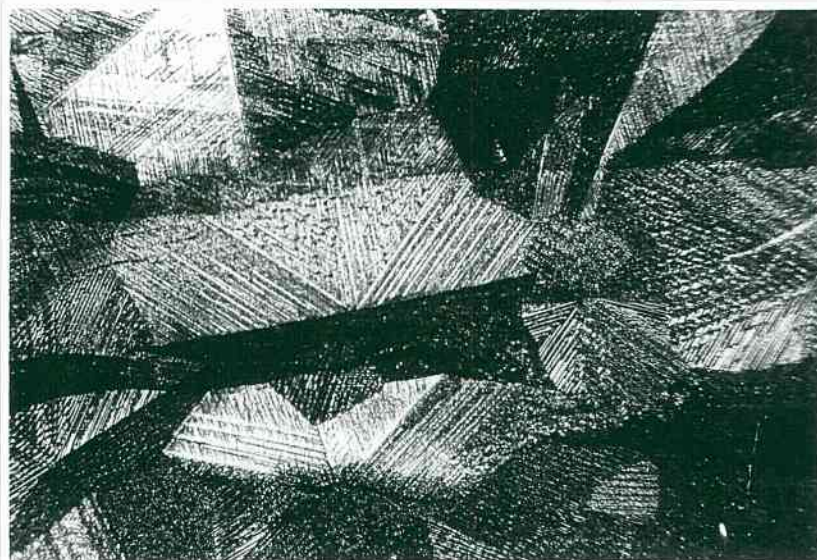


Figura 5.9. : Tamaño de flor para distintos contenidos de Cd: a) Enfriamiento natural, b) Enfriamiento natural con escurrido



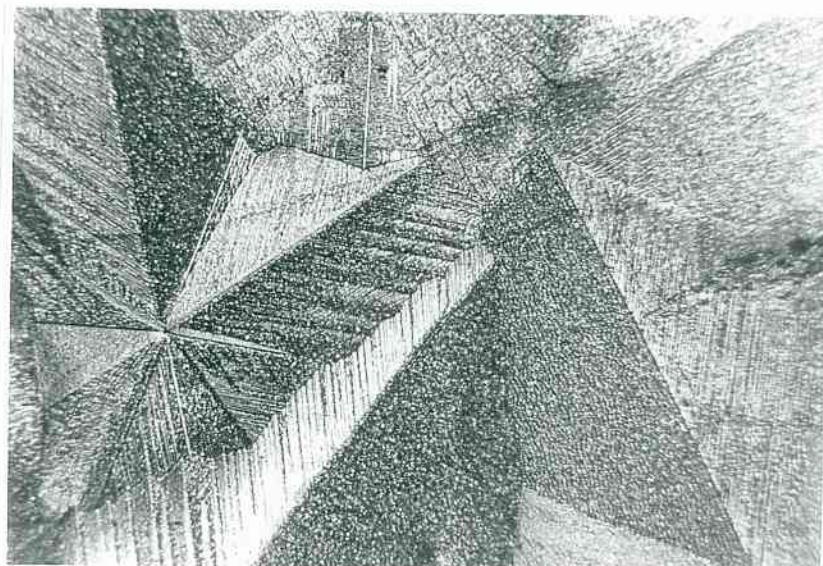
8 X

*Figura 5.10. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento natural - Bajo contenido de Cd
(Microscopio óptico)*



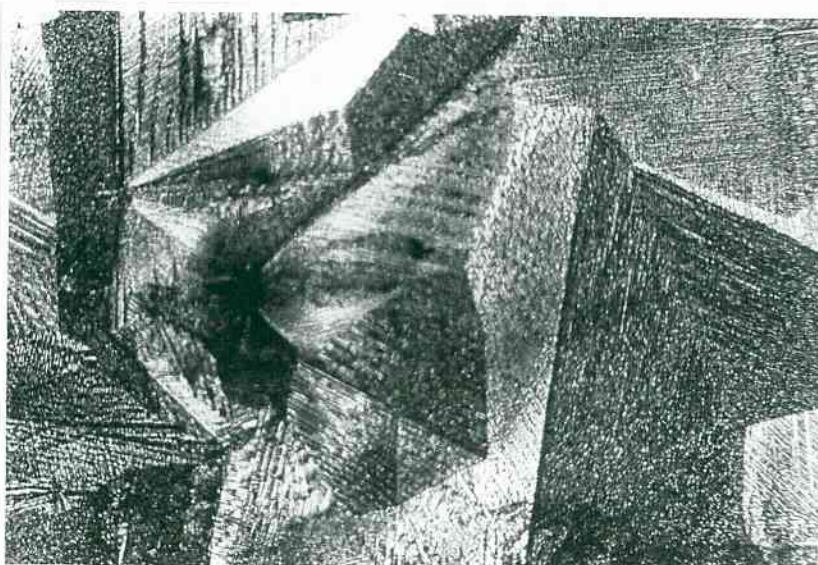
8 X

*Figura 5.11. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento natural - Alto contenido de Cd
(Microscopio óptico)*



8 X

*Figura 5.12. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento natural con escurrido - Bajo contenido de Cd
(Microscopio óptico)*



8 X

*Figura 5.13. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento natural con escurrido - Alto contenido de Cd
(Microscopio óptico)*

Con enfriamiento acelerado, no se observa influencia de la concentración de Cd sobre el tamaño de flor (Figuras 5.14. a 5.16.). En todos los casos, el tamaño de flor es del orden de 1 mm. La condición de enfriamiento es la que determina, en este caso, el tamaño de flor. El enfriamiento acelerado genera nuevos sitios de nucleación en la interfase aire-Zn, de manera que es posible que existan dos frentes de crecimiento.

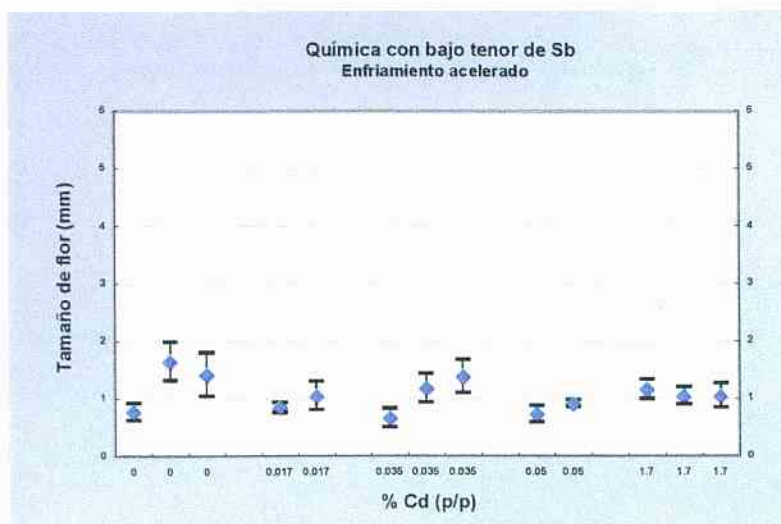
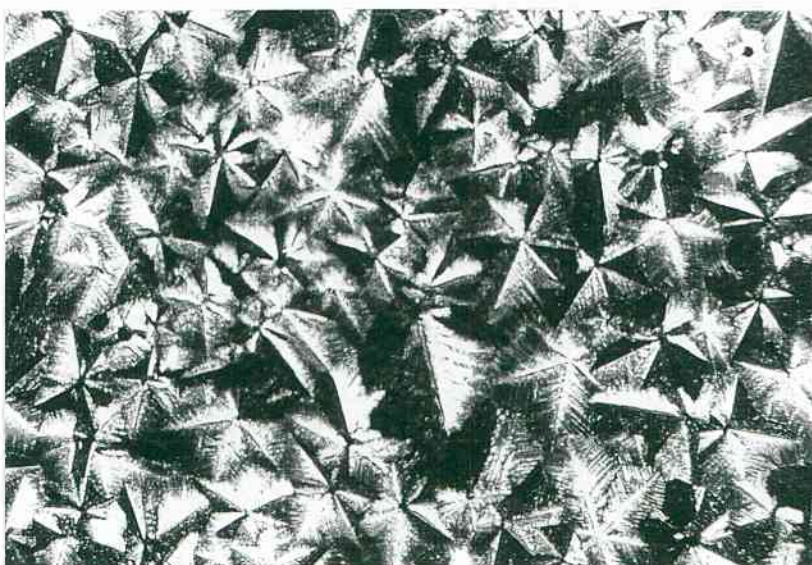
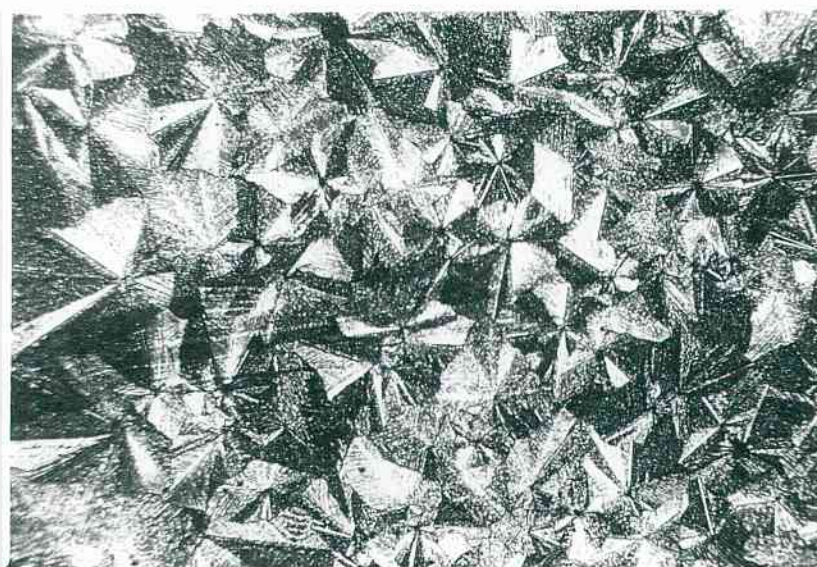


Figura 5.14. : Tamaño de flor para distintos contenidos de Cd (Enfriamiento acelerado)



8 X

Figura 5.15. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento acelerado - Bajo contenido de Cd (Microscopio óptico)



8 X

Figura 5.16. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento acelerado - Alto contenido de Cd
(Microscopio óptico)

Baño con alto tenor de Sb

En las probetas con bajos contenidos de Cd, el tamaño de flor es del orden de los 4 mm y no cambia cuando se aplica enfriamiento natural con y sin escurrido (Figuras 5.17. a 5.21.).

