

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS GALVANIZADOS Y ALEACIONES DE CINC

Máster Universitario en
Ingeniería de Materiales y Fabricación

Trabajo Fin de Máster

Iker Irisarri Alzate

Carlos Berlanga Labari

Andreu Cortiella i Vilaubi

Pamplona, 20/09/2022

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría tomar este apartado para dar las gracias a todas las personas que me han apoyado durante la realización de este trabajo. Primero, me gustaría agradecer a Carlos Berlanga por guiarme en todo el proceso y darme la oportunidad de trabajar junto a él. A su vez, agradecer a Andreu Cortiella i Vilaubi por la ayuda que nos ha prestado y los materiales que nos ha facilitado.

Por otro lado, quisiera mencionar a los compañeros del laboratorio de materiales por facilitarme las cosas y resolverme las dudas que me aparecían durante los ensayos. Además, agradecer a los profesores y trabajadores del área de talleres por ayudarme cuando ha sido necesario.

Por último, me gustaría dar la gracias a todas las personas que me han apoyado en el periodo de este trabajo, a mi familia y amigos. Gracias por hacerme continuar hacia adelante.

RESUMEN

El objetivo principal del trabajo es analizar los resultados obtenidos sobre la resistencia a la corrosión de varios aceros galvanizados. Los aceros para analizar serán electrocincado, galvanizado en caliente, Magnelis® y galfan. Se llevará a cabo una caracterización del recubrimiento para estudiar su morfología y composición.

Para analizar la resistencia a la corrosión se van a utilizar diferentes ensayos. El primero será un ensayo de corrosión acelerados en una cámara de niebla salina. El segundo, un ensayo de tipo electroquímico.

El proyecto se realizará con la colaboración del centro tecnológico Naitec, que ha sido quien ha facilitado los materiales.

LISTA DE PALABRAS CLAVE

- Comportamiento frente a la corrosión.
- Galvanizado en caliente.
- Magnelis®.
- Galfan.
- Electrocincado.
- Ensayos de corrosión acelerados.
- Curvas de polarización.

ABSTRACT

The main objective of the project is to analyse the results obtained on the corrosion resistance of various galvanised steels. The steels to be analysed will be electrogalvanized, hot-dip galvanized, Magnelis® and galfan. A characterisation of the coating will be carried out to study its morphology and composition.

To analyse the corrosion resistance, different tests will be used. The first will be an accelerated corrosion test in a salt spray chamber. The second will be an electrochemical test.

The project will be carried out with the collaboration of the Naitec technology centre, which has provided the materials.

KEY WORDS

- Corrosion behaviour.
- Hot-dip zinc coating.
- Magnelis®.
- Galfan.
- Electrogalvanizing.
- Accelerated corrosion tests.
- Polarization curves.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 OBJETIVOS	9
2. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA CORROSIÓN DEL CINC Y SUS ALEACIONES	10
2.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	10
2.2 GALVANIZACIÓN EN CALIENTE	13
2.2.1 ACERO GALVANNEAL.....	15
2.2.2 ACERO GALVALUME	17
2.2.3 ACERO MAGNELIS®.....	18
2.2.4 ACERO GALFAN.....	19
2.3 CINCADO ELECTROLÍTICO.....	20
2.4 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.....	21
2.5 CORROSIÓN EN SUELOS.....	23
3. PROCESO EXPERIMENTAL	26
3.1 TIPOS DE MATERIALES ENSAYADOS.....	26
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	28
3.2.1 ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	28
3.2.2 DETERMINACIÓN DE LA MICRODUREZA DE LOS RECUBRIMIENTOS....	30
3.3 ENSAYO DE NIEBLA SALINA	35
3.4 ENSAYO DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA Y ANÁLISIS TAFEL	38
4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	45
4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN	45
4.1.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS	45
4.1.2 RESULTADO DE LA MICRODUREZA DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	55
4.2 RESULTADOS DEL ENSAYO DE NIEBLA SALINA.....	64
4.3 RESULTADOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA Y ANÁLISIS TAFEL	71

5. CONCLUSIONES	74
6. BIBLIOGRAFÍA.....	75

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 1. Galvanización general (a), galvanización en continuo (b).</i>	11
<i>Ilustración 2. Depósito electrolítico de cinc o cincado electrolítico.</i>	11
<i>Ilustración 3. Metalización de cinc o cincado por proyección.</i>	11
<i>Ilustración 4. Depósitos de a partir de polvo de cinc.</i>	12
<i>Ilustración 5. Pinturas de polvo de cinc.</i>	12
<i>Ilustración 6. Protección catódica.</i>	12
<i>Ilustración 7. Esquema galvanización en caliente.</i>	13
<i>Ilustración 8. Proceso de Galvannealing.</i>	16
<i>Ilustración 9. Esquema cincado electrolítico.</i>	20
<i>Ilustración 10. Variación de la corrosión del zinc según diferentes condiciones atmosféricas.</i>	23
<i>Ilustración 11. Densidad de corriente de corrosión en función de temperatura y concentración.</i>	25
<i>Ilustración 12. Prensa y probetas para la caracterización.</i>	31
<i>Ilustración 13. Pulidora de probetas.</i>	31
<i>Ilustración 14. Proceso de pulido de probetas.</i>	32
<i>Ilustración 15. Máquina de indentación.</i>	32
<i>Ilustración 16. Microscopio e imagen de una muestra.</i>	34
<i>Ilustración 17. Cámara de niebla salina.</i>	35
<i>Ilustración 18. Preparación de las muestras para la niebla salina.</i>	36
<i>Ilustración 19. Disposición de las muestras en la cámara.</i>	37
<i>Ilustración 20. Curvas de polarización anódica y catódica.</i>	41
<i>Ilustración 21. Celda de trabajo y esquema.</i>	42
<i>Ilustración 22. Programa Polarización Lineal.</i>	43
<i>Ilustración 23. Gráficas de resultados de la polarización lineal.</i>	44
<i>Ilustración 24. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del galvanizado en caliente.</i>	47
<i>Ilustración 25. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del electrocincado.</i>	49
<i>Ilustración 26. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del galfan de 7 μm.</i>	51
<i>Ilustración 27. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del galfan de 20 μm.</i>	52
<i>Ilustración 28. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del Magnelis® de 13 μm.</i>	54
<i>Ilustración 29. Perfil de dureza del galvanizado en caliente.</i>	55
<i>Ilustración 30. Imágenes del microscopio del galvanizado en caliente, (a) espesor y (b) indentación.</i>	56
<i>Ilustración 31. Perfil de dureza del electrocincado.</i>	57
<i>Ilustración 32. Imágenes del microscopio del electrocincado, (a) espesor y (b) indentación.</i>	58
<i>Ilustración 33. Perfil de dureza del galfan de 7 y 18 μm.</i>	59
<i>Ilustración 34. Imágenes del microscopio del galfan de 7 μm, (a) espesor y (b) indentación.</i>	60
<i>Ilustración 35. Imágenes del microscopio del galfan de 18 μm, (a) espesor y (b) indentación.</i>	61

<i>Ilustración 36. Perfil de dureza del Magnelis®.</i>	62
<i>Ilustración 37. Imágenes del microscopio del Magnelis®, (a) espesor y (b) indentación.</i>	63
<i>Ilustración 38. 144 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.</i>	65
<i>Ilustración 39. 456 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.</i>	66
<i>Ilustración 40. 624 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.</i>	67
<i>Ilustración 41. 792 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.</i>	68
<i>Ilustración 42. 960 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.</i>	69
<i>Ilustración 43. Curvas de polarización primer ensayo.</i>	71
<i>Ilustración 44. Curvas de polarización segundo ensayo.</i>	72
<i>Ilustración 45. Gráfico densidad de corrosión según muestra.</i>	73

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Estándares del Magnelis®.</i>	18
<i>Tabla 2. Valores nominales y sus espesores del Galfan estándar.</i>	19
<i>Tabla 3. Categorías de corrosividad de la atmósfera.</i>	21
<i>Tabla 4: Referencias de muestras.</i>	27
<i>Tabla 5. Composición recubrimiento del galvanizado en caliente.</i>	46
<i>Tabla 6. Composición sustrato del galvanizado en caliente.</i>	46
<i>Tabla 7. Composición del recubrimiento del electrocincado.</i>	48
<i>Tabla 8. Composición del sustrato del electrocincado.</i>	48
<i>Tabla 9. Composición del recubrimiento del galfan de 7 μm.</i>	50
<i>Tabla 10. Composición del sustrato del galfan de 7 μm.</i>	50
<i>Tabla 11. Composición del recubrimiento del galfan de 18 μm.</i>	50
<i>Tabla 12. Composición del sustrato del galfan de 18 μm.</i>	50
<i>Tabla 13. Composición del recubrimiento del Magnelis® de 13 μm.</i>	53
<i>Tabla 14. Composición del sustrato del Magnelis® de 13 μm.</i>	53
<i>Tabla 15. Datos obtenidos de las curvas de polarización.</i>	73

1. INTRODUCCIÓN

Las protecciones o recubrimientos mediante cinc son ampliamente usados en muchas aplicaciones y sobre todo en chapas de acero. En muchas industrias un tema muy importante es la corrosión de los componentes de acero. Por eso es importante conocer cómo se comportan los recubrimientos frente a la corrosión.

En este trabajo se va a partir de unas chapas de acero galvanizado que tienen diferentes tipos de recubrimientos. Dichos recubrimientos son cuatro, galvanizado en caliente, electrocincado, Magnelis® y galfan. Los últimos dos son recubrimientos de aleaciones de cinc. Por lo tanto, a partir de estas chapas se va a caracterizar los diferentes recubrimientos estudiando la dureza y composición. Además, mediante ensayos acelerados de corrosión y electroquímicos se estudiará la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Así, se obtendrá de manera más cualitativa el comportamiento frente a la corrosión.

1.1 OBJETIVOS

Los principales objetivos de este trabajo se enumeran en la siguiente lista:

- Estudiar la resistencia a la corrosión de los cuatro tipos de recubrimientos.
- Conocer la teoría básica detrás de los aceros galvanizados y su obtención.
- Caracterizar las muestras para ver las diferencias entre los recubrimientos y si cumplen con las características dadas por el proveedor.
- Conocer los ensayos de corrosión que se utilizan e interpretar los resultados obtenidos.

2. ESTADO DEL ARTE SOBRE LA CORROSIÓN DEL CINCO Y SUS ALEACIONES

Uno de los materiales más utilizados en diversos sectores industriales es el acero. Ya sea en diferentes formatos como láminas, tubos, perfiles. No obstante, es un material bastante susceptible a la corrosión. Por esa razón, a lo largo de los años se han ido creando nuevas técnicas de proteger al acero de la corrosión. Esto ha provocado numerosos de trabajos e investigaciones sobre cómo mejorar esa resistencia a la corrosión. Para ponerse en situación, la técnicas más utilizada en las industrias del automóvil y las industrias de construcción son los recubrimientos galvanizados [1].

La obtención de este tipo de resistencia a la corrosión en lo aceros se consigue gracias al uso del cinc. Se consigue esa resistencia mediante el sacrificio del cinc. Este efecto de sacrificio es gracias al potencial electroquímico tan bajo del cinc, el cual consigue realizar una pareja galvánica con el acero. Además, cuando el acero se enfrenta a condiciones meteorológicas que facilitan la corrosión, gracias a la capa de cinc queda el acero protegido de esa atmosfera corrosiva [1].

2.1 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Existen diversas formas o métodos con los que se pueden depositar la capa de cinc que se comenta anteriormente. En la siguiente lista se resumirá los más comunes que se pueden encontrar:

1. *Galvanización en caliente.*
 - a) *Galvanización general:* consta de sumergir las piezas en un baño fundido de cinc.
 - b) *Galvanización en continuo:* se sumerge normalmente piezas continuas en un baño de cinc fundido.

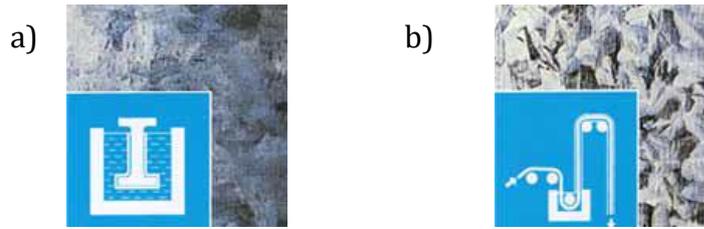


Ilustración 1. Galvanización general (a), galvanización en continuo (b).

2. *Depósito electrolítico de cinc o cincado electrolítico*: se consigue la capa de cinc mediante una electrolisis de sales de cinc en un medio acuoso.

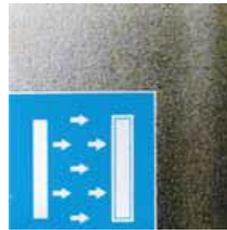


Ilustración 2. Depósito electrolítico de cinc o cincado electrolítico.

3. *Metalización con cinc o cincado por proyección*: se proyecta cinc fundido con una pistola atomizadora sobre una superficie que está anteriormente grallanada. La alimentación de cinc en la pistola es mediante alambre o polvo de cinc.



Ilustración 3. Metalización de cinc o cincado por proyección.

4. *Depósitos metálicos a partir de polvo de cinc (Recubrimiento mecánico / Sherardización)*: se obtienen depósitos de cinc en piezas sueltas no muy grandes mediante tambores giratorios. Dentro del tambor se introduce polvo de cinc o aleaciones de Zn/Fe a temperaturas inferiores a la de fusión del polvo.



Ilustración 4. Depósitos de a partir de polvo de cinc.

5. *Pinturas de polvo de cinc*: Pinturas pigmentadas con suficiente cantidad de polvo de cinc como para que, aplicadas sobre las piezas a proteger, una vez secas, formen un recubrimiento conductor de la electricidad.

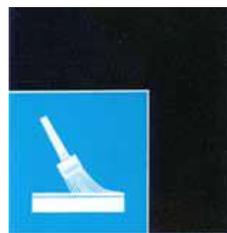


Ilustración 5. Pinturas de polvo de cinc.

6. *Protección catódica*: se basa en proteger las piezas con un ánodo de cinc en presencia de un electrolito. El ánodo, que es el metal menos noble, se corroerá antes que la pieza a la que protege, que puede ser el acero. Debe de haber un contacto eléctrico entre las piezas.



Ilustración 6. Protección catódica.

Hay que destacar que existen diversas normas donde regulan la aplicación de cada tipo de proceso que se ha explicado.

A continuación, se definirán con más detalle los procesos más comunes para la obtención de la capa de cinc en las industrias. También, varios tipos de galvanizados que existen.

2.2 GALVANIZACIÓN EN CALIENTE

Uno de los más utilizados en las industrias es la galvanización en caliente. Normalmente, las empresas de España y Europa que se dedican a la galvanización, les llega la pieza y ellas son las encargadas de aplicarle el recubrimiento. Es decir, son empresas de servicios [2].

Para que se lleve a cabo una galvanización correcta hay que tener en cuenta diversos aspectos. Varios de estos aspectos dependerán del diseño de la pieza y otros del proceso de galvanización llevado a cabo. En cuanto a la galvanización en caliente se pueden tener en cuenta los siguientes:

- Un buen diseño de la pieza para facilitar la galvanización.
- El material de la pieza tiene que ser adecuado para galvanizar.
- Los crisoles de galvanización tienen un tamaño máximo, el cual la pieza no deberá exceder dicho tamaño.
- La superficie de la pieza debe ser la correcta.
- Las piezas no pueden exceder un peso máximo, que está delimitado por los instrumentos de elevación que se utilicen en el proceso.

Una vez se definen los requerimientos básicos que deberían de considerar a la hora de diseñar una pieza a galvanizar, se explican los pasos que se lleva a cabo para realizar este proceso. En [2] se explica cómo los pasos más comunes que se conocen de la galvanización en caliente pueden diferir de un galvanizador a otro. En concreto, las instalaciones especializadas en galvanizar piezas de pequeño tamaño.

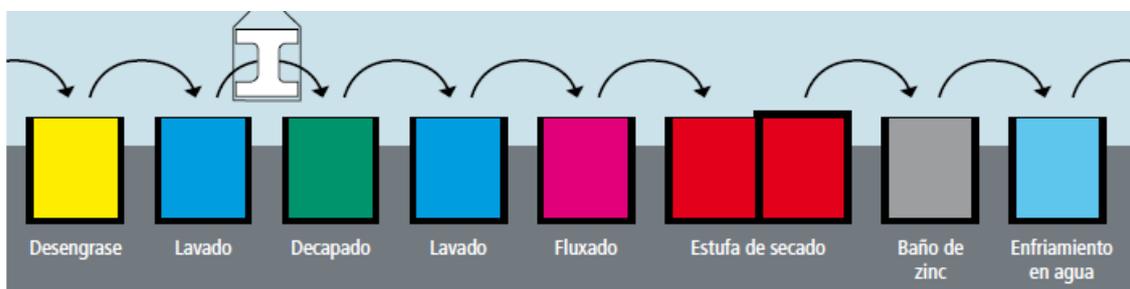


Ilustración 7. Esquema galvanización en caliente.

Por lo tanto, el esquema que se facilita a continuación resume las etapas más comunes que se dan.

- I. *Desengrase / Lavado*: las piezas normalmente llegan con una capa de grasa o aceite. Estas se someten a un desengrase en soluciones alcalinas o agentes desengrasantes ácidos. Para quitar el posible desengrasante que se haya quedado, las piezas se sumergen en un lavado.
- II. *Decapado*: en este paso se elimina el óxido y la calamina de la pieza. Estos son los contaminantes superficiales más comunes de los productos férreos. Se suele realizar con ácido clorhídrico diluido y a temperatura ambiente. El tiempo que se pasa la pieza en este paso depende de lo oxidada que esté la superficie y de la concentración de ácido que haya en la solución.
- III. *Lavado*: de nuevo las piezas se sumergen en un lavado para evitar arrastre de sustancias del paso anterior.
- IV. *Fluxado*: en este paso se utilizan unas sales, mezclas de cloruro de cinc y cloruro amónico, para eliminar cualquier traza restante de impurezas y conseguir que la superficie a tratar quede extremadamente limpia. Estas sales mejoran la mojabilidad de la superficie del acero por el cinc fundido y actúan como los “flux” en soldadura. Como en todos los pasos hasta ahora se consigue esto sumergiendo las piezas.
- V. *Secado*: mediante un horno o una estufa de aire caliente se secan las piezas antes de proceder con la galvanización.
- VI. *Galvanización*: para llevar a cabo este paso se sumerge la pieza en un baño de cinc fundido, el cual está a temperaturas entre 440°C y 460°C. Existen procesos en donde el cinc puede llegar hasta los 560°C. Las normas que regulan la galvanización exigen una calidad al cinc del 98,5%.

La capa externa de cinc se crea gracias a la difusión del cinc en la superficie del acero, lo que provoca diversas capas de aleaciones de cinc-hierro de distinta composición.

El tiempo que las piezas están sumergidas en el baño varía en función de los siguientes factores: composición del acero, temperatura del baño de cinc y espesor del acero a recubrir. No obstante, las piezas deben de estar sumergidas hasta que han igualado la temperatura del baño. Una vez la capa de cinc se ha creado, las piezas se extraen y se les retira una fina capa de

óxido de cinc que se forma, la cual tiene restos de sales del proceso. Esto se realiza para que no queden imperfecciones en la superficie posteriormente.

VII. *Enfriamiento e inspección*: hay dos opciones para enfriar la pieza, o se enfría mediante un baño en agua o se enfría al aire. Después de enfriar, se procede a evaluar la pieza galvanizada según los criterios que exigen las normas nacionales e internacionales. En estos criterios se encuentran requerimientos de espesor de la capa, adherencia y aspecto superficial.

Uno de los aspectos más importantes de una galvanización es el espesor de la capa de cinc obtenida. Normalmente, esta capa se expresa en micrómetros (μm), aunque se puede encontrar expresada en g/m^2 .

Como ya se ha comentado anteriormente, en la galvanización en caliente se pueden encontrar dos métodos, la galvanización general y la galvanización en continuo. Los pasos generales de esta última no difieren en lo explicado hasta el momento, solo cambia la manera en que las piezas pasan por los diferentes pasos.

Una vez se conoce el proceso de fabricación general del galvanizado en caliente, hay que comentar que existen diferentes tipos de galvanizados en caliente dependiendo la composición de la capa de galvanizado. Entre estos tipos se encuentran los galvanizados que se conocen como acero “galvanneal” y acero “Galvalume”. También, se van a ver otros dos tipos de aceros galvanizados que van a ser estudiados en este trabajo, cómo son el acero Magnelis® y el acero Galfan.

2.2.1 ACERO GALVANNEAL

En [3] explica las principales diferencias en el proceso. Se tiene una concentración inferior de aluminio en el baño de cinc (en torno a un 0,11% y 0,14%). Además, a la hora de galvanizar el proceso tienen los siguientes pasos:

1. Se sumerge en el baño de cinc, donde se forma una capa delgada entre el cinc y el hierro de la plancha de acero.
2. Unas cuchillas de aire quitan el exceso de cinc que puede arrastrar la plancha de acero al salir del baño.
3. La plancha pasa por un horno a 496-560 °C para calentarla.

- Seguido se introduce por un horno de tratamiento a una temperatura por debajo de 560 °C durante unos segundos.

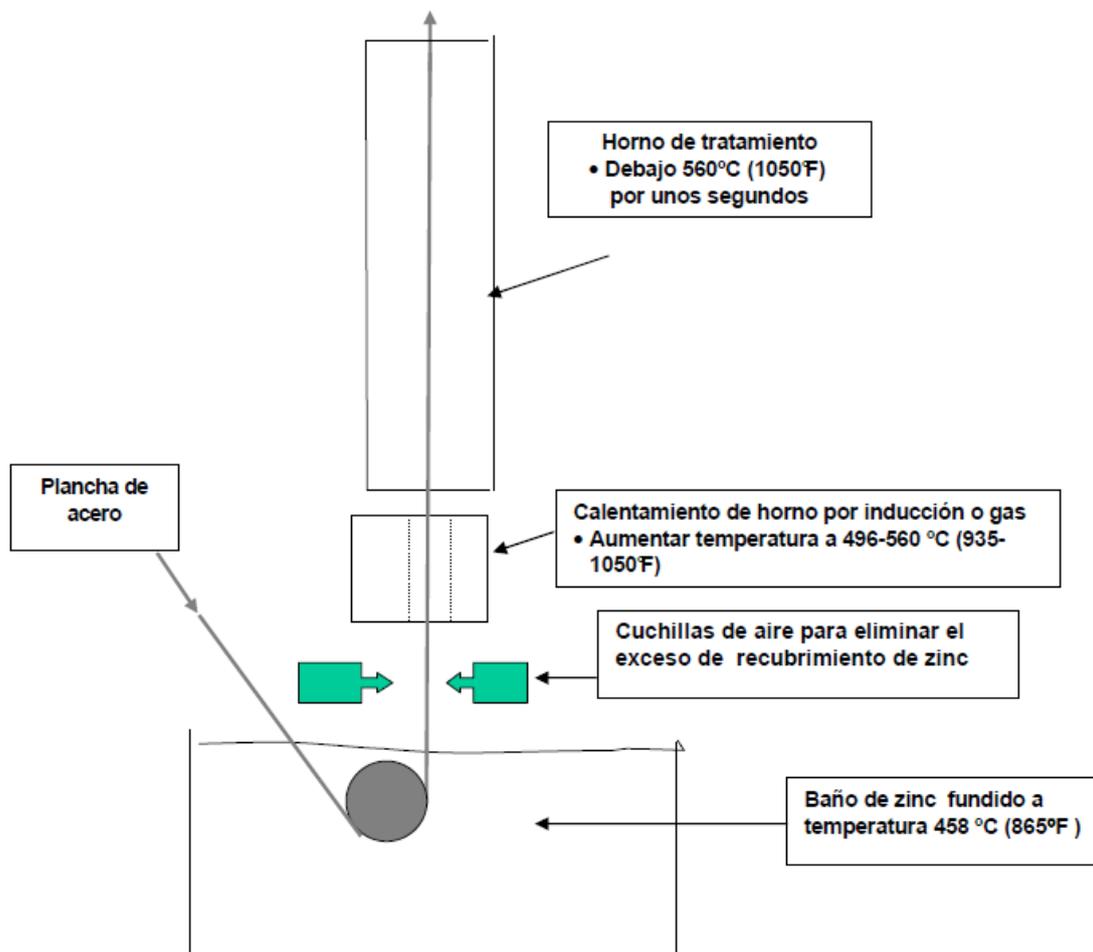


Ilustración 8. Proceso de Galvannealing.

Con esto se consigue que el hierro de la capa superficial donde se ha fundido el cinc del baño se alee con dicho cinc formando el recubrimiento “galvannealed”. Esto creará una aleación de cinc con un promedio de un 10% de hierro.

Este tipo de galvanizado se ha creado para hacer frente a la demanda de planchas de metal galvanizadas que requieren ser deformadas. Las aplicaciones más típicas se dan en el sector del automóvil. Por lo tanto, este tipo de recubrimientos presentan mejor grado de deformabilidad [1].

No obstante, en [3] se explica como la mayoría de planchas “galvannealed” necesitan ser pintadas después de su fabricación. Esto es debido a que la presencia de un 10% de hierro en la capa superficial hace que se produzca la corrosión roja. Esta corrosión roja hace que haya una coloración rojiza en la superficie. Esta corrosión no significa que se esté corroyendo el sustrato, normalmente tienen un resultado de apariencia superficial más que estructural. A pesar de eso, no se suele considerar aceptable ese tipo de aspecto superficial a la hora de comercializar el producto.

2.2.2 ACERO GALVALUME®

Otro de los tipos de aceros galvanizados en caliente es el acero Galvalume®. El nombre de Galvalume® es el que más se usa, aunque el nombre es una marca registrada.

En [4] se explica cómo se consigue un recubrimiento del 55% Al-Zn, el cual la capa superficial del mismo tiene la siguiente caracterización:

- 55% de aluminio.
- 43,5% de cinc.
- 1,5% de silicio.

La adición del silicio es clave en el proceso, puesto que controla el crecimiento de la capa intermetálica quebradiza que se puede crear durante el proceso de producción. La capa intermetálica entre el sustrato y la capa fundida en el proceso de fabricación es muy dura y frágil. Por ello, el silicio permite que esta capa se mantenga lo más fina posible. Hay que tener claro que el silicio no se añade para mejorar el rendimiento frente a la corrosión [4].

El método de fabricación de este tipo de acero es el mismo que el que se ha visto para el galvanizado en caliente. Solo varía en la concentración de los elementos que forman el baño de cinc, la cual se modificará para que se obtenga la caracterización definida anteriormente [1].

En [1] se define que Galvalume® permite obtener buena protección frente a la oxidación en los arañazos superficiales y en bordes cortados.

2.2.3 ACERO MAGNELIS®

El acero Magnelis® es una marca registrada y la cual fue introducida al mercado por la empresa ArcelorMittal. Se cree que para ciertos entornos este tipo de recubrimiento presenta unos mejores resultados frente a la corrosión que los aceros galvanizados en caliente convencionales [5]. Normalmente los productos que se cubren con Magnelis® se cubren por ambas caras y con un proceso de galvanizado en caliente.

Este recubrimiento está formado por un 93,5% de cinc, 3,5% de aluminio y 3% de magnesio. Según [6, p. 35], este tipo de acero aporta una mejor resistencia a la corrosión en ambientes con cloruros o amoníaco, dado a su porcentaje en magnesio. Esto puede llegar a mejorar y disminuir el espesor del recubrimiento llegando a ahorrar material.

Este tipo de material puede utilizarse un diversos procesos de fabricación, cómo son: embutición, uniones de engarce, estampación, soldadura, plegado, etc. Además, las aplicaciones más comunes que se encuentran en el mercado son perfilaría, pisos, cerramientos, bandejas de cables, rejillas, graneros, estructuras para producción de energía solar, etc.

Tabla 1. Estándares del Magnelis®.

Magnelis®	Peso recubrimiento, ambas caras (g/m ²)	Espesor por cara (µm)
ZM70	70	5
ZM90	90	7
ZM120	120	10
ZM175	175	14
ZM200	200	16
ZM250	250	20
ZM310	310	25
ZM430	430	35

2.2.4 ACERO GALFAN

Según [7] el acero Galfan se desarrolló y se creó una patente en la compañía Unites States Inland Steel en 1977. De aquí en adelante este tipo de galvanizado siguió desarrollándose hasta lo que se conoce ahora. La primera vez que se comercializó fue en 1982.

Galfan, que así se conoce, aunque empezó cómo una marca, es muy utilizado en la industria del automóvil por su buena resistencia a la corrosión. Galfan es un recubrimiento de una aleación de cinc que se fabrica mediante galvanizado en caliente. Este recubrimiento está formado por un 95% en masa de cinc y un 5% en masa de aluminio. Hasta una 0,05% en masa de mezcla de metales (lantano y el cerio) [8].

El acero Galfan presenta muy buena resistencia a la corrosión, muy buena capacidad de deformarse, de poder pintarse y una buena capacidad para poder soldarlo. Todo esto lo hace un buen acero para aplicaciones que sean de embutición profunda y que requieran exigencias frente a la corrosión.

Tabla 2. Valores nominales y sus espesores del Galfan estándar.

EN 10327 estandar	Mínimo nominal, ambas caras (g/m ²)	Espesor por cara (μm)
ZA095	95	7
ZA130	130	10
ZA200	200	15
ZA255	255	20
ZA300	300	23

A veces, se puede encontrar Galfan que tengan algo de magnesio agregado, en torno a un 0,1 % en masa. Esto se hace para mejorar su soldabilidad, todo dependiendo de la aplicación del acero.

2.3 CINCADO ELECTROLÍTICO

El cincado electrolítico o también conocido como electrogalvanizado es un método de recubrimiento en frío. Este proceso no tiene influencia en las propiedades mecánicas del material a recubrir. Los recubrimientos que se hacen mediante este método se caracterizan por tener una apariencia superficial uniforme, buena capacidad para pintarlas y buena soldabilidad [1].

En este caso, la capa de cinc se deposita mediante electrolisis. Se introduce la pieza a recubrir en una disolución acuosa de sales de cinc y se aplica una corriente continua. En [9] se explica cómo normalmente las sales de cinc pueden ser sulfato de cinc o cloruro de cinc. Para conseguir el galvanizado se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo y la pieza generando una corriente eléctrica que pasa a través de la disolución y provoca que se deposite el cinc sobre el acero.

Lo más común que se puede encontrar en la industria de los electrogalvanizados es que se aplique en la última etapa del proceso una pasivación. Es un sellado de la capa que se ha creado, lo que provoca un aumento de la protección anticorrosiva. El pasivo es capaz de cambiar la apariencia de la pieza cambiando el color de la misma [10].

Uno de los puntos clave de este tipo de proceso es que la capa de cinc se une electrolíticamente al acero. Esto provoca que la pieza se puede deformar y conformar sin que la capa sufra pérdida por descohesión.

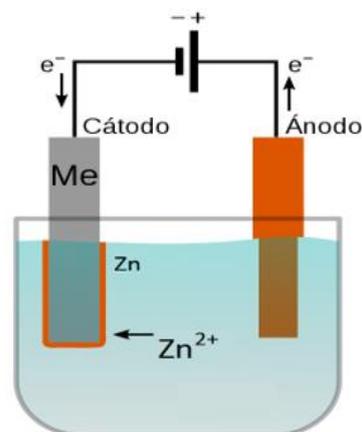


Ilustración 9. Esquema cincado electrolítico.

2.4 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Una de las corrosiones a las que se van a enfrentar los materiales que se están analizando en las diversas aplicaciones es la corrosión atmosférica. En muchas aplicaciones estos aceros estarán expuestos a los diversos ambientes atmosféricos y deberán de hacer frente a la corrosión que ello supone. Según la norma ISO 9223 existen diferentes tipos de atmósfera en donde se puede diferenciar la marina, industrial, urbana y rural.

Tabla 3. Categorías de corrosividad de la atmósfera.

Category	Corrosivity
C1	Very low
C2	Low
C3	Medium
C4	High
C5	Very high
CX	Extreme

Hay que tener en cuenta que los factores o parámetros más importantes en cuanto a la corrosión atmosférica son el tiempo de humedad, la contaminación de SO₂, salinidad en el aire y la concentración de cloruros en la atmósfera[11]. El tiempo de humedad hace referencia a la capa de líquido que se forma encima de la superficie del metal, la cual es crucial para que se produzca la corrosión atmosférica. Varios factores afectan esta capa, pero uno de los más importantes es la presencia de contaminantes que provoca que aumente el tiempo de humedad y esto hace aumentar la corrosión atmosférica.

Una de las maneras más utilizada para calcular la corrosión atmosférica es la que se explica en la norma ISO 9233. Tras exponer el metal a la corrosión atmosférica un tiempo determinado, se calcula el peso del metal perdido. Eso facilita la tasa de corrosión en ese intervalo de tiempo.

Para analizar la corrosión atmosférica en diversos metales y galvanizados se han llevado a cabo varios estudios[11]–[14]. Una de las ideas generales en estos estudios es que conforme se va aumentando el tiempo de exposición frente a la

corrosión atmosférica, la tasa de corrosión disminuye en valor. Esto es debido a que los productos de corrosión hacen una función de protectores frente a la corrosión. No obstante, Shiri y Rezakhani [11] aseguran que esta capa protectora de productos de corrosión puede desaparecer a causa de factores ambientales como la lluvia.

Siguiendo con más estudios llevados a cabo sobre la corrosión de los aceros galvanizados, de Azevedo Alvarenga y de Freitas Cunha Lins [12] estudian el efecto de la corrosión atmosférica en un acero electrogalvanizado, galvanizado en caliente, galvanneal y acero de bajo carbono. Además, estos son sometidos a un proceso de pintura electroforética, que se suele llevar a cabo en la industria del automóvil. Después, llevan a cabo 3 tipos de ensayos, dos de ellos ensayos de corrosión acelerados, SAE J2334 y GM 9540P. El tercer ensayo es un ensayo de campo con adición de un spray salino. Los resultados de los dos ensayos acelerados muestran cómo el acero galvanneal tiene una mejor resistencia a la corrosión que los demás. Un resultado parecido se tiene en el ensayo de campo, donde los aceros con recubrimiento obtienen un mejor resultado frente a la corrosión.

Por otro lado, en [15] se analiza la resistencia a la corrosión por el método de pérdida de masa. Esto se estudia en acero al carbono y acero galvanizado después de estar 200 días en un ensayo de campo. La principal conclusión es que el acero al carbono sin recubrimiento presenta una mayor tasa de corrosión que el acero galvanizado. Un punto primordial de este estudio ha sido la distancia de las muestras a la costa. Las muestras más cercanas a las costas han tenido mucho más impacto en la tasa de corrosión. Esto es debido a la concentración de iones de cloruro que se encuentran en la costa. Otro de los puntos para tener en cuenta es la humedad relativa y la intensidad de las lluvias que afectan a la tasa de corrosión.

Según la norma ISO 9223 existe unos cálculos para la estimación de la pérdida por corrosión en el primer año de exposición. No obstante, en [14] se explica cómo estas estimaciones no se pueden aplicar para climas tropicales.

Es preciso señalar que en [16] se ha estudiado las consecuencias y razones de la corrosión del cinc en la atmósfera. Los puntos clave de la corrosión del cinc son los siguientes:

- La concentración de SO_2 en la atmosfera condiciona mucho la tasa de corrosión.
- La concentración de ácido en la capa de zinc hace que el pH baje y facilita el ataque a la capa de protección.
- En las atmosferas marinas, los iones de cloruro aumentan la tasa de corrosión.
- Existe una correlación más o menos lineal entre la tasa de corrosión y la salinidad o dióxido de sulfuro en la atmosfera.

En el siguiente gráfico, se puede observar cómo dependiendo de que atmosfera se tenga la corrosión del zinc variará. Los lugares donde se han ensayado han sido ciudades de España.

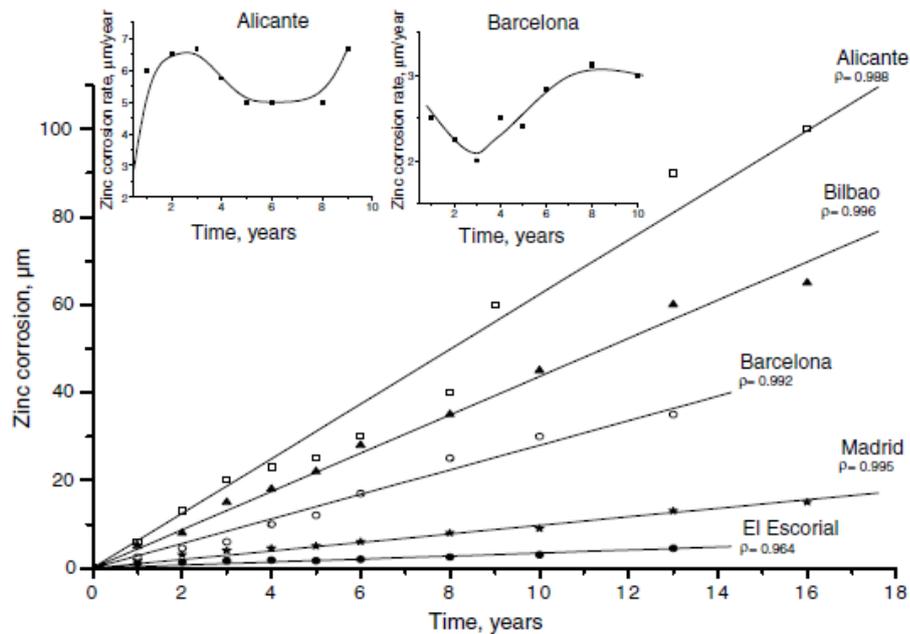


Ilustración 10. Variación de la corrosión del zinc según diferentes condiciones atmosféricas.

2.5 CORROSIÓN EN SUELOS

El suelo está formado de elementos complejos y muy heterogéneos, en donde las características locales hacen que las estructuras enterradas o semienterradas se deterioren [17]. Se sabe que los elementos de los suelos que son más determinantes para la corrosión son el pH, la resistividad, el contenido de humedad, la temperatura, la disponibilidad de oxígeno y la concentración de sales solubles [18].

La composición de la materia orgánica del suelo ha sido a su vez objeto de numerosos estudios que coinciden en que la fracción no viva, que representa alrededor del 95% de la misma, es más importante para la química del suelo que la fracción viva [19]. Gran parte de esta fracción no viva es el humus, el cual puede estar clasificado cómo material húmedo o no húmedo.

Soriano y Alfantazi [18] llevan a cabo el estudio de los típicos elementos orgánicos del suelo y cómo afectan a la resistencia de corrosión de un acero bajo en carbono y un acero galvanizado. Esos elementos son el ácido húmico, la dextrosa, ácido cítrico y ácido oxálico. Se llega a la conclusión que el ácido cítrico es el elemento que más aumenta la densidad de corrosión en función a su concentración. Además, se demuestra que a partir de una concentración de 10% en peso de ácido oxálico se crea una capa protectora de elementos de corrosión en el acero galvanizado.

Por otro lado, en [20] se estudia el efecto del cloruro, sulfato, bicarbonato, ácido cítrico y temperatura en el acero galvanizado. Estos elementos se eligen para simular el suelo en donde iría el acero galvanizado en caliente utilizado para las torres de transmisión eléctrica. Se llega a la conclusión que los elementos que más repercuten en la corrosión del galvanizado son los cloruros y el ácido cítrico. Estos dos en función de la temperatura cambian drásticamente su comportamiento. A temperaturas y concentraciones bajas la densidad de corrosión se mantiene en valores bajos. No obstante, si hay aumento tanto de la temperatura cómo de la concentración de dichos elementos, la densidad de corriente aumenta en gran medida. Además, también depende de la concentración de los demás elementos cómo el sulfato y bicarbonato, que a mayor concentración más densidad de corriente de corrosión provoca. En la siguiente imagen se puede ver cómo en valores concentración altos de sulfato y bicarbonato, la temperatura y concentración del ácido cítrico y cloruros cambian la densidad de corriente de corrosión.

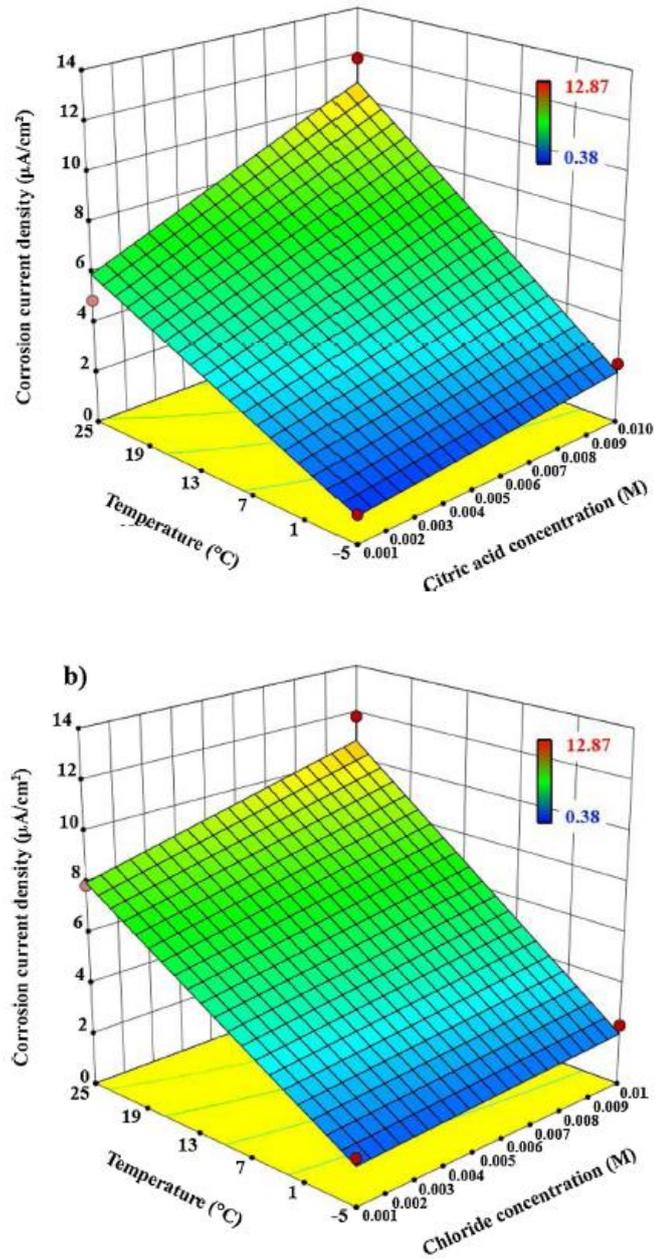


Ilustración 11. Densidad de corriente de corrosión en función de temperatura y concentración.

3. PROCESO EXPERIMENTAL

3.1 TIPOS DE MATERIALES ENSAYADOS

Para comenzar con la evaluación de los diferentes tipos de galvanizados que se tienen, se han seguido diversas metodologías. Unas de ellas centradas en el análisis de la resistencia a la corrosión y otras centradas más en la caracterización del substrato y la capa que forman las muestras.

Antes de empezar a explicar que tipos de ensayos se han realizado se van a ver los materiales que se han utilizado. Estos materiales han sido facilitados por la empresa Estampaciones Mayo, la cual gracias a su relación con AIN han podido facilitar dichas muestras. Las muestras son todas aceros galvanizados y se pueden diferenciar en la siguiente tabla que la facilita el proveedor:

Tabla 4: Referencias de muestras.

MATERIALES RECUBIERTOS					
ESESOR NOMINAL MATERIAL (mm)	CALIDAD	RECUBRIMIENTO	MICARAJE por cada CARA (micras)	DENOMINACIÓN	
0,60	HX260LAD	ZA255	18,00	GALFÁN 95% Zinc + 5% Aluminio	
0,60	DX57D	ZM250	17,00	MAGNELIS 94% Zinc + 3% Aluminio + 3% Magnesio	
0,80	DX56D	ZM175	13,00	MAGNELIS 94% Zinc + 3% Aluminio + 3% Magnesio	
1,00	DX53D	Z275	20,00	GALVANIZADO 100% Zinc	
1,20	DX53D	ZA95	7,00	GALFÁN 95% Zinc + 5% Aluminio	
1,30	DX5D	ZM100	8,00	MAGNELIS 94% Zinc + 3% Aluminio + 3% Magnesio	
1,00	DC04	ZE 25/25	2,50	ELECTROCINCADO 100% ZINC	

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.2.1 ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para este estudio se ha necesitado la colaboración del AIN debido a que ellos disponen del equipo necesario para hacer el análisis de las muestras. Este apartado basa en determinar y analizar mediante un equipo SEM-EDS la composición química de los recubrimientos de los diferentes galvanizados.

1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para caracterizar las muestras en este equipo es necesario que tengan ciertas dimensiones. En este caso, se pide que las muestras sean cuadradas de 30 x 30 mm y espesor según el tipo de muestra que sea. Una vez se tienen las muestras al tamaño necesario se mandan a analizar. Las muestras que se van a analizar son las siguientes:

- Electrocincado de espesor 2,5 μm .
- Galfan de espesor 7 μm .
- Galfan de espesor 18 μm .
- Galvanizado de espesor 20 μm .
- Magnelis® de espesor 17 μm .

2.- METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN

Por una parte, se tienen la Microscopía Óptica de Barrido o más conocida por sus siglas en inglés SEM. La microscopía SEM tiene una operativa relativamente sencilla y permite obtener imágenes de alta resolución y gran profundidad de campo de superficies y secciones de recubrimientos.

Con esta técnica se bombardea la muestra con electrones que se utilizarán para obtener distintos tipos de información sobre la estructura, topografía y composición. Las tres señales principales del SEM son los electrones secundarios (SE) los retrodispersados (BSE) y la emisión de rayos X característicos. Las dos primeras se utilizan para componer imágenes y la última para realizar un análisis superficial.

Los electrones secundarios provienen de la muestra y son poco energéticos. Estos proporcionan unas imágenes muy nítidas, muy superficiales. Dan una información topográfica de la muestra. Se consideran cómo la señal más típica del SEM. Proporcionan imágenes de gran profundidad de campo.

En cuanto a los electrones retrodispersados, provienen de haz que se utiliza para bombardear los electrones. Son partículas muy energéticas y que se función es proporcionar un contraste de número atómico. Es decir, proporcionan una imagen menos nítida, pero con más contraste entre los distintos elementos que componen las superficie analizada.

Por otro lado, se tiene el análisis por microsonda o más conocido por sus siglas en inglés EDS. Está técnica es muy común encontrarla adjunta al SEM. Esto es debido a que utiliza un microscopio electrónico. El microscopio de barrido emite rayos X y estos mediante un detector se recogen y se analizan para saber que elemento es. El análisis se realiza simultáneamente al examen por microscopía electrónica de barrido.

La resolución espacial del EDS es función del número atómica del material analizado, la densidad de dicho material y la energía del haz. La combinación de las imágenes del SEM con la información proporcionada por el EDS permite realizar mapas de composición para localizar espacialmente determinadas fases o elementos.

3.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Se obtendrán imágenes del perfil del recubrimiento obtenido mediante la técnica SEM. También, gracias a la técnica EDS se conseguirá la composición química del recubrimiento.

3.2.2 DETERMINACIÓN DE LA MICRODUREZA DE LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización de las muestras se ha hecho por un lado estudiando el perfil de cada tipo de muestra. El objetivo principal de esta parte es asegurar que el recubrimiento cumple con el espesor que el proveedor asegura y tener una prueba gráfica del galvanizado. Además, se han realizado varias indentaciones a cada tipo de muestra para estudiar la dureza.

1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En esta parte del trabajo es muy importante preparar las muestras para poder llevarlo a cabo. Es necesario tener unas muestras del tamaño idóneo, para ello se han recortado las chapas de acero galvanizado que se tienen en recortes de 20 x20 mm y espesor según cada tipo de muestra.

En este caso, se han recortado todos los tipos de muestras disponibles. Es decir, se han realizado muestras de los siguientes tipos de galvanizados:

- Electrocincado de espesor 2,5 μm .
- Galfan de espesor 7 μm .
- Galfan de espesor 18 μm .
- Galvanizado de espesor 20 μm .
- Magnelis® de espesor 17 μm .

Para realizar los ensayos que se van a explicar en este ensayo hay que procesar en cierta medida las muestras. Hay que realizar una probeta en donde se verá el perfil de la muestra. Para ello se utilizará un material termoplástico que se endurecerá al someterlo a una prensa con calor. Esta prensa consta de un cilindro el cual al bajar dejará un espacio libre para poner la muestra y echar el polvo del material termoplástico. Tras seleccionar los parámetros con los que va a funcionar la máquina, presión de trabajo, tiempo de aplicación del calor y tiempo de enfriamiento, se consigue la probeta con la muestra en su interior. Los parámetros con los que funciona la máquina son definidos según el material termoplástico que

se utilice. La prensa es de la marca Struers LaboPress-3 y se puede apreciar en la ilustración 17.

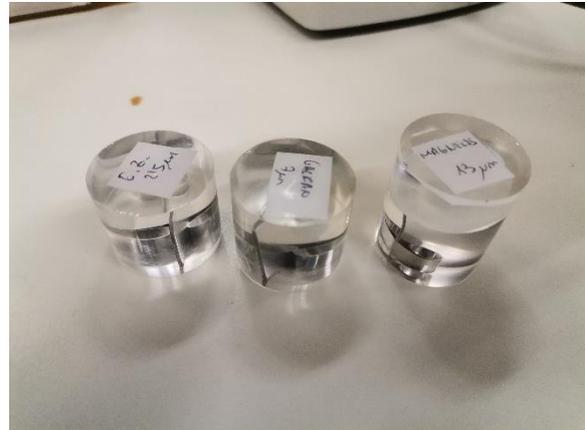


Ilustración 12. Prensa y probetas para la caracterización.

Una vez se tienen las probetas realizadas cómo se ve en la ilustración 17, se procede al paso de pulido. Hay que destacar que las probetas que son de forma cilíndrica tienen dos partes planas. En la parte superior se ha facilitado el tipo de galvanizado que es la muestra y en la parte inferior será la zona donde se realizará el pulido y el estudio.

Después de realizar las probetas de todos los tipos de galvanizados se procede a realizar el pulido. En el laboratorio se tiene una pulidora de la misma marca que la prensa llamada, Struers LaboPol-5.

El proceso de pulido se realiza mediante unos discos que hacen la función de lijas. Estos discos forman parte de una serie de pasos de pulidos que vienen definidos para el material que se quiere pulir. En este caso, existen unos paquetes de lijas específicas para pulir aceros galvanizados.

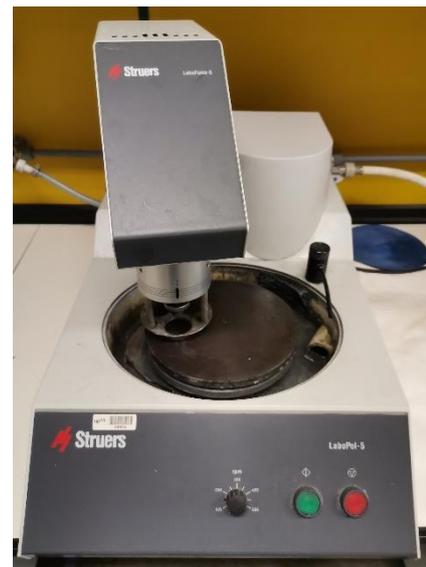


Ilustración 13. Pulidora de probetas.

No obstante, ese paquete no estaba disponible en el laboratorio. Por consiguiente, se utiliza otro paquete que está definido para materiales con una dureza media, el cual puede hacer la función. En este paquete, llamado Aka-Brief, se tiene tres pasos:

- Rectificado: con aporte de agua, 300 rpm, 35 N de fuerza aplicado sobre la probeta. Se aplica hasta conseguir planitud.
- Rectificado: con aporte de pulimento de 3 μm , 150 rpm, 35 N de fuerza aplicado sobre la probeta. Se aplica en torno a 3-5 minutos.
- Pulido: con aporte de pulimento de 1 μm , 150 rpm, 35 N de fuerza aplicado sobre la probeta. Se aplica en torno a 2-4 minutos.

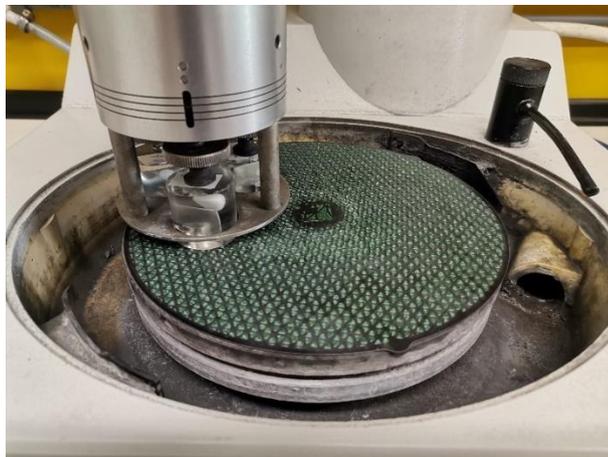


Ilustración 14. Proceso de pulido de probetas.

2.- METODOLOGÍA PARA MEDIDA DE LA DUREZA

En este momento ya se tienen las probetas listas para realizar los siguientes pasos. Como ya se ha comentado al inicio de este punto, las probetas se van a someter a un ensayo de dureza. Esto se va a realizar mediante una indentación. La indentación se realizará con una máquina de ensayo de dureza de la marca Mitutoyo.

Esta indentación se basa en analizar la huella que ha dejado el indentador en la zona de indentación. Esta máquina utiliza un indentador en forma de pirámide de cuatro caras. Para calcular



Ilustración 15. Máquina de indentación.

la dureza relaciona la presión de indentación y las diagonales que ha dejado en la huella el indentador. Mediante la siguiente fórmula se relacionan estas dos y se consigue la dureza en Vickers.

$$H_v = 1.8544 P / d^2$$

donde la P es la fuerza con la que se ha aplicado y d es la diagonal de la huella en forma de pirámide.

Para este trabajo el tiempo y la fuerza que se ha aplicado han sido de 10 s y 0,01 kg. Tras la aplicación de la indentación mediante un microscopio que lleva incorporada la máquina se comprueba la huella que ha dejado el indentador. Se miden las diagonales de la huella en forma de pirámide calibrando dos líneas de referencia que tiene la máquina. Una vez definidas las diagonales la propia máquina calcula la dureza de la zona de indentación.

Esto se ha realizado en varios puntos del acero y en la zona más cercana al recubrimiento, de modo que se calcula la dureza desde el interior hacia el recubrimiento. Se repite este proceso dos veces por cada muestra para tener valores de repetibilidad en cada punto. Después, se expresarán los promedios de cada medida por muestra.

3.- METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DEL PERFIL DEL RECUBRIMIENTO

Para este apartado se ha utilizado un microscopio electrónico para ver tanto la capa de recubrimiento como las marcas que se han realizado con las indentaciones. No obstante, antes de proceder a utilizar el microscopio hay que preparar la superficie de la probeta. Para ello, se ataca la superficie de la probeta ácido nítrico al 3%. En un recipiente se hecha ácido nítrico al 3% y se sumerge la probeta en la cara ensayada. Se deja durante varios segundos.

Tras atacar la superficie se limpia los restos con un chorro de etanol y se seca todo con la ayuda de un secador. Todo ello para no tocar la superficie atacada y dejar restos que luego puedan emborronar la imagen del microscopio. En la ilustración 21 se puede ver el microscopio utilizado.

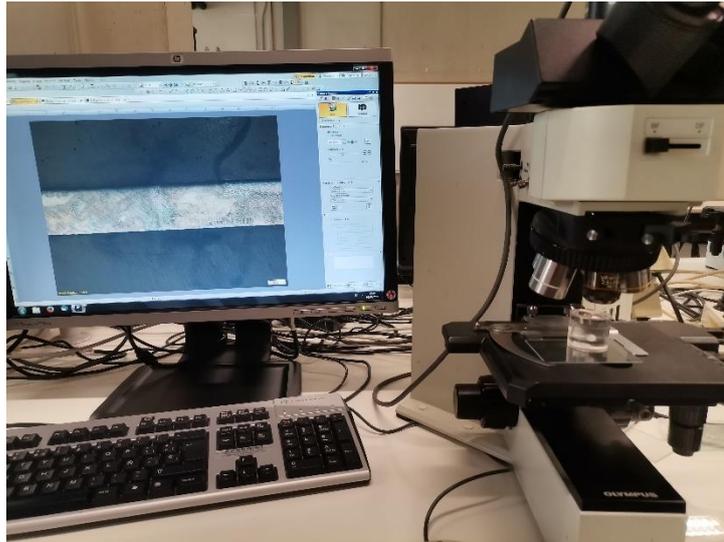


Ilustración 16. Microscopio e imagen de una muestra.

El objetivo de esta parte es ver la capa de los diferentes galvanizados y asegurar que cumple con el espesor que ha dado el proveedor. Para ello se hacen mediciones por medio del microscopio. También, se busca si se ven diferentes capas en el recubrimiento y zonas que hayan podido verse afectadas por el galvanizado.

Por otro lado, se comprueban las huellas de las indentaciones. Se analiza las distancias entre las huella para comprobar si son las que se han planteado inicialmente. Además, se comprueba las mediciones de las diagonales de las huellas para asegurar que no hay mucha diferencia entre lo calculado con la máquina de indentación.

3.3 ENSAYO DE NIEBLA SALINA

Uno de los primeros ensayos realizados en este trabajo ha sido el ensayo de niebla salina. Para ello se ha seguido la norma UNE-EN ISO 9227:2017, la cual especifica cómo realizar dicho ensayo.

La norma diferencia tres tipos de métodos de niebla salina. La primera, niebla salina neutra (NSS). La segunda, niebla salina acética (AASS) y la última niebla salina cuproacética (CASS). En este trabajo se va a realizar el segundo tipo de método, niebla salina acética (AASS).

Se utiliza la cámara de niebla salina que se encuentra disponible en el laboratorio de materiales de la UPNA.



Ilustración 17. Cámara de niebla salina.

Lo primero se prepara la disolución de cloruro sódico al 5%. En el equipo de ensayo se tiene una garrafa donde se mezcla agua destilada con la suficiente masa de cloruro sódico para obtener una concentración de $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$ a 25°C . Una vez se obtiene la disolución, al ser un ensayo de niebla salina acética, se agrega ácido acético. Se asegura que después de agregar el ácido acético, dicha disolución tiene un pH 3,0. Este valor es el que especifica la norma para que la disolución entre en los límites impuestos.

1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La norma UNE-EN ISO 9227:2017 sostiene que, a falta de especificación o acuerdo en contra, las medidas aproximadas de las muestras deberían ser de 150 mm x 100 mm x 1 mm. En este caso, no hay especificación por parte de la empresa que facilitó las muestras. No obstante, no se pueden realizar las muestras de la medida recomendada por la norma debido a que no se tienen piezas tan grandes como para recortar a dicha medida. Por lo tanto, se llega a un acuerdo y se cortan con las siguientes medidas: 60 mm x 60mm. En cuanto al espesor, este varía dependiendo el tipo de muestra.

Cómo indica el apartado 8.2 de la norma las muestras hay que limpiarlas antes de realizar el ensayo. La limpieza de la superficie de las muestras se realiza con acetona, ya que varias muestras están marcadas con rotulador donde pone su referencia. La superficie de las muestras queda limpia tras aplicar la acetona. Se aplica con un paño mojado en una pequeña cantidad de acetona y después de deja secar al aire.

Por último, las muestras al ser piezas cortadas provenientes de unas piezas mayores, se verifica que el corte se ha realizado sin dañar el recubrimiento. A su vez, los bordes de las muestras se recubren con una cinta adhesiva cómo especifica la norma.

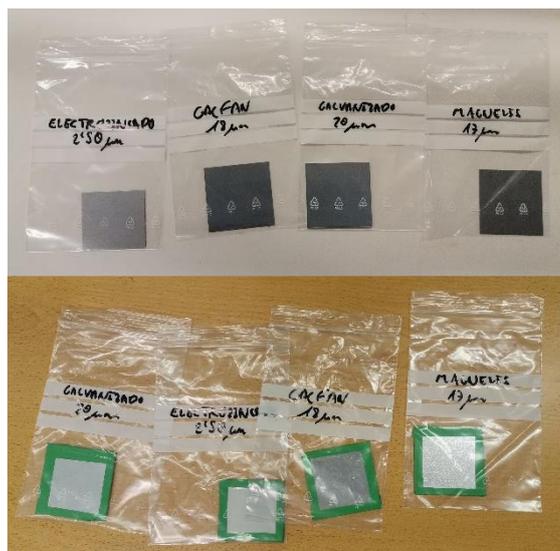


Ilustración 18. Preparación de las muestras para la niebla salina.

2.- DISPOSICIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO

Según la norma UNE-EN ISO 9227:2017 hay varios aspectos para tener en cuenta a la hora de colocar las probetas en la cámara de niebla salina. Todos ellos se han tenido en cuenta y se pueden resumir de la siguiente manera:

- Las muestras se colocan de tal manera que los pulverizadores que tiene la cámara no las rocían directamente.
- Se utilizan unos soportes especiales que tiene la cámara de niebla salina para sostener las probetas. Dichos soportes no son metálicos como indica la norma.
- Las muestras, que están colocadas en el soporte descrito en el punto anterior, están puestas a 20° respecto a la vertical.
- Las muestras en ningún momento entran en contacto con la cámara y están dispuestas para que la niebla circule libremente a través de ellas.



Ilustración 19. Disposición de las muestras en la cámara.

3.- DURACIÓN DEL ENSAYO

La duración de este ensayo se ha limitado hasta que aparezca en cada tipo de muestra un signo de corrosión. Para este caso el signo de corrosión que se busca es la corrosión roja, la cual expresará que la capa de galvanizado habrá empezado a corroerse.

Cómo hay que revisar las muestras frecuentemente, se tiene en cuenta lo descrito en el punto 11.2 de la norma. Se abre la cámara de niebla salina para el análisis un periodo de tiempo mucho menor a 1 hora. No es posible revisar las muestras sin abrir la cámara.

4.- EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS

Para el ensayo de niebla salina en la norma se enumeran varios puntos a evaluar. En este trabajo no se evaluarán todos los puntos, solo los que se puedan obtener de manera visual. Dichos puntos son los siguientes:

- Aspecto de las muestras después del ensayo.
- El tiempo transcurrido hasta que se observan los primeros signos de corrosión.

3.4 ENSAYO DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICO Y ANÁLISIS TAFEL

El proceso de corrosión se basa en una combinación de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.

Los métodos electroquímicos que se utilizan para determinar la velocidad de corrosión en los metales se basan en ensayos de polarización. Cabe destacar que este tipo de ensayos presentan varias ventajas frente a los que utilizan la pérdida de peso para evaluar la velocidad de corrosión:

- Utilizan menos tiempo para realizar las medidas experimentales. Las medidas de pérdida de peso convencionales requieren grandes periodos para tener resultados.
- Alta sensibilidad del proceso. No requiere unas condiciones que favorezcan la corrosión, puesto que son ensayos que se realizan en laboratorio.

En general, la velocidad de corrosión se puede estimar mediante la medición electroquímica y la relación entre el potencial (E) y la intensidad (i). Se pueden diferenciar dos métodos:

1. La relación o extrapolación Tafel ($\log/i/$ vs. E).
2. La resistencia a la polarización (i vs. E).

Para entender cómo se calcula la velocidad de corrosión se va a explicar de manera breve los básicos de las reacciones electroquímicas que están relacionadas con la corrosión. La electroquímica se basa en el equilibrio y la cinética [21]. En el equilibrio químico se consigue un potencial de equilibrio que corresponde a una reacción redox. Este potencial de equilibrio se define como un potencial en el cual la velocidad de reacción del redox es “cero” y puede calcularse a partir de los potenciales químicos de los compuestos que constituyen el redox. A su vez, se describe mediante la ecuación de Nernst. Aquí, la tasa de reacciones de una reacción redox se discute sobre la relación entre la tasa y la diferencia de potencial con respecto al potencial de equilibrio.

$$(I/A) = z(r/mol\ s^{-1})(F/Cmol^{-1})$$

La tasa de reacción, r , se puede convertir en la corriente de reacción, I , usando la ley de Faraday. Donde z es el número de electrones que se utilizan en la reacción redox y F es la constante de Faraday.

La corriente normalmente se expresa en función del área de reacción del electrodo, S , en donde la reacción redox tiene lugar.

$$(i/A\ cm^{-2}) = (I/A)(S^{-1}/cm^{-2})$$

Donde i es llamado la densidad de corriente (CD, “current density”). La relación entre CD y la diferencia de potencial sobre el potencial de equilibrio viene descrita en la ecuación de Butler-Volmer. Aquí, existe un sobrepotencial, polarización o potencial de polarización que se basa en la diferencia de potencial acompañada del aumento del absoluto de CD.

Los procesos de corrosión se basan en procesos similares a los que se han explicado hasta ahora en la electroquímica. No obstante, el proceso de corrosión conlleva más de una reacción redox, el potencial en donde CD es “cero” es diferente al potencial de equilibrio de la reacción redox y el equilibrio del redox no se

consigue. Cómo le proceso de corrosión conlleva más de una reacción redox, se conoce cómo un sistema potencial mixto. En vez del potencial de equilibrio, potencial natural o potencial del circuito abierto en donde CD es “cero” en el sistema potencial mixto es una condición inicial, y dicho potencial se llama potencial de corrosión.

En la electroquímica de la corrosión, una reacción anódica (reacción de oxidación corrosión) se da simultáneamente con una reacción catódica de las sustancias ambientales. En el potencial de corrosión (E_{corr}) bajo la condición de inmersión natural, ambas reacciones mantienen una CD igual en magnitud y la CD corresponde a la CD de corrosión (i_{corr}) de los metales. El cambio del CD de las dos reacciones con el potencial sigue la ecuación de Butler-Volmer en donde la CD positiva anódica se aumenta exponencialmente con potenciales más positivos. A su vez, la CD negativa catódica aumenta en valor con potenciales negativos.

$$i = i_{corr}(10^{(E-E_{corr})/\beta_A} - 10^{-(E-E_{corr})/\beta_C})$$

donde β_A y β_C son las pendiente de E vs. $\log/i/$ para $i \gg 0$ y -E vs. $\log/i/$ para $i \ll 0$. β_A y β_C se conocen cómo la pendiente anódica y catódica de la curva de Tafel.

Entonces, mediante el cambio del potencial a rangos más positivos y negativos se pueden obtener los valores de las pendientes de Tafel. En función a dichos datos se obtienen las tasas de corrosión, densidades de corriente y demás.

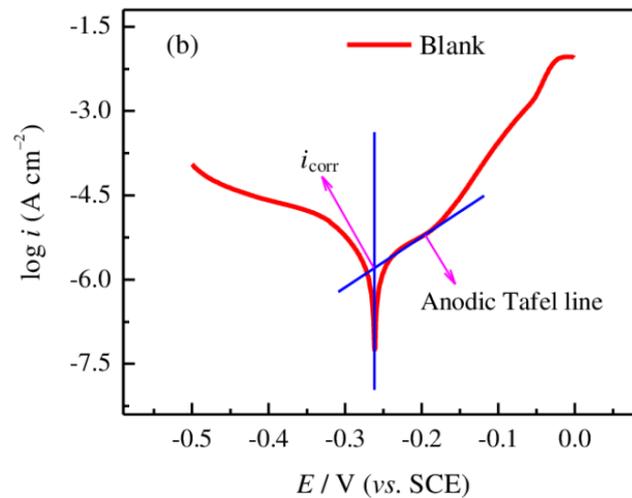


Ilustración 20. Curvas de polarización anódica y catódica.

Cómo ya se ha explicado antes, para evaluar los resultados frente a la corrosión existen dos métodos. En este trabajo, tras hacer el ensayo de polarización lineal se va a utilizar el método de extrapolación de Tafel para obtener los resultados.

1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para realizar el ensayo de polarización lineal las muestras que se han utilizado son idénticas a las utilizados en la niebla salina. Esto se debe a que la geometría de las muestras las marca la celda que se utiliza en el ensayo. Para que quede claro, las muestras son unos cuadrados de 60 x 60 mm y espesor según cada tipo de acero.

Por lo tanto, los tipos de acero que se han ensayado en este apartado son los siguientes:

- Electrocincado de 2,5 μm de recubrimiento.
- Magnelis® de 17 μm de recubrimiento.
- Galfan de 18 μm de recubrimiento.
- Galvanizado de 20 μm de recubrimiento.

2.- EQUIPO DE ENSAYO

Para el ensayo se utiliza un potenciostato AUTOLAB PGSTAT204 de la marca METROHM. El cual está controlado por el programa Nova 2.1. Todo el equipo de ensayo está dispuesto en el laboratorio de la UPNA.

3.- PROCEDIMIENTO

Lo primero es preparar la disolución en la que se va a ensayar. El ensayo se lleva a cabo en una disolución de 0,1 M de NaCl. Una vez se tiene el electrolito se procede a preparar las muestras. Estas se limpian con acetona puesto que llevan marcadas por el proveedor con rotulador la referencia. Ahora que se tiene el electrolito y las muestras preparadas se procede a preparar la celda de trabajo.

Para entender con más claridad cómo es la celda de trabajo la ilustración 14 facilita un esquema con las partes de la celda y cómo queda en la realidad.

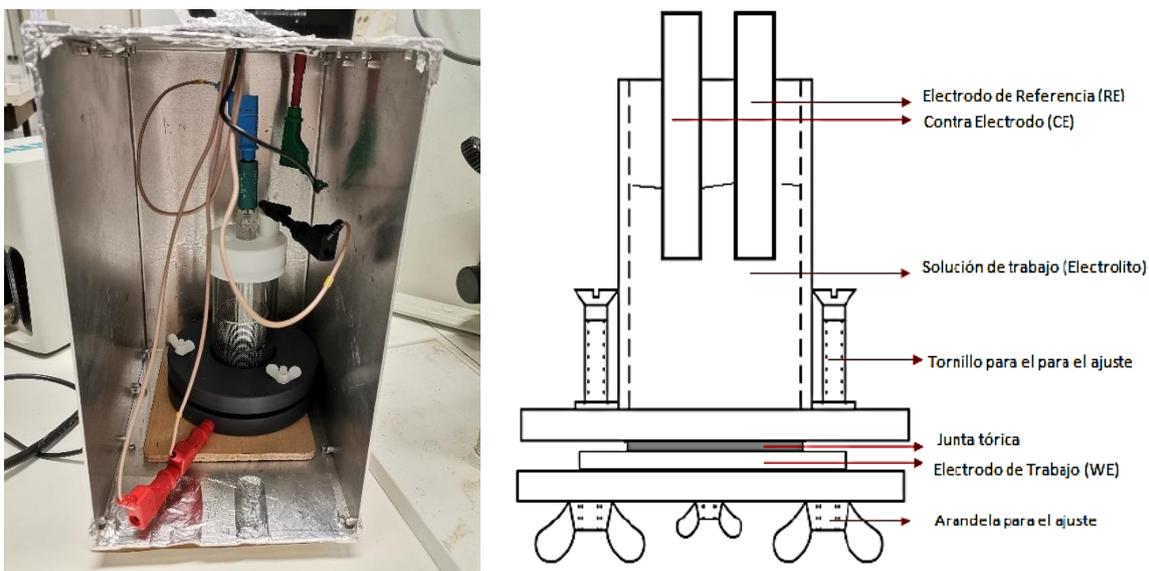


Ilustración 21. Celda de trabajo y esquema.

La muestra, que sería el electrodo de trabajo, se ajusta mediante una junta y dos placas de plástico sobre un cilindro de vidrio en donde irá el electrolito. Todo esto se ajusta por medio de 3 tornillos. En cuanto al electrodo de referencia se utiliza uno de la marca de METROHM de Ag/AgCl. Este electrodo que está compuesto de dos

entrada de fluidos. La entrada exterior se rellena del mismo electrolito y la entrada interior se rellena con KCl. Por otro lado, se tiene un contra electrodo con forma de una malla cilíndrica.

Cómo se ve en la ilustración 14, una vez que se monta la celda se mete en una jaula de Faraday que tiene como objetivo disminuir la interferencias que se puedan dar en el ensayo. La celda se conecta con cables y todo ello va conectado al potenciostato mencionado anteriormente. Una vez se tienen todo el sistema montado se procede a configurar el programa en Nova 2.1.

Nova 2.1 tiene un programa predeterminado para hacer una polarización lineal. Solo hay que configurar varios elementos que se verán a continuación.

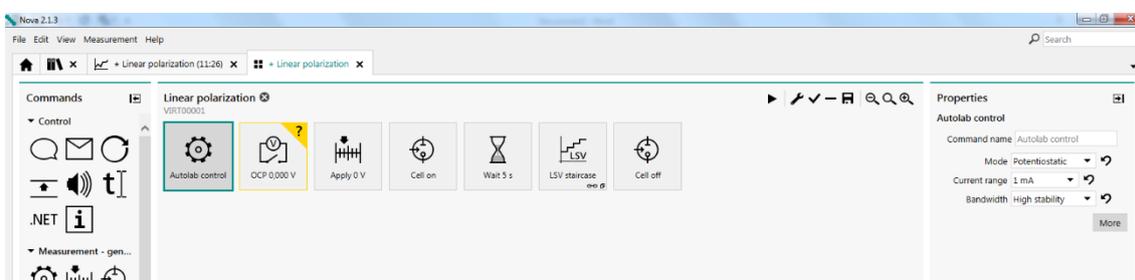


Ilustración 22. Programa Polarización Lineal.

En la opción OPC tiene que estar definido en 360 s. Esto va a estabilizar el potencial del circuito abierto.

En cuanto a la opción WAIT se establece una espera de 360 s.

En la opción de LSV STAIRCASE se elige la sub-opción de corrosión rate analysis y se definen los siguientes parámetros:

- Tafel analysis
- Density: 7.1 g/cm³
- Equivalent weight (64/valencia): 32 g/mol
- Surface area (superficie del cilindro donde se pone la muestra): 15.2 cm²

A su vez dentro de LSV STAIRCASE se define el rango de potencia. Para cada tipo de muestra se hacen dos ensayos cambiando el rango de potencia. El primer ensayo se realizará con un potencial inicial de -0,2 V_{ocp} y un potencial final +0,2 V_{ocp}. Estos potenciales son respecto al potencial OCP que lo calcula el programa en

el momento que hace la opción OCP. También, se pone un scan rate de 0,0015 V/s. En el caso del segundo ensayo, la potencial inicial de -0,1 V_{ocp} y un potencial final +0,1 V_{ocp}, con un scan rate de 0,001 V/s.

Una vez se definen todos los parámetros de la polarización se procede a ejecutarla. Antes de ver los datos de los resultados hay que asegurarse que el potencial V_{ocp} haya sido menor que 0, sino se debería de repetir el experimento.

3.- ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Una vez el programa realiza la polarización lineal, se representan 3 gráficos. Los dos primeros serán los relacionados con la estabilización del potencial del OCP. El último será la representación de la curva de polarización.

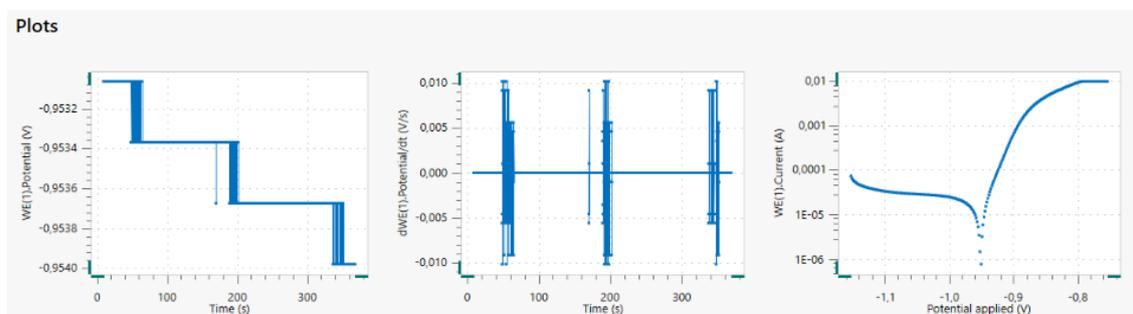


Ilustración 23. Gráficas de resultados de la polarización lineal.

En este caso al que más importancia se le va a dar es al último puesto que con el estudio de este obtendremos los valores que se buscan cómo intensidad de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), velocidad de corrosión (mm/año)...

Todos estos datos se obtendrán usando la opción de CORROSION RATE ANALYSIS. Para ello, se elegirá el modo de análisis de Tafel y se definen los mismos elementos antes explicados que eran la densidad, peso equivalente y área. Ahora, se eligen en la zona anódica 2 puntos que intersectan con la zona lineal y otros dos puntos en la zona catódica con el mismo objetivo. Esto servirá para que el programa calcule los valores de corrosión mencionados.

4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN

En este apartado se van a resumir los datos obtenidos de la caracterización de las muestras. Por un lado, se tienen los datos del análisis químico llevado a cabo. Por otro lado, se tienen los resultados de la microdureza.

Se intentará relacionar una parte con la otra puesto que la dureza puede depender de la composición que tenga la zona analizada. Cabe recordar que los procedimientos seguidos para tener estos resultados están explicados en los apartados 3.2.1 y 3.2.2. En estos puntos se explica el proceso llevado a cabo desde la preparación hasta la ejecución. En el apartado 3.2.1 se explica la preparación y los conceptos básicos de la metodología empleada. Esto es debido a que la ejecución del ensayo se ha realizado en el centro tecnológico AIN, debido a que el laboratorio de materiales no disponía de dicho equipamiento.

Por consiguiente, en los siguientes apartados se definirán los resultados de las dos partes de la caracterización.

4.1.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para el análisis químico de los recubrimientos se utilizan todo tipo de muestras disponibles y de todo tipo de espesores que se tienen disponibles. A continuación, se mostrarán los diversos resultados obtenidos en función del tipo de muestra. Hay que destacar que en los análisis del sustrato donde aparece el elemento cobalto, puede ser un error de la medición.

GALVANIZADO EN CALIENTE 20 μm

En las siguientes tablas se facilitan los resultados de la composición tanto del sustrato como del recubrimiento. La primera es la composición del recubrimiento y la segunda la del sustrato.

Tabla 5. Composición recubrimiento del galvanizado en caliente.

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	0.60	1.1624	1.43	0.46	1.67
Zn K	35.26	0.9976	98.57	0.46	98.33
Totals			100.00		

Tabla 6. Composición sustrato del galvanizado en caliente.

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	79.28	1.0023	85.53	0.58	86.18
Co K	13.19	0.9856	14.47	0.58	13.82
Totals			100.00		

Analizando la composición del recubrimiento se puede observar que prácticamente el total es zinc, lo que se puede predecir. La cantidad de 1,43 % en peso de Fe está repartido prácticamente en la zona donde se une el recubrimiento con el sustrato. Esto se puede ver bien en la línea de análisis EDS que se facilita en la ilustración 24.

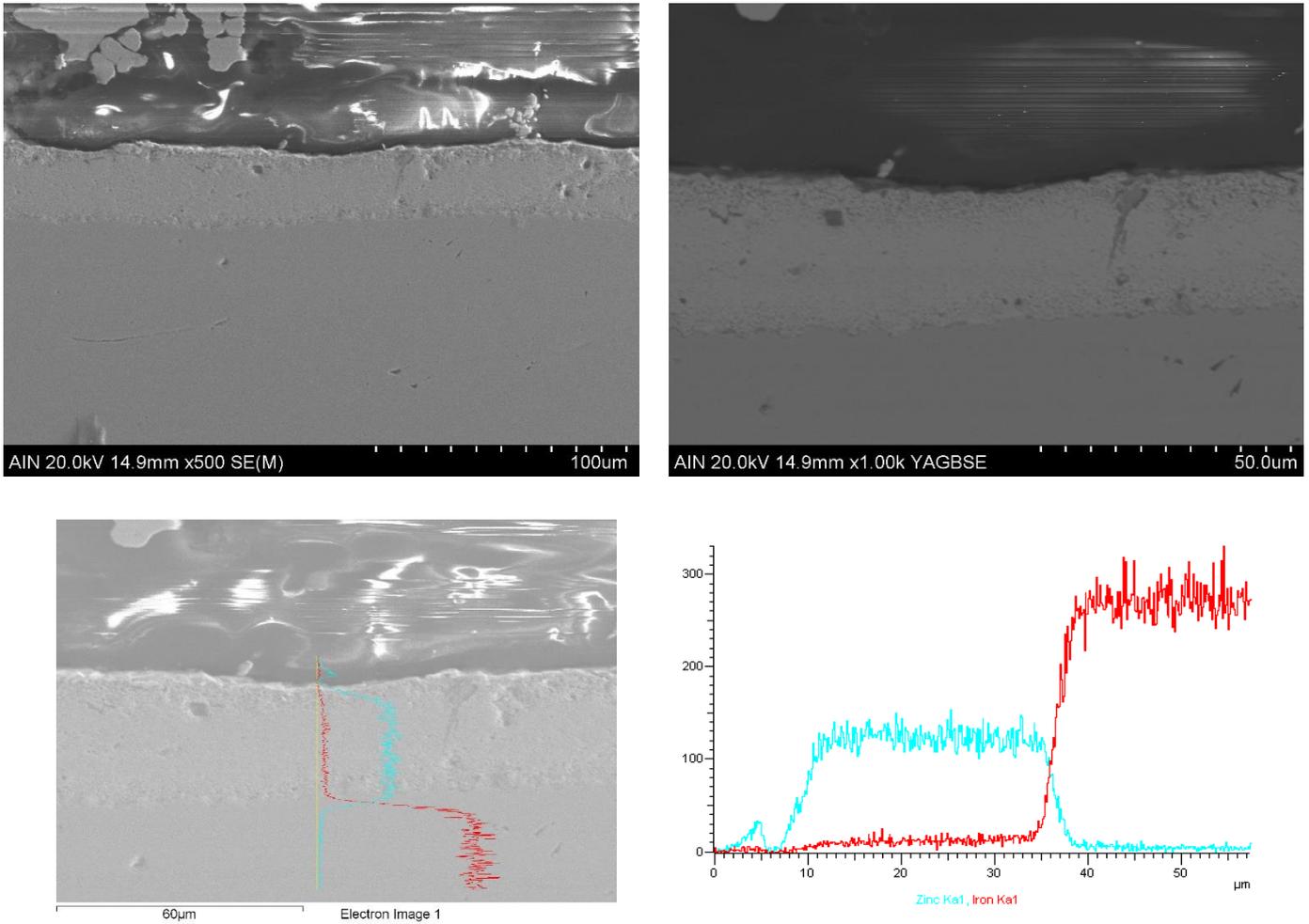


Ilustración 24. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del galvanizado en caliente.

En la ilustración 24 en las imágenes obtenidas mediante SEM se puede observar como el recubrimiento puede llegar a tener tres zonas. La primera zona en la parte superficial del recubrimiento, la segunda en la parte media y la última en la zona de unión al sustrato. Estas tres zonas pueden ser las que se han reportado para los recubrimientos galvanizados que consisten en zeta (94% Zn-6% Fe), delta (90% Zn-10% Fe) y gamma (75% Zn-25% Fe) [22]. Esto se podría conocer si se analizase la composición en varios puntos del recubrimiento, pero no se ha podido llevar a cabo.

En cuanto a la línea del análisis EDS se ve como predomina el cinc en el recubrimiento. También, se puede observar que cuando empieza a aumentar la concentración de Fe es cuando se llega a la zona intersticial entre el recubrimiento y el sustrato.

ELECTROCINCADO 2,5 μm

La composición de la capa de recubrimiento y del sustrato se resuelve en las siguientes tablas.

Tabla 7. Composición del recubrimiento del electrocincado.

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	1.56	1.1556	3.34	0.41	3.88
Zn K	38.87	0.9951	96.66	0.41	96.12
Totals			100.00		

Analizando la composición del recubrimiento se ve que la mayor parte es cinc, cómo se puede esperar sabiendo que tipo de proceso es y que se aplica cinc puro para el recubrimiento.

Tabla 8. Composición del sustrato del electrocincado.

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	93.89	1.0001	99.92	0.24	99.93
Zn K	0.07	0.8687	0.08	0.24	0.07
Totals			100.00		

En cuanto a la composición del sustrato se ve que tiene mucha menor cantidad de cinc que en el galvanizado en caliente. Esto se debe a que el electrocincado es un proceso de deposición y el galvanizado en caliente alea el zinc con el acero y crea diversas capas.

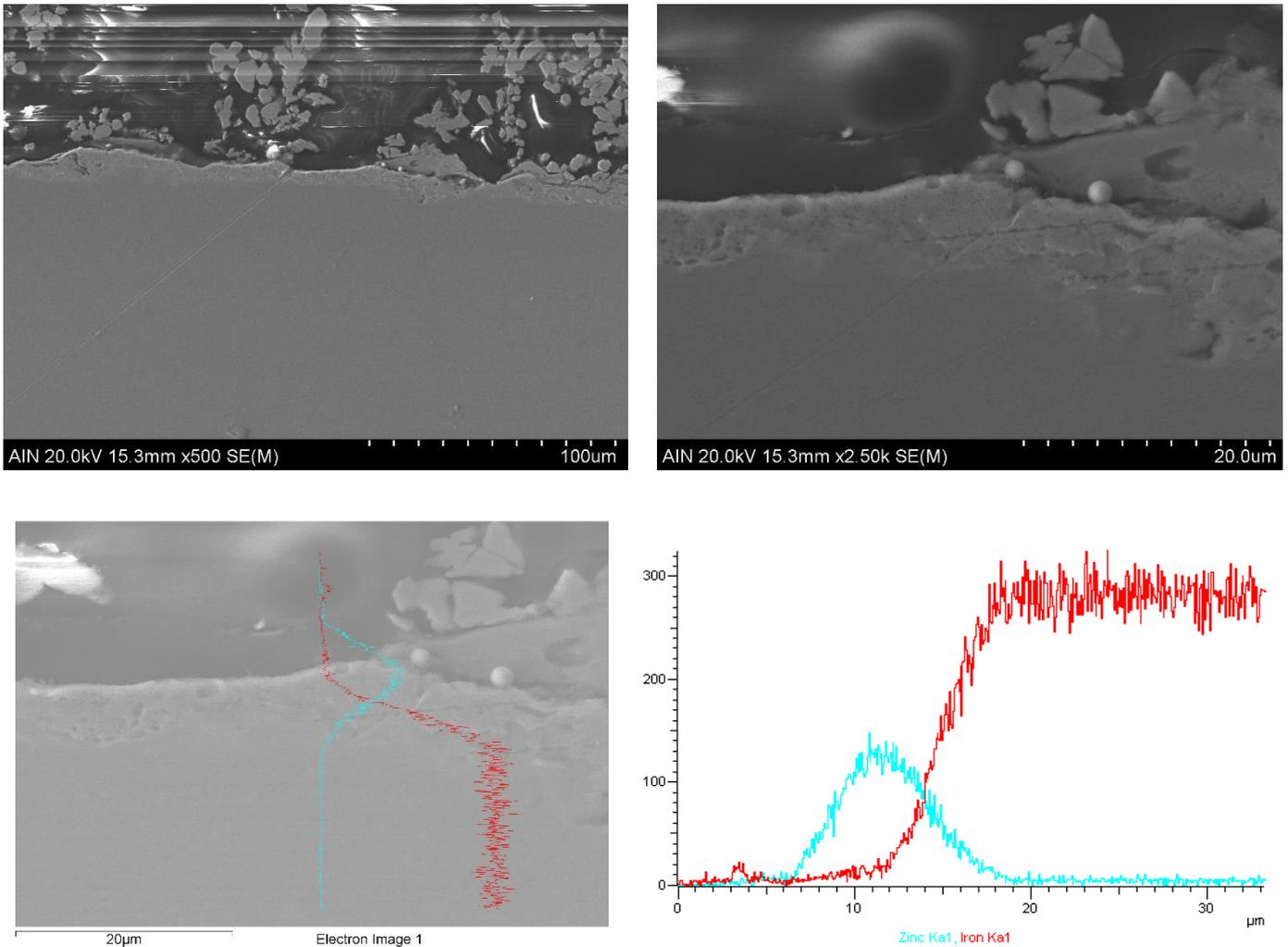


Ilustración 25. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del electrocincado.

Con la línea del análisis EDS comparándola con la del galvanizado en caliente se ve cómo tiene mucho menos espesor. Además, al depositar el cinc sobre el acero, esa deposición se asemeja a la superficie del sustrato. No se observa ninguna cambio en el recubrimiento que pueda llevar a pensar que hay más de una capa. Es normal que los recubrimiento por electrocincado solo tengan una fase en la capa, debido a su proceso de producción [12].

GALFAN 7 y 18 μm

En este caso se tienen dos tipos de muestras de galfan, que la diferencia se encuentra en el espesor del recubrimiento. En las siguientes tablas se resumen las composiciones del recubrimiento y sustrato de cada tipo de galfan.

Tabla 9. Composición del recubrimiento del galfan de 7 μm .

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Al K	0.36	0.2932	25.24	0.70	44.81
Fe K	0.18	1.0775	3.32	0.35	2.84
Zn K	3.35	0.9523	71.44	0.73	52.35
Totals			100.00		

Tabla 10. Composición del sustrato del galfan de 7 μm .

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	24.45	1.0024	86.20	0.56	86.88
Co K	3.69	0.9859	13.22	0.52	12.62
Zn K	0.14	0.8704	0.58	0.24	0.50
Totals			100.00		

Tabla 11. Composición del recubrimiento del galfan de 18 μm .

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Al K	2.28	0.2682	16.69	0.71	32.59
Fe K	1.13	1.1085	2.00	0.38	1.89
Zn K	40.10	0.9683	81.31	0.77	65.52
Totals			100.00		

Tabla 12. Composición del sustrato del galfan de 18 μm .

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Fe K	88.78	1.0028	85.01	0.58	85.74
Co K	14.60	0.9864	14.21	0.55	13.59
Zn K	0.71	0.8708	0.78	0.25	0.67
Totals			100.00		

Con las tablas de composición se puede apreciar cómo el recubrimiento típico de galfan está formado por cinc y aluminio.

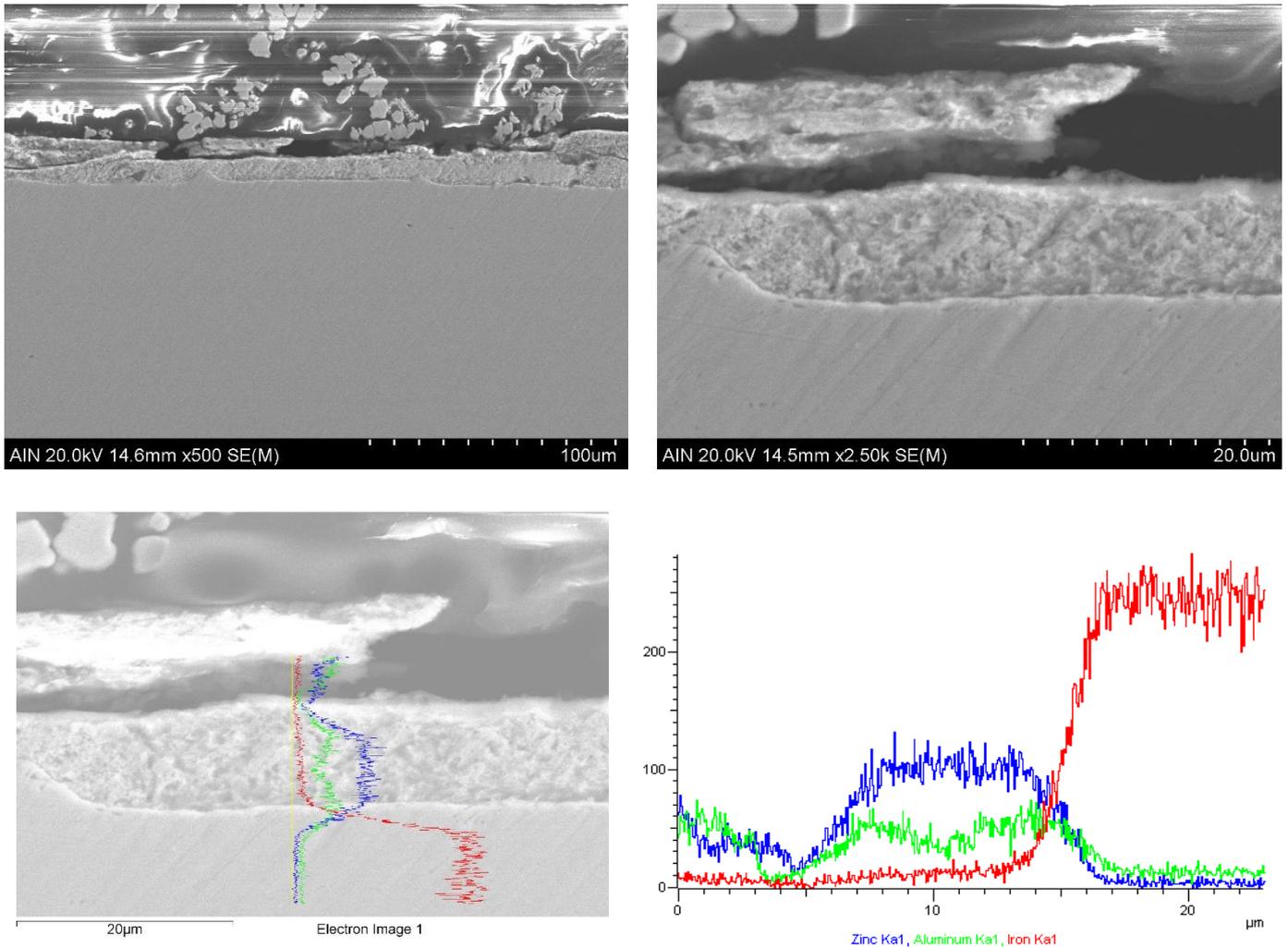


Ilustración 26. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del galvan de 7µm.

Viendo los resultados del SEM y EDS parece que puede haber más de una capa en el recubrimiento. Observando la línea del análisis EDS se ve cómo en la zona del recubrimiento, en la parte superficial y en la parte final del recubrimiento hay más cantidad de aluminio. Si se compara con la zona central del recubrimiento, aquí se tiene menos cantidad de aluminio. Además, se ve cómo el cinc y aluminio se van disminuyendo cuando más se acerca al sustrato.

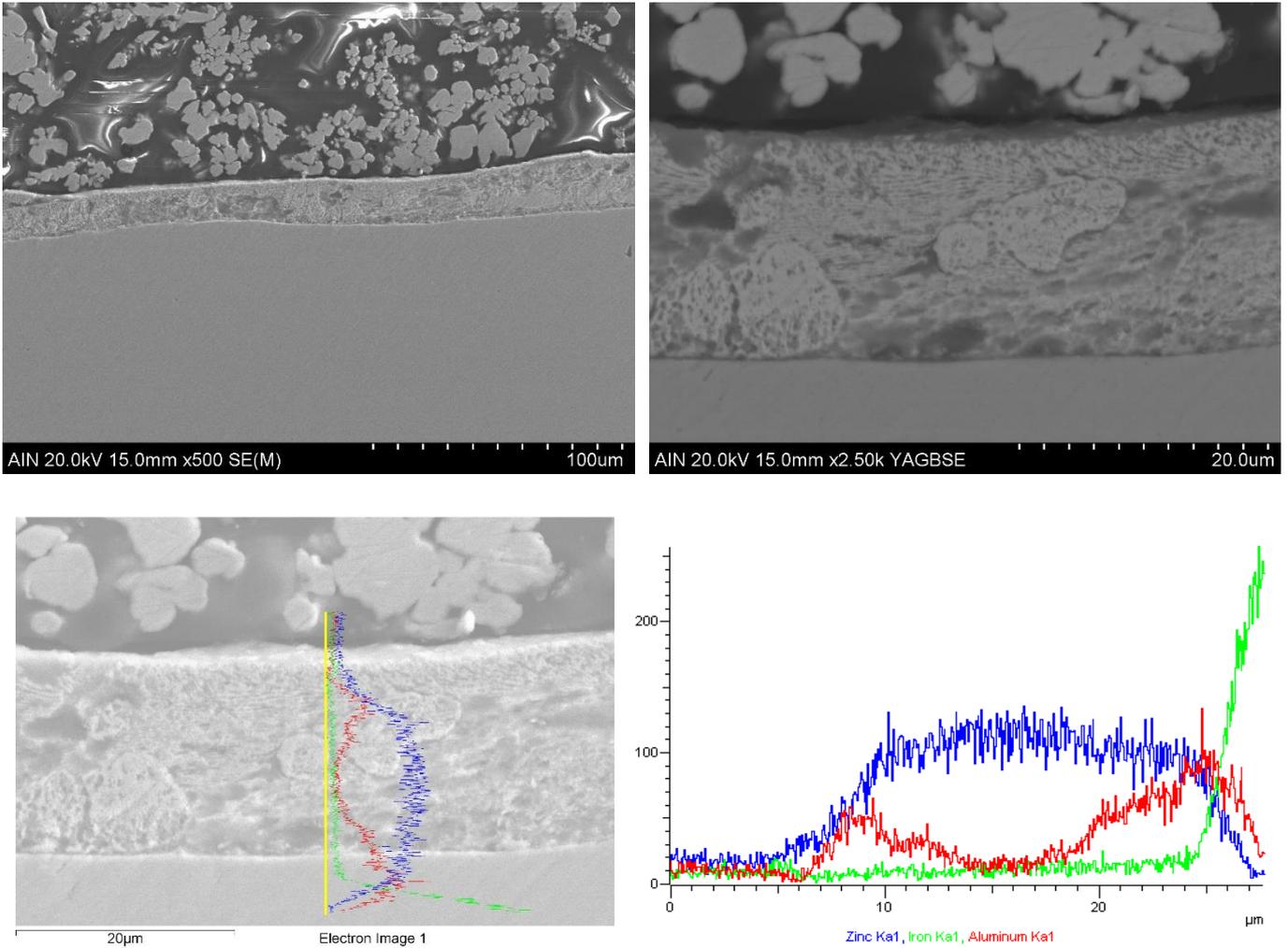


Ilustración 27. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del galvan de 20 µm.

La ilustración 27 deja ver los resultados obtenidos con el recubrimiento de galvan de 18 µm. En este recubrimiento pasa parecido que en el de 7 µm, la mayor cantidad de aluminio del recubrimiento se encuentra en la superficie y en la zona donde se une al sustrato. A partir del final del sustrato se ve cómo la cantidad tanto de cinc como de aluminio disminuye y la de hierro se dispara.

La imagen del SEM muestra cómo se forman una especie de islas dentro de una matriz, que no están uniformemente distribuidas. En [22] se explica cómo en varios recubrimientos de galvan se tiene esa estructura de islas dentro de una matriz. Esta se asemeja a una capa compuesta en la que se obtienen buenas propiedades mecánicas.

MAGNELIS® 13 µm

En este análisis del recubrimiento de 13 µm se han obtenido los siguientes valores el en recubrimiento y sustrato.

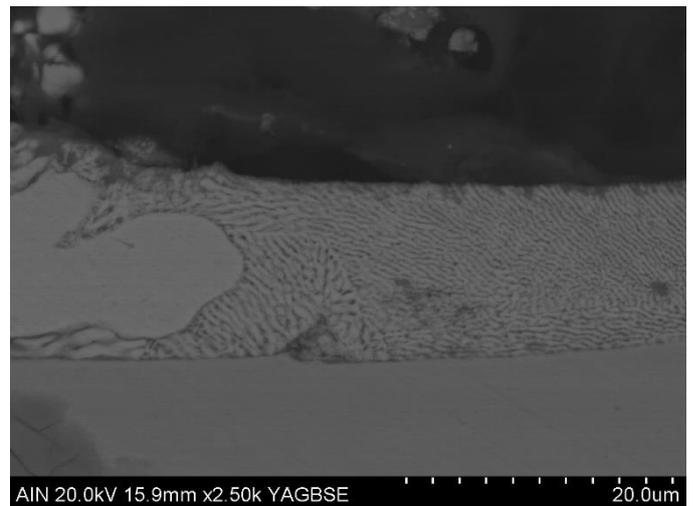
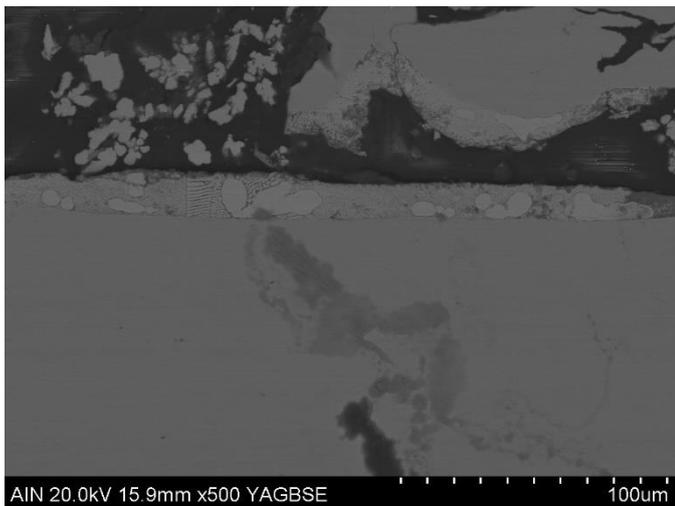
Tabla 13. Composición del recubrimiento del Magnelis® de 13 µm .

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Mg K	0.23	0.2603	1.74	1.14	3.96
Al K	1.29	0.2540	9.93	0.65	20.44
Fe K	2.31	1.1162	4.05	0.23	4.03
Zn K	41.89	0.9733	84.28	1.16	71.57
Totals			100.00		

Tabla 14. Composición del sustrato del Magnelis® de 13 µm .

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	0.00	1.3558	0.00	0.00	0.00
Fe K	114.42	1.0000	100.00	0.00	100.00
Totals			100.00		

Viendo las composiciones se puede observar cómo el recubrimiento lleva los elementos que teóricamente debería de llevar. Además, una de las cosas particulares que en las demás muestras no ha pasado ha sido la concentración del sustrato. En esta solo hay hierro. En los demás si que se han encontrado alguno de los elementos del recubrimiento en el sustrato.



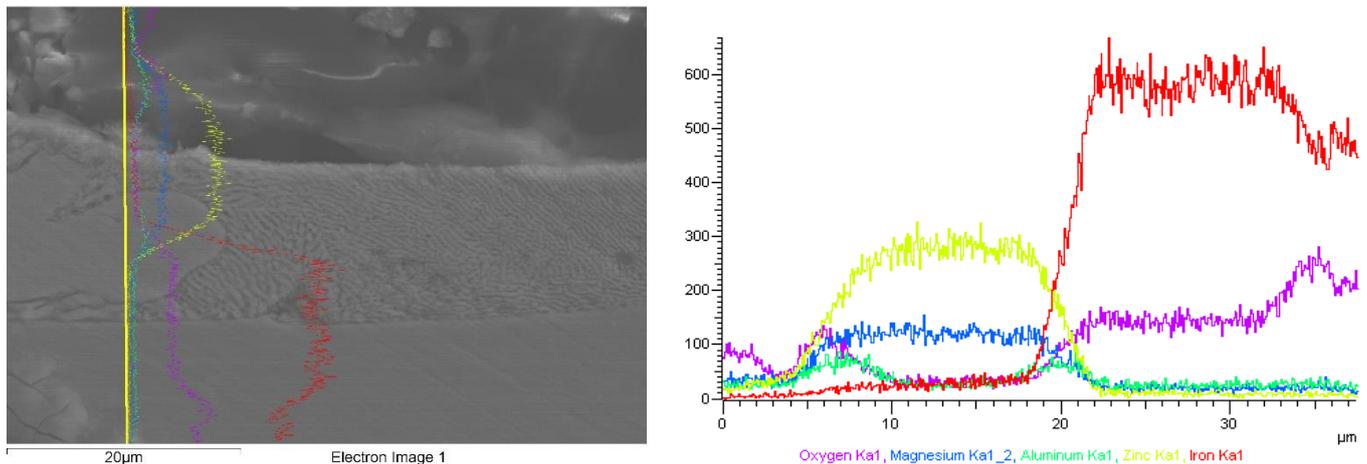


Ilustración 28. Imágenes SEM y línea del análisis EDS del Magnelis® de 13 µm.

Con el análisis de EDS de esta muestra se puede observar cómo en el recubrimiento se tienen los elementos típicos del Magnelis®. Se ve cómo el cinc, magnesio y aluminio están repartidos por el recubrimiento. A su vez, se ven lo que sucede en las demás muestras. El aluminio está más concentrado en los extremos del recubrimiento. Cabe destacar que la cantidad de oxígeno que marca el análisis puede ser erróneo, puesto que este tipo de material no debería de tener oxígeno en su interior.

Si se ven las fotos tomadas por el SEM, se puede observar la microestructura que adquiere el recubrimiento del Magnelis®. Hay alguna zona donde se ven islas grandes, pero puede ser error de la muestra.

4.1.2 RESULTADO DE LA MICRODUREZA DE LOS RECUBRIMIENTOS

La metodología llevada a cabo en este apartado se ha explicado en el punto 3.2.2 y a continuación se resumirán los resultados obtenidos.

Por un lado, se tienen los perfiles de dureza obtenidos de los ensayos de micro dureza llevado s a cabo mediante indentaciones. Con esto se verá cómo varia la dureza desde el sustrato hasta que se llega al recubrimiento.

Por otro lado, se tendrán las fotografías obtenidas con el microscopio óptico, donde ser verán las indentaciones y alguna característica del recubrimiento.

GALVANIZADO EN CALIENTE 20 μm

Tras realizar las indentaciones en el galvanizado en caliente se tienen la siguiente gráfica con las durezas.

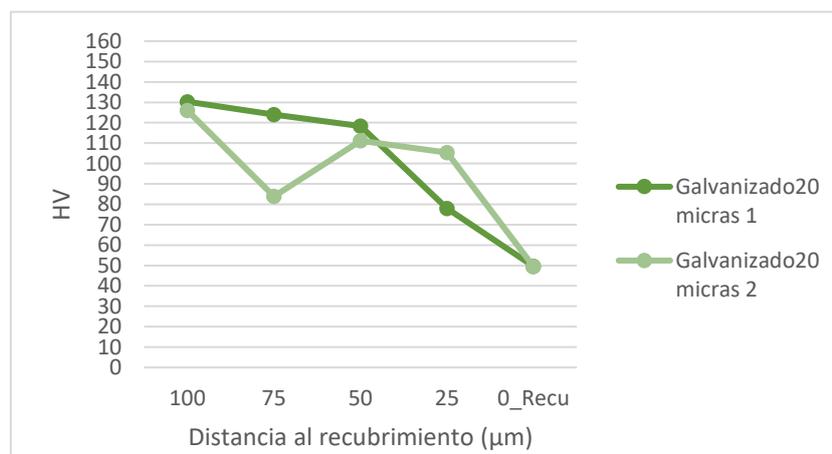


Ilustración 29. Perfil de dureza del galvanizado en caliente.

Cómo se puede observar, existe se han tomado dos veces en cada punto la dureza. Existe algún punto que se desfasa uno del otro bastante, sobre todo a 75 μm del recubrimiento. Eso puede ser porque esa zona tiene algún defecto o algo que no se puede apreciar a vista de microscopio. Lo que si queda claro es que conforme se acerca al recubrimiento la dureza baja hasta más de la mitad. Esto es debido a que el recubrimiento está formado por cinc puro que es menos duro que el acero.

Además, el zinc se puede alea en una capa intersticial entre el recubrimiento y el sustrato, haciendo que la dureza pueda bajar.

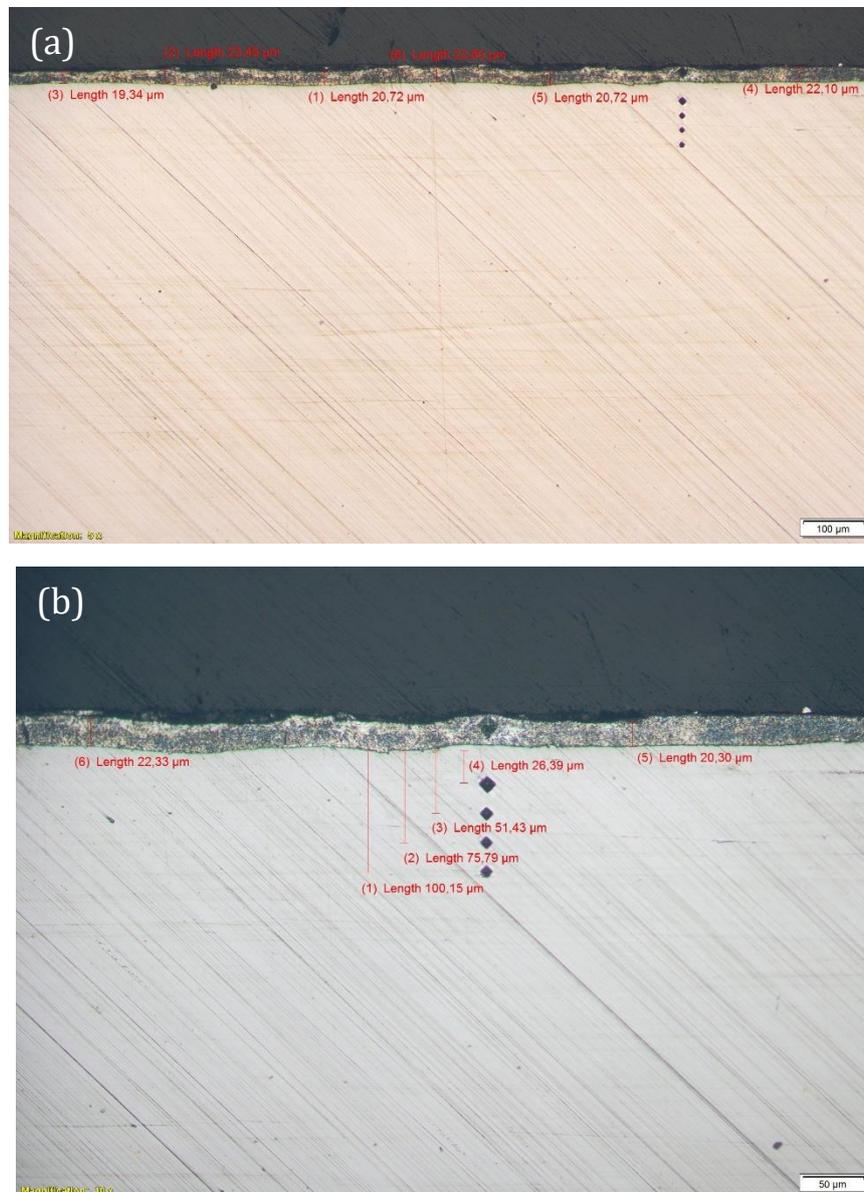


Ilustración 30. Imágenes del microscopio del galvanizado en caliente, (a) espesor y (b) indentación.

En la ilustración 29 se puede observar que el espesor en el galvanizado en caliente es bastante uniforme, sí que hay alguna zona que aumenta o disminuye, pero en general se mantiene conforme especificación.

Aquí, no se puede observar las diferentes capas que se han visualizado con el SEM en el apartado anterior.

ELECTROCINCADO 2,5 μm

El perfil de dureza del electrocincado se facilita en el siguiente gráfico.

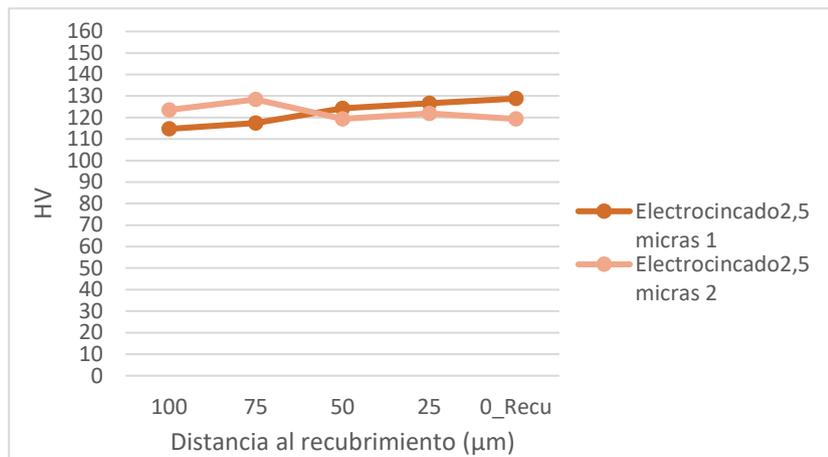


Ilustración 31. Perfil de dureza del electrocincado.

Cabe destacar que el perfil de dureza se mantiene bastante constante conforme se indenta desde el sustrato hasta el recubrimiento. No obstante, la indentación en el recubrimiento no se puede considerar fiable. Esto es debido a que la huella de indentación es más grande que el espesor del recubrimiento, por lo que puede falsear el resultado.

También, se puede apreciar un cierto aumento en la dureza conforme se va acercando al recubrimiento.

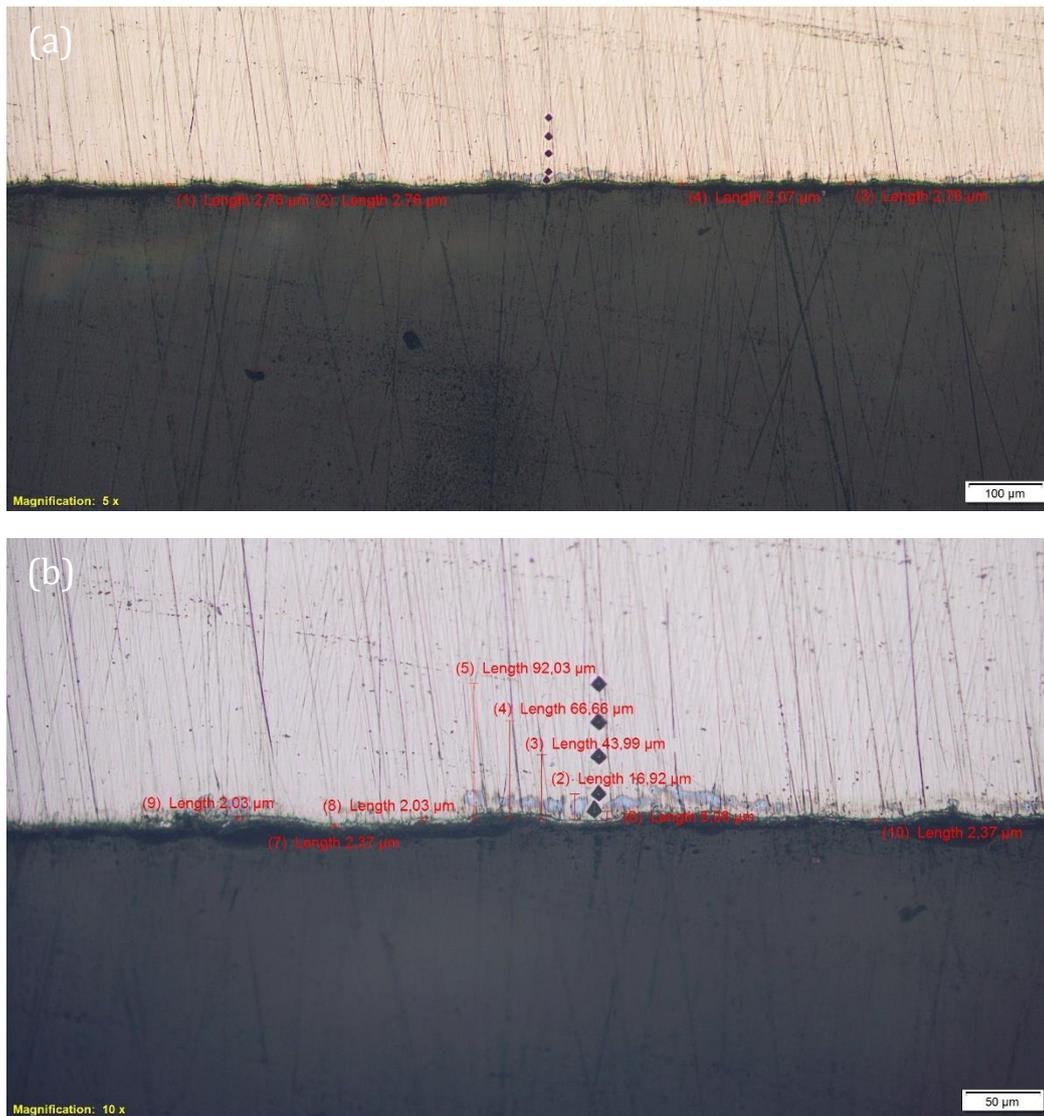


Ilustración 32. Imágenes del microscopio del electrocincado, (a) espesor y (b) indentación.

En las imágenes del microscopio se puede apreciar que el recubrimiento del electrocincado tiene un espesor uniforme, como el que el proveedor afirma. En la otra imagen del microscopio se pueden ver las indentaciones. En la última huella se ve cómo parte del sustrato y parte del recubrimiento se ha indentado, mayormente sustrato. Esto dificulta la obtención de la dureza del recubrimiento. Para obtener dicha dureza sería aconsejable usar una indentación con una fuerza de carga mucho menor. Este tipo de indentaciones se conocen como nanoindentaciones, pero no están al alcance de este proyecto.

GALFAN 7 y 18 µm

En el caso del galfan se tienen dos espesores de muestras. Por consiguiente, estos son los dos perfiles de dureza para cada tipo de muestra.

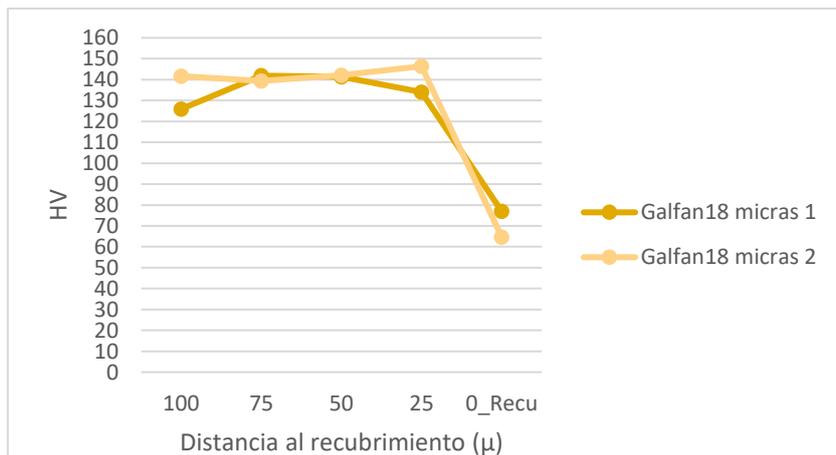
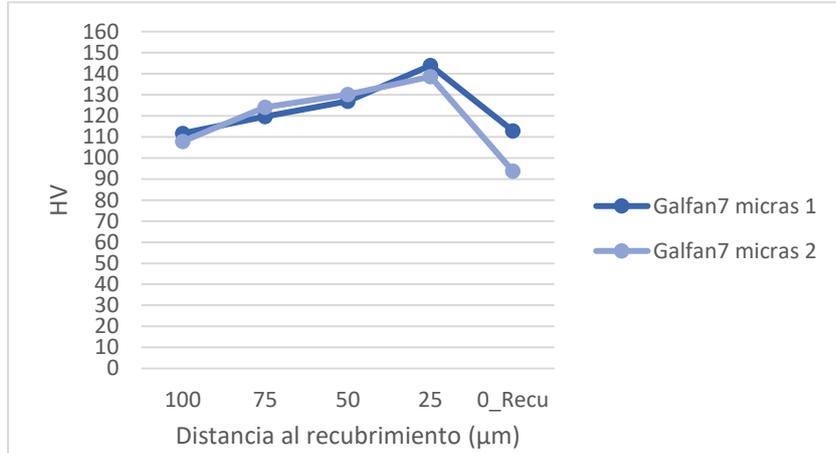


Ilustración 33. Perfil de dureza del galfan de 7 y 18 µm.

En el perfil del galfan de 7 µm pasa parecido al perfil de dureza del electrocincado. La última huella de indentación es más grande que el recubrimiento por lo que se está indentando en el sustrato y en el recubrimiento. Por lo tanto, no se puede tomar muy al detalle ese dato.

Lo que sí que se observa es la bajada en la dureza que da cuando se indenta en el recubrimiento de 18 µm. Esto puede ser debido a que el recubrimiento está formado por cinc y aluminio, elementos más blandos que el acero del sustrato. No obstante, comparándolo con el galvanizado tienen unos valores más altos de dureza. Puede deberse a resultado de la aleación con el aluminio.

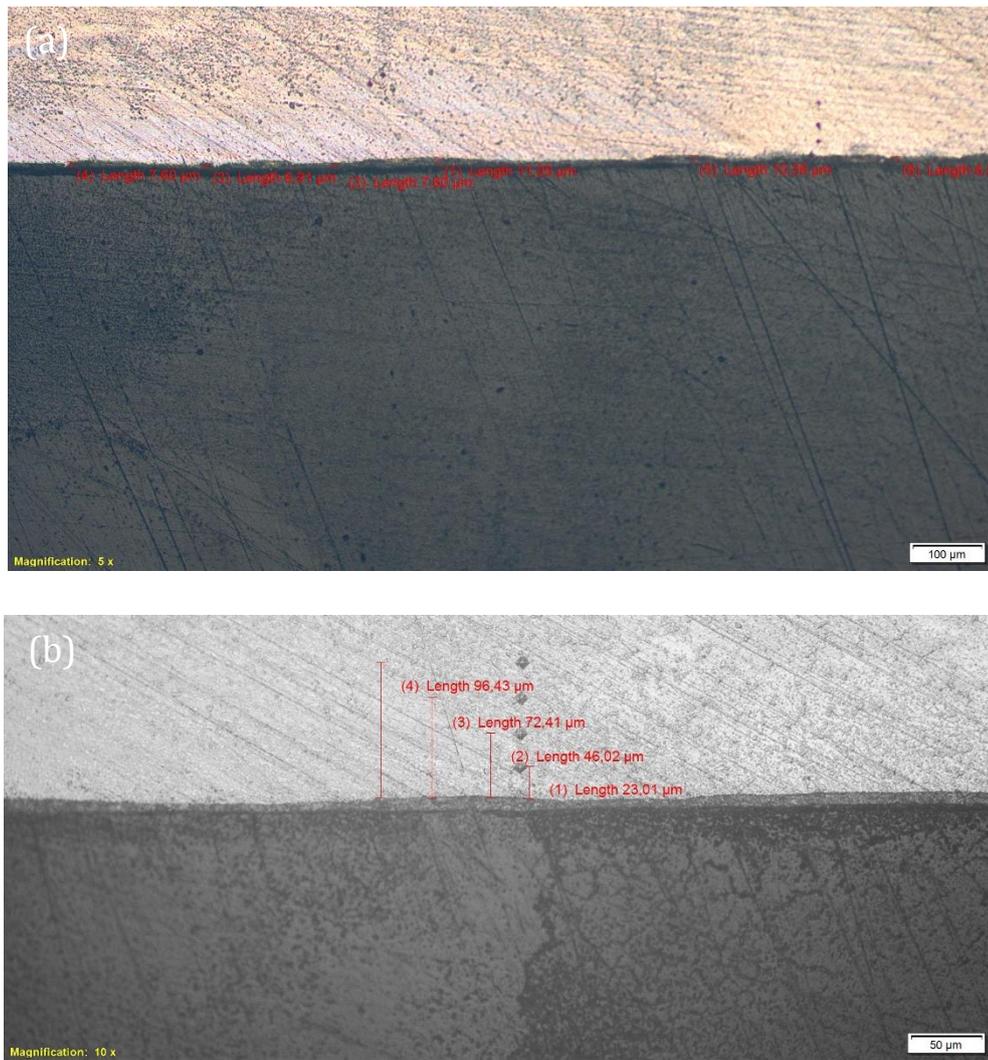


Ilustración 34. Imágenes del microscopio del galvan de 7 μm, (a) espesor y (b) indentación.

En la ilustración 33 se puede ver que el espesor del recubrimiento se mantiene constante en cierta medida, por lo que se puede decir que el espesor es uniforme.

Además, en la imagen de la indentaciones se puede ver cómo la última huella coge parte del sustrato. Por eso no se tiene en cuenta en este caso para el estudio de la dureza que pueda tener el recubrimiento.

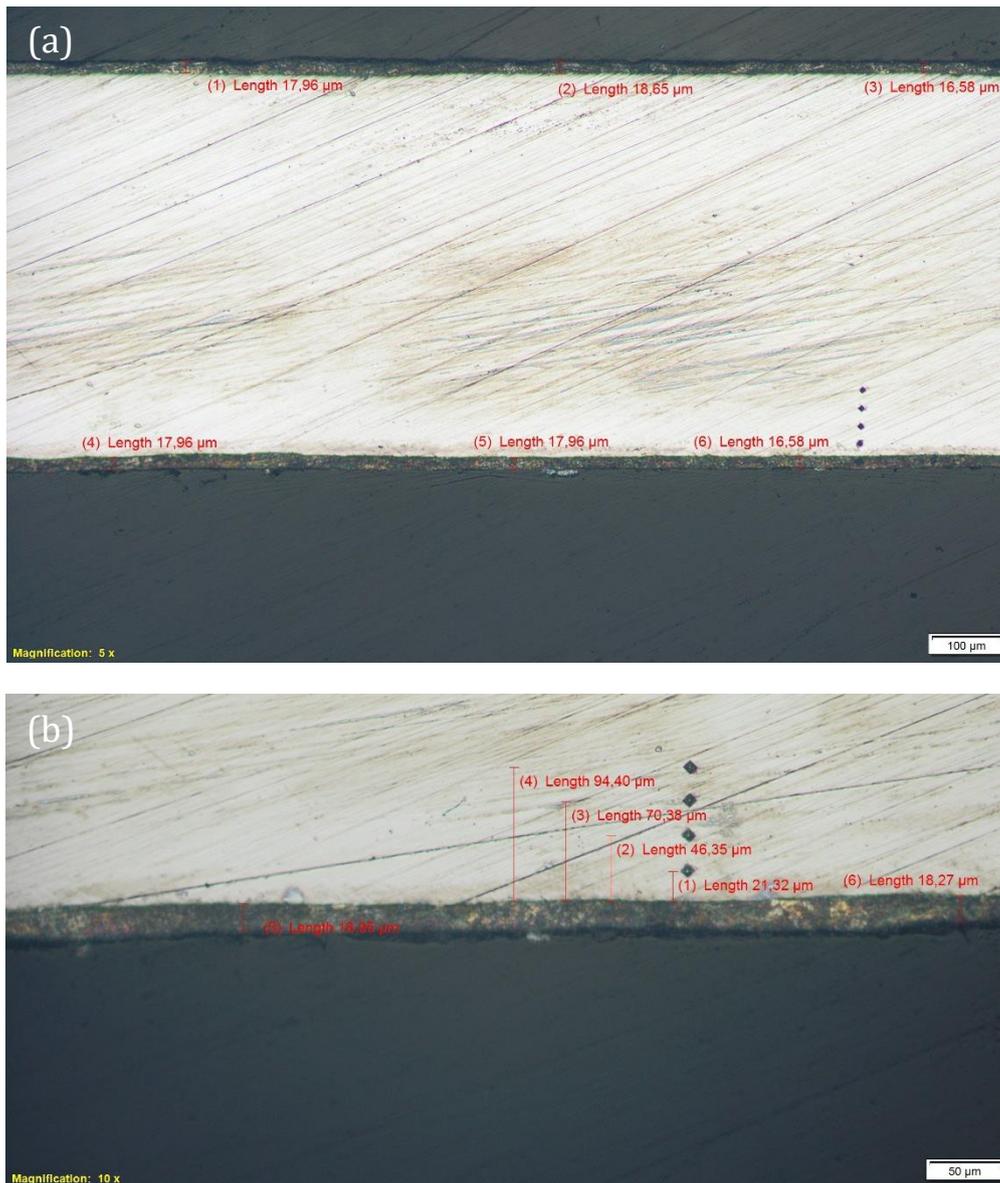


Ilustración 35. Imágenes del microscopio del galvan de 18 µm , (a) espesor y (b) indentación.

Con la toma de mediciones del espesor mediante el microscopio se puede decir que el espesor del recubrimiento de este tipo de galvan es uniforme. En este caso si que la indentación en el recubrimiento se puede llevar a cabo. Debido a que tiene suficiente espesor para que la huella solo marque el recubrimiento.

MAGNELIS® 17 µm

La última de las muestras es la de Magnelis® y a continuación se tiene el perfil de dureza obtenido con las indentaciones.

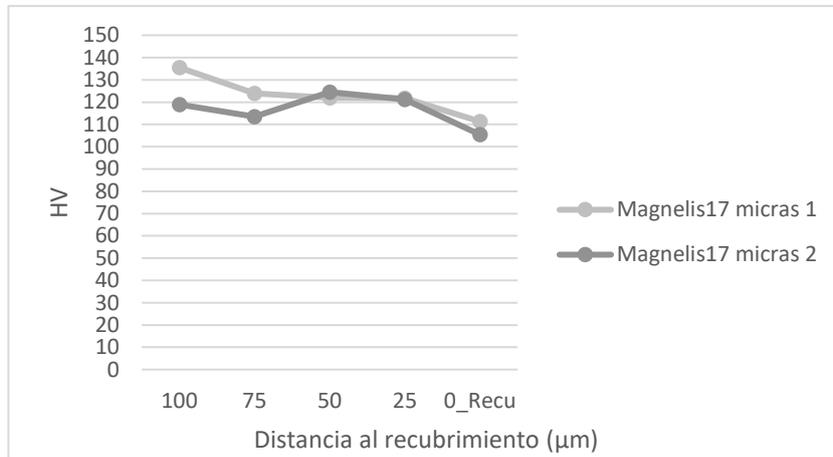
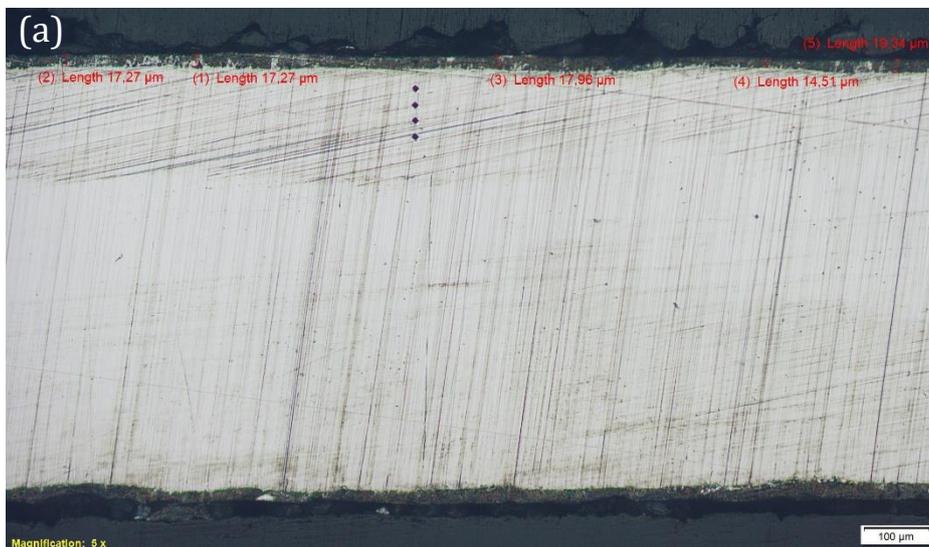


Ilustración 36. Perfil de dureza del Magnelis®.

Con el perfil del Magnelis® tiene a reducir su dureza conforme se acerca al recubrimiento. En el recubrimiento, la indentación llevada a cabo se observa que aun baja más la dureza. Sucede al igual que en los otro tipos de recubrimientos.



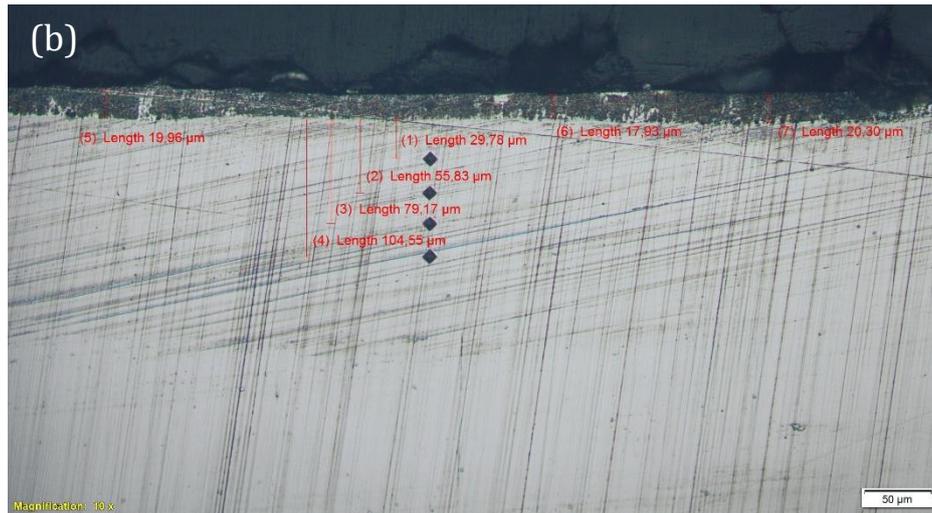


Ilustración 37. Imágenes del microscopio del Magnelis®, (a) espesor y (b) indentación.

Con las imágenes de la indentación y el espesor de este recubrimiento se puede decir que el espesor se puede tomar como uniforme, puesto que hay valores muy cercanos al espesor nominal dicho por el fabricante.

4.2 RESULTADOS DEL ENSAYO DE NIEBLA SALINA

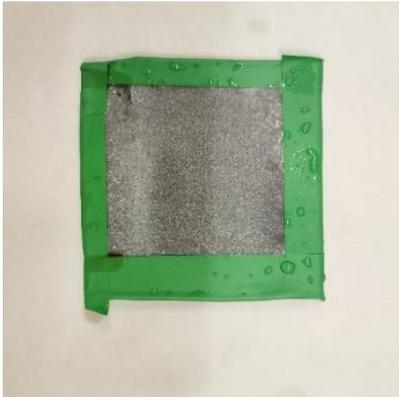
En este apartado se expondrán los resultados obtenidos con el ensayo de niebla salina. Tras colocar las muestras en la cámara de niebla salina y comenzar el ensayo, se va visualizando el proceso de corrosión en cada muestra con el paso del tiempo. Esto se hace hasta que el ensayo llega a su fin.

Hay que destacar, que con tal de no modificar el ensayo cada vez que se veía el avance de la corrosión, se abría la cámara de niebla salina un periodo de tiempo muy reducido. Ese tiempo es mucho menor del que recomienda la normativa. No había posibilidad de ver el progreso del ensayo sin tener que abrir la cámara de niebla salina.

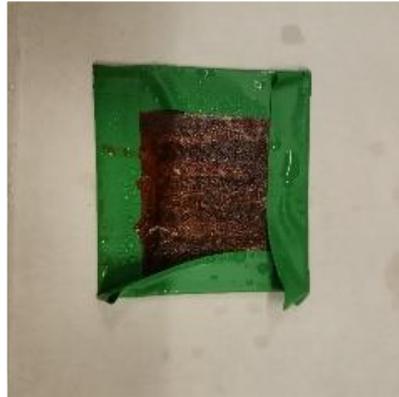
Cuando se analiza el proceso del ensayo se busca cualquier marca de corrosión. En este tipo de materiales es muy común ver la corrosión roja. El avance de dicha corrosión se mostrará por medio de imágenes de cada tipo de muestra que se ha analizado en donde se conocerá el tiempo de progreso del ensayo.

Para empezar, la primera vez que se ve el progreso del ensayo es a las 144 horas de comenzarlo, con fecha del 08/03/2022.

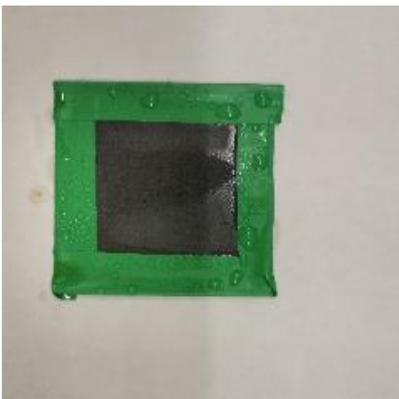
a)



b)



c)



d)

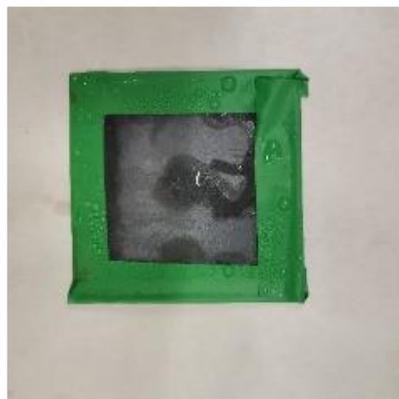


Ilustración 38. 144 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.

En este momento, ya se ve cómo la muestra del electrocincado está completamente corroída. Esto puede ser debido a que el recubrimiento de electrocincado es el que menos espesor tiene, además es el recubrimiento formado por cinc puro, sin ningún tipo de aleación.

La segunda comprobación del ensayo se hace en la fecha 21/03/22 y la duración del ensayo hasta el momento es de 456 horas.

a)



b)



c)



d)



Ilustración 39. 456 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galvan, d) Magnelis®.

Al igual que la comprobación anterior el electrocincado presenta toda su superficie corroída y se puede pensar que ya ha llegado hasta el substrato. Además, ya se ve claramente que la muestra de galvanizado en caliente se ha empezado a corroer.

La tercera comprobación del ensayo se hace en la fecha 28/03/22 y la duración del ensayo hasta el momento es de 624 horas.

a)



b)



c)



d)



Ilustración 40. 624 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.

Ahora se aprecia cómo la corrosión del galvanizado en caliente a corroído toda la superficie de la muestra. Lo mismo que ha sucedido en el electrocincado. No obstante, las demás muestras no presentan síntomas de corrosión.

A continuación, la cuarta comprobación es a las 792 horas y se lleva a cabo en la fecha 04/04/2022.

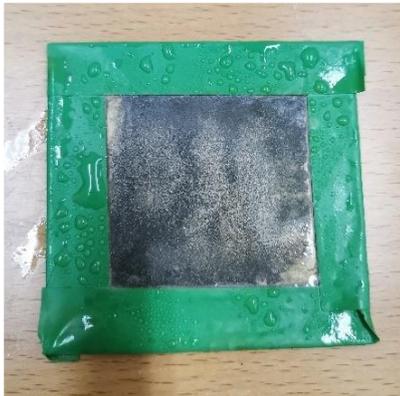
a)



b)



c)



d)



Ilustración 41. 792 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.

Se ve que la corrosión en las dos primeras muestras ha avanzado de manera excesiva. Sin embargo, las muestras de galfan y Magnelis® no presentan ningún tipo de corrosión.

El 11/04/2022 se llega al final del ensayo de niebla salina con 960 horas de ensayo. En este momento se coge la última comprobación y se obtienen los resultados finales.

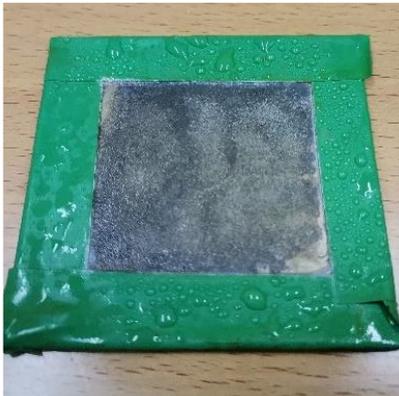
a)



b)



c)



d)



Ilustración 42. 960 horas niebla salina, a) galvanizado, b) electrocincado, c) galfan, d) Magnelis®.

Como se puede observar, en el final del ensayo se ve cómo solo las muestras de galvanizado y electrocincado se han corroído. Las muestras de galfan y Magnelis® no tienen ningún tipo de corrosión que se pueda observar a simple vista.

Con estos resultados se puede concluir que los recubrimientos que más resistencia a la corrosión han demostrado en las condiciones del ensayo son los recubrimientos de galfan y Magnelis®. Estos dos tipos de recubrimientos son recubrimientos de aleaciones de cinc. Con lo cual, se puede ver que mediante la capa de aleación de cinc se obtienen mejores resultados frente a la corrosión.

Hay que tener en cuenta el espesor de cada tipo de recubrimiento. El espesor más pequeño de las cuatro muestras es el del electrocincado y cómo cabía de esperar se ha corroído el primero. Esto es debido a que el recubrimiento está formado por cinc puro sin ningún tipo de aleante. No obstante, cabe destacar que los dos recubrimientos aleados teniendo una capa de protección con un menor espesor en comparación a la del galvanizado en caliente, han presentado mejor comportamiento frente a la corrosión.

En este estudio no se han analizado los elementos de corrosión que se crean y en que composición se tienen. Sobre todo, en los recubrimientos que están aleados sería concluyente analizar dichos elementos y ver si alguno de ellos puede hacer la función de protector de la capa.

4.3 RESULTADOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA Y ANÁLISIS TAFEL

Otro modo para saber la resistencia a la corrosión es el análisis electroquímico explicado en el punto 3.4. Mediante esta técnica se consigue obtener las tasas de corrosión en las condiciones descritas anteriormente.

A modo recordatorio, en el estudio se han realizado dos ensayo de cada muestra menos de la muestra de Galfan. Se han realizado dos de cada para poder comparar resultados. A continuación, se facilitan las gráficas de las curvas de polarización tras realizar el primer ensayo en las muestras.

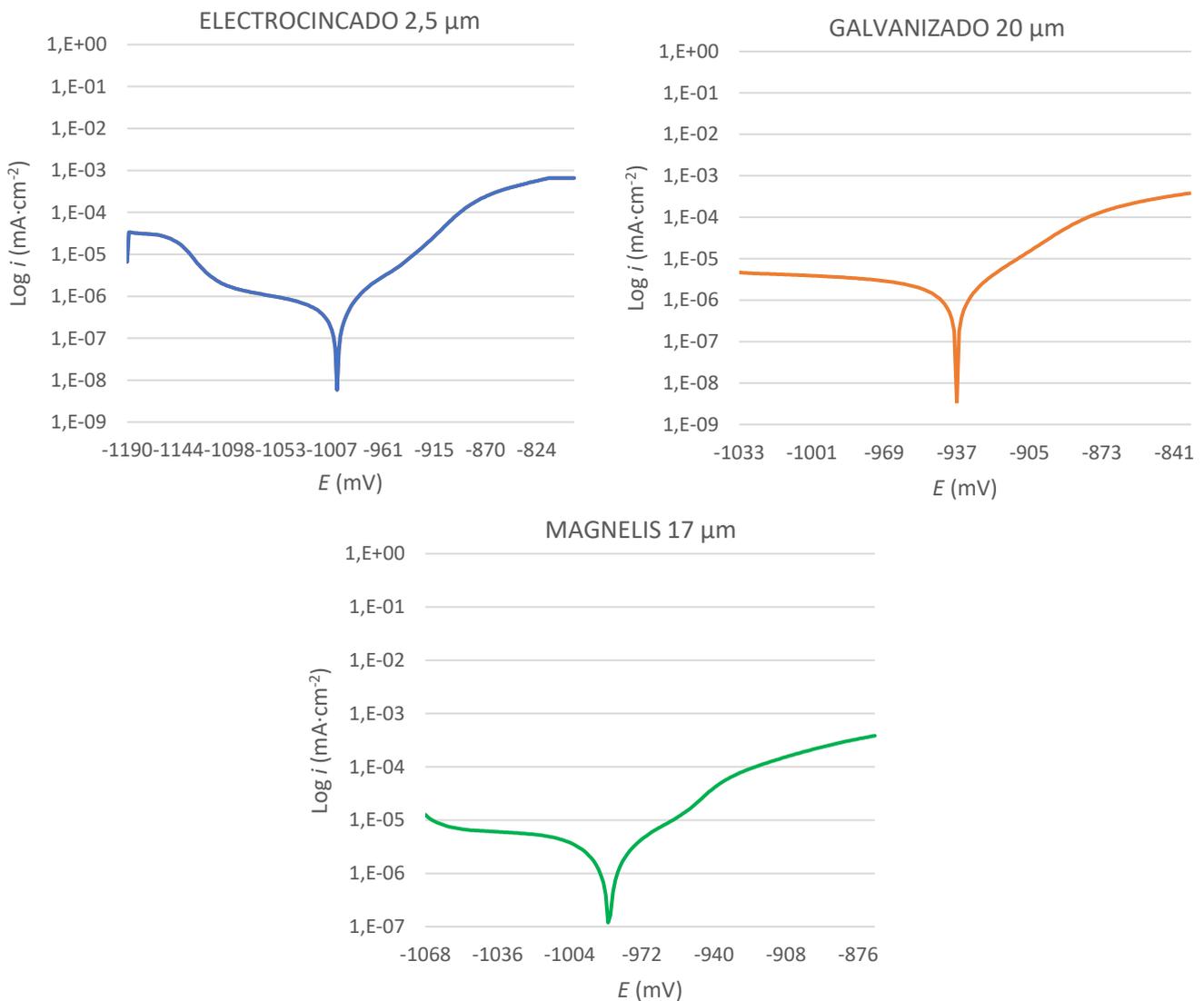


Ilustración 43. Curvas de polarización primer ensayo.

Una vez se tienen las curvas de polarización del primer ensayo, se facilitan las del segundo ensayo. De uno a otro solo cambia la manera de obtener la curva. En el programa se cambia la tasa de escanea de la curva y los pasos que da de un punto a otro de la obtención de datos.

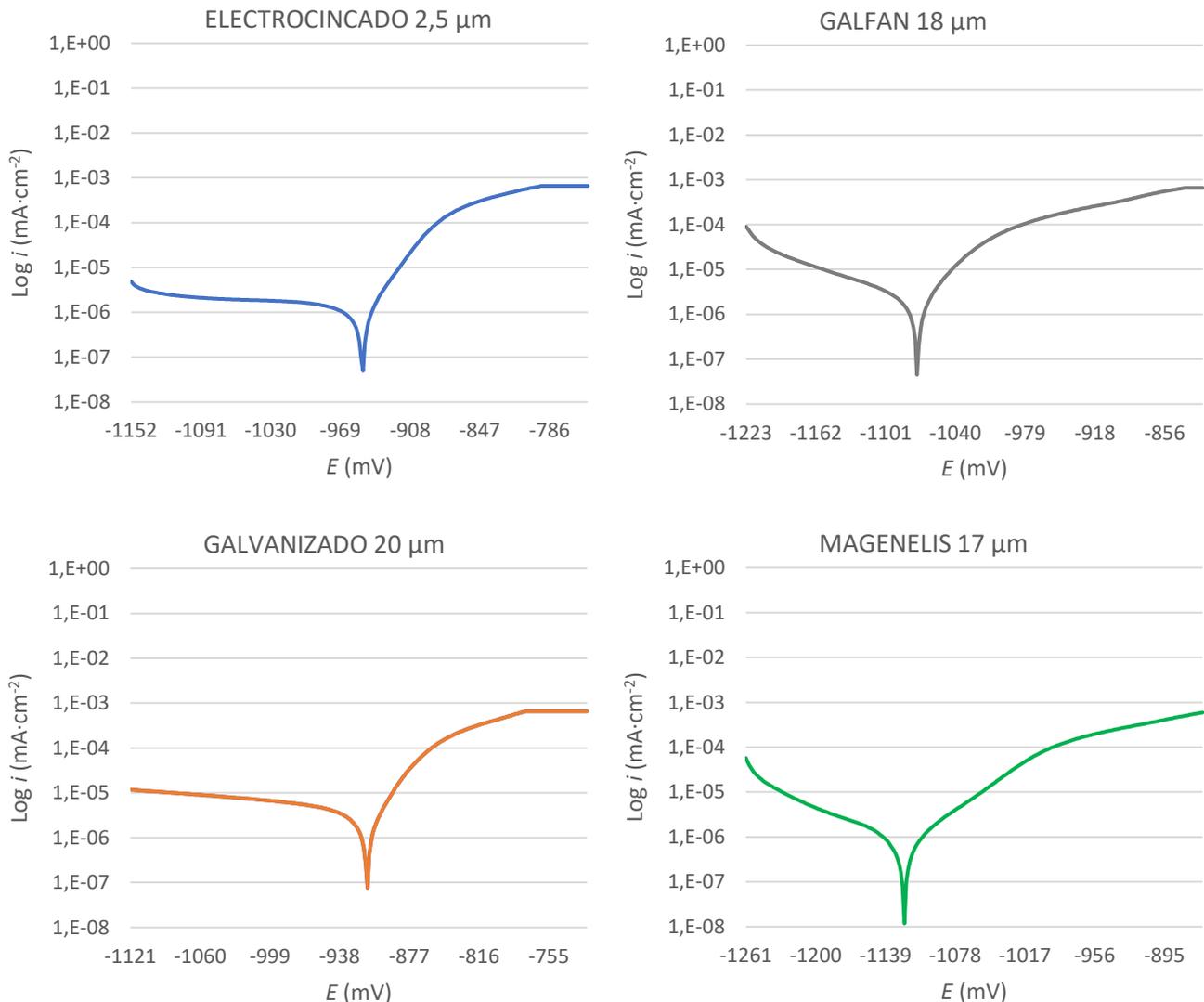


Ilustración 44. Curvas de polarización segundo ensayo.

Una vez se tienen todas las curvas de polarización en la tabla 5 se muestran los datos que se han conseguido mediante el análisis de estas curvas. La obtención se ha explicado en el apartado 3.4 y se ha hecho con la ayuda de un módulo del programa.

Tabla 15. Datos obtenidos de las curvas de polarización.

Muestra	Ecorr (V)	Icorr ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp (Ω)	Ba ($\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$)	Bb ($\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$)
Electrocincado 1	-1,002	1,189	1794,3	0,07241	-2,38400
Electrocincado 2	-0,950	1,286	714,9	0,03487	0,41444
Magnelis 1	-1,122	1,182	1177	0,07574	0,13631
Magnelis 2	-0,986	1,678	315,3	0,03524	0,03902
Galfan 1	-1,073	1,381	498,6	0,03471	0,07892
Galvanizado 1	-0,914	2,765	292,5	0,03344	0,18401
Galvanizado 2	-0,937	1,673	428,1	0,03291	0,10504

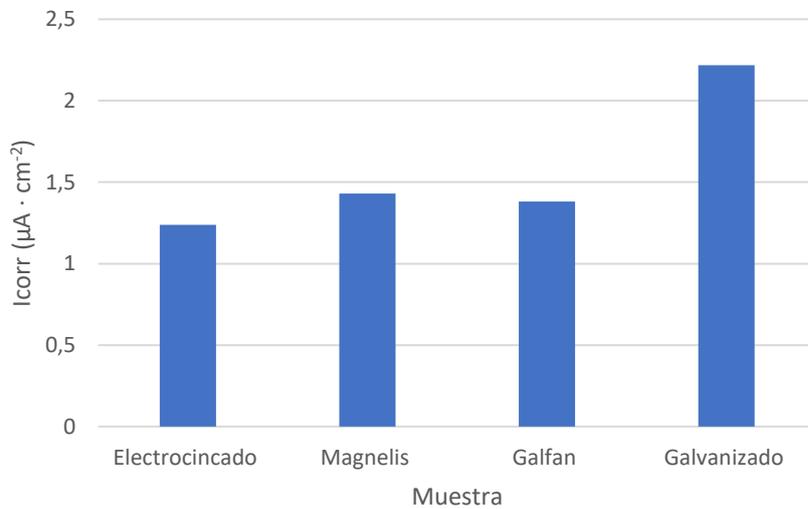


Ilustración 45. Gráfico densidad de corrosión según muestra.

Los datos de las curvas de polarización muestran cómo el electrocincado, Magnelis® y el galfan tienen menos densidad de corriente que el galvanizado en caliente. Esto hace que la velocidad de corrosión sea menor en los que tienen una densidad de corriente más pequeña.

5. CONCLUSIONES

En este proyecto se ha realizado un estudio sobre la resistencia a la corrosión de diferentes recubrimientos galvanizados y aleaciones de cinc. Se han llevado diversas metodologías para realizar el estudio y los siguientes puntos resumen las conclusiones que se han obtenido:

- Se ha realizado la caracterización de los recubrimientos viendo cómo es la estructura de cada uno y el análisis de los elementos por los que está compuesto. Además, se ha analizado la dureza de cada tipo de recubrimiento, viendo cómo varía según el espesor.
- Gracias al ensayo de niebla salina se ha podido observar el comportamiento a la corrosión de cada tipo de recubrimiento. Se ha visto que comparación con el galvanizado en caliente y el electrocincado, los recubrimientos de galfan y Magnelis® han obtenido mejor resultados. Mientras el electrocincado y galvanizado tienen el 100% de su superficie corroída, el Magnelis® y el galfan no presentan ninguna señal de corrosión roja.
- Haciendo ensayos de corrosión electroquímica se han analizado la resistencia a la corrosión de todos los recubrimientos. Se ha visto que no existe mucha diferencia entre tres de ellos en cuanto a la tasa de corrosión. No obstante, el galvanizado en caliente presenta la densidad de corriente de corrosión más alta, lo que indica que su tasa de corrosión es más perjudicial.

En general, se ha visto cómo los recubrimientos de Magnelis® y galfan presentan mejores comportamientos frente a la corrosión. No obstante, dependerá del espesor de cada recubrimiento ya que a mayor espesor más capa de protección se tiene.

Para acabar, el uso de un tipo de galvanizado o aleación de cinc no dependerá solo de su resistencia a la corrosión. Sino que, irá relacionado con otros parámetros de diseño cómo aplicación, fabricación, costes, etc.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Gusieva, «Effect of the Coating Type on Cut Edge Corrosion Resistance of Galvanized Steel», p. 130.
- [2] ATEG, «Galvanización General (Galvanización de artículos diversos)». [En línea]. Disponible en: <https://www.ateg.es/media/1060/ficha-ateg-1-2.pdf>
- [3] «Diferencias entre Galvanneal y Galvanizado». GalvInfoNote, enero de 2007. Accedido: 31 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: https://latiza.zinc.org/wp-content/uploads/sites/10/2017/02/GalvInfoNote1_3.pdf
- [4] «55% Aluminum-Zinc Alloy-Coated Steel Sheet». GalvInfoNote, diciembre de 2017. Accedido: 31 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.galvinfo.com/wp-content/uploads/sites/8/2017/05/GalvInfoNote_1_4.pdf
- [5] B. Pierozynski y H. Bialy, «On the Corrosion Performance of Module-Mounting Assemblies for Ground-Mounted Photovoltaic Power Station», *Electrocatalysis*, vol. 9, n.º 3, pp. 416-416-427, may 2018, doi: 10.1007/s12678-017-0446-y.
- [6] «E35 - Aceros con recubrimiento de cinc-aluminio-magnesio». <https://docplayer.es/143454920-E35-aceros-con-recubrimiento-de-cinc-aluminio-magnesio.html> (accedido 2 de septiembre de 2022).
- [7] T. N. Vu, «Selective dissolution from Zn-Al alloy coatings on steel», p. 207, Paris IV 2012.
- [8] X. Zhang, C. Leygraf, y I. Odnevall Wallinder, «Atmospheric corrosion of Galvan coatings on steel in chloride-rich environments», *Corros. Sci.*, vol. 73, pp. 62-62-71, ago. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.03.025.
- [9] J. Ramírez Cuéllar, «Obtención de recubrimientos de cinc mediante electrolisis, y sus tecnologías», ene. 1991, Accedido: 31 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://cd.dgb.uanl.mx/handle/201504211/2587>
- [10] H. Rodríguez Galbarro, «Protección del Acero por Galvanizado». <https://www.ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn104.html> (accedido 31 de julio de 2022).
- [11] M. Shiri y D. Rezakhani, «Estimated and Stationary Atmospheric Corrosion Rate of Carbon Steel, Galvanized Steel, Copper and Aluminum in Iran», *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 51, n.º 1, pp. 342-367, ene. 2020, doi: 10.1007/s11661-019-05509-1.
- [12] E. de Azevedo Alvarenga y V. de Freitas Cunha Lins, «Atmospheric corrosion evaluation of electrogalvanized, hot-dip galvanized and galvanized interstitial free steels using accelerated field and cyclic tests», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 306, pp. 428-438, nov. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.021.
- [13] C. Qiao *et al.*, «Corrosion kinetics and patina evolution of galvanized steel in a simulated coastal-industrial atmosphere», *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, n.º 10, pp. 2345-2356, oct. 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.05.039.
- [14] J. Rodríguez-Yanez, J. Uruchurtu-Chavarin, y J. Sanabria-Chinchilla, «Tropical atmospheric corrosion of galvanized steel, in a light urban atmosphere in the San Jose valley of Costa Rica», *Rev. Mex. Ing. QUIMICA*, vol. 21, n.º 2, p. Mat2759, may 2022, doi: 10.24275/rmiq/Mat2759.

- [15] Gadang Priyotomo *et al.*, «Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel and Galvanized Steel after Exposure in Eretan and Ciwaringin, West Java Province, Indonesia», *Indones. J. Chem.*, vol. 20, n.º 5, pp. 1032-1032-1043, jul. 2020, doi: 10.22146/ijc.46755.
- [16] D. de la Fuente, J. G. Castaño, y M. Morcillo, «Long-term atmospheric corrosion of zinc», *Corros. Sci.*, vol. 49, n.º 3, pp. 1420-1420-1436, ene. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.003.
- [17] Lorena-De Arriba-Rodriguez, F. Ortega-Fernandez, J. M. Villanueva-Balsera, y V. Rodriguez-Montequin, «Corrosion Predictive Model in Hot-Dip Galvanized Steel Buried in Soil», *COMPLEXITY*, vol. 2021, pp. 9275779-9275779-9275789, sep. 2021, doi: 10.1155/2021/9275779.
- [18] C. Soriano y A. Alfantazi, «Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics», *Constr. Build. Mater.*, vol. 102, n.º Part 1, pp. 904-904-912, ene. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.11.009.
- [19] A. R. Marder, «The metallurgy of zinc-coated steel», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 45, n.º 3, pp. 191-191-271, ene. 2000.
- [20] D. Nakhaie, A. Kosari, J. M. C. Mol, y E. Asselin, «Corrosion resistance of hot-dip galvanized steel in simulated soil solution: A factorial design and pit chemistry study», *Corros. Sci.*, vol. 164, p. 108310, mar. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108310.
- [21] T. Ohtsuka, A. Nishikata, M. Sakairi, y K. Fushimi, *Electrochemistry for Corrosion Fundamentals*. Singapore: Springer Singapore, 2018. doi: 10.1007/978-981-10-6820-1.
- [22] A. Khezrloo, F. Rezazadeh, M. Rajaei, M. Tayebi, E. Aghaie, y Y. Behnamian, «Effect of coating parameters on microstructure, corrosion behavior, hardness and formability of hot-dip Galvan and galvanized coatings», *Int. J. Mater. Res.*, vol. 112, n.º 4, pp. 321-332, 2021, doi: doi:10.1515/ijmr-2020-7991.
- [23] «What is Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy GDOES? - HORIBA». <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/glow-discharge-optical-emission-spectroscopy/glow-discharge-optical-emission-spectroscopy/> (accedido 2 de septiembre de 2022).
- [24] ATEG, «3.3 UNE-EN ISO 14713. "Protección frente a la Corrosión de las Estructuras de Hierro y Acero mediante Recubrimiento de Zinc y Aluminio. Directrices"». [En línea]. Disponible en: <https://www.ateg.es/media/1079/ficha-atteg-3-3.pdf>
- [25] «Asociación Técnica Española de Galvanización | ATEG». <https://www.ateg.es/> (accedido 30 de julio de 2022).
- [26] M. Luba, T. Mikolajczyk, y B. Pierozynski, «Comparison of the Corrosion Resistance of Commercial coated steel and hot-dip Zn Coatings under Changing Environmental Conditions», *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 14, n.º 11, pp. 10306-10306-10317, nov. 2019.
- [27] D. Nakhaie, A. Kosari, J. M. C. Mol, y E. Asselin, «Corrosion resistance of hot-dip galvanized steel in simulated soil solution: A factorial design and pit chemistry study», *Corros. Sci.*, vol. 164, mar. 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108310.
- [28] A. D. Vishwanatha, B. Panda, J. N. Balaraju, P. P. Sahoo, y P. Shreyas, «Effect of Coating Thickness on the Corrosion Behavior of Galvanized Steel in 3.5 % NaCl

- Solution», *Key Eng. Mater.*, vol. 882, pp. 35-49, abr. 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.882.35.
- [29] UNE, «Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina. UNE-EN ISO 9227». octubre de 2017.
- [30] «GalvInfoNote_1_4.pdf». Accedido: 31 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: https://www.galvinfo.com/wp-content/uploads/sites/8/2017/05/GalvInfoNote_1_4.pdf
- [31] «GalvInfoNote1_3.pdf». Accedido: 31 de julio de 2022. [En línea]. Disponible en: https://latiza.zinc.org/wp-content/uploads/sites/10/2017/02/GalvInfoNote1_3.pdf
- [32] «Hot-dip Galvanized Steel Education & Resources», *American Galvanizers Association*. <https://galvanizeit.org/> (accedido 31 de julio de 2022).
- [33] ATEG, «Protección catódica, protección de los bordes». [En línea]. Disponible en: <https://www.ateg.es/media/1076/ficha-atteg-2-15.pdf>
- [34] ATEG, «Protección frente a la corrosión mediante el Zinc». [En línea]. Disponible en: <https://www.ateg.es/media/1059/ficha-atteg-1-1.pdf>
- [35] *Tafel Plot Step by step part 1*, (19 de febrero de 2020). Accedido: 29 de julio de 2022. [En línea Video]. Disponible en: https://www.youtube.com/watch?v=MRoFQy9_Hmg
- [36] *Tafel Plot Step by step part 2*, (19 de febrero de 2020). Accedido: 29 de julio de 2022. [En línea Video]. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=3XDO5bg85Qc>