



**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

**Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales**

**Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

**TESIS DOCTORAL**

**MECANISMO DE FALLO DE ACEROS  
ESTRUCTURALES DURANTE LA GALVANIZACIÓN EN  
CALIENTE**

Autor: Jaime Carpio García

Directores: Prof. Dr. D. Federico Gutiérrez-Solana Salcedo

Prof. Dr. D. José Antonio Casado del Prado

Santander, Octubre 2013

Foto de portada: Ejemplo de caso de fallo durante la galvanización recopilado por Boris Donnay, de Arcelor Mittal Luxembourg, para el proyecto FAMEGA (Failure Mechanisms During Galvanizing), financiado por la Comisión Europea.

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>V</b>
 <b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	
1.1. Planteamiento del problema.....	1
1.2. Objetivo y planteamiento de la Tesis.....	3
 <b>CAPÍTULO 2: ESTADO ACTUAL DEL PROBLEMA: INVESTIGACIÓN SOBRE LOS FALLOS DE ACEROS ESTRUCTURALES DURANTE LA GALVANIZACIÓN EN CALIENTE</b>	
2.1. La galvanización en caliente.....	7
2.2. Recubrimiento resultante de la galvanización en caliente.....	13
2.2.1. Microestructura del recubrimiento de Zn.....	13
2.2.2. Características del recubrimiento de Zn y su influencia sobre el comportamiento mecánico del acero.....	16
2.3. Análisis del fallo durante la galvanización en caliente.....	18
2.4. Hipótesis de mecanismo de fallo durante la galvanización: la corrosión bajo tensión.....	23
2.5. Fragilización por metal líquido.....	24
2.6. Fragilización por hidrógeno.....	26
2.7. Los factores intervinientes en la corrosión bajo tensión.....	28
2.7.1. Condiciones del material.....	28
2.7.2. Estado tensional.....	31
2.7.3. Ambiente agresivo: presencia de metal líquido e hidrógeno.....	37
2.7.3.1. Metal líquido.....	38
2.7.3.2. El hidrógeno durante la galvanización.....	49
2.8. Consideraciones finales y motivación de la Tesis.....	52
 <b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN DE ACEROS ESTRUCTURALES Y DE RECUBRIMIENTOS DE Zn</b>	
3.1. Introducción.....	57
3.2. Caracterización de un caso real de fallo durante la galvanización.....	58

3.2.1. Examen al microscopio óptico de la muestra de perfil.....	63
3.2.2. Ensayo de microdureza Vickers.....	65
3.2.3. Examen de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de rayos X (EDS).....	68
3.2.3.1. Observación de la pieza pulida.....	69
3.2.3.2. Observación de la pieza atacada con nital.....	73
3.3. Selección de materiales.....	75
3.4. Plan de ensayos de caracterización.....	81
3.5. Caracterización microestructural y mecánica de los materiales.....	85
3.5.1. Caracterización microestructural.....	85
3.5.2. Caracterización mecánica convencional.....	90
3.5.2.1. Ensayos de tracción sobre los aceros no galvanizados.....	91
3.5.2.2. Ensayos de impacto Charpy sobre los aceros no galvanizados....	103
3.5.2.3. Ensayos de tracción y de impacto Charpy sobre aceros galvanizados.....	113
3.6. Caracterización microestructural del recubrimiento.....	118
3.7. Consideraciones finales sobre los efectos de la galvanización en la microestructura y resistencia de los aceros estructurales.....	126

## **CAPÍTULO 4: EFECTO DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES DE LA GALVANIZACIÓN EN EL ACERO**

4.1. Introducción.....	129
4.2. Caracterización de la tenacidad a fractura.....	131
4.2.1. Materiales estudiados y metodología de ensayos.....	131
4.2.2. Equipamiento experimental.....	133
4.2.3. Ensayos J: resultados.....	138
4.2.4. Ensayos J: examen fractográfico.....	142
4.2.4.1. Análisis fractográfico de los ensayos J en Zn líquido.....	149
4.2.4.1.1. Observación de la superficie de fractura.....	149
4.2.4.1.2. Microanálisis de la superficie de fractura.....	151
4.2.5. Ensayos de velocidad de deformación lenta (SSR) sobre probetas axilsimétricas.....	155
4.2.6. Examen microscópico de las probetas axilsimétricas.....	159

4.3. Estudio de la rugosidad superficial y de la concentración y localización del hidrógeno en aceros estructurales durante la galvanización.....	168
4.3.1. Equipo experimental, material y metodología.....	168
4.3.2. Resultados obtenidos.....	171
4.3.2.1. Serie de ensayos 1: rugosidad superficial del acero S450J0 en cada etapa de galvanización.....	171
4.3.2.2. Serie de ensayos 2: concentración de hidrógeno de varios aceros estructurales tras cada etapa de galvanización.....	175
4.3.2.3. Serie de ensayos 3: concentración de hidrógeno en un acero estructural sometido a diferentes variantes de las etapas de fluxado y galvanización.....	177
4.3.2.4. Serie de ensayos 4: determinación de las zonas en las que se acumula el hidrógeno durante un proceso de galvanización.....	180
4.4. Consideraciones finales.....	183

## **CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN DE LA FISURACIÓN DURANTE LA GALVANIZACIÓN EN CALIENTE**

5.1. Introducción.....	187
5.2. Ensayos de fisuración con probetas DCB.....	190
5.2.1. Serie de ensayos 1: probetas DCB de acero S450J0. Análisis del Sn en los fondos de fisura.....	190
5.2.2. Serie de ensayos 2: probetas DCB de acero S460ML. Efecto de la composición del fluxado y del metal líquido.....	200
5.2.3. Serie de ensayos 3: probetas DCB de acero S460M. Comportamiento del Sn en baño con ausencia de Zn.....	206
5.2.4. Serie de ensayos 4: estañado de prismas de acero S460ML. Estudio de la reactividad Fe-Sn.....	216
5.3. Ensayos de simulación de fisuración con probetas CT.....	221
5.3.1. Comportamiento macromecánico del proceso de fisuración.....	223
5.3.1.1. Curvas $K_I$ -t. Valores umbrales.....	223
5.3.1.2. Velocidad de propagación.....	227
5.3.1.3. Diagramas de fallo.....	232
5.3.2. Examen microscópico de las probetas sometidas a ensayos de simulación de la fisuración.....	235

5.3.2.1. Examen microscópico de la probeta S460M-D7. Análisis de una probeta con parada de fisura.....	236
5.3.2.2. Examen microscópico de las probetas S460M-D9/D10/D13/D14/D17. Análisis de ensayos hasta rotura.....	244
5.3.2.3. Examen microscópico de la probeta S460M-D11. Análisis en caso de ausencia de propagación.....	252
5.3.3. Análisis teórico de los mecanismos de fallo.....	256

## **CAPÍTULO 6: MODELO DE MECANISMO DE FALLO DURANTE LA GALVANIZACIÓN EN CALIENTE**

6.1. Introducción.....	261
6.2. Modelo cualitativo de mecanismo de fallo durante la galvanización en caliente..	265
6.2.1. Paso 1: fluxado. Activación superficial del acero.....	267
6.2.2. Paso 2: inmersión en el baño de galvanización.....	271
6.2.3. Paso 3: formación de fases Fe-Zn.....	274
6.2.4. Paso 4: rotura de fases Fe-Zn.....	284
6.2.5. Paso 5: formación del compuesto FeSn.....	292
6.2.6. Paso 6: rotura del compuesto FeSn.....	294

## **CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

7.1. Conclusiones de la investigación.....	299
7.1.1. Conclusiones parciales de la Tesis.....	299
7.1.2. Conclusión general de la Tesis: modelo de mecanismo de fallo durante la galvanización.....	306
7.2. Innovaciones metodológicas.....	310
7.3. Recomendaciones a los galvanizadores para evitar el fallo durante la galvanización de aceros estructurales.....	313
7.3.1. Recomendaciones para evitar fallo durante la galvanización deducidas de esta Tesis Doctoral.....	314
7.3.2. Otras recomendaciones para evitar fallo durante la galvanización.....	315
7.4. Trabajo futuro.....	318

<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>321</b>
--------------------------	------------

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero aprovechar este apartado para recordar algo que no por sabido es menos digno de ser tenido en consideración. Cualquier publicación, obra científica, técnica, literaria e incluso propagandística, no es solamente realización personal de su autor. Detrás de ella está el trabajo de muchas personas que han perdido algo de sus vidas para que dicha obra vea la luz y las manos de su lector. Todas esas personas deben ser reconocidas y, en cierto modo, felicitadas.