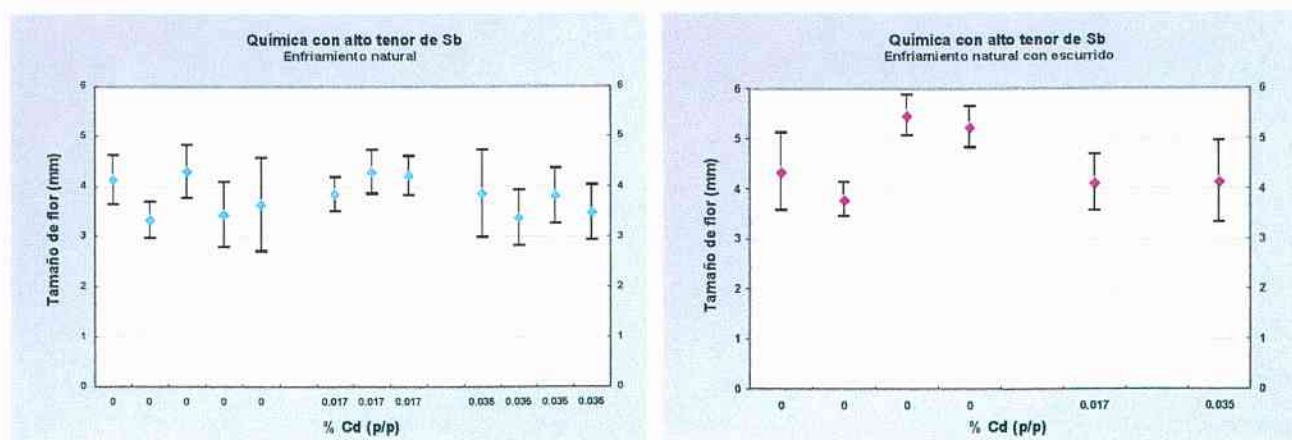


Figura 5.17. : Tamaño de flor para bajos contenidos de Cd: a) Enfriamiento natural,
b) Enfriamiento natural con escurrido



8 X

*Figura 5.18. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento natural – Bajo contenido de Cd
(Microscopio óptico)*



8 X

*Figura 5.19. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento natural con escurrido – Bajo contenido de Cd
(Microscopio óptico)*

Trabajando con enfriamiento acelerado, el tamaño de flor se reduce a valores del orden de 1 mm, para todas las composiciones ensayadas (Figuras 5.20. y 5.21.). Nuevamente, se observa que es la condición de enfriamiento, la variable que influye en el tamaño de flor.

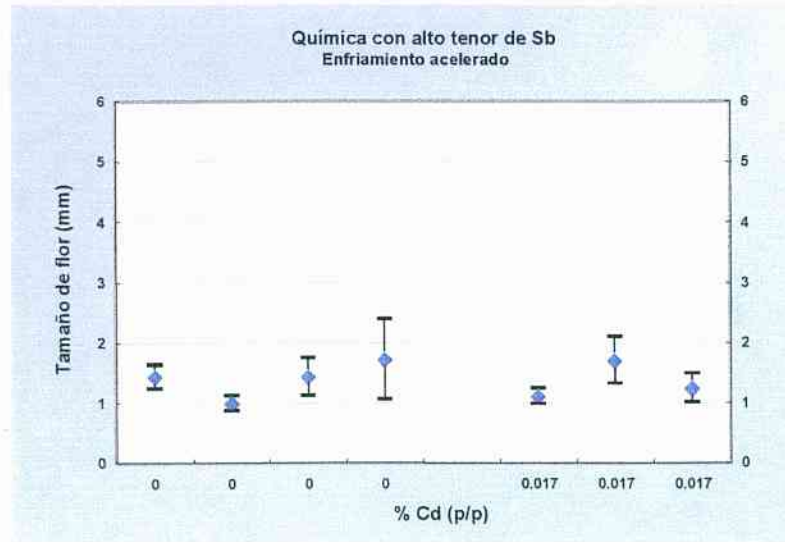
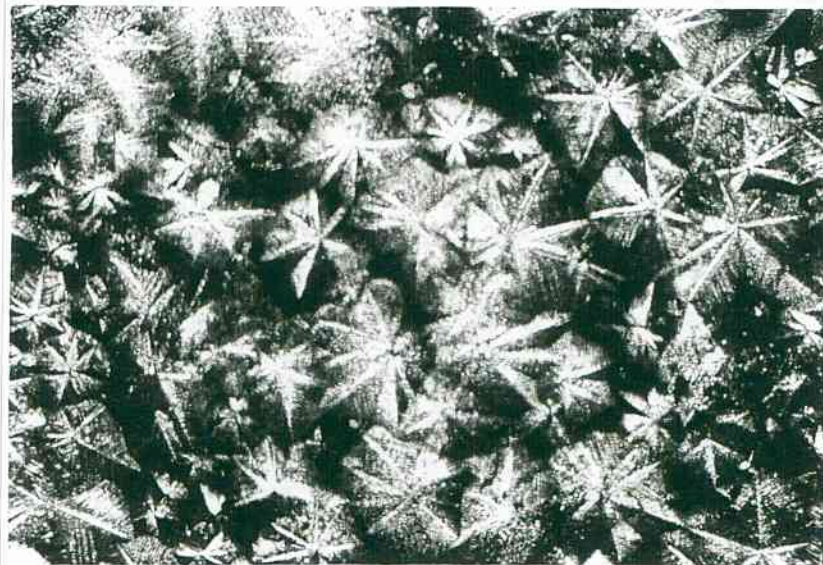


Figura 5.20. : Tamaño de flor para bajos contenidos de Cd (Enfriamiento acelerado)



8 X

Figura 5.21. : Tamaño de flor en probetas con enfriamiento acelerado – Bajo contenido de Cd (Microscopio óptico)

En resumen, para ambas químicas (bajo y alto tenor de Sb), la variable de más peso es la velocidad de enfriamiento, observándose una reducción del 60 % en el tamaño de flor cuando se aplica enfriamiento acelerado, debido a que se generan nuevos sitios de nucleación en la interfase aire-Zn; mientras que a igual velocidad de enfriamiento, el Cd sólo produce un efecto leve cuando se lo adiciona en un 1.7 % (p/p). En la Figura 5.22., se reúne toda la información obtenida a partir de las mediciones de tamaño de flor, para ambas químicas y para las tres condiciones de enfriamiento.

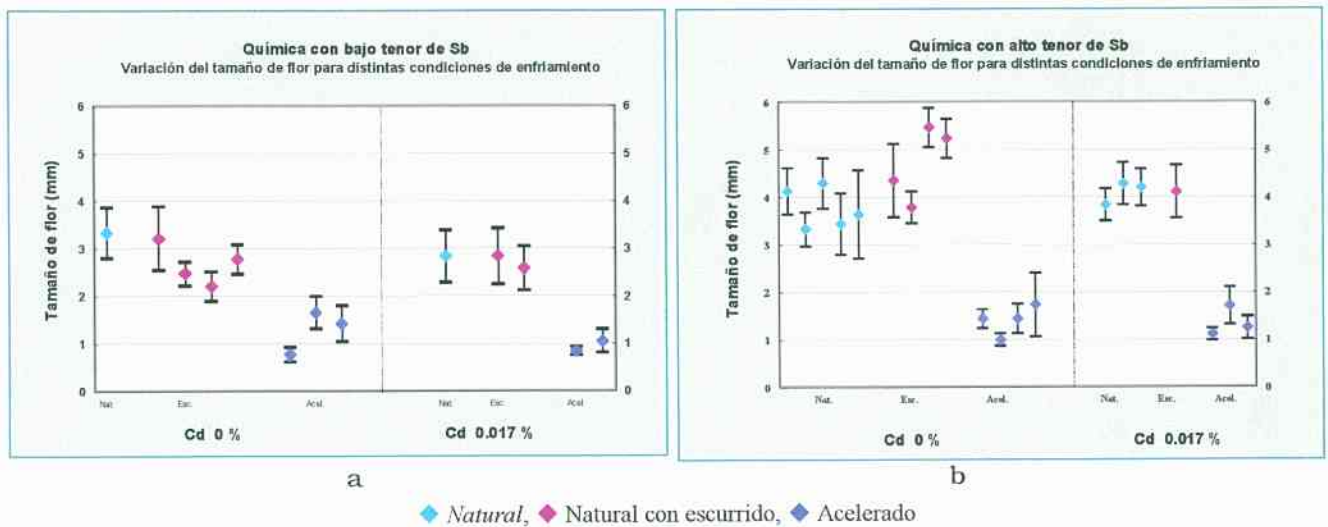


Figura 5.22. : Reducción del tamaño de flor: a) Bajo tenor de Sb, b) Alto tenor de Sb

5.3. - Microestructura y segregación

Baño con bajo tenor de Sb

Se encontraron dendritas paralelas y perpendiculares a la superficie de la chapa, en correspondencia con sectores brillantes y opacos respectivamente, en todas las probetas obtenidas con la química de bajo contenido de Sb, al igual que en material de línea (Ver 4.2.).

Se encontró también, que el cuerpo de las dendritas, está constituido por una fase rica en Zn, con muy bajos contenidos de Al en solución (Tabla 5.4.).

En el espaciado interdendrítico, se encontraron partículas alargadas, similares a las observadas en material de línea (Ver 4.2.). Por medio de microsonda electrónica (WDS), se detectó la presencia de Al, Sb y Zn en estas partículas, sin poder descartarse los efectos que se producen debido a la interferencia con la matriz. No se encontró Cd en estas partículas. También, se realizaron mapeos en SEM para ver la distribución de los elementos presentes (Figura 5.23.).

