

Propiedades electroquímicas del acero AISI 1005 recubierto por inmersión con Zn y aleación 55%Al-Zn.

W. Aperador^{1*} | J.P. Osorio² | A. F. Tabarquino² | L.A. Vélez³ | A. Delgado¹

Recibido:
Noviembre 9 de 2009

Aceptado:
Mayo 20 de 2010

Resumen

En este trabajo se obtuvo los recubrimientos Zinc y 55% Al-Zn, sobre sustratos de acero AISI 1005. Con el propósito de estudiar el efecto del Al en la aleación, las propiedades electroquímicas del sistema fueron estudiadas mediante las técnicas de curvas de polarización Tafel y espectroscopia de impedancias electroquímica, expuestas a un medio agresivo de NaCl al 3.5 wt.%. Se encontró que el mejor desempeño frente a problemas de corrosión fue el de la aleación 55% Al-Zn registrando un valor de 0,353mpy comparado con el del zinc 5,004 mpy, la resistencia a la transferencia de carga aumento para la aleación 55%Al-Zn comparado con el sustrato y el recubrimiento de Zn.

Palabras Clave: Zn, 55% Al-Zn, corrosión, Tafel, espectroscopia de impedancias electroquímica.

Abstract

This work was Zinc coatings and 55% Al-Zn, on substrates of AISI 1005. In order to study the effect of Al in the alloy, the electrochemical properties of the system were studied through the techniques of Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, exposed to corrosive media of NaCl to 3.5 wt.%. It was found that the best performance against corrosion problems of the alloy was 55% Al-Zn recorded a value of 0.353 mpy zinc compared to 5.004 mpy, resistance to charge transfer increase for 55% Al alloy Zn compared with the substrate and the coating of Zn.

Key Words: Zn, 55% Al-Zn, corrosion, Tafel, electrochemical impedance spectroscopy.

* Correspondencia de Autor, E-mail: g.ing.materiales@gmail.com
(W. Aperador)

¹Ingeniería Mecatrónica,
Universidad Militar Nueva
Granada, Bogotá. D.C,
Colombia.

²Alumina, Acopi Yumbo
- Valle, Colombia.

³Ingeniería de Materiales,
Universidad del Valle – Cali,
Colombia.

Introducción

Desde hace varios años se ha disminuido notablemente el problema de corrosión en metales debido a la implementación de recubrimientos a base de zinc (galvanizado) aplicándose principalmente sobre aceros ya que son los más utilizados a nivel industrial por su excelente combinación de propiedades mecánicas. [1-6] Sin embargo, el problema que se presenta con el galvanizado es su pobre desempeño a altas temperaturas y su limitada duración en atmósferas corrosivas severas, es aquí donde el estudio de nuevas aleaciones aplicadas como recubrimientos ha tomado importancia en los últimos años y ha sido motivo de investigación de grandes industrias a nivel mundial. Una aleación que ha tenido gran desarrollo como recubrimiento protector en proceso continuo es la aleación 55% Al-Zn, denominado galvalume, proporciona una mayor resistencia a la corrosión a altas temperaturas debido a la presencia de aluminio que genera películas de óxido protectoras que disminuyen la velocidad de corrosión. [7-10]

En los últimos años un gran número de investigaciones se han llevado a cabo para mejorar la resistencia a la corrosión por inmersión en caliente. Se han desarrollado recubrimientos Zn-Al con un mayor contenido de aluminio en la aleación usada en el proceso de galvanizado convencional [11]. Estos recubrimientos ofrecen mayor resistencia a la corrosión del acero galvanizado convencional porque tienen la protección de sacrificio del zinc y una barrera física formada por óxidos de aluminio en entornos naturales. El mecanismo de corrosión que se presenta en los recubrimientos galvánicos es una forma de corrosión localizada. [13-14]

Teniendo en cuenta que en la literatura existen controversias con respecto al grado de protección catódica ejercida por estos recubrimientos, se plantea en este artículo un estudio comparativo de la capacidad de recubrimientos de Zn y de aleación 55% Al-Zn para proteger catódicamente al acero en

un medio electrolítico de NaCl, que simula una solución marina. Se fabricaron los recubrimientos de zinc con el propósito de ser aplicado principalmente en un proceso en lote, desarrollando el método más adecuado en su aplicación sobre piezas de acero; después de aplicado el recubrimiento se evaluará su resistencia a la corrosión y se comparará con un recubrimiento de aleación 55% Al-Zn obtenido por el proceso de inmersión en caliente.

Detalles Experimentales

Se utilizó acero AISI 1005 en forma de lámina de 2 cm², como sustrato debido a uso periódico, además de su bajo costo. La composición química de este acero se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero 1005, utilizado como sustrato.

Composición (% en peso)					
Acero AISI	C	Mn	P	S	Fe
1005	0.06	0.35	0.03	0.035	100%

El zinc utilizado ampliamente en los procesos de galvanización se encuentra alrededor del 98,5% y 99,5% de pureza. El utilizado en este trabajo tiene una composición del 99,5%. La composición química se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química de la aleación de Zinc.

	Plomo	Cadmio	Hierro	Estaño
Zinc 99.365%	0.45	0.15	0.03	0.005

Para el recubrimiento de 55% Al-Zn, se utiliza un material de zinc en igual estado de pureza que el usado para la elaboración del recubrimiento de galvanizado. Por otro lado, el aluminio utilizado en este recubrimiento tiene una pureza alrededor del 99,7%.

Se realizó un desengrase al acero 1005 con

Propiedades electroquímicas del acero AISI 1005 recubierto por inmersión con Zn y aleación 55%Al-Zn.

tricloroetileno a una temperatura de 25°C durante 30 minutos, este proceso se hizo en fase líquida, luego se enjuagó con agua destilada durante 2 minutos, enseguida se generó un decapado con una solución compuesta por HCl (50 %) y H₂O (50%), a continuación se procedió a realizar un enjuague con agua destilada, posteriormente se generó un fluxado, recubriendo el material a galvanizar, con el propósito de activar la superficie del acero y facilitar así su reacción con el zinc (formando cloruro de zinc y cloruro de amonio en estado de fusión) para el galvanizado se utilizó una solución compuesta por 80g/l de NH₄Cl y 20 g/l de Cl₂Zn a una temperatura de 25°C durante 1 minuto, para el galvalume se empleó un electrolito compuesto por 125g/l de NH₄Cl y 1000 g/l de Cl₂Zn durante un tiempo de 0,5 minutos, posteriormente se a 80°C por un tiempo de 3 minutos, por último se colocó en inmersión en caliente para el galvanizado se utilizó un baño de zinc fundido a 465°C, durante 1 minuto la velocidad de salida fue de 25,4 cm/s, para el galvalume se utilizó un sistema compuesto 55%Al, 1,5% Si y 43,5%Zn, a una temperatura de 640°C un tiempo de inmersión de 1 minuto y una velocidad de salida de 12,7 cm/s.

La caracterización electroquímica se realizó en un equipo potencióstato galvanostato GAMRY PCI-4 mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de curvas de polarización (Tafel). Los análisis se desarrollaron a temperatura ambiente, mediante una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl de tipo analítico marca Electrochemistry BAS (MF-2052 RE-5B), y un alambre de platino como contra electrodo. Todos los ensayos electroquímicos se realizaron con inmersión de las muestras en una solución con 3,5% de cloruro de sodio analítico (Panreac PA131655.1211 NaCl-99,0%) preparada con agua destilada. Los diagramas de Nyquist se generaron en un barrido de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0,001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de

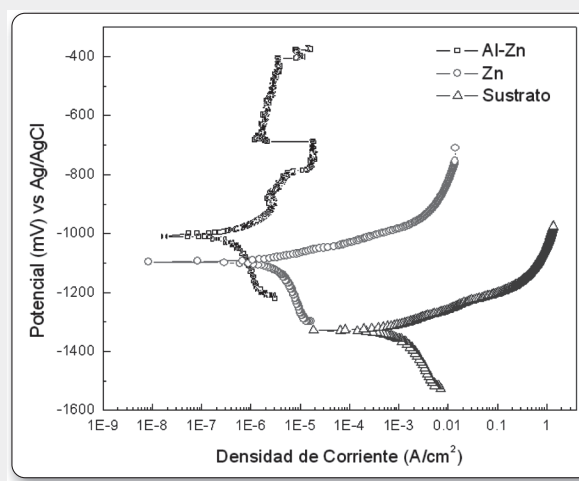
Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0,125 mV/s en un rango de voltajes de -0,25V a 1 V utilizando un área expuesta de 1 cm².

Resultados y análisis

Curvas de polarización Tafel

En la figura 1, se observan las curvas de polarización Tafel para el sustrato (acero), la probeta recubierta con Zn y 55% Al-Zn. Para el sustrato y el galvanizado se observa el mismo comportamiento en la región anódica debido a que solamente se presenta una disolución general. Para el acero recubierto con 55% Al-Zn, se observa en la región anódica una disolución general que esta en el rango de los -920 mV hasta los -680 mV, al aumentar el potencial la corriente de corrosión disminuye generando una zona de pasividad lo que indica una disminución de la densidad de corrosión debido a que se formó una película muy delgada de óxido que dificultó la disolución. Por último se observa a los -400 mV una zona de transpasivación que indica que la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor que la del 55% Al-Zn. Los datos obtenidos de potencial de corrosión indican que estos recubrimientos tienden a hacerse más anódicos o nobles cuanto se someten en un ambiente agresivo.

Figura 1. Curvas de polarización Tafel del sustrato, galvanizado y galvalume.



Las curvas de polarización Tafel de la figura 1, permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada uno de las probetas. Los valores de las pendientes, densidad de corriente y velocidad de corrosión se registran en la tabla 3. Adicionalmente están los valores de densidad de corriente y velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados. Los parámetros encontrados con ayuda de las curvas de polarización, permiten hacer uso de la ecuación de Stern–Geary (Ec 1.) para hallar la densidad de corriente de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3(1/b_a + 1/b_c)} \cdot \frac{di}{d\eta} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \cdot \frac{di}{d\eta} \quad (1)$$

Se encontró que el valor de la velocidad de corrosión más alto lo ofrece el sustrato debido a que no presenta ninguna protección. Para el caso del recubrimiento de Zn se obtuvo la disminución de los valores de velocidad de corrosión en comparación al sustrato debido al efecto protector sobre el acero. Con el recubrimiento 55% Al-Zn se obtiene el menor valor de velocidad de corrosión debido al efecto del aluminio en la aleación, el cual genera una mejor protección en estos tipos de recubrimientos.

Tabla 3. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización Tafel.

	Sustrato	Galvanizado	Galvalume
Beta A (V/década)	102,7e-3	81,20e-3	28,10e-3
Beta C (V/década)	593,5e-3	237,6e-3	48,60e-3
Icorr (µA)	67,10	11,00	0,774
Ecorr (mV)	-1320	-1090	-998
Velocidad de Corrosión (mpy)	30,66	5,004	0,353

Espectroscopia de Impedancias Electroquímica

Los datos del estudio de espectroscopia de impedancias para los recubrimientos Zn y 55%Al-Zn se muestran en la figura 2. La interpretación de los resultados requiere la modelización de la información mediante

un circuito eléctrico análogo al sistema físico estudiado, conocido como circuito equivalente. En el presente caso, cabe distinguir dos sistemas, el encontrado en el sustrato (celda Randles), y el sistema físico de las muestras recubiertas. Rs= resistencia de la solución; R1= resistencia a la transferencia de carga; CPE= elemento capacitor de fase constante. En el caso del sustrato el mejor ajuste se muestra en la figura 3, como un circuito equivalente para un metal sin la formación de una capa de óxido pasivante.

Figura 2. Diagrama de Nyquist correspondiente al sustrato, galvanizado y el galvalume.