En primer lugar, deseo expresar ese reconocimiento a Federico Gutiérrez-Solana, director principal de la Tesis, por su confianza al dar la oportunidad a un entero desconocido de participar en parte de un gran proyecto de investigación, y querer hacer un seguimiento de su actividad, a pesar de su más que apretado horario.

En lugar tan preferente también hay que situar a José Antonio Casado del Prado, co-director de la Tesis, por ser el guía, protector y animador en este largo proceso.

Detrás de los directores de Tesis y respaldándoles, ha habido un nutrido grupo de profesores y técnicos que han dado forma concreta a las ideas que se expresan al inicio de un proyecto de investigación. Entre los primeros se podría citar a José Alberto Álvarez Laso, siempre vigilante para enseñar cómo se ejecuta, analiza y se presenta públicamente un buen ensayo de tenacidad a fractura; Juan Antonio Polanco, atento a cualquier contingencia técnica durante los ensayos; también José María Varona, Isidro

Carrascal y Jesús Setién, siempre dispuestos a enseñar cómo se comporta o se analiza el comportamiento de un material.

Entre los técnicos, hay que citar en primer lugar al personal técnico de LADICIM, en especial Manuel Solana, Alfredo García y Javier Laguillo, cuyo trabajo discreto y eficaz en los trabajos de laboratorio es inconmensurable. También es imprescindible citar al técnico de Microscopía Electrónica, David Méndez, por su paciente trabajo para tomar las micrografías de esta Tesis. Por otro lado, a los alumnos que han realizado su proyecto fin de Carrera ayudando a realizar este trabajo: Amelia, Raúl, Alejandro, Gonzalo y Javier; espero que les haya sido provechoso. Por último, también merecen reconocimiento los compañeros que realizaron otras Tesis en LADICIM y que siempre prestaron su ayuda en cuanto a bibliografía y realización de ensayos (Carlos Gallo, Diego Ferreño, Sergio y Román Cicero, Roberto Lacalle, y Carlos Thomas), y al resto de personal de LADICIM por hacer más fáciles temas administrativos o de gestión de tiempo de máquina (Irene Aizpurua, Alberto García, Teresa Fuertes, ...).

Todavía dentro de la Universidad de Cantabria, he de agradecer su apoyo y permiso para realizar los trabajos de finalización de la Tesis a Daniel Castro y Jorge Rodríguez, responsables del grupo en el que trabajo actualmente, y a mi compañera y directora técnica, Elena Blanco.

En cuanto al personal fuera de la Universidad de Cantabria, es de rigor que mencione en esta Tesis a todos los participantes del proyecto FAMEGA, que han dado ejemplo de cooperación en proyectos de investigación en Europa: Boris Donnay (Arcelor-Mittal), Bill Rudd (Corus, actualmente Tata Steel Europe), Markus Feldmann, Thomas Pinger, Peter Langenberg y Alexander Vöelling (RWTH Aachen). También ha sido de agradecer el interés mostrado por la Asociación Técnica Española de Galvanización (ATEG), en especial a José Luis Ruiz, su ex-director, y por el Instituto Eduardo Torroja, del CSIC, a través de la investigadora María Cruz Alonso.

Por último, ya sólo queda agradecer a mi familia el tiempo que les he quitado para la elaboración de esta Tesis y lo que les he aburrido hablando de ella: A mi mujer, Marta, mis hijos, Javier y Blanca, a mi hermano José Ángel (creo que al final no citaré en la Tesis a Aristóteles, como me sugería) y a mis padres, Encarnación (D.E.P.) y Domingo.

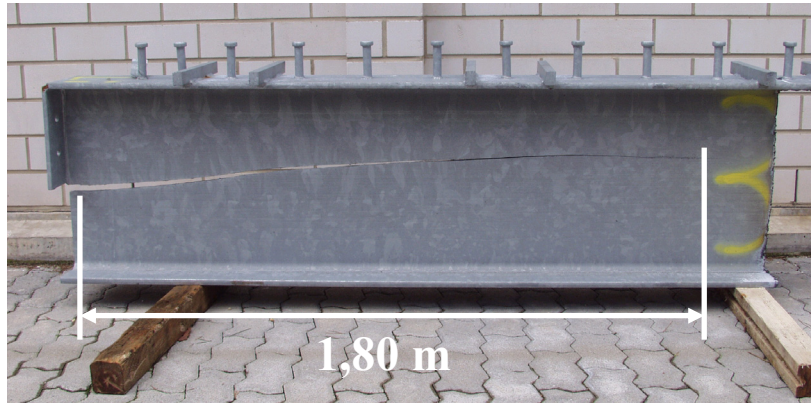


# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1. Planteamiento del problema**

Aunque existen estudios previos en Alemania sobre la fragilización de aceros estructurales durante la galvanización en caliente [1-3], es a partir de principios de los años 80 cuando aparecen en Japón los primeros trabajos experimentales específicos al respecto [4]. Desde entonces hasta hoy en día se han documentado de forma ocasional [5, 6], especialmente en los últimos 20 años, casos de aparición de grietas en aceros estructurales sometidos al proceso de galvanización en caliente. Esas grietas se forman en zonas que han sufrido procesos de oxicorte, soldadura, taladrado o cualquier otro tipo de severa deformación en frío. Las grietas suelen ser del orden de algunos milímetros o centímetros de longitud, y no se detectan fácilmente porque quedan tapadas por el recubrimiento de Zn. Por lo tanto, su detección no se suele producir hasta el montaje del componente en la estructura o, en algunas ocasiones, hasta la primera inspección (situaciones en que las grietas han podido propagar por efecto de las cargas a que están sometidas y hacerse así visibles). Estos son los casos de las espectaculares fisuras de las fotografías de las Figuras 1.1 y 1.2.



**Figura 1.1.** *Ejemplo de grieta surgida durante la galvanización en caliente de un perfil de un aparcamiento de Colonia, Alemania, y no detectada hasta la primera inspección (imagen facilitada por la Universidad de Kaiserslautern, Alemania) [7].*



**Figura 1.2.** *Ejemplo de grieta surgida durante la galvanización en una estructura y no detectada hasta la primera inspección rutinaria (imagen facilitada por la Universidad de Kaiserslautern, Alemania) [7].*

Estas grietas, aunque ocasionales, comprometen gravemente la integridad de las estructuras en las que se encuentran, así como la seguridad de sus usuarios. Hasta el momento no se han registrado accidentes con víctimas debido a estos fallos, aunque sí casos de reparaciones de urgencia, como la del estadio de fútbol de Kaiserslautern, sede del Mundial de Fútbol 2006 de Alemania, entre Diciembre de 2005 y Junio de 2006, debido a la detección de más de 1000 grietas durante una inspección rutinaria de la nueva cubierta del estadio, construida un año antes. De este caso llegó a hacerse eco la prensa alemana [8].

Los aceros estructurales para construcción constituyen, al menos en Europa, en torno a un 45 % de los alrededor de 6 millones de toneladas de acero que se galvanizan en caliente en Europa, según datos de 2009 [9]. Este dato, junto con la alta responsabilidad de las construcciones en las que se utilizan dichos aceros, como por ejemplo los aparcamientos públicos, cubiertas de estadios y pabellones deportivos, almacenes, centros comerciales, oficinas y centros de ocio, entre otros, justifican plenamente el estudio de los todavía no bien modelizados micromecanismos por los que ocurren los ocasionales fallos durante la galvanización. El conocimiento de estos mecanismos constituye un paso imprescindible para tomar las medidas técnicas necesarias y así evitar que se produzca, debido a posibles agrietamientos, la fragilización y el potencial fallo estructural.

