

CAMBIOS MICROESTRUCTURALES Y QUÍMICOS DE LA ALEACIÓN Zn-10Al DEPOSITADAS POR INMERSIÓN EN CALIENTE SOBRE UN ACERO SAE 1020

G. González ^a, Y. Rico ^{a*}

^a Universidad Nacional Experimental Politécnica .UNEXPO, Barquisimeto, Venezuela.

*Autor de correspondencia, e-mail: iraima.rico@gmail.com ; iraricovi@unexpo.edu.ve.

Recibido: Agosto 2012. Aprobado: Enero 2013.

Publicado: Enero 2013.

RESUMEN

En los últimos años se ha generado un amplio interés en los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, variaciones en la composición química de los baños se han realizado para mejorar la calidad de estos, en especial su ductilidad. Este trabajo tiene como objetivo analizar los cambios químicos y estructurales que presenta una aleación Zn-10Al, antes y después de ser depositada por inmersión en caliente sobre un acero SAE 1020. Para el procedimiento experimental se prepararon muestras de Zn-10Al, y se evaluaron microestructuralmente, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y se realizó mapeo de elementos químicos. Se realizaron galvanizados por inmersión en caliente de aceros SAE 1020, con la aleación Zn-10Al, el tiempo de inmersión fue de 120 segundos a una temperatura de baño de 460 °C; una vez extraídas las muestras galvanizadas se eliminó el exceso de metal líquido de la superficie con un soplador de aire y se analizó la microestructura. La estructura de solidificación de la aleación Zn-10Al, muestra dendritas ricas en Aluminio (β), en una matriz eutéctica ($\beta+\eta$), verificables con el diagrama de fases Zn-Al. En el recubrimiento, se observaron 4 zonas con diferentes contenidos de Hierro, Zinc y Aluminio, el Hierro presente en el recubrimiento se atribuye a la disolución del Hierro del sustrato, en el baño líquido Zn-Al y la posterior formación de compuestos Zn-Al-Fe. Se concluye que la disolución del Hierro en el baño líquido luego de la inmersión es determinante en la formación microestructural del recubrimiento.

Palabras claves: Galvanizado Zn-Al, microestructura, Acero SAE 1020.

ABSTRACT

In recent years there has been extensive interest in the coatings in hot dip galvanized, variations in the chemical composition of the baths have been made to improve the quality of these, particularly ductility. This work aims to analyze the chemical and structural changes having a Zn-10Al alloy before and after being hot-dip deposited on a steel SAE 1020. For the experimental samples were prepared from Zn-10Al and evaluated microstructurally by scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and performed mapping of chemical elements. We dip galvanized hot steel SAE 1020, with the Zn-10Al, the immersion time was 120 seconds at a bath temperature of 460 °C, once extracted samples galvanized removed excess liquid metal surface with an air blower and analyzed the microstructure. Solidification structure of Zn-10Al, aluminum-rich dendrites sample (β), in a eutectic matrix ($\beta+\eta$), verifiable with the phase diagram Zn-Al. In the coating were observed four zones with different contents of iron, zinc and aluminum, the iron present in the coating is attributed to the dissolution of iron from the substrate, the Zn-Al liquid bath and subsequent formation of Zn-Al-Fe compounds. It is concluded that the dissolution of iron in the liquid bath after immersion is crucial in the formation of the coating microstructure.

Keywords: Galvanized Zn-Al, microstructure, steel SAE 1020.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha generado un amplio interés, en los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, variaciones en la composición química de los baños se han realizado para mejorar la calidad de estos, en especial su ductilidad, ya que se ha diversificado su

aplicación en la industria automotriz y de la construcción, donde aceros galvanizados se someten a deformaciones plásticas. [1]

En numerosos procesos comerciales se agrega Aluminio al baño líquido con diversas finalidades, entre ellas inhibir

la formación de capas, que en muchos casos, son compuestos frágiles que desmejoran ampliamente la resistencia mecánica del recubrimiento y su ductilidad. Estas aleaciones Zn-Al se han dividido en tres grandes grupos: Baños con bajas adiciones de Aluminio, < 0,1 % en peso; baños con 5 % de Aluminio tipo Galfan y con 55 % en peso de Aluminio denominados Galvalume. [4]

Este trabajo tiene como objetivo analizar los cambios químicos y estructurales que presenta una aleación Zn-10Al, antes y después de ser depositada por inmersión en caliente sobre un acero SAE 1020.

Para tal fin se prepararon muestras de Zinc con 10% en peso de Aluminio, y se evaluaron microestructuralmente, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y se realizó mapeo de elementos químicos. Posteriormente se realizaron galvanizados por inmersión en caliente de muestras de aceros SAE 1020, una vez extraídas las muestras galvanizadas del baño líquido se eliminó el exceso de metal líquido de la superficie con un soplador de aire; de igual forma se analizó la microestructura del recubrimiento con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y se realizó mapeo de elementos químicos.

Fases de equilibrio, sistema Fe-Zn

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

En la figura 2, se presenta una microestructura típica de recubrimientos tradicionales. En ésta se observan las fases Gamma (Γ), la cual es apreciable para tiempos de inmersión grande, debido a que requiere un tiempo de incubación; las fases delta (δ) y Zeta (ζ) las cuales son visibles e intermedias a menos que se haya añadido

Aluminio al baño de galvanización. El Aluminio disminuye notablemente la reactividad del Zinc con el Hierro y limita la formación de estas fases. Estos compuestos son frágiles, y, si el material se deforma teniendo un gran espesor de recubrimiento, se formaran grietas en el depósito; y la fase Eta (η) la cual es una solución sólida de Zinc que puede desaparecer si el material después de galvanizado, se somete a un tratamiento térmico que favorece el crecimiento de la fase Zeta a expensas de la Eta. [11]

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

Fases	Fórmula	Estructura del cristal	VHN (25 mg)
α Fe	Fe(Zn)	BCC	104
Γ	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	BCC	326
Γ_1	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	FCC	505
δ	FeZn_{10}	Hexagonal	358
ζ	FeZn_{13}	Monoclínica	208
η Zn	Zn(Fe)	HCP	52

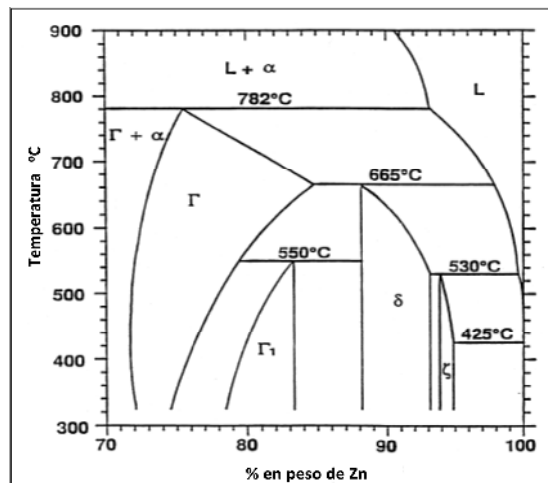


Fig. 1. Zona rica en Zn, del diagrama de fases en equilibrio Zn-Fe. [1]

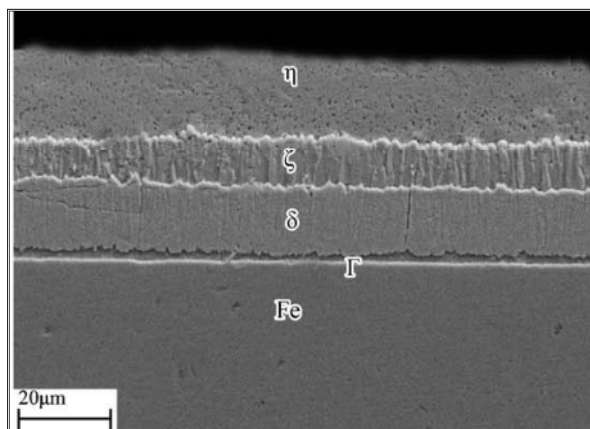


Fig. 2. Microestructura del recubrimiento de Zn, por un tiempo de inmersión de 3 minutos. [11]