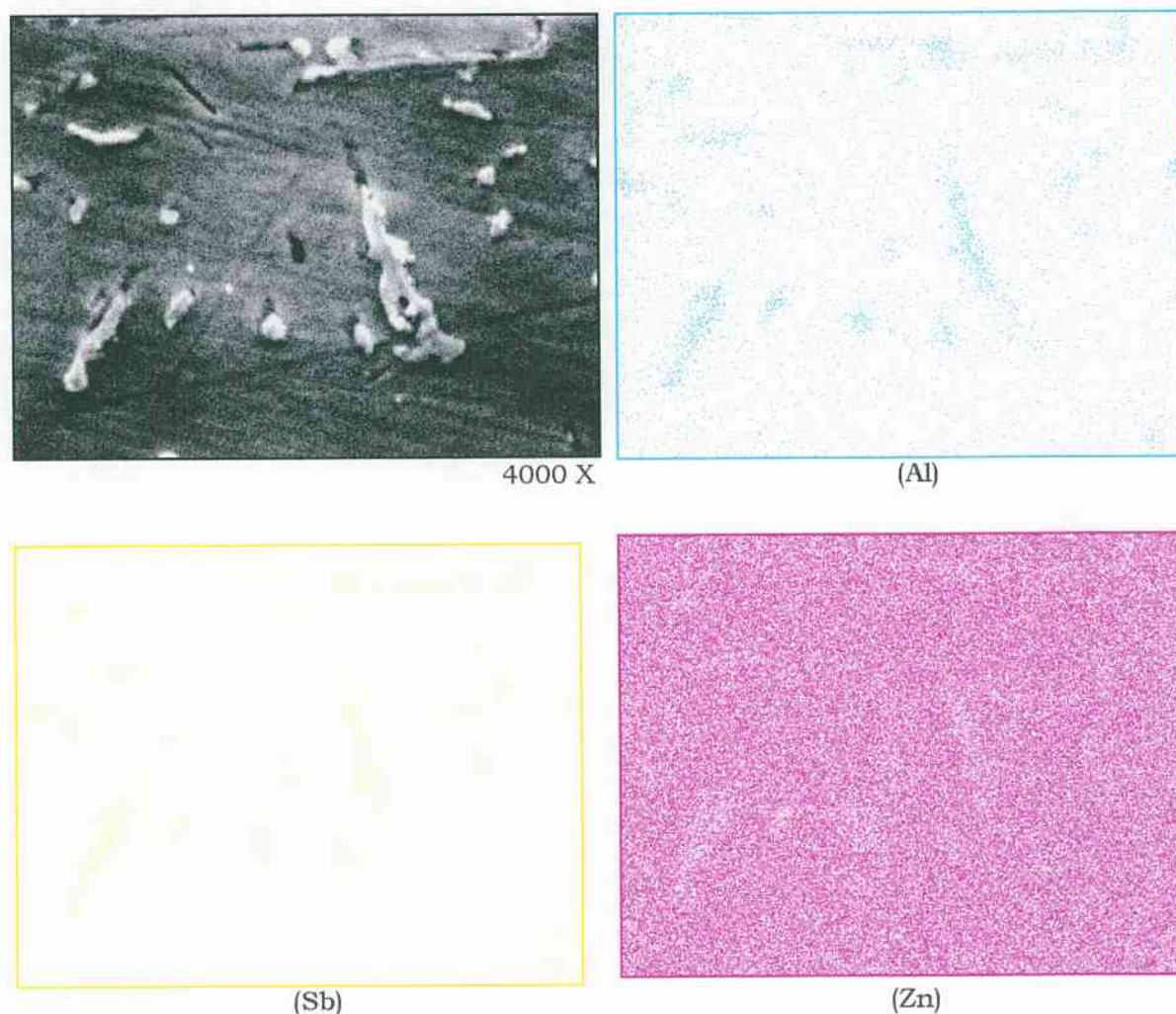


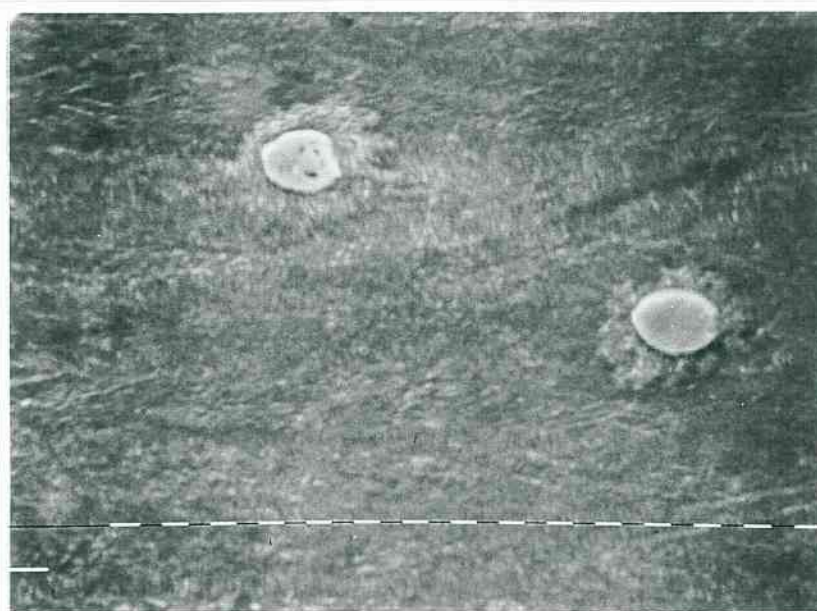
Figura 5.23. : Mapeo de composición de las partículas alargadas obtenido por EDS

Composición química % (p/p)					
Región	Técnica	Al	Sb	Cd	Zn
Dendritas	Microsonda (WDS)	0.29	0	0	99.71

Tabla 5.4. : Composición química de las dendritas determinada por microsonda (WDS)

❖ Efecto del Cd

En las probetas obtenidas con 1,7 % (p/p) de Cd, se encontraron diferencias significativas en la microestructura: no sólo cambió apreciablemente su apariencia superficial, como se menciona en 5.1.2., sino que al revelar la microestructura de solidificación, no se encuentran las partículas alargadas de Al, Sb y Zn, sino que aparecen precipitadas unas partículas de forma redondeada, rodeadas por otra fase de distinta coloración (Figuras 5.24. y 5.25.).



3200 X

Figura 5.24. : Partículas redondas en probetas con alto contenido de Cd (SEM)



500 X

Figura 5.25. : Partículas redondas en probetas con alto contenido de Cd (Microsonda)

Se realizó un análisis cualitativo y cuantitativo de las partículas redondas mediante SEM-EDAX (EDS) y microsonda (WDS), detectándose Cd y Zn. En la Figura 5.26., se muestra el espectro EDAX de las partículas redondas y en la Tabla 5.5., se detalla su composición química.

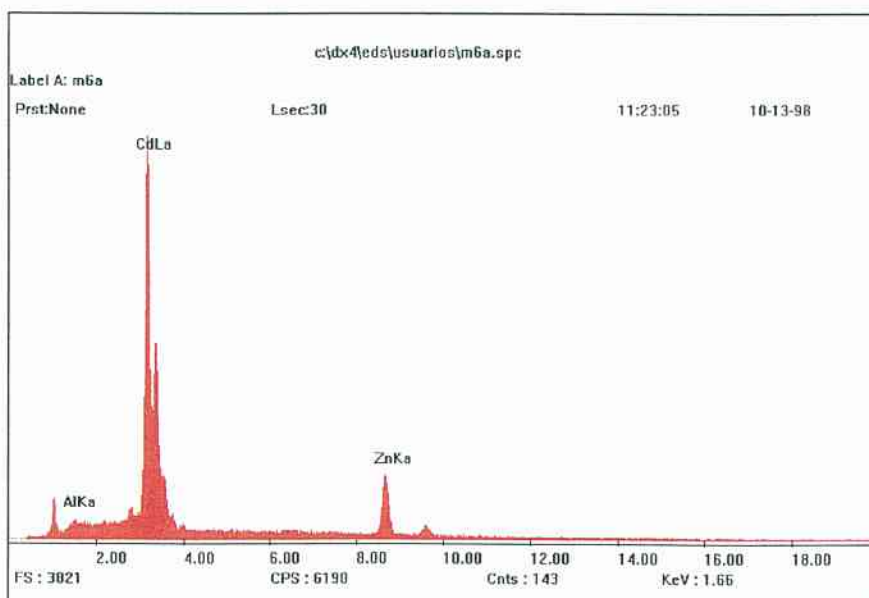


Figura 5.26. : Espectro EDAX de las partículas redondas

Composición química % (p/p)				
Sector	Cd	Zn	Al	Sb
Partícula	81.697	18.157	0.011	0
Fase que la rodea	3.810	95.717	0.436	0.037

Tabla 5.5. : Composición química de las partículas redondas determinada por microsonda (WDS)

Según el diagrama de fases binario Cd-Zn, estas partículas podrían corresponder al líquido eutéctico 82.6 % de Cd y 17.4 % de Zn (p/p) (Figura 5.27.).

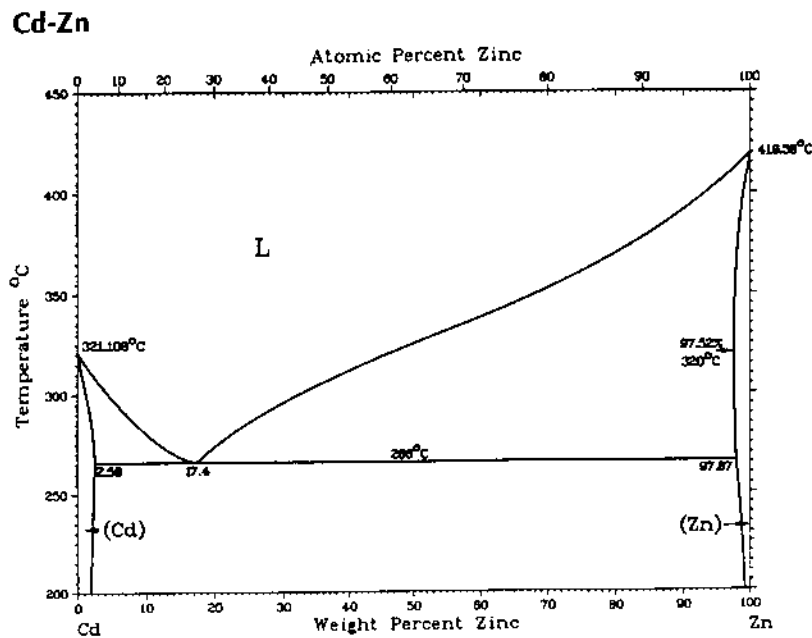


Figura 5.27. : Diagrama binario Cd-Zn [3]

Según Shindou [4], el Cd presente en cantidades mayores a 0.02 % en peso, promueve la formación de fisuras e incrementa la actividad electrolítica local, haciendo que el Zn actúe como ánodo. El Cd generalmente está presente como impureza y debe ser excluido del baño en la medida de lo posible.

❖ Efecto de la velocidad de enfriamiento

Con respecto al efecto de la velocidad de enfriamiento, según lo revelado en las microestructuras, existen diferencias en la distribución de las

orientaciones de las dendritas (paralela y perpendicular a la superficie de la chapa), entre las flores obtenidas mediante enfriamiento natural con o sin escurrido y las obtenidas por enfriamiento acelerado.

En el caso de enfriamiento natural, como se mencionó antes, se observan dendritas perpendiculares (sectores opacos) y dendritas paralelas (sectores brillantes).

En cambio, en el caso de enfriamiento acelerado, se observan dendritas paralelas a la superficie en la flor de aspecto brillante y simetría hexagonal y dendritas perpendiculares en otras regiones de la probeta con aspecto opaco. Esto puede deberse a que, como consecuencia de la nucleación en la interfase aire-Zn, se produce una rápida expansión de las ramas primarias en dirección paralela a la superficie de la chapa, dando como resultado flores con simetría hexagonal. Según lo reportado en la bibliografía [5], cuando se trabaja con esta condición de enfriamiento, existe una tendencia de las flores a crecer con sus planos basales (0001) paralelos a la superficie de la chapa.

Baño con alto tenor de Sb

En flores tipo “hoja de palmera”, al igual que en el material con bajo tenor de Sb, también se distinguen claramente dos orientaciones de las dendritas: paralela y perpendicular a la superficie. En cambio, en la flor “redondeada” predomina una sola orientación: la perpendicular a la superficie. Esto, además, tiene correspondencia con su apariencia superficial, la cual tiende a ser generalmente de tipo opaco.