Como consecuencia del elevado riesgo que supone la presencia de este tipo de fallos, que como se ha visto no siempre son fácilmente detectables en planta, han surgido a lo largo de los últimos 30 años diferentes programas de investigación en Japón, Estados Unidos y Europa para identificar las causas de la fragilización y eliminarlas. Uno de los últimos proyectos de investigación surgidos sobre el tema ha sido el FAMEGA (Failure Mechanisms during Galvanising), financiado por la Comisión Europea a través de la Fundación para la Investigación del Carbón y del Acero (antigua CECA) [10]. En este proyecto participaron diversas universidades y empresas europeas<sup>1</sup> desde Septiembre de 2003 hasta Febrero de 2007, siendo uno de los grupos ejecutores del mismo el LADICIM, Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad de Cantabria. El trabajo de investigación empírico y analítico realizado para el proyecto FAMEGA constituye la base de los contenidos de esta Tesis Doctoral.

## 1.2. Objetivo y planteamiento de la tesis

El objetivo principal de esta Tesis es determinar, para aceros estructurales susceptibles de galvanización en caliente, qué micromecanismos aparecen e interactúan durante la inmersión de los componentes de acero en baños de Zn líquido y son capaces de

---

<sup>1</sup> Corus RDT, actualmente Tata Steel Europe (Reino Unido), que era coordinador, junto con la Universidad de Cantabria (España), Universidad de Aachen (Alemania), Universidad de Kaiserslautern (Alemania) y Arcelor-Mittal en Luxemburgo.

producir el fallo de los mencionados componentes, lo que puede generar situaciones que comprometen la integridad de las estructuras de las que forman parte.

Para ello el trabajo experimental se desarrollará mediante dos vías de trabajo experimental y análisis complementarias:

Vía 1.- Caracterización del acero galvanizado: se trata de la caracterización mecánica y microestructural del sistema formado por el acero base y el recubrimiento de Zn resultante de la galvanización. Esta caracterización incluirá el efecto que sobre el mencionado sistema ejerzan las variables ambientales en cada etapa del procesado y galvanización del componente objeto de estudio: decapado, fluxado e inmersión en Zn líquido.

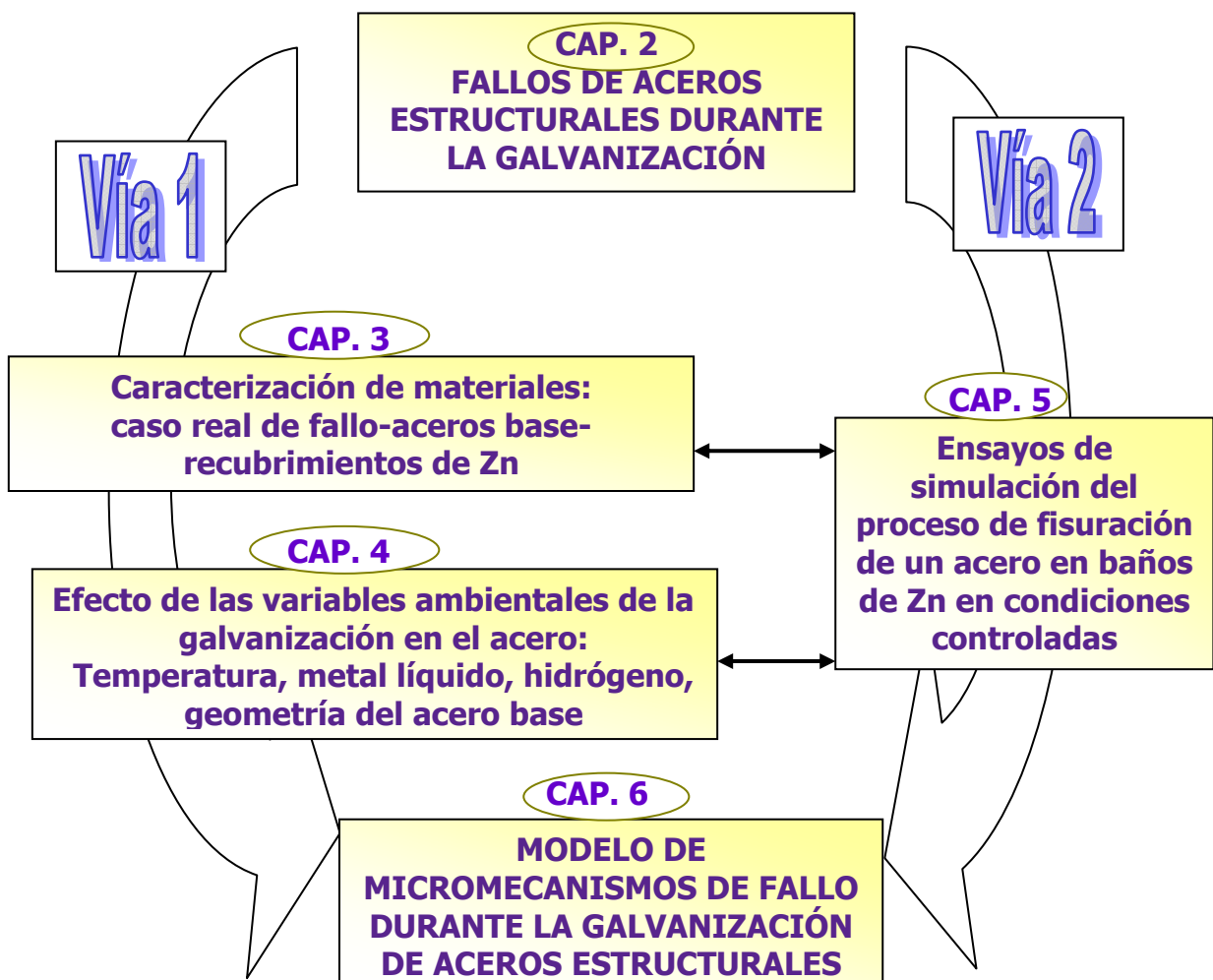
Vía 2.- Simulación del proceso de fisuración: realización de ensayos de fisuración de probetas de acero en baños de Zn en condiciones controladas, con el objeto de simular el proceso de fragilización de los componentes estructurales de acero durante la galvanización. Estos ensayos permitirán conocer la tenacidad del material y las características de la fisuración en esas condiciones y, junto con los datos de la Vía 1, elaborar un modelo que establezca el mecanismo de fallo a pequeña escala durante la galvanización y justifique el fenómeno real.

En la Figura 1.3 se muestra un diagrama de flujo que esquematiza el método de trabajo seguido para la realización de esta Tesis y que sirve, a su vez, de guión de referencia. La información contenida en cada capítulo es la siguiente:

- CAPÍTULO 2: en este capítulo se revisa el Estado del Arte acerca de los fallos durante la galvanización, así como las recomendaciones técnicas clásicas que se realizan para evitarlos.
- CAPÍTULOS 3 y 4: constituyen lo que se ha denominado Vía 1 de investigación, o de caracterización del acero galvanizado. En el capítulo 3 se realiza la caracterización mecánica de un caso real de fallo, así como la caracterización mecánica de varios aceros estructurales tipo y la caracterización microestructural de los recubrimientos de Zn característicos. En el capítulo 4 se analiza la influencia en el acero de las variables ambientales más agresivas del proceso de galvanización: temperatura de baño, existencia de metal líquido y presencia de hidrógeno en el acero procedente de las etapas de decapado y fluxado. Este examen conduce al estudio más detallado de dos aspectos muy

importantes en el proceso de fisuración: La composición química exacta del baño de metal líquido y la geometría del componente de acero en el lugar de iniciación de la fisura.

- **CAPÍTULO 5:** comprende la Vía 2 de investigación. Conociendo e intercambiando información con los datos obtenidos de la Vía 1, en este capítulo se exponen los resultados de los diferentes ensayos de simulación a pequeña escala del proceso de fisuración de aceros durante la galvanización. Esos ensayos permitirán obtener valores de factor de intensidad de tensiones umbral de fisuración ( $K_{Isec}$ ), valores de velocidad de propagación de grieta ( $(da/dt)_{II}$ ), diagramas de fallo (FAD) y otros parámetros de Mecánica de la Fractura que permitan realizar un análisis más ajustado del fenómeno en estudio.
- **CAPÍTULO 6:** en este capítulo se recogen los resultados de las dos vías de investigación y se elabora a partir de ellos el modelo de mecanismo de fallo de aceros estructurales durante la galvanización en caliente.