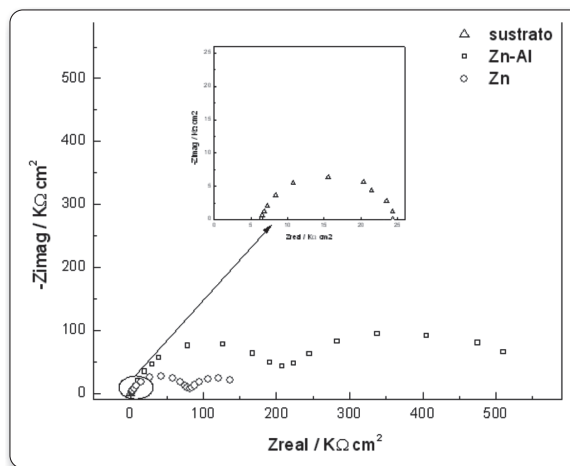
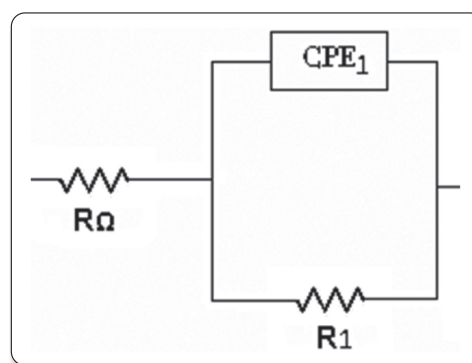


Figura 3. Modelo Randles, utilizado para modelar el comportamiento electroquímico del sustrato.

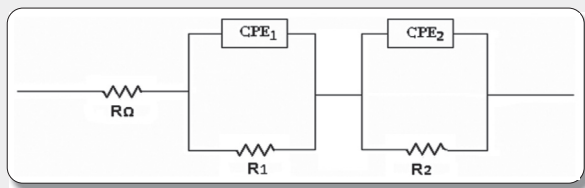


En el caso de las muestras recubiertas, fue necesario ajustar con otro tipo de circuito equivalente, debido a la presencia de la capa de Zn y 55%Al-Zn. Tras diversas pruebas, se constató que, a nivel electroquímico, la capa de recubrimiento se comporta como un sistema independiente, por lo que se añadió

Propiedades electroquímicas del acero AISI 1005 recubierto por inmersión con Zn y aleación 55%Al-Zn.

un circuito RC paralelo, este circuito se representa en la figura 4. Las simulaciones realizadas con los dos circuitos equivalentes mostraron la necesidad de realizar un refinamiento, consistente en sustituir los elementos capacitivos por elementos CPE (*Elemento de fase constante*). R_0 es la resistencia del electrolito; CPE_1 and CPE_2 son elementos denominados constantes de fase, definidos a alta y baja frecuencia, R_1 es la resistencia de poro que se encuentra en el recubrimiento, R_2 es la resistencia de transferencia de carga. El CPE ha sido asociado por diversos autores con la rugosidad superficial observada en las muestras, y las irregularidades en las interfaces entre capas. El principal parámetro obtenido mediante la espectroscopia de impedancias ha sido la resistencia de transferencia de cargas de las muestras estudiadas. Las muestras recubiertas con 55%Al-Zn, presentan elevadas resistencias de transferencia, indicativas de una muy reducida intensidad de corrosión, este comportamiento es equivalente al presentado por las curvas de polarización Tafel. Se observa en la figura 2 que la resistencia de transferencia del recubrimiento Zn genera un elevado valor comparado con el sustrato sin embargo este valor es inferior al hallado para el recubrimiento 55%Al-Zn.

Figura 4. Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia de los recubrimientos.



Conclusiones

El desempeño que manifestaron cada uno de los recubrimientos en el ensayo de pendientes Tafel, se evidenció una mejor respuesta del comportamiento a la corrosión del recubrimiento Galvalume en un ambiente marino, presentando una menor velocidad de corrosión la cual corresponde a una baja velocidad de corrosión con respecto al recubrimiento galvanizado. El buen

desempeño del recubrimiento Galvalume es atribuido a la generación de una capa barrera asociada con la formación de una mayor capa intermetálica.

El potencial de corrosión obtenido en el gráfico de curvas de polarización Tafel, indica un potencial noble del recubrimiento de Galvalume, seguido de los recubrimientos galvanizados, generando una mayor estabilidad termodinámica al presentar un valor anódico de potencial.

En el ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica, se corrobora de igual manera el buen comportamiento que muestran los recubrimientos de aleación de galvalume y los realizados en el laboratorio en este tipo de ambiente, debido a la resistencia que ofrece este recubrimiento al paso de iones tanto en la interfase formada entre electrolito y el recubrimiento, como en la interfase generada entre el sustrato y dicho recubrimiento.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo expresan su agradecimiento a la dirección de investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada, por el financiamiento recibido para su ejecución.

Bibliografía

- [1] E. Palma Bellido. Comportamiento en la atmósfera del recubrimiento 55%Al-Zn sobre acero. Comparación con el recubrimiento galvanizado. Tesis Doctoral, Madrid 1995
- [2] E.A. Sacco, J.D. Culcasi, C.I. Elsnera, A.R. Di Sarlia. Comportamiento en CNS de chapas de acero recubiertas por inmersión con Zn y aleación 55%Al-Zn, deformadas por tracción uniaxial. Jornadas SAM – CONAMET, Argentina 2001.

- [3] A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré. A. Durán. Synthesis of hybrid silica sol-gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel. Volume 59, Issues 29-30, December 2005, Pages 3937-3940
- [4] S.F. Radtke, D. Coutsouradis, J. Pelerin, Zinc-aluminium alloys and coatings, Patent WO8102748, (1981).
- [5] A.R. Borzillo, J.E. Crowley, J.B. Horton, Non-ferrous metal coated products and method of production thereof, Bethlehem Steel Corporation, Patent CA899729, (1972).
- [6] K. Tano, S. Higuchi, Development and properties of zinc-aluminum alloy coated steel sheet with high corrosion resistance (Super Zinc), Nippon Steel Tech. Rep. 25 (1985), pp. 29-37.
- [7] S. Tanaka, K. Honda, A. Takahashi, Y. Morimoto, M. Kurosaki, H. Shindo, K. Nishimura, M. Sugiyama. The performance of Zn-Al-Mg-Si hot-dip galvanized steel sheet, in: Proceedings of the Galvatech '01, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, Brussels, Belgium, June 26-28, (2001), pp. 153-160.
- [8] Y. Morimoto, K. Honda, K. Nishimura, S. Tanaka, A. Takahashi, H. Scindo, M. Kurosaki. Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet "Super Dyma", Nippon Steel Tech. Rep. 87 (2003) 24-26.
- [9] K. Nishimura, H. Kato, H. Shindo, Highly corrosion-resistant Zn-Mg alloy galvanized steel sheet for building construction materials, Nippon Steel Tech. Rep. 81 (2000), pp. 85-88.
- [10] E.A. Sacco, N.B. Álvarez, J.D. Culcasi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli "Efecto de la deformación por tracción sobre la resistencia a la corrosión de aceros recubiertos" Jornadas SAM - CONAMET, Argentina (2001).
- [11] M. Rodríguez, O Falcón, Aluminizado por Inmersión en Caliente de un acero 1010. Artículo de la revista de la Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela. 12 (1997), pp. 41-46.
- [12] H. Shindo, K. Nishimura, T. Okado, N. Nishimura, K. Asai, Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet "Dymazinc" having excellent corrosion resistance, Nippon Steel Tech. Rep. 79 (1999), pp. 63-67.
- [13] K. Nishimura, H. Shindo, K. Kato, Y. Morimoto, Microstructure and corrosion behaviour of Zn-Mg-Al hot-dip galvanized steel sheet, in: Proceedings of the Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, China, Japan, September 20-23, (1998), pp. 437-442.
- [14] H. Shindo, K. Nishimura, K. Kato, Anticorrosion in atmospheric exposure of Zn-Mg-Al hot dip galvanized steel sheet, in: Proceedings of the Galvatech '98, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, China, Japan, September 20-23, (1998), pp. 433-436