Con enfriamiento acelerado, donde predomina la flor “minimizada” de aspecto brillante y al igual que el caso de la química con bajo contenido de Sb, predominan las dendritas paralelas a la superficie. En las regiones opacas, se observa la orientación perpendicular.

En el espaciado interdendrítico, se observan partículas alargadas constituidas por Al, Sb y Zn con anchos del orden del micrón y partículas grandes constituidas por Al y Sb, del orden de los 10 μm , distribuidas en forma

aleatoria. Estas últimas, corresponden según el diagrama de fases binario Al-Sb, al compuesto intermetálico AlSb (Ver 4.2.). Para esta química, no se detecta la presencia de Cd en ninguna de estas partículas. En la Figura 5.28., se muestra un mapeo de composición de las partículas grandes, donde se evidencia la presencia de Al y Sb y la ausencia de Zn. La composición química de las partículas grandes determinada por microsonda (WDS), se detalla en la Tabla 5.6.

Composición química % (p/p)						
Región	Técnica	Al	Sb	Cd	Zn	Al/Sb
Partículas grandes	Microsonda (WDS)	19.12	80.88	0	0	0.24

Tabla 5.6. : Composición química de partículas alargadas y grandes determinadas por microsonda (WDS)

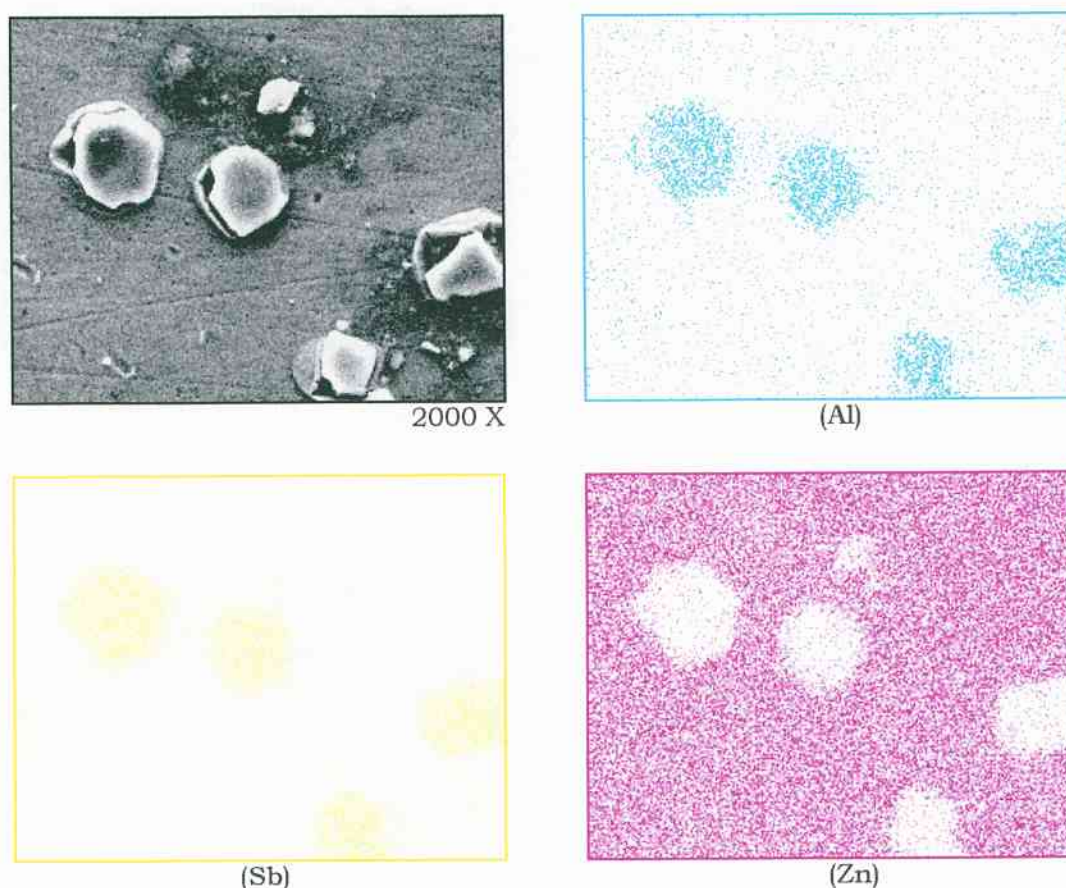


Figura 5.28.: Mapeo de composición de las partículas grandes (EDS)

Un perfil de concentraciones determinado por microsonda electrónica (WDS), permite ver la distribución de los aleantes, producto de la microsegregación (Figura 5.29.). El perfil se obtuvo realizando análisis cuantitativos cada 2 μm . En este caso, se atravesó una dendrita y dos regiones interdendríticas consecutivas, correspondientes al sector brillante de una probeta con alto tenor de Sb con 0.035 % en peso de Cd y para la condición de enfriamiento natural. Se observa un enriquecimiento de Sb y Al en el espaciado interdendrítico.

Al igual que el caso de probetas de línea, no se detectó Cd precipitado, ni segregado en el espaciado interdendrítico. Esto estaría relacionado con su mayor solubilidad en el Zn respecto del Sb, lo que le permitiría permanecer en solución sólida en tenores menores que el umbral de detección de la microsonda.

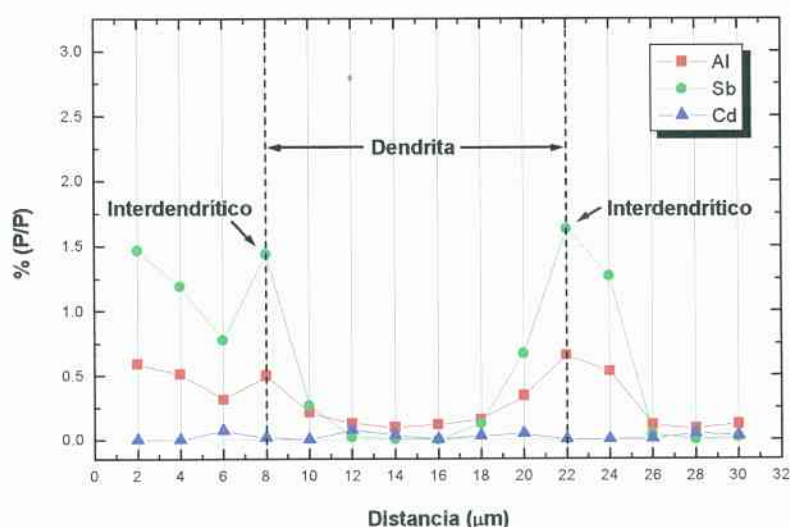


Figura 5.29. : Perfil de concentraciones en probeta con alto tenor de Sb, obtenido mediante microsonda electrónica (WDS)

❖ Efecto de la velocidad de enfriamiento

Con respecto al efecto de la velocidad de enfriamiento, en las microestructuras se observan distintas orientaciones de las dendritas, de

acuerdo a si la morfología de la flor es tipo “hoja de palmera” o “redondeada”. En flores tipo “hoja de palmera”, se distinguen las dos orientaciones de las dendritas (paralela y perpendicular a la superficie), mientras que en la flor “redondeada” predomina una sola orientación: la perpendicular a la superficie. Con enfriamiento acelerado, al igual que en el baño con bajo tenor de Sb, la flor tiene apariencia brillante con sus dendritas paralelas a la superficie de la chapa. En otros sectores que no pertenecen a la flor, se observa la orientación perpendicular.

5.4. - Macrosegregación

Se analizaron en superficie muestras sin pulir, mediante la técnica de microsonda electrónica (WDS). Se realizaron análisis cuantitativos en áreas de 50 x 50 μm . Se trabajó con muestras no pasivadas (Ver 2.5.).

Baño con bajo tenor de Sb

Se observaron diferencias, en las concentraciones de Al y Sb de sectores opacos y brillantes. No se detectó la presencia de Cd segregado en la superficie. En la Tabla 5.7., se detallan los análisis cuantitativos realizados con microsonda para cada una de las regiones.

Composición química % (p/p)			
Sector	Al	Sb	Cd
Brillante	0.540	0.277	0
Opaco	1.145	0.986	0.092

Tabla 5.7. : Macrosegregación superficial de muestras sin pulir con bajo tenor de Sb
(Flor tipo “hoja de palmera”)

En la Figura 5.30., se muestran los valores de concentración de Al, Sb y Cd, medidos en distintas probetas. En el sector opaco, tanto el Sb como el Al, se encuentran en concentraciones mayores que en el sector brillante.

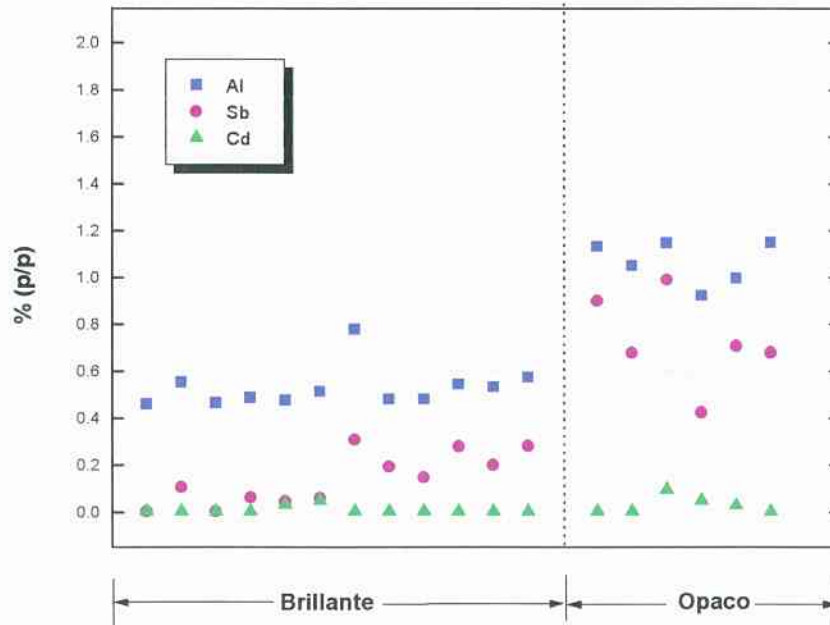


Figura 5.30. : Macrosegregación superficial de muestras sin pulir con bajo tenor de Sb (Flor tipo “hoja de palmera”)

También se analizó la macrosegregación de muestras sin pulir con 1.7 % (p/p) de Cd. Se detectó la presencia de Cd, tanto en el interior de las dendritas como en las regiones interdendríticas. En la Tabla 5.8., se muestran las concentraciones medidas en cada región y en la Figura 5.31., se observa principalmente la segregación de Cd y Al a nivel superficial.