**Figura 1.3.** Diagrama de flujo del contenido y actividades desarrolladas en la Tesis.



## CAPÍTULO 2

### **ESTADO ACTUAL DEL PROBLEMA: INVESTIGACIÓN SOBRE LOS FALLOS DE ACEROS ESTRUCTURALES DURANTE LA GALVANIZACIÓN EN CALIENTE**

#### **2.1. La galvanización en caliente**

La galvanización consiste en depositar recubrimientos de zinc sobre piezas de acero o fundición, proporcionando al material base una defensa frente a la corrosión, basada en tres mecanismos:

1.- Protección barrera: el zinc evita que el oxígeno ambiental penetre en el acero y lo corroa. El zinc se oxida con rapidez en un primer momento, pero en contacto con el oxígeno y dióxido de carbono atmosféricos forma una delgada capa de carbonato de zinc protectora que ralentiza la penetración de más oxígeno consumidor de zinc, de tal forma que tras la formación de la mencionada capa el Zn se corroe unas 15 veces más lentamente que el acero.

2.- Protección catódica: el zinc tiene un potencial electroquímico normal de reducción menor que el del hierro (-0,76 V frente a -0,44 V). Por lo tanto, ante cualquier defecto en el recubrimiento, la celda de corrosión que se forma produce una oxidación del zinc y una reducción del hierro. Mientras exista zinc metálico en la capa protectora, el hierro no se oxidará.

3.- Reparación de defectos: si los mencionados defectos en el recubrimiento son de pequeño tamaño, los propios productos de oxidación del zinc, óxidos y carbonatos de zinc, son capaces de cubrirlos y de esta forma se corta el circuito de la celda de corrosión formada.

Existen seis métodos diferentes que se usan de forma habitual para proteger el acero o fundición mediante un recubrimiento de zinc, que se resumen a continuación. Información más completa sobre ellos se puede encontrar en la Asociación Técnica Española de Galvanización, ATEG [11]:

1.- Galvanización en caliente o general: consiste en la inmersión de la pieza de acero en zinc líquido. Puede realizarse en discontinuo, si se sumergen las piezas de una en una o en lotes, o en continuo, si se hace pasar de forma ininterrumpida bobinas de productos planos o largos por las cubas de zinc líquido.

2.- Zincado electrolítico: consiste en la obtención de recubrimientos de zinc sobre piezas diversas mediante electrólisis en disolución acuosa de sales de zinc.

3.- Zincado por proyección: en este caso el recubrimiento con zinc se obtiene mediante la proyección de zinc semifundido sobre superficies de acero o fundición previamente granalladas. La proyección se realiza con una pistola atomizadora.

4.- Depósitos metálicos a partir de polvo de zinc (proceso denominado “Sherardización” o “Mechanical Coating”): se introducen las piezas en un tambor giratorio con zinc en polvo, a altas presiones y temperaturas equivalentes al 75 % de la de fusión del zinc. En ocasiones se mezcla ese polvo de Zn con arena o cristal para producir la rugosidad necesaria en el metal base que ayude a obtener la adherencia necesaria. El resultado en ambos casos es un recubrimiento muy poroso, por lo que el espesor de capa de Zn necesario para obtener la misma protección es mayor que en otros casos.

5.- Pinturas de polvo de zinc: son pinturas con pigmentos de alto contenido en polvos de zinc. Estas pinturas, al secar, dejan una capa sobre el material recubierto con al menos un 90 % de Zn.

6.- Protección catódica: consiste en el simple contacto eléctrico de las piezas de acero o fundición con un ánodo de zinc. Este método es muy utilizado en construcción naval para la protección de los cascos de los buques.



Esta Tesis se centrará en productos galvanizados en caliente en régimen discontinuo, ya que es durante la aplicación de esta técnica donde se detecta la aparición de fisuras.

En cuanto a la historia de la galvanización en caliente, sus orígenes se remontan a 1742, cuando el químico francés Paul Jacques Malouin presentó en la Real Academia Francesa un método de recubrimiento de hierro mediante zinc líquido para obtener “herramientas zincadas”.

Casi cuarenta años más tarde, en 1780, Luigi Galvani, profesor de fisiología, experimentando con el sistema nervioso en las ancas de rana, descubrió que una unión bimetalica de bronce-hierro o zinc-hierro generaba una corriente eléctrica capaz de activar los nervios y los músculos de la rana. La explicación de este fenómeno y su posterior discusión con Alessandro Volta llevarían a sentar las bases de la electroquímica. A estos descubrimientos científicos hay que añadir los que realizó en 1829 Michael Faraday sobre la protección catódica que proporciona el zinc al hierro.

En 1836 otro químico francés llamado Stanislas Tranquille Modeste Sorel obtuvo una patente para el recubrimiento de hierro con zinc. Utilizó como limpiador o decapante del acero una disolución de un 9 % de ácido sulfúrico y como activador de la superficie o “flux” una disolución de cloruro de amonio. En sus publicaciones cita los descubrimientos de Malouin y Galvani y bautiza a este proceso como “*Galvanización*” en honor a este último [12]. Otra patente británica sobre el mismo proceso se concedió en 1837 y en 1850 la industria británica ya utilizaba 10.000 Tm de zinc anuales para galvanizar en caliente.

A partir de este momento se desarrollaron de una forma más rápida las distintas variantes del proceso de galvanización que conocemos hoy en día [13]. Los principales avances fueron los siguientes:

- 1.- La aparición del zincado electrolítico, también desarrollada por Sorel, tras la aparición del alternador Siemens en 1867, que podía mantener una alta intensidad de corriente continua.

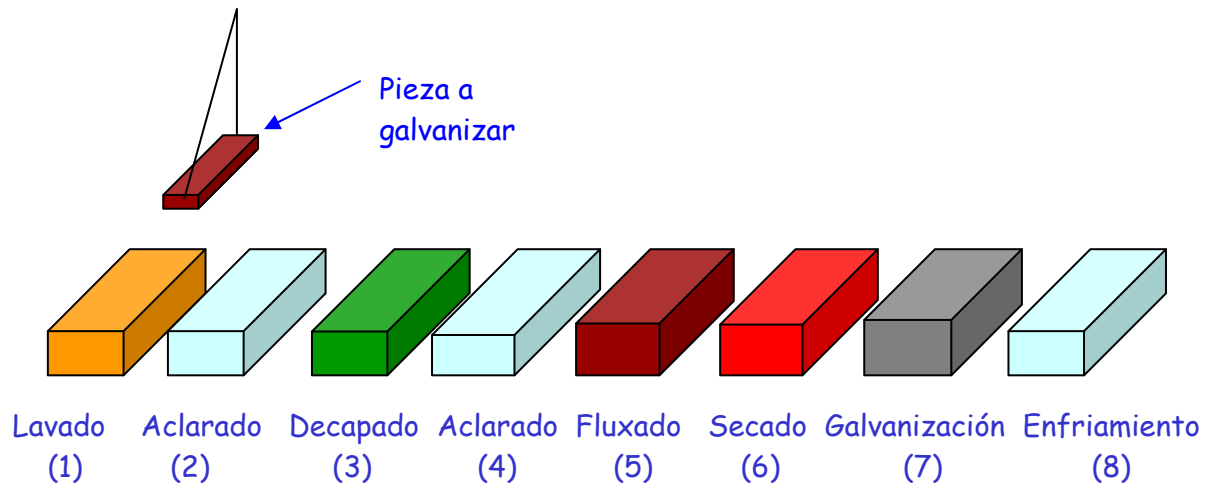
2.- La galvanización en continuo: inventada por un ingeniero polaco, Tadeusz Sendzimir, en Shanghai en 1920. El primer prototipo industrial se instala en Katowice, Polonia, en 1925.