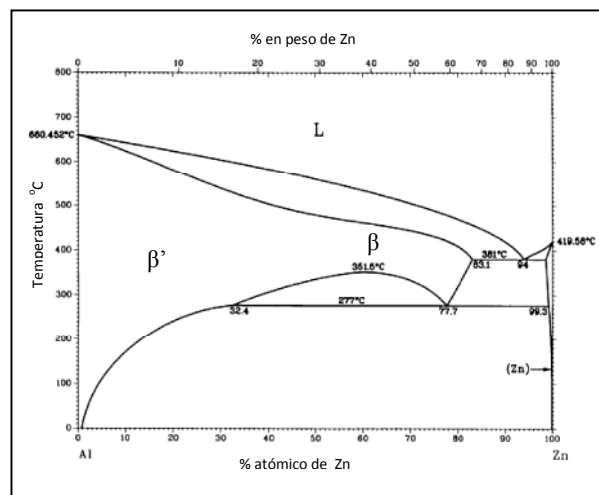


Fig. 3. Diagrama de fases en equilibrio Zn-Al. [3]

Fases de equilibrio, sistema Zn-Al

El Aluminio es probablemente el elemento aleante más importante en los baños de Zinc, utilizados en el proceso de galvanización, es agregado con diversas finalidades, entre ellas inhibir la formación de capas o fases Zn-Fe, que en muchos casos, son compuestos frágiles que desmejoran ampliamente la resistencia mecánica del recubrimiento y su ductilidad. Estas aleaciones Zn-Al se han dividido en tres grandes grupos: Baños con bajas adiciones de Aluminio, < 0,1 % en peso; baños con 5 % de Aluminio tipo Galfan y con 55 % en peso de Aluminio denominados Galvalume. [4]

En la figura 3, se puede observar el diagrama de fases en equilibrio del sistema Zn-Al, y en la tabla 2, las transformaciones que ocurren en este sistema. Las fases β' y β representan porciones ricas en Al y Zn, respectivamente de una solución sólida de Aluminio con estructura cristalina FCC. La fase η representa una solución sólida terminal rica en Zn. Es importante destacar una zona crítica de inmiscibilidad (miscibility gap) de las fases β' y β, que origina la transformación monotectoide a una temperatura de 277 °C.[1]

Tabla 2. Transformaciones de fases en el sistema Zn-Al. [3]

Transformación de Fase	Composición % peso (%at. Zn)	Temp. (°C)	Tipo de Transformación
$L = \beta + \eta$	95.0 (88.7)	381	Eutético
$\beta = \beta' + \eta$	77.7(59.0)	277	Eutectoide
$(Al) = \beta' + \beta$	61.3(39.5)	351.5	Critica
$L = (Al)$	0(0)	660.45	Congruente
$L + \eta$	100(100)	419.58	Congruente

Fases de equilibrio, sistema Zn-Fe-Al

Una vez que el acero es sometido al proceso de galvanización por inmersión en caliente, ocurren una serie de transformaciones de fases que tienen lugar en la intercara Zinc líquido/acero, las cuales se complican por el uso de los baños de Zinc con adición de Aluminio. La complejidad de las reacciones en la intercara Zn-Al líquido/acero, se deben básicamente a tres factores: [1]

1. Varias reacciones pueden ocurrir al mismo tiempo:
 - a) La mojabilidad del Zinc líquido en el sustrato, b)

- La disolución del acero en el Zinc, c) La solidificación isotérmica de intermetálicos Zn-Fe-Al.
- Las velocidades de las reacciones son muy rápidas y en algunos casos tienen lugar en menos de un segundo.
 - El frente de transformación a menudo se vuelve inestable y por lo tanto, no se rige por la termodinámica de equilibrio simple.

De manera general se ha establecido para una temperatura de 450 °C, del diagrama de fase ternario, véase la figura 4, que cuando el contenido de Al en el baño es inferior a 0,10% en peso, la fase de equilibrio con el líquido es la fase zeta (ζ). Cuando el contenido de Al en el baño oscila entre 0,10 y 0,14% en peso, la fase de equilibrio con el líquido es delta (δ). Ahora cuando el contenido de Al en el baño es mayor de 0,14% en peso, la fase de equilibrio con el líquido es el compuesto intermetálico ternario $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ (η). [10]

Es conocido que la inhibición de las reacciones de Fe-Zn es transitoria, ya que el Aluminio contenido en el baño retrasa la reacción, pero no la suprime por completo. Esta inhibición, debido a la presencia del Aluminio en baño líquido, ocurre por la solidificación de un importante compuesto intermetálico, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, el cual se forma de manera inmediata. Luego de la inmersión de la pieza de Acero en el baño líquido, la composición química de esta capa puede variar, dependiendo del contenido de Aluminio en el baño de Zinc y aún forma parte de las discusiones científicas. Aunque la capa del intermetálico $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ es delgada, desempeña un papel importante en el control de las reacciones Acero-Zinc líquido, determinando el desarrollo de las posteriores fases del recubrimiento y de las propiedades de éste. [10]

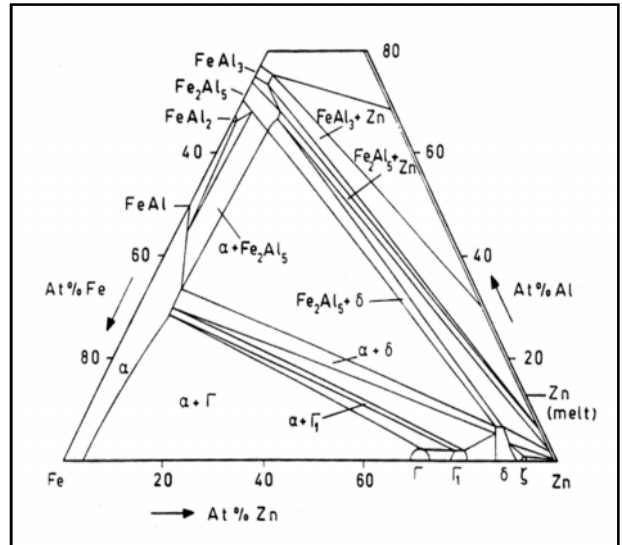


Fig. 4. Sección isotérmica del diagrama de fases ternario en equilibrio Zn-Al-Fe a 450 °C. [1]

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon muestras de Zinc con 10% en peso de Aluminio, siguiendo la metodología propuesta por la referencia [20], estas fueron fundidas en una mufla de resistencia eléctrica. Las aleaciones obtenidas se evaluaron microestructuralmente, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y se realizó mapeo de elementos químicos.

Se galvanizaron por inmersión en caliente 3 muestras de acero SAE 1020 de 12,5 mm de diámetro y 50 mm de longitud, con la aleación de estudio Zn-10Al, el tiempo de inmersión fue de 120 segundos a una temperatura de baño líquido de 460 °C, siguiendo las recomendaciones de la referencia [9]. Una vez extraídas las muestras del baño líquido se eliminó el exceso de metal líquido de la superficie con un soplador de aire.

Una vez galvanizadas las muestras de acero, se realizó un corte transversal de éstas, se prepararon metalográficamente para analizar los recubrimientos, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y mapeo de elementos químicos.

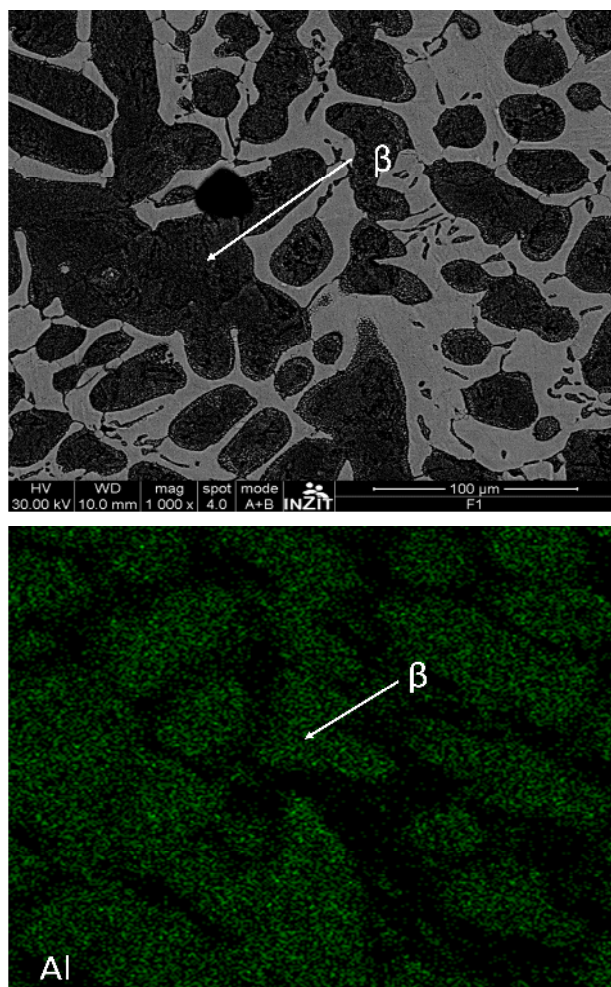


Fig. 5. Micrografía por MEB de aleación Zn-10Al y mapa químico de distribución de Aluminio, donde se muestran dendritas pre-eutéticas ricas en Aluminio (β) en una matriz eutética.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura de solidificación de la aleación Zn-10Al, puede observarse en la figura 5, donde se revelaron dendritas pre-eutéticas ricas en Aluminio (β), lo cual se muestra en el mapeo del elemento (abajo); en una matriz eutética ($\eta+\beta$), el mapa de distribución del Aluminio muestra diferencias significativas entre la matriz y las dendritas primarias.

Esta microestructura es verificable y esperada según el diagrama de fases binario en equilibrio Al-Zn (Ver figura 3). Al realizar el microanálisis químico por EDS en la fase β , se obtuvo que esta fase presenta 20,15% en peso de Al, como se puede observar en la figura 6.

En la figura 7, se puede observar la microestructura del acero galvanizado con la aleación Zn-10Al, en la cual se muestran 4 zonas bien definidas. La zona 1 (intercara Acero/ Recubrimiento), con un alto contenido de Fe y Al, esto se atribuye a la disolución del Fe del sustrato en el baño líquido Zn-Al y la posterior formación de compuestos Zn-Al-Fe, por la gran afinidad que muestra el Al con el Fe, inhibiendo la formación de compuestos Zn-Fe, en la intercara Acero/Recubrimiento (Zona 1). Estos compuestos Zn-Fe formados en los baños tradicionales de Zn puro, son compuestos frágiles que disminuyen significativamente la ductilidad del recubrimiento.

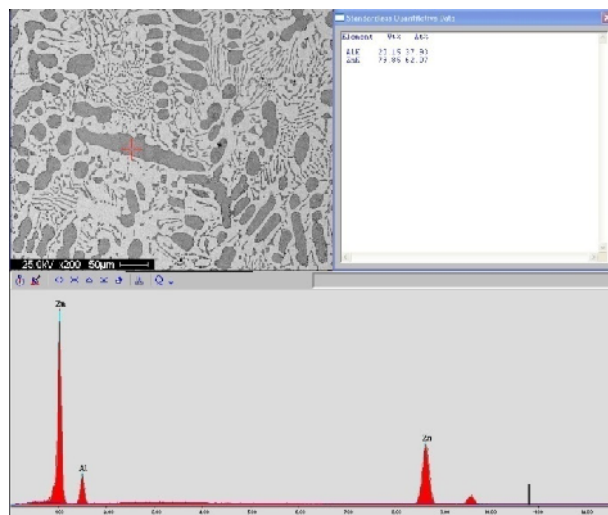


Fig. 6. Micrografía por MEB y microanálisis químico por EDS de la fase β , rica en Aluminio, de la aleación Zn-10Al.

En la figura 4, se presenta la sección isotérmica del diagrama de fases ternario en equilibrio Zn-Al-Fe a 450°C, se puede observar que para aleaciones Zn-10Al y pequeñas cantidades de Fe, son estables fases ternarias Zn-Al-Fe, tales como $Fe_2Al_5Zn_x$ y $FeAl_3Zn_x$.

De manera general de acuerdo con el diagrama ternario de fases en equilibrio, el líquido de Zn con más de 0,12% en peso de Al, presenta al compuesto $Fe_2Al_5Zn_x$ como la fase estable, por lo tanto esta fase no se disuelve en el líquido después de su formación; esta fase inhibe la formación de

compuestos Fe-Zn en la intercara Acero/Recubrimiento (Zona 1). [1]

En la zona 2 y 4, se observa la formación de una fase rica en Zn, fase que podría formarse luego de la fase Zn-Al-Fe de la zona 1. La zona 3 presenta características similares a la zona 1, lo cual se atribuye al rompimiento de la fase presente en la zona 1 y posterior reubicación, producto de la acción del aire forzado al que fueron sometidas las muestras luego de la inmersión.

Entonces se deduce que en un primer instante de inmersión en el baño líquido, se forma la fase Zn-Al-Fe y posterior a esta una fase rica en Zn, la fase Zn-Al-Fe se rompe una vez sometidas las muestras al aire forzado, ocasionando la formación de las 4 zonas.

CONCLUSIONES

La estructura de solidificación de la aleación Zn-10Al preparada para el recubrimiento de galvanizado en caliente, es consistente con el diagrama de fases binario en equilibrio. Se presenta una fase pre-eutéctica rica en Aluminio (β), en una matriz eutéctica ($\eta+\beta$).

Se concluye que la disolución del Hierro en el baño líquido luego de la inmersión del acero, inhibe la formación de compuestos Zn-Fe en la intercara Acero/Recubrimiento, por lo tanto esta disolución de hierro es determinante en la formación microestructural del recubrimiento y por ende en sus propiedades.

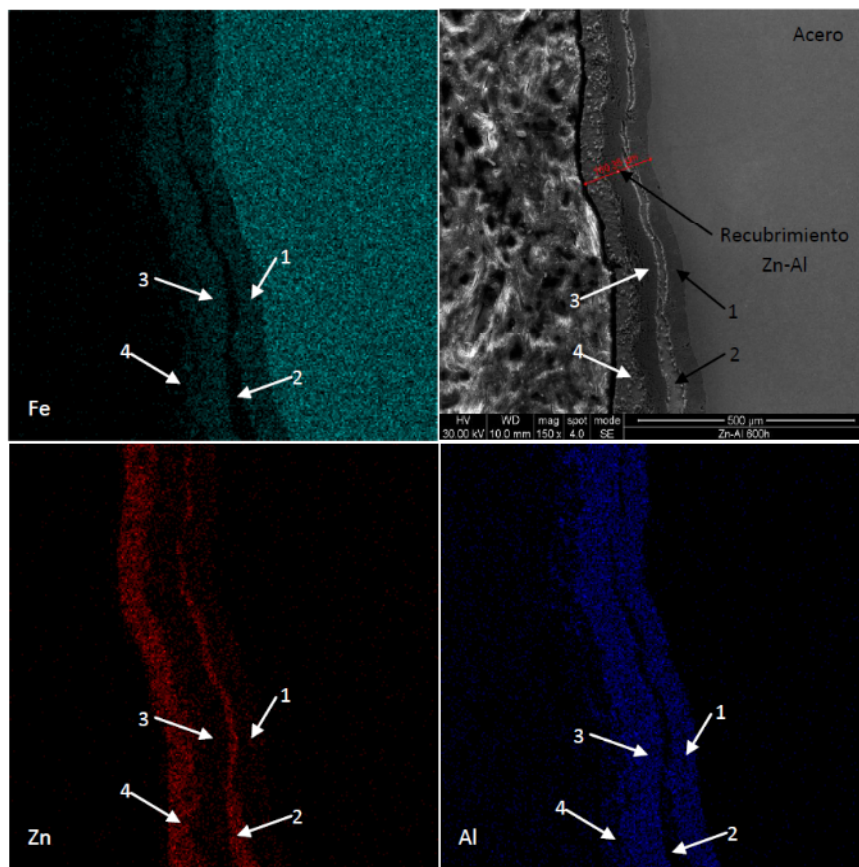


Fig. 7. Micrografía por MEB del acero con recubrimiento Zn-10Al y mapas de elementos químicos (190X), donde se muestra elevada concentración de Fe y Al en las zonas 1 y 3 del recubrimiento, y elevada concentración de Zn en las zonas 2 y 4.

REFERENCIAS

- [1] A.R. Marder. (2000) "The metallurgy of zinc-coated steel". *Progress in Materials Science*. 45(3):191-271.
- [2] ASM Metal handbook. (2006) "Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials". ASM International. U.S.A, pp. 1619-1653.
- [3] ASM Metal handbook. (2006) "Alloy Phases diagrams" ASM International. U.S.A, pp. 335.
- [4] ASM Metal handbook. (2006). "Surface Engineering.". ASM International. U.S.A, pp. 896-935.
- [5] ASM Metal Handbook. (2006) "Metallography and Microstructures". ASM International. U.S.A, pp. 2254-2276.
- [6] E. Pavlidou, N. Pistofidis, G. Vourlias, G. Stergioudis. (2005) "Modification of the growth-direction of the zinc coatings associated with element additions to the galvanizing bath". *Materials Letters*. 59:1619-1622.
- [7] F. García, A. Salinas, E. Nava. (2006) "The role of Si and Ti additions on the formation of the alloy layer at the interface of hot-dip Al-Zn coatings on steel strips". *Materials Letter*. 60:775-778.
- [8] G.K. Mandal, D. Mandal, S.K. Das, R. Balasubramaniam and S.P. Mehrotra. (2009) "Microstructural study of galvanized coatings formed in pure as well as commercial grade zinc baths". *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 62(1):35-40.
- [9] Gerardo González, Anahan Pacheco. (2010) "Evaluación microestructural de recubrimientos de Zn-4Al, Zn-6Al y Zn-10Al sobre un acero SAE 1020 sometido a ensayos de tracción". *Acta Microscópica*. 19(A):78 - 83.
- [10] Jinichiro Nakano, Dmitri V. Malakhov, Shu Yamaguchi, Gary R. Purdy. (2007) "A full thermodynamic optimization of the Zn-Fe-Al system within the 420-500 °C temperature range". *Calphad*. 31(1):125-140.
- [11] Lu Jintang, Che Chunshan, Kong Gang, Xu Qiaoyu, Chen Jinhong. (2006) "Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot-dip galvanized steels". *Surface & Coatings Technology*. 200:5277 - 5281.
- [12] M. Manna, G. Naidu, N. Rani, N. Bandyopadhyay. (2008) "Characterization of coating on rebar surface using Hot-dip Zn and Zn-4.9Al-0.1 misch metal bath". *Surface and Coatings Technology*. 202(8):1510-1516.
- [13] M. Ranjan, R. Tewari, W. J. Van Ooij and V. K. Vasudevan. (2004) "Effect of Ternary Additions on the Structure and Properties of Coatings Produced by a High Aluminum Galvanizing Bath". *Metallurgical and Materials Transactions A*. 35(12):3707-3720.
- [14] Monojit Dutta, Shiv Brat Singh. (2009) "Effect of strip temperature on the formation of an Fe₂Al₅ inhibition layer during hot-dip galvanizing". *Scripta Materialia*. 60(8):643-646.
- [15] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou, G. Stergioudis. (2006) "Microstructure of zinc hot-dip galvanized coatings used for corrosion protection". *Materials Letters*. 60:786-789.
- [16] N. -Y. Tang and Y. H. Liu. (2005) "Interfacial layer in coatings produced in molten Zn-Al eutectoid alloy containing Si". *Metallurgical and Materials Transactions A*. 36(9):2541-2544.
- [17] Nai-Yong Tang. (2006) "Practical Applications of Phase Diagrams in Continuous Galvanizing". *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 27 (5): 462-468.
- [18] P.J. Gellings. (1974) "Mechanism of the reaction between liquid zinc and steel". *Corrosion Science*. 14(8):507-509.

- [19] R. Y. Chen and D. J. Willis. (2005) "The behavior of silicon in the solidification of Zn-55Al-1.6Si coating on steel". *Metallurgical and Materials Transactions A*. 36(1):117-128.
- [20] Y. Correia, G. González. (2012) "Caracterización de Aleaciones Zn-5%Al y Zn-10%Al Obtenidas por fusión con diferentes tipos de mezclas". *Acta Microscópica*. 21(1):31-37.