Composición química % (p/p)				
Sector	Cd	Zn	Al	Sb
Interdendrítico	0.844	98.703	0.448	0
Dendrítica	1.300	98.139	0.481	0.036

Tabla 5.8.: Macrosegregación superficial en probetas con alto contenido de Cd

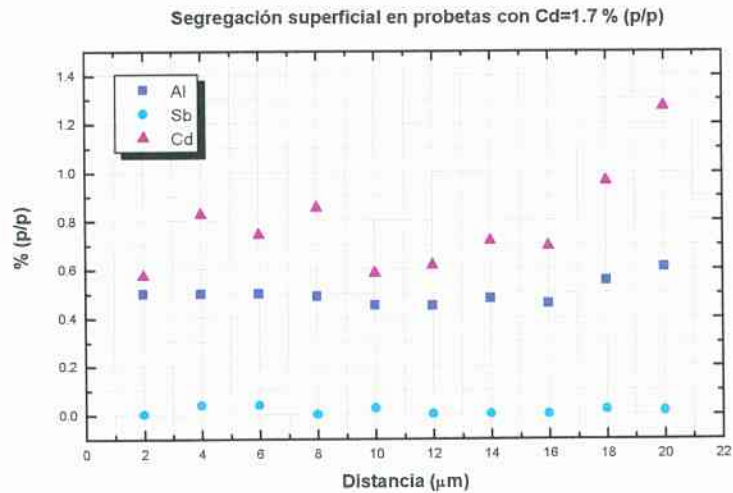


Figura 5.31. : Macrosegregación superficial para alto contenido de Cd

Baño con alto tenor de Sb

En la Figura 5.32., se esquematizan los valores medidos de Al, Sb y Cd en flor “redondeada” de distintas probetas. Como puede verse, no hay diferencias significativas en la segregación de Al y Sb, debido a que no se observan sectores diferenciados como en el caso de la flor tipo “hoja de palmera” (Tabla 5.9.). Respecto al Cd, no se lo encontró segregado en la superficie.

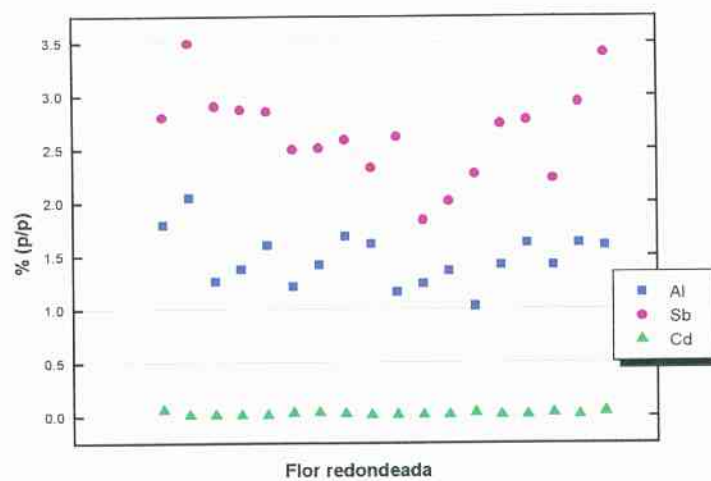


Figura 5.32. : Macrosegregación superficial de muestras sin pulir con alto tenor de Sb (Flor tipo “redondeada”)

Composición química % (p/p)		
Al	Sb	Cd
1.251	2.896	0
1.149	2.608	0.004
1.399	2.729	0

Tabla 5.9. : Macrosegregación superficial de muestras sin pulir con alto tenor de Sb (Flor tipo “redondeada”)

Haciendo un análisis de la composición a mayor profundidad (muestra pulida), se observa una disminución en el contenido de Al y Sb, muy leve en el caso del Al y muy marcada en el caso del Sb (Figura 5.33.). Esto podría indicar que el frente de solidificación avanza desde la interfase acero-Zn.

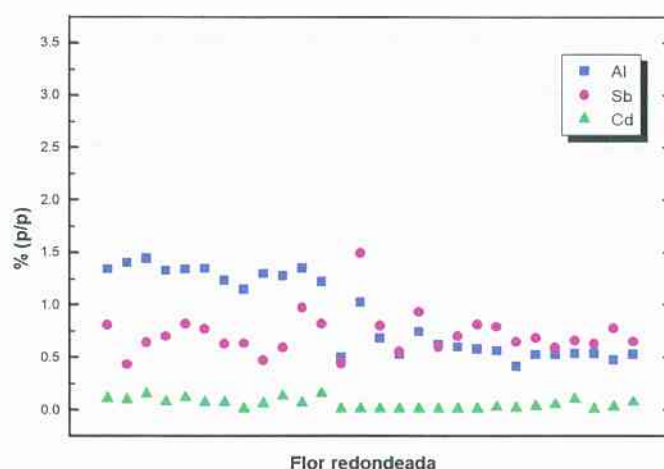


Figura 5.33. : Macrosegregación a mayor profundidad en flor tipo “redondeada” (Alto tenor de Sb)

En cambio, se encontraron diferencias en la macrosegregación superficial de muestras con enfriamiento acelerado. En esta condición, se obtuvieron flores de apariencia brillante y regiones opacas que no pertenecen a la flor. Los análisis cuantitativos muestran una mayor segregación de Al y Sb en las regiones opacas, mientras que en las flores brillantes, los valores medidos son similares a los obtenidos en química con bajo tenor de Sb. Tampoco se detectó Cd trabajando con esta condición de enfriamiento. Los resultados se resumen en la Tabla 5.10.

Composición química % (p/p)			
Zona	Al	Sb	Cd
Flor brillante	0.553	0.362	0
Opaca	1.242	2.341	0.075

Tabla 5.10. : Macrosegregación superficial de muestras sin pulir con alto tenor de Sb
(Flor obtenida mediante enfriamiento acelerado)

Resumiendo, cuando se trabaja bajo condición de enfriamiento natural, se obtiene generalmente la flor “redondeada”, con una segregación superficial uniforme de Al y Sb. Cuando se trabaja con enfriamiento acelerado, se tiende a obtener una flor de apariencia brillante, en donde los sectores opacos no pertenecen a la flor. En la Figura 5.34., se muestran los resultados correspondientes a las dos condiciones de enfriamiento.

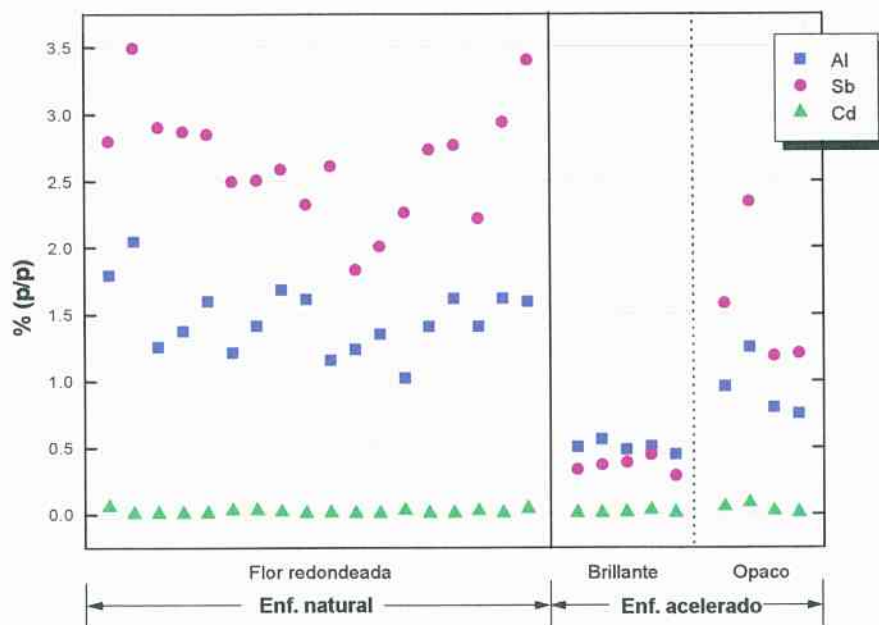


Figura 5.34. : Comparación de la macrosegregación superficial obtenida mediante distintas condiciones de enfriamiento (natural y acelerado) en baño con alto tenor de Sb

5.5. - Difracción de Rayos X y textura cristalográfica

Por medio de la técnica de difracción de Rayos X, se realizaron difractogramas y figuras de polos, en probetas galvanizadas de simulador, obtenidas bajo condición de enfriamiento natural y acelerado.

En el caso de la química con alto tenor de Sb, bajo condición de enfriamiento natural, el difractograma que se realizó sobre la interfase aire-Zn de una flor “redondeada”, mostró un pico muy intenso en el plano $(11\bar{2}0)$, que corresponde al ángulo $2\theta = 43.24^\circ$ y otro de menor altura en el plano (0001) , correspondiente al ángulo $2\theta = 36.30^\circ$ (Figura 5.35.). En la misma probeta, se realizó otro difractograma, pero en una zona en las proximidades del acero base, encontrándose un pico muy intenso en el plano (0001) y otro de menor importancia en el plano $(11\bar{2}0)$ (Figura 5.36.). Es decir, que en la zona de la interfase acero-Zn, región en la que se produce la nucleación de los cristales de Zn, existe textura cristalográfica en el plano (0001) .

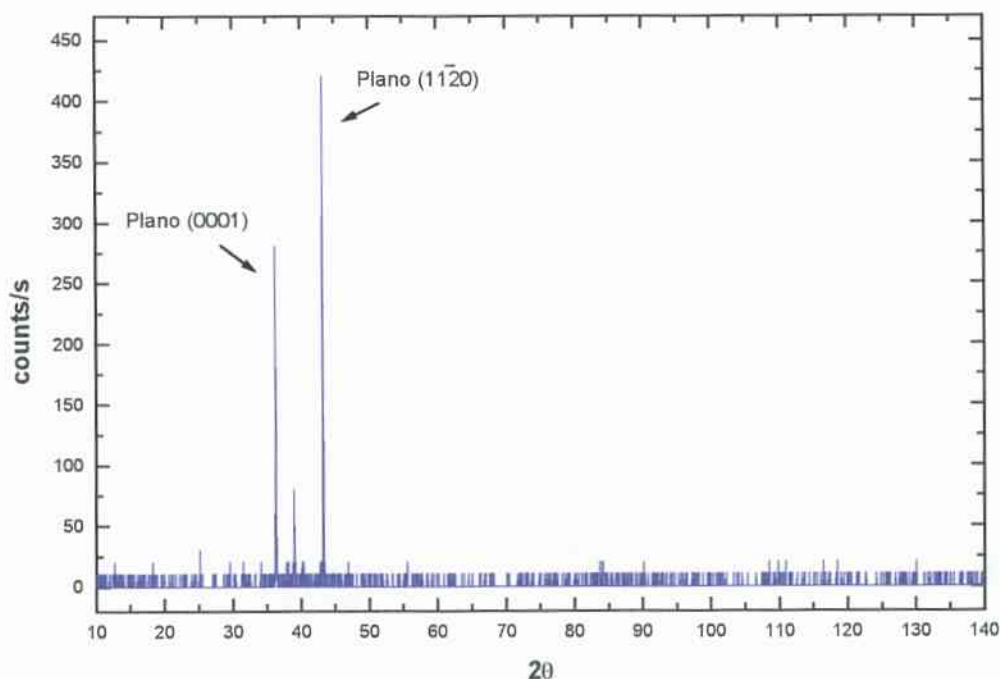


Figura 5.35.: Difractograma sobre la interfase aire-Zn para el caso de flor “redondeada” (Alto tenor de Sb)

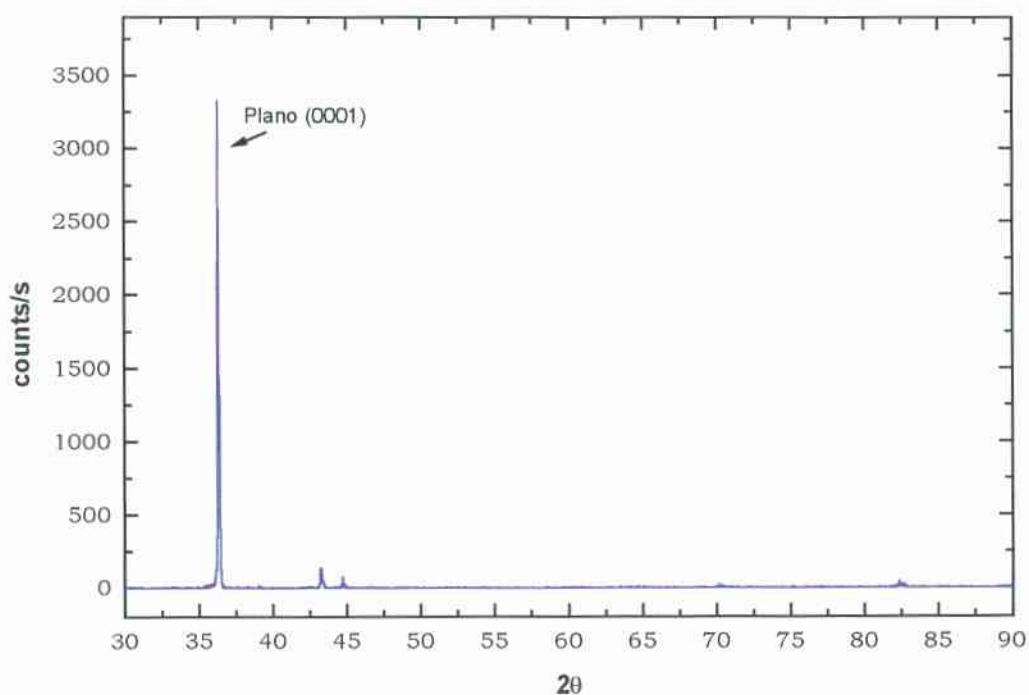


Figura 5.36.: Difractograma sobre una región próxima a la interfase acero-Zn (Alto tenor de Sb)

En la interfase aire-Zn de las probetas con bajo tenor de Sb, obtenidas mediante enfriamiento acelerado, aparece un pico muy intenso en el plano (0001), por lo tanto existe una orientación preferencial en la que los cristales de Zn crecen, y ésta es la que tiende a que el crecimiento se produzca con los planos basales orientados en dirección paralela a la superficie de la chapa (Figura 5.37.). En este caso, la nucleación se produce en la interfase aire-Zn (superficie de la chapa) y el frente de solidificación avanza hacia el interior del recubrimiento. Una figura de polos, realizada sobre el plano (0001), verifica la textura desarrollada (Figura 5.38.).

En muestras con enfriamiento acelerado de la química con alto tenor de Sb, se observa lo mismo que en el caso anterior: un pico muy intenso en el plano (0001), correspondiente a la zona donde se produce la nucleación en la interfase aire-Zn (Figura 5.39.).

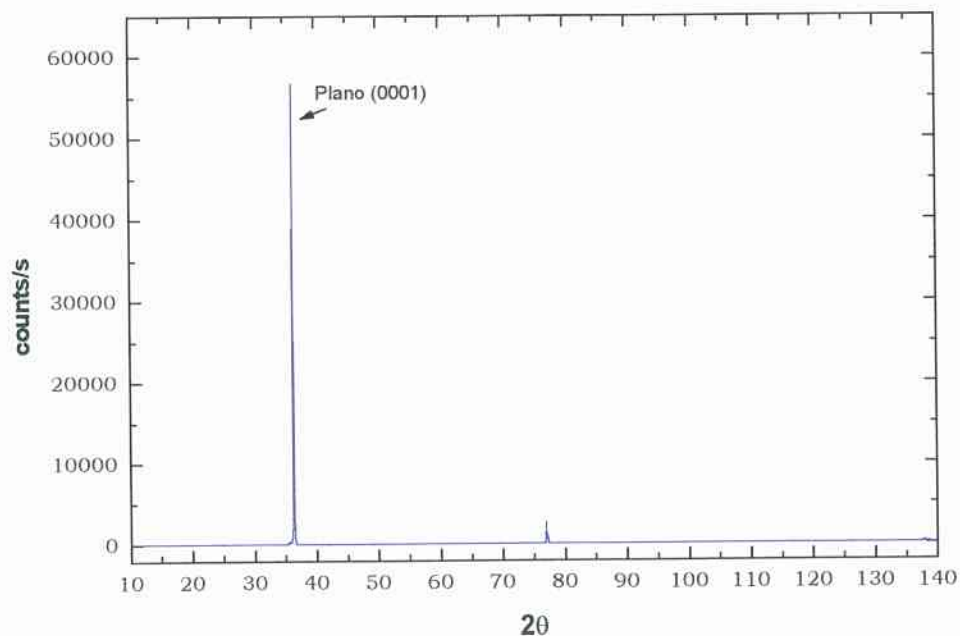


Figura 5.37.: Difractograma obtenido sobre la interfase aire-Zn para el caso de enfriamiento acelerado (Bajo tenor de Sb)

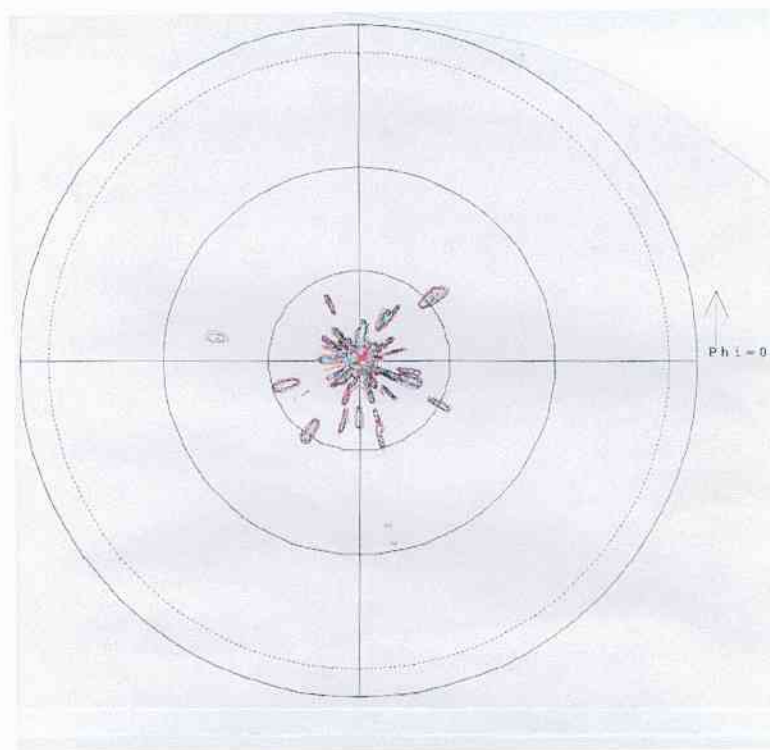


Figura 5.38. : Figura de polos referida al plano (0001), en la interfase aire-Zn de una probeta obtenida mediante enfriamiento acelerado (Bajo tenor de Sb)

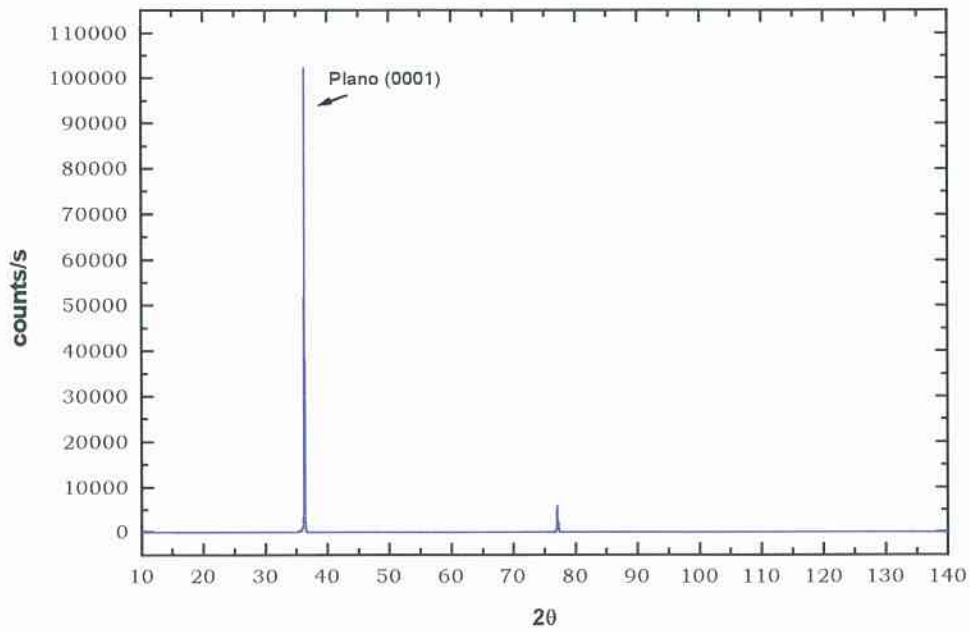


Figura 5.39.: Difractograma obtenido sobre la interfase aire-Zn para el caso de enfriamiento acelerado (Alto tenor de Sb)

5.6. - Resistencia a la corrosión

Se realizó un ensayo de corrosión acelerado, para evaluar la posible incidencia de la composición química sobre la resistencia a la corrosión. Se ensayaron las siguientes químicas:

Químicas ensayadas % (p/p)	
Sb	Cd
0.05	0
	0.035
	0.017
	0.035
0.50	0
	0.017
	0.035

Tabla 5.11. : Químicas empleadas en los ensayos de resistencia a la corrosión

En todas las probetas, se utilizó la cuchilla para regular el espesor del recubrimiento (escurrido). Las correspondientes a la química con alto tenor de Sb, presentaban morfología "redondeada" en todos los casos, y las correspondientes a la química con bajo tenor de Sb, morfología tipo "hoja de palmera".

Las probetas no fueron pasivadas. Se utilizó la cámara de humedad, ya que la cámara de niebla salina es muy agresiva. Las probetas se ubicaron a 90° de la horizontal y se utilizó la cámara a 40°C y con 100 % humedad relativa.

A las 24 hs de ubicadas en la cámara, se observó un opacamiento de la superficie del material y un contraste en el tono gris de las flores con distinta orientación. No se detectaron diferencias entre las probetas con distinta composición química ensayadas.

Luego de 48 hs de exposición, se detectó la presencia de una capa delgada de óxido blanco, sin diferencias entre las probetas. Esta capa de óxido blanco se engrosó con el tiempo, pero no se encontraron diferencias entre las distintas probetas.

En resumen, no se detectó influencia de la composición química sobre la resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS

-
- [1] J. Faderl, W. Maschnek and J. Strutzenberger, *Galvatech* '95.
 - [2] Yong-Wu Kim and S. Patil, *Intergalva* '95.
 - [3] *Metals Handbook*, 9th Edition, Volume 3, "Alloy phase diagrams", "Binary alloy phase diagrams", 1992.
 - [4] Y. Shindou and M. Kabeya, United States Patent, Patent Number 4,812,371, Date of Patent: Mar. 14, 1989, Nippon Steel Corporation, Tokyo, Japan, Aug. 4, 1987, Pág. 1-14.
 - [5] R. Kiusalaas, G. Enberg, H. Klang, E. Schedin and L. Schon, *Galvatech 89*, Proceedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 1989, Pág. 485-492.

C A P Í T U L O 6

DISCUSION

Las diferentes morfologías de flor observadas en el enfriamiento natural, pueden asociarse a distintas orientaciones de las dendritas. En las zonas brillantes, las dendritas crecen paralelas a la superficie, mientras que en los sectores opacos o las flores redondeadas (también de aspecto opaco), lo hacen inclinadas o perpendiculares respecto de la chapa. En los difractogramas obtenidos en estos materiales, se identifican a los planos (0001) y $(11\bar{2}0)$, paralelos a la superficie de la chapa. En las proximidades del acero, la orientación preponderante es la correspondiente al plano (0001) paralelo a la superficie. Hacia el interior del recubrimiento y a medida que nos acercamos a la interfase aire-Zn, la proporción de planos $(11\bar{2}0)$ paralelos a la chapa aumenta.

La dirección de crecimiento de las dendritas y los resultados de textura podrían interpretarse considerando que en las zonas brillantes, las dendritas crecen con el plano (0001) paralelo a la superficie de la chapa, siguiendo alguna de las direcciones de máximo crecimiento $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. En el caso de las zonas opacas, los planos $(11\bar{2}0)$ son los paralelos a la superficie y por ende, los (0001) son normales a ella, es decir que las dendritas crecen en alguna de las direcciones de máximo crecimiento de ese plano. Los análisis de segregación, en coincidencia con las observaciones precedentes, indican que en los sectores brillantes, la segregación superficial es menor que en los opacos. La segregación de aleantes hacia la superficie, como el Sb en las zonas opacas, puede estar vinculada a cambios en el aspecto superficial del galvanizado que ocurren durante el almacenamiento o uso de las chapas. Este

fenómeno se denomina ennegrecimiento y es causa de reclamos por parte de los usuarios [1].

En el caso de enfriamiento natural, la extracción de calor tiene lugar a través de la chapa en mayor medida y en menor proporción a través de la interfase aire-Zn. Para poder predecir el perfil térmico dentro de la capa de Zn, sería necesario recurrir a una técnica de modelado. Teniendo en cuenta las direcciones de extracción de calor, en las proximidades de la chapa, las dendritas con mayor posibilidad de crecimiento serán aquellas que tengan las direcciones $\langle 1010 \rangle$ paralelas al plano de la chapa, a medida que nos acercamos a la superficie aire-Zn, direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ con otra orientación tendrán la chance de crecer.

El estudio de la macrosegregación en la superficie y en el interior del recubrimiento de flores “redondeadas”, muestra una mayor concentración de aleantes hacia la superficie, indicando que el avance del frente de solidificación, se produce desde la interfase acero-Zn hacia la superficie del recubrimiento. Sobre flores “hoja de palmera”, se efectuaron pocos análisis de este tipo y los resultados obtenidos no presentaron una única tendencia, por lo cual no permiten llegar a una conclusión.

Lo reportado previamente estaría indicando que, en el caso del enfriamiento natural, la nucleación se produce en la interfase acero-Zn con un posterior crecimiento competitivo. La influencia de la rugosidad de la chapa sobre el tamaño de flor, observada en estudios previos efectuados sobre material con enfriamiento natural, está avalando que la nucleación tiene lugar en la interfase acero-Zn [2].

El mayor tenor de Sb aumenta el tamaño de flor, en coincidencia con lo reportado por otros autores para el Pb [3], indicando un efecto del Sb sobre la tensión interfacial sólido-líquido y a través de ella, sobre la velocidad de crecimiento de las dendritas.

En los ensayos con enfriamiento acelerado, las flores obtenidas, además de ser muy pequeñas, se caracterizan por tener apariencia brillante y simetría hexagonal. Tal como se encontró en el material ensayado en el simulador, en

las zonas brillantes, estas flores están constituidas sólo por dendritas paralelas a la superficie de la chapa. Las figuras de polos realizadas sobre la superficie aire-Zn, mostraron textura cristalográfica en el plano basal (0001).

Al usar enfriamiento acelerado, además de reducirse marcadamente el tamaño de flor, desaparecen las diferencias en morfología y tamaño de flor por efecto de la composición química, que fueron observadas en el caso de enfriamiento natural. En este caso, el efecto del enfriamiento acelerado sobre la nucleación parece ser más importante que el aumento de la velocidad de crecimiento de las dendritas por un incremento en el tenor de Sb.

Las observaciones referidas al efecto del enfriamiento sobre el tamaño de las flores, sumadas a la textura cristalográfica, estarían indicando una nucleación en la interfase aire-Zn y un crecimiento preferente de dendritas con el plano basal paralelo a dicha interfase. No puede descartarse que también, se generen núcleos en la interfase acero-Zn y que por lo tanto existan dos frentes de solidificación. Debido al reducido espesor de las capas de Zn depositadas en los ensayos de simulador, tal como se explicó en 3.4.1. y al no ser posible la observación de las probetas en el espesor, no pudo intentarse el análisis sobre la posibilidad de la existencia de dos frentes. Suponiendo la existencia de dos frentes de solidificación, habrá una zona en el interior del recubrimiento, a una determinada distancia de la superficie, en la que los dos frentes de crecimiento se encuentran y en la que debería observarse un aumento en la concentración asociado a la segregación de los aleantes. Esto podría verificarse mediante el uso de la técnica Quantitative Depth Profile, que permite realizar perfiles de composición a espesores variables, los cuales pueden fijarse con precisión, determinando así la distribución de todos los elementos presentes en el recubrimiento, desde la superficie hasta el acero base. De esta forma, se podría conocer con una mejor aproximación, si el avance de la solidificación ocurre desde una o desde las dos interfases.

El hecho de que el enfriamiento acelerado permita obtener un tamaño de flor uniforme y muy poco sensible a la variación de otros parámetros de proceso, ha llevado a las industrias a adoptar este tipo de enfriamiento.

Dado que en el enfriamiento acelerado, en cada flor se observa una sola orientación de las dendritas, las que parten de un núcleo en el centro de la flor, podría considerarse que cada flor es un grano y usar las palabras “flor” y “grano” como sinónimos. Bajo enfriamiento natural, se encontraron orientaciones distintas de las dendritas (paralela y perpendicular a la superficie de la chapa), que se corresponden con sectores de distinta apariencia, brillantes y opacos respectivamente. Por lo tanto, cada sector de la flor podría considerarse como un “grano” o cristal de Zn, si nos basamos en la definición de que dendritas con igual orientación cristalográfica pertenecen a un mismo grano.

REFERENCIAS

-
- [1] M. Zapponi y T. Pérez, CINI – FUDETEC, N° 1424/99.
 - [2] M. Zapponi y T. Pérez, CINI - FUDETEC, N° 1109/97, 1997.
 - [3] J. Strutzenberger and J. Faderl, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 29A, February 1998, Pág. 631-646.

C A P Í T U L O 7

CONCLUSIONES

- ❖ La microestructura de solidificación es de tipo celular-dendrítica en los dos materiales estudiados (0.05 y 0.50 % en peso de Sb). En ambos casos, se observaron dendritas orientadas en dos direcciones: paralela y perpendicular a la superficie de la chapa. Se encontró, además, una relación entre la microestructura y la apariencia macroscópica de las flores: los sectores brillantes se corresponden con dendritas paralelas a la superficie de la chapa y los opacos con dendritas perpendiculares.
- ❖ En ambos materiales, se observaron partículas alargadas segregadas en el espaciado interdendrítico con anchos del orden del micrón, las cuales contienen Al, Sb y Zn. En particular, en el material con alto tenor de Sb, además, se encontraron otro tipo de partículas, más grandes (del orden de 10 μm), distribuidas en forma aleatoria. Se determinó que estas últimas, corresponden al compuesto intermetálico AlSb.
- ❖ En ambas químicas estudiadas, agregando bajos contenidos de Cd al baño de Zn (del orden de 0.05 % en peso), no se observa ningún efecto sobre la morfología, apariencia y tamaño de las flores. Tampoco afecta la microestructura de solidificación, ya que no se encuentra precipitado en forma de partículas, ni formando parte de las partículas alargadas halladas en el espaciado interdendrítico. No se detectó la presencia de Cd en la superficie del recubrimiento, por lo cual debe permanecer en solución sólida en la matriz de Zn, con una concentración menor que el umbral de detección de la microsonda. La adición de bajos contenidos de Cd, tampoco

afecta la resistencia a la corrosión. Sólo se observan cambios apreciables en la microestructura del recubrimiento, en la apariencia y tamaño de las flores, en el caso que se adicionan mayores tenores (1.7 % en peso).

- ❖ La forma de enfriamiento es la variable que condiciona la morfología, el tamaño y el modo de crecimiento de las flores. En todas las probetas ensayadas bajo condición de enfriamiento acelerado, las flores disminuyen apreciablemente su tamaño, debido a la creación de sitios de nucleación en la interfase aire-Zn, a la vez que desarrollan una mayor simetría hexagonal que las flores obtenidas por enfriamiento natural. Las ramas dendríticas se expanden en la direcciones $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (contenidas en el plano basal), que coinciden con las direcciones de extracción máxima de calor, en este caso, paralela a la superficie de la chapa. El avance del frente de solidificación se produce desde la interfase aire-Zn, sin descartarse la posibilidad de existencia de otro frente procedente de la interfase acero-Zn.
- ❖ Con enfriamiento natural, la nucleación se produce sólo en la interfase acero-Zn y los cristales crecen hacia la superficie. Como resultado se obtiene una flor distorsionada, que resulta de la competencia de cristales con distinta orientación y que se caracteriza por presentar sectores opacos y brillantes intercalados, a diferencia de la obtenida mediante enfriamiento acelerado, en donde toda la flor tiene apariencia brillante. En particular, en la flor “redondeada”, se comprobó que el crecimiento se produce hacia la superficie, ya que en base al estudio de la macrosegregación, se evidencia un enriquecimiento de Al y Sb en la superficie del recubrimiento.
- ❖ No se detectó con el ensayo realizado, sobre muestras sin pasivar, influencia de la composición química del baño en la resistencia a la corrosión, en el rango de composiciones estudiados.

- ❖ Se puso a punto una técnica metalográfica, que permitió revelar la microestructura de los “Galvanized Coatings”, tanto en la superficie como en el espesor de la chapa. Hasta el momento, no había disponible en bibliografía, una técnica adecuada para este tipo de recubrimientos.

A P E N D I C E 1

TECNICAS METALOGRAFICAS

a) Técnica metalográfica para revelar la microestructura de los recubrimientos Hot-Dip

Vista del corte

❶ *Corte y montaje*

Se colocan en un montaje de acrílico, dos probetas de 2 cm x 1.5 cm, cortadas con guillotina, dispuestas a 90° o inclinadas.

❷ *Desbaste y pulido con papeles abrasivos*

Se desbasta en cinta mecánica con papel 120, mojando con agua para evitar el recalentamiento de la probeta y las posibles transformaciones del material. Conviene que el tiempo de esta etapa sea el mínimo posible, para que se eliminen los efectos producidos por el corte. La probeta debe ser colocada en dirección paralela a la cinta, para evitar el redondeo de los bordes y en consecuencia, del recubrimiento. Hay que tener en cuenta, que los efectos de redondeo, se producen por trabajar con materiales de diferente dureza (Zn < acero).

Se continúa con papeles abrasivos de granulometría 220, 320, 400 y 600 en discos mecánicos, empleando agua como lubricante. Cuando la probeta no queda completamente plana, se debe comenzar nuevamente desde papel 120 o

bien desde 220. Entre papel y papel, la muestra se debe rotar: no conviene girar 90°, sino inclinar la muestra solamente 45°. Es conveniente, hacer esto dos veces mientras se utiliza el mismo papel, para evitar el redondeo de los bordes. La probeta debe colocarse de manera tal, que las líneas de pulido estén en dirección paralela al corte de la chapa. Al cambiar de un papel a otro de granulometría distinta, la muestra debe enjuagarse con agua, luego con etanol y secar.

Luego le sigue una etapa de pulido manual con papel de granulometría 2500, pero utilizando etanol como lubricante. Esta etapa adicional, permite reducir el tiempo de pulido con pasta de diamante de 3 μm . Conviene que, al finalizar esta etapa, las líneas de pulido queden paralelas a los bordes.

Después del pulido con papeles abrasivos, se limpia la muestra empleando ultrasonido, de forma tal, de eliminar restos de partículas de SiC. Durante esta etapa, puede producirse arrastre de material, tanto de acero como de Zn.

③ Pulido con pastas de diamante

En esta etapa, se utiliza disco de pulido mecánico con paño de pelo corto. El tiempo de duración debe ser el mínimo posible (no mayor de 10 minutos), debido a que aquí, es donde se produce el mayor redondeo de los bordes y del recubrimiento.

Una opción alternativa para evitar el redondeo, es trabajar con pulido por vibración con óxido de magnesio (granulometría similar a la pasta de diamante de 3 μm). No se obtienen buenos resultados si la vibración es excesiva.

Luego le sigue el pulido con pasta de diamante de 1 μm ; aquí conviene apoyar la muestra sobre el disco, sin desplazarla. Es conveniente que el tiempo en esta etapa no sobrepase los 3 minutos. Luego se lleva a limpieza mediante ultrasonido durante 5 minutos.

❶ Ataque químico

El reactivo adecuado para los recubrimientos galvanizados es el amyl nital al 2% (2 % de HNO_3 en alcohol amílico). La solución con alcohol amílico permite hacer un ataque más lento y controlado que con el nital al 2 % (2 % de HNO_3 en alcohol etílico). El tiempo de ataque aconsejado es de 20 a 30 segundos. Para evitar la aparición de manchas, es fundamental retirar la muestra del recipiente y colocarla en otro con etanol sin secar previamente, llevándolo inmediatamente a limpieza con ultrasonido durante 5 minutos. Luego, la probeta se retira del recipiente, se enjuaga con alcohol y se seca.

Vista de la superficie

❶ Corte y pulido con papeles abrasivos

Las chapas galvanizadas se cortan con guillotina en probetas de 2.5 cm x 2 cm y se pulen en disco mecánico con papel de granulometría 600 lubricando con agua. Los bordes se pulen más rápido y al poco tiempo se distingue el acero, que tiene una coloración diferente al del recubrimiento de Zn. Conviene pulir hasta que las flores desaparezcan por completo, de manera tal, de obtener una superficie totalmente lisa y uniforme.

Luego, se pule con papel de granulometría 2500 en forma manual y lubricando con alcohol. Se lleva a limpieza con ultrasonido durante 5 minutos, para eliminar restos de partículas de abrasivo.

❷ Pulido con pastas de diamante

Se pule con pasta de diamante de 3 μm durante 5 minutos y con pasta de diamante de 1 μm , durante 3 minutos. Cuando se utiliza pasta de diamante de

1 μm , conviene dejar la muestra simplemente apoyada sin desplazarla en el disco. Luego se lleva a limpieza con ultrasonido durante 5 minutos.

③ *Ataque químico*

Se ataca con amyl nital al 2 % (2 % de HNO_3 en alcohol amílico). El tiempo de ataque puede variar entre 50 seg y 90 seg. Inmediatamente después del ataque y sin secar, la muestra se coloca en un recipiente con alcohol etílico y se lleva a limpieza con ultrasonido. De esta forma la probeta aparece libre de manchas.

b) Réplicas extractivas

Se realizaron réplicas extractivas con el fin de separar las partículas segregadas de las regiones interdendríticas y poder determinar su composición química, sin la interferencia del acero.

Las muestras, después de ser pulidas y reveladas, se metalizaron con carbono. Luego de seccionar la película, se utilizó amyl nital al 2 % para producir el desprendimiento de las láminas, que fueron recogidas en soportes de Cu. Las muestras obtenidas fueron observadas y analizadas en SEM.

APENDICE 2

MICROSONDA

La técnica utiliza un sistema dispersivo en longitudes de onda (Wavelength Dispersive System), que permite la medición de la intensidad de los rayos x característicos generados en una muestra incógnita, cuando se hace incidir un haz muy fino de electrones, acelerado por una diferencia de potencial de 20 kV. La longitud de onda característica (λ), correspondiente al haz de rayos x emitido por la muestra, se selecciona mediante el posicionamiento de un cristal monocromador, de manera tal que el haz de rayos x, incida sobre los planos cristalinos en la condiciones de difracción de Bragg, utilizándose un detector a flujo gaseoso para la recepción de la radiación monocromada [1].

$$\text{Condición de Bragg} \rightarrow 2 d \cdot \sin \theta = n \lambda$$

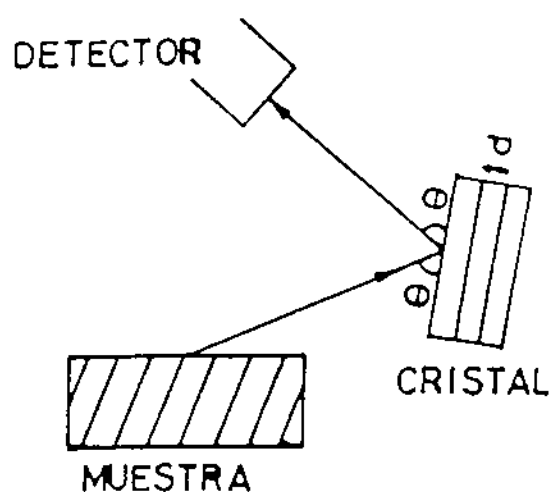


Figura A : Sistema dispersivo en longitudes de onda

En la determinación cuantitativa de la composición, se comparan las intensidades (número de cuentas por unidad de tiempo) de radiaciones características de la muestra y un patrón. El objetivo del análisis cuantitativo consiste en obtener las concentraciones másicas (C_i) de los elementos presentes, a partir del cociente de intensidades de rayos x emitidas por la muestra y el patrón (I_i y $I_{(i)}$ respectivamente). Esta relación (k_i), es denominada comúnmente como intensidad relativa, concentración aparente o cociente k (k-ratio). Para poder llegar a estimar concentraciones, es necesario hacer un pasaje de la relación de intensidades de rayos x a la relación de concentraciones entre la muestra y el patrón. Este pasaje no es lineal e incluye las correcciones por número atómico, absorción y fluorescencia dadas por el método ZAF.

$$k_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} = C_i \cdot k_z \cdot k_A \cdot k_F$$

Para películas delgadas sobre sustratos, la técnica permite calcular el espesor y la composición química de la película y del sustrato, mediante el uso del programa "GMR Electron Probe Thin Film Microanalysis" [2]. En este programa, la intensidad de rayos x característica generados a una profundidad ρz (espesor másico), es proporcional al área bajo la curva de la función $\phi(\rho z)$. Mediante el empleo de una base de datos con numerosas curvas $\phi(\rho z)$, determinadas experimentalmente, se desarrollan las expresiones que permiten predecir la curva $\phi(\rho z)$ generada. Teniendo en cuenta, que el volumen de interacción de la muestra con el haz de electrones, es de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$, el programa realiza un proceso de iteración para resolver un sistema de ecuaciones, donde las incógnitas son el espesor de la película, la composición de la película y del sustrato. Para la determinación de cualquiera de estas incógnitas, es necesario que todas las capas a caracterizar, incluso el sustrato, emitan radiación evitándose que sea absorbida por capas superiores. En una capa de composición desconocida, todos los elementos presentes deben ser

medidos, excepto los que se determinan por estequiometría. Puede ocurrir que un elemento esté presente en varias capas, en ese caso su concentración sólo puede ser incógnita en una de ellas. En este caso, se determinó el espesor del compuesto intermetálico suponiendo la composición química de la película (Fe_2Al_5) y la del sustrato (Fe).

REFERENCIAS

- [1] G. L. Vigna, *"Caracterización puntual de los materiales por Microsonda Electrónica"*, PMM/A 128-93, OEA CNEA, 1993.
- [2] R. A. Waldo, D. E. Newbury, *"An iteration procedure to calculate film compositions and thicknesses in electron-probe microanalysis"*, Microbeam Analysis, 1988.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C.A.C