Actualmente se galvaniza en torno al 10 % de la producción mundial de acero, que en 2012 fue de 1510 millones de Tm [14], y se dedica a galvanización casi el 50 % del zinc producido, unos 12,6 millones de Tm en 2012 [15]. En Europa los porcentajes son similares. El 50 % del mercado de galvanización lo constituyen los productos planos galvanizados en continuo. El 30 % del acero galvanizado lo constituye material diverso sometido a galvanización en caliente en discontinuo. De todas las piezas galvanizadas en caliente en discontinuo, aproximadamente el 45 % son perfiles y grandes elementos estructurales, que constituyen el 1,3 % de todo el acero fabricado en el mundo [9].

Si se tiene en cuenta sus usos finales, los principales sectores de aplicación del acero galvanizado son la automoción, la construcción, el mobiliario urbano y de carreteras, la tornillería y los productos de uso agrícola e industrial.

A pesar de estos avances, se puede decir que el proceso de galvanización en caliente en discontinuo casi no ha cambiado desde 1837. Hoy en día se sigue aplicando de forma masiva para piezas pequeñas, especialmente de tornillería, así como en grandes piezas de fundición o estructuras de acero en forma de tubos o perfiles, soldados y sin soldar. En definitiva, la galvanización en caliente sigue vigente después de 175 años de aplicación, siendo una de las técnicas más utilizadas para proteger el acero frente a la corrosión, y manteniendo su competitividad frente a otros procesos, como la utilización de aceros inoxidables o pinturas.

El proceso de la galvanización en caliente en régimen discontinuo consta de un cierto número de etapas, consistentes en sumergir las piezas metálicas en distintos líquidos con el objeto de limpiar y preparar la superficie del material antes de proceder al propio proceso. Estas etapas se representan en el esquema de la Figura 2.1, y se explican a continuación:



**Figura 2.1.** Esquema del proceso de galvanización.

1.- Lavado: consiste en eliminar la grasa que puedan tener las piezas de acero o fundición. Se utilizan para ello soluciones alcalinas, comúnmente de sosa (NaOH). También se pueden utilizar desengrasantes ácidos. El tiempo de inmersión depende de la pieza y su grado de suciedad, pero suele estar comprendido entre los 10 y los 15 minutos. La temperatura habitual es de 65 a 80°C, dependiendo de la disolución utilizada.

2.- Aclarado: es la fase de eliminación de las soluciones de desengrase mediante la inmersión de la pieza en agua con un contenido en sales minerales controlado. El tiempo de inmersión ha de ser de al menos 1 minuto.

3.- Decapado: se denomina así a la operación necesaria para obtener la eliminación del óxido sobre la pieza de hierro o acero. Consiste en sumergir la mencionada pieza en una disolución de ácido clorhídrico (hasta el 15 %) o sulfúrico (hasta el 14 %) que contiene un inhibidor que impide que el ácido ataque al metal base mientras se está atacando al óxido de dicho metal. La inmersión puede durar desde minutos hasta horas, dependiendo del estado del acero original. La temperatura puede ser de hasta 35-40°C si se usa ácido clorhídrico y 80°C si se utiliza sulfúrico. En las líneas actuales de galvanización se está imponiendo el ácido clorhídrico porque introduce menos hidrógeno en el acero base.

4.- Aclarado: etapa similar a la 2, con el objetivo de eliminar los restos de ácido sobre la pieza de acero.

5.- Fluxado o mordentado: consiste en cubrir la pieza a galvanizar con sales, preferentemente cloruros de zinc, amonio, aluminio o hierro. El método de obtención de la capa de sales define el tipo de galvanización, y puede ser cualquiera de los siguientes:

- a) Sumergir la pieza en una disolución acuosa de las mencionadas sales a una temperatura de hasta 70°C. Si se aplica este proceso la galvanización se denomina “seca”, ya que posteriormente se ha de secar la pieza, obteniendo una capa sólida de sales. Es la técnica más tradicional y utilizada en los talleres de galvanización.
- b) Hacer pasar la pieza de acero sobre una capa de las mencionadas sales en estado líquido, situadas sobre el Zn fundido de la cuba de galvanización. La temperatura es la del baño de galvanización. Si se aplica este proceso la galvanización se denomina “húmeda”. Es un método más moderno y menos utilizado, ya que es más difícil de controlar, aunque ahorra costes.
- c) Espolvorear las sales directamente sobre la pieza de acero a galvanizar. La temperatura en este caso es la ambiental. Se trata de una variante de la galvanización seca, aunque su uso es menor.

El objetivo de esta etapa es aumentar la “mojabilidad” de la superficie del hierro o acero por el Zn fundido, y favorecer las reacciones (efecto catalizador) entre el Zn fundido de la cuba de galvanización y el material base en la etapa de galvanización propiamente dicha. El tiempo de inmersión suele ser de unos 5-10 minutos.

6.- Secado: en el caso de que el fluxado se aplique por inmersión en una disolución de cloruros, que es la técnica más común, se ha de aplicar posteriormente un secado que elimine los restos de agua del depósito de sales formado. Esos restos de agua se evaporarían súbitamente al contacto con el Zn líquido, produciendo explosiones. Su técnica de aplicación es muy poco homogénea en las diferentes líneas de galvanización de Europa, y varía desde la simple suspensión de la pieza a galvanizar sobre la cuba de galvanización, de forma que las corrientes de aire caliente que suben desde ésta secan la pieza, hasta una cámara cerrada con aire a una temperatura entre 60 y 120°C, durante un máximo de 5 minutos.

7.- Galvanización: es la inmersión en Zn líquido. La temperatura del baño suele ser de 440-460°C, aunque en ocasiones se realiza esta operación a 560°C. El baño ha de contener un mínimo de un 98,5 % en Zn puro, excluidos el hierro y el estaño [16], para que el recubrimiento obtenido se considere galvanizado. El tiempo de inmersión suele ser de entre 3 y 7 minutos.

8.- Enfriamiento: este proceso se realiza con aire corriente o por inmersión en un recipiente con agua.

En ocasiones el recipiente con agua en el que se enfría la pieza galvanizada contiene cromatos disueltos. En este caso se estaría aplicando un “*cromatado*” posterior a la galvanización. El objetivo de esta operación es dar una protección adicional al producto galvanizado que, junto con un adecuado almacenamiento en un lugar seco y con la pieza ligeramente inclinada respecto a la posición horizontal, evita la acumulación de agua y una oxidación inicial excesivamente rápida de la capa protectora de Zn, que formaría unos depósitos blancos antiestéticos que generarían el rechazo del cliente. Hoy en día, debido a la progresiva prohibición del uso del Cr(VI), el cromatado tradicional está desapareciendo o siendo sustituido por recubrimientos de Cr(III)

## **2.2. Recubrimiento resultante de la galvanización en caliente**

### **2.2.1. Microestructura del recubrimiento de Zn**

El recubrimiento resultante de la galvanización en caliente en régimen discontinuo no es Zn puro unido físicamente con el acero, sino que es un conjunto de aleaciones Fe-Zn unidas por enlaces químicos al acero, resultado de las reacciones que tienen lugar durante la galvanización como consecuencia de la difusión del Zn en Fe. La difusión de Fe en Zn también existe, pero su velocidad es menor, ya que el Fe permanece sólido. En la Figura 2.2 a) y b) aparece el diagrama de fases de Fe-Zn en el que se indican los límites de la composición de cada una de las fases que dan nombre a las distintas capas Fe-Zn, y en la Figura 2.3 aparece una micrografía de la estructura típica de dichas capas.

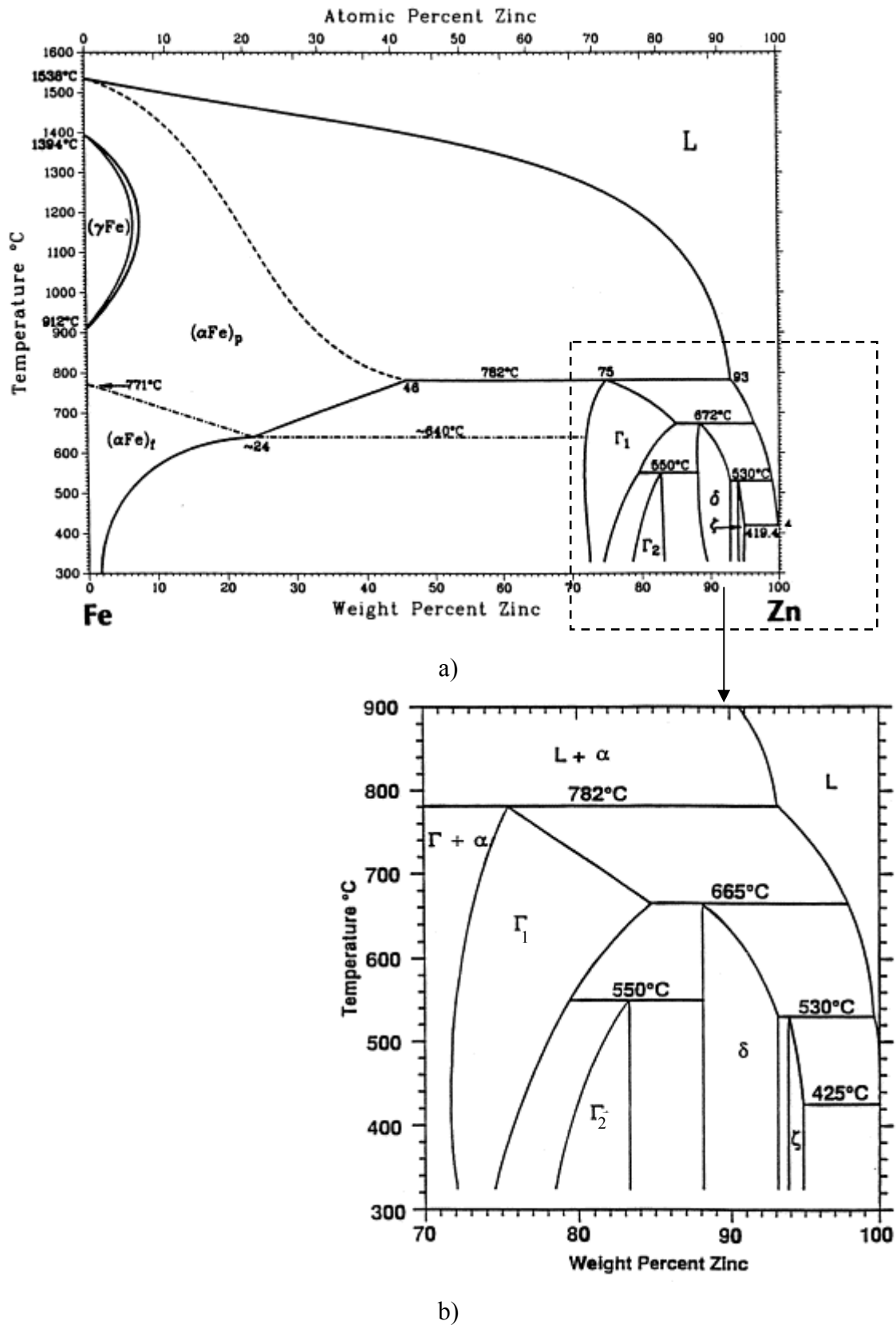
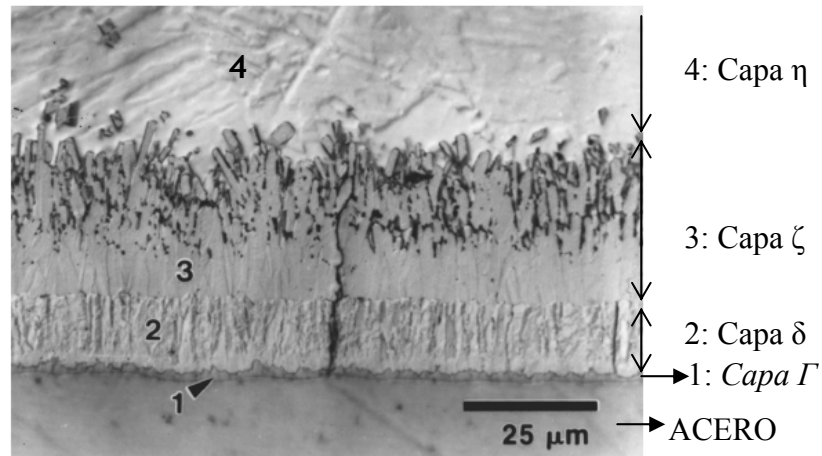


Figura 2.2. a) Diagrama de fases Fe-Zn; b) Ampliación de la zona correspondiente a las fases Fe-Zn del recubrimiento obtenido por galvanización en caliente [17].



**Figura 2.3.** Estructura del recubrimiento resultante de la galvanización en caliente [17].

La Figura 2.3 representa la morfología habitual de las capas Fe-Zn. La capa directamente unida al acero es la capa  $\Gamma$ , una mezcla de las fases  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_2$  (también llamadas  $\Gamma$  y  $\Gamma_1$ , según la bibliografía que se consulte) del diagrama de fases Fe-Zn, y cuyo espesor no supera 1 ó 2  $\mu\text{m}$ . Es muy difícil de ver por microscopía óptica o electrónica de barrido. La segunda es la capa  $\delta$ , que tiene un espesor que oscila entre 7 y 10  $\mu\text{m}$  en los recubrimientos habituales. En tercer lugar aparece la capa  $\zeta$ , que cinéticamente es la que se forma primero, es la mayor en espesor y su dimensión final depende del tiempo ya que no deja de crecer, aunque cada vez más lentamente, mientras el acero esté sumergido en el Zn líquido. Consta de dos subcapas, la inferior con cristales monoclinicos ordenados columnarmente, y sobresaturados en hierro. A medida que se aleja de la capa  $\delta$ , los cristales de la capa  $\zeta$  se desordenan, crecen en direcciones diferentes y dejan huecos entre sí que ocupa la capa superior  $\eta$ , Zn casi puro, que suele tener un espesor entre unas 10 y 20  $\mu\text{m}$ , sin considerar sus penetraciones en la capa  $\zeta$ .

El espesor total del recubrimiento variará en función del tiempo de inmersión, siendo 70  $\mu\text{m}$  el valor mínimo exigido por la norma ISO 1461:2010 [16] y 170  $\mu\text{m}$  el valor máximo, ya que si se excede ese espesor se suelen obtener recubrimientos frágiles y poco vistosos. A pesar de ello, hay que tener en cuenta que a mayor espesor de recubrimiento, mayor protección frente a la corrosión.

## 2.2.2. Características del recubrimiento de Zn y su influencia sobre el comportamiento mecánico del acero

En general las capas de aleaciones Fe-Zn son más frágiles y duras que el acero base, salvo la fase  $\eta$  compuesta de Zn prácticamente puro. En la Tabla 2.1 se muestran los sistemas cristalinos y los valores de dureza de las capas que forman parte de un recubrimiento convencional obtenido por galvanización en caliente.

**Tabla 2.1.** Fórmula, sistema cristalino y microdureza Vickers de las fases que componen las capas de un recubrimiento obtenido por galvanización en caliente [17].

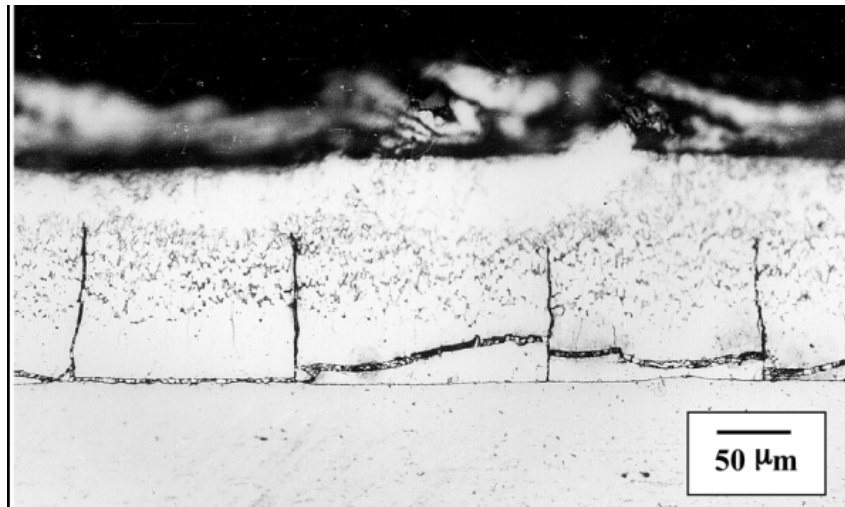
Fases	$\alpha$ -Fe	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\delta$	$\zeta$	$\eta$
Fórmula	Fe	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	$\text{FeZn}_{10}$	$\text{FeZn}_{13}$	Zn
Sistema cristalino	BCC	BCC	FCC	HCP	Monoclínico	HCP
Dureza (HV)	104	326	505	358	208	52

Además de por la dureza, las distintas fases también se diferencian por su microestructura. Como se puede observar en la Figura 2.3, el crecimiento de los cristales de la fase  $\delta$  es columnar, perpendicular a la superficie, a partir del plano (0001) basal. Esta estructura es muy rígida por lo que con la contracción debida al enfriamiento posterior a la galvanización siempre se forman microgrietas perpendiculares a la superficie del acero base y uniformemente distribuidas a lo largo de toda la capa.

La mayor rigidez de las aleaciones Fe-Zn asociadas a sus estructuras de mayor dureza, hace que en un ensayo de tracción se rompan antes que el acero base, incapaces de seguir la deformabilidad de éste. La rotura de las capas se inicia siempre a partir de una microgrieta de la capa  $\delta$  [18]. La fisura generada crece hacia arriba, hacia la capa  $\zeta$  y posteriormente hacia la capa  $\eta$ , donde suele retardar su crecimiento, ya que es una capa más dúctil; pero también crece hacia abajo, hacia la capa  $\Gamma$  ( $\Gamma_1+\Gamma_2$ ). Al llegar al acero base, la grieta no penetra en él, ya que es mucho más dúctil. En lugar de esto, la grieta cambia de dirección y se propaga en la interfase acero base-recubrimiento, como se puede ver en el ejemplo de la Figura 2.4. La consecuencia de esta circunstancia es que



el comportamiento global a tracción de un acero galvanizado no cambia aparentemente respecto al del acero sin galvanizar.



**Figura 2.4.** Propagación de las grietas originadas en la capa  $\delta$  del recubrimiento de Zn tras someter el acero base a un ensayo de tracción [18].

Si se continúa traccionando el metal base, esas grietas atraviesan el recubrimiento de Zn, desprendiéndolo y dejando el acero base al descubierto. En estas condiciones tiene lugar la aparición de un par galvánico en el que el recubrimiento de Zn es el ánodo y el acero base el cátodo, con lo que se protege el acero base de la corrosión, pero se facilita la entrada de hidrógeno (que es el portador de electrones de ese par galvánico) en el acero base, con lo que se pueden iniciar mecanismos de fisuración debido a la fragilización por hidrógeno [19]. La fragilización y fisuración del acero debidas al par galvánico y posterior absorción de hidrógeno sólo pueden surgir tras la galvanización, nunca durante ella, por lo que las grietas no estarán rellenas de recubrimiento de Zn. Por lo tanto, esas grietas no se deben a fallo durante el propio proceso de la galvanización, sino que son un fallo posterior a la misma, y derivado de ella, que debe tenerse en cuenta en el diseño de piezas estructurales de acero galvanizado. Sin embargo, no son objeto de estudio de esta Tesis.

El comportamiento del recubrimiento de Zn y su influencia en el acero base es diferente en el ensayo de fatiga. En este caso los aceros galvanizados sí presentan peor comportamiento que los aceros sin galvanizar, ya que la fragilidad del recubrimiento supone una reducción de resistencia a la fatiga del acero base. En este caso, las fisuras

de fatiga comienzan a crecer desde los microhuecos de la capa  $\zeta$ , no desde las microgrietas presentes en la capa  $\delta$ , como en el caso de la tracción. Al crecer esta fisura desde el exterior y alcanzar la interfase recubrimiento-acero base perpendicularmente a la superficie, no se detiene ni cambia de dirección y continúa desarrollándose en el acero base, a diferencia del caso de la tracción. En el acero galvanizado, estas grietas procedentes de las capas de galvanización, de mucha mayor longitud que los defectos intrínsecos superficiales del acero, provocan situaciones locales bajo cargas variables que permiten alcanzar mucho más fácilmente las condiciones de propagación de fisuras por fatiga del acero, al superar el valor umbral, medido en factor de intensidad de tensiones,  $\Delta K_{th}$ . Estas condiciones locales de propagación no alcanzan, ni siquiera bajo carga máxima, el valor de la tenacidad  $K_{Ic}$  necesario para propagar en el acero base una fisura originada por tracción, de ahí la imposibilidad de que una grieta en la capa de galvanización se propague en el acero base durante el ensayo de tracción, mientras que sí lo haga durante el ensayo de fatiga [20].

### **2.3. Análisis del fallo durante la galvanización en caliente**

Analizada la influencia de la galvanización en el comportamiento mecánico del acero, se deben revisar los fallos de los productos estructurales durante la galvanización en caliente.

Durante más de un siglo y medio la galvanización en caliente ha cometido correctamente su función de protección del acero frente a la corrosión y se ha vuelto una práctica generalizada de forma que, por ejemplo, y como ya se comentó en el Capítulo 1, sólo en Europa se galvanizaron en caliente unos 6 millones de toneladas de acero en 2009 [9].

Durante todo este tiempo, se han ido desarrollando Normas y Procedimientos que evitan los problemas más comunes que pueden ocurrir durante la galvanización en caliente de piezas de acero estructural. Los principales problemas son los siguientes:

- Explosiones debidas a restos de agua que se evaporan súbitamente en contacto con el Zn líquido.

- Sobreespesores de capa de Zn debido a composición no adecuada del acero en Si y P.
- Fragilización por hidrógeno de los aceros más resistentes, susceptibles a este proceso.
- Fragilización por envejecimiento debido al rango de temperaturas de la galvanización.
- Deformación de los componentes estructurales debido a la presencia de elementos de sección muy diferente sumergidos rápidamente en Zn líquido a 450°C.

Las principales normas actualmente en vigor que establecen las buenas prácticas durante la galvanización en caliente son las siguientes:

- Normas ASTM:
  - ASTM A123: “*Standard Specification for Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coatings on Iron and Steel*” [21].
  - ASTM A143: “*Safeguarding Against Embrittlement of Hot-Dip Galvanized Structural Steel Products and Procedure for Detecting Embrittlement*” [22].
  - ASTM A153: “*Standard Specification for Zinc Coating (Hot-Dip) on Iron and Steel Hardware*” [23].
  - ASTM A384: “*Standard Practice for Safeguarding Against Warpage and Distortion During Hot-Dip Galvanizing of Steel Assemblies*” [24].
  - ASTM A385: “*Standard Practice for Providing High-Quality Zinc Coatings (Hot-Dip)*” [25].
- Normas UNE-EN ISO:
  - Norma UNE-EN ISO 1461. “*Recubrimientos galvanizados en caliente sobre productos acabados de hierro y acero. Especificaciones y métodos de ensayo*” [16].
  - Norma UNE-EN ISO 14713-2. “*Protección frente a la corrosión de las estructuras de hierro y acero. Recubrimientos de cinc y aluminio. Directrices*” [26].

Estas normas se han aplicado durante mucho tiempo con éxito (la ASTM A123 existe desde 1928), y la mayoría de los problemas que ocurren en la galvanización en caliente suele deberse a una mala aplicación de las mismas, o a problemas que provienen de las

nuevas técnicas de fabricación del acero que se quiere galvanizar, que son el origen, por ejemplo, de la presencia elevada de soldaduras en las estructuras a galvanizar, y contenidos en Si y P más altos en la composición de los aceros.

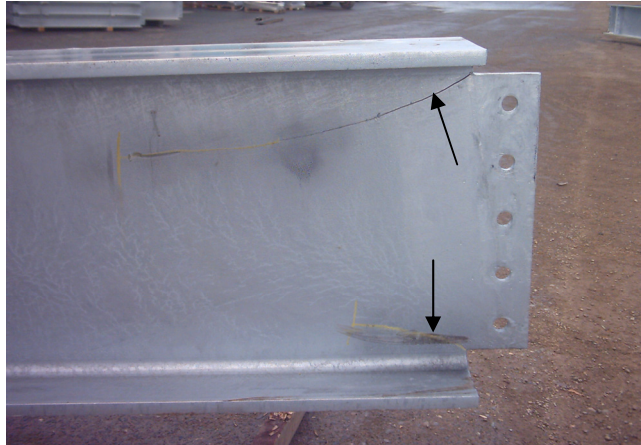
Sin embargo, estas normas no abordan de manera adecuada un problema ocasional que se origina en la galvanización de grandes elementos de acero estructural, y que es la aparición de grietas durante la galvanización en caliente.

Este problema lo menciona por primera vez Rädiker en 1953 [1]. El problema se intenta abordar en Alemania con estudios que resultan aislados y poco sistemáticos [2, 3] debido a la ocasionalidad de la fisuración, la falta de información que proporcionan los galvanizadores cuando se trata de un fallo esporádico y la dificultad de establecer una causa concreta del mismo. Además, no todos los elementos galvanizados de la misma forma presentaban fisuras, ni todas ellas eran detectadas durante la galvanización, lo que hacía difícil atribuir a esta el origen de los fallos. Esto impide que hasta los años 80 no se aborde científicamente el problema, gracias a los estudios de Kikuchi, ya mencionados [4].

En estos estudios y en todos los posteriores se repiten de forma sistemática tres características principales de las grietas surgidas por fallo durante la galvanización:

- Las fisuras son casi siempre intergranulares y ramificadas.
- Las fisuras siempre se generan en zonas que han sufrido un tratamiento térmico o mecánico poco controlado, por ejemplo, en los alrededores de una soldadura o un corte con oxígeno o plasma, o en zonas que han sufrido un proceso severo de conformado en frío (doblado, taladrado, punzonado, etc.).
- Toda la superficie de fractura y el frente de fisura están recubiertos con zinc o sus productos de reacción.

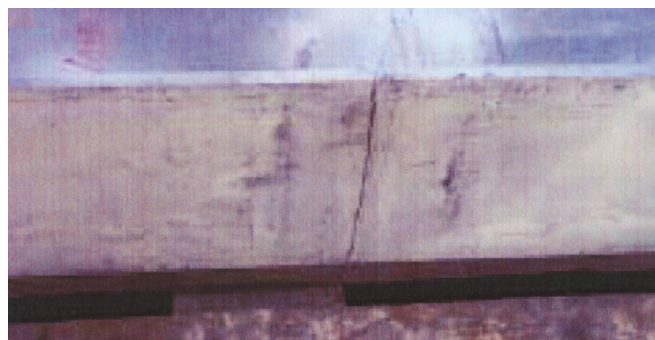
Ejemplos de estos tipos de fractura, además de los presentados en las Figuras 1.1, 1.2 y en la portada de la Tesis, son los que se muestran en las fotografías de las Figuras 2.5 a 2.10.



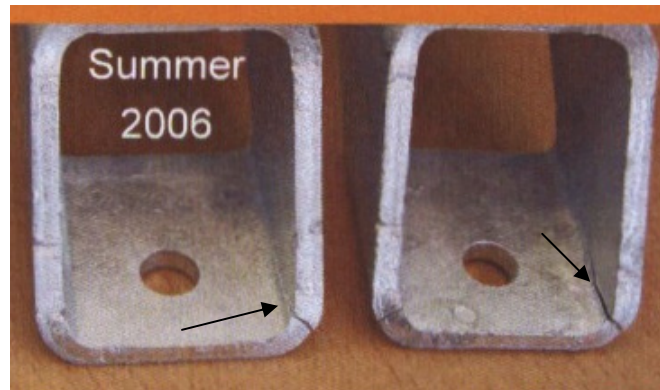
**Figura 2.5.** Ejemplo de grietas en bordes cortados (cope-cut) de un perfil de acero galvanizado (Imagen proporcionada por la empresa Arcelor-Mittal [27]).



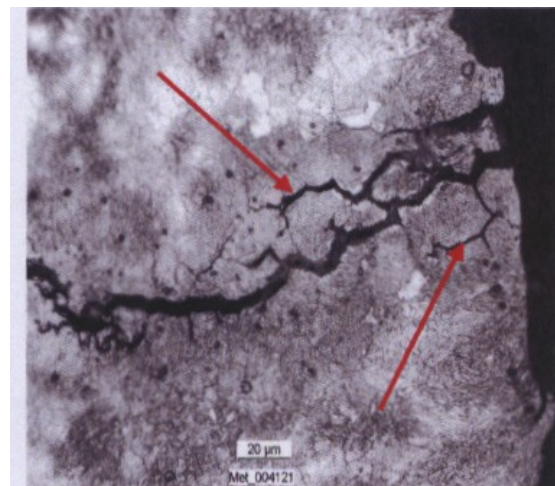
**Figura 2.6.** Ejemplo de grieta en el fondo de una entalla realizada para eliminar la zona afectada por el calor de la parte inferior de la soldadura del perfil (Imagen proporcionada por Arcelor-Mittal [27]).



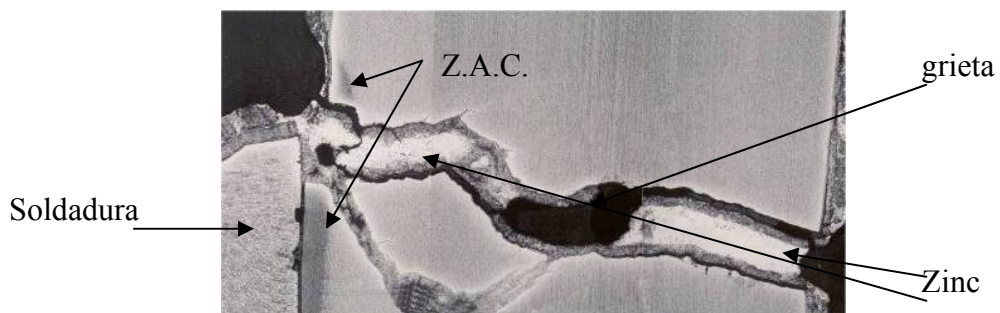
**Figura 2.7.** Ejemplo de grieta en el ala inferior de un perfil doble T (imagen proporcionada por la Universidad de Kaiserslautern [7]).



**Figura 2.8.** Ejemplo de grietas en bordes de pequeños clips de seguridad galvanizados sometidos a trabajo en frío (Imagen proporcionada por la empresa Doppelmayr [28]).



**Figura 2.9.** Ejemplo de micrografía de una grieta originada durante la galvanización en la que se observa su intergranularidad y ramificación (Imagen proporcionada por la empresa Doppelmayr [28]).



**Figura 2.10.** Ejemplo de micrografía de una grieta originada durante la galvanización de un perfil estructural. Se observa que la grieta está junto a una soldadura y se encuentra rellena de Zn (Imagen proporcionada por la empresa Arcelor-Mittal [29]).

## **2.4. Hipótesis de mecanismo de fallo durante la galvanización: la corrosión bajo tensión**

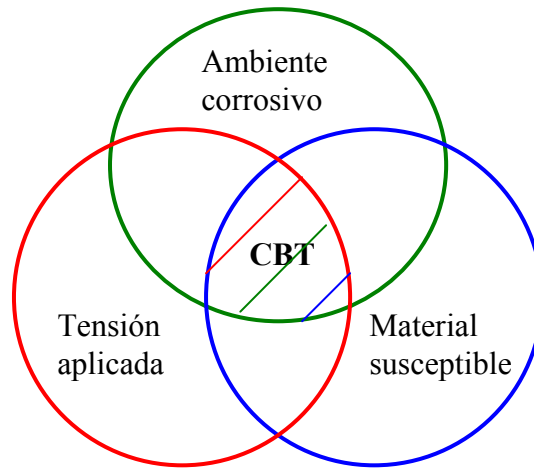
La presencia sistemática de los factores mencionados en el apartado anterior sugiere que el mecanismo de formación de las fisuras es la fragilización por metal líquido, aunque no se descarta alguna influencia de mecanismos asociados a la fragilización por hidrógeno, debido a la presencia de hidrógeno en la superficie del acero a galvanizar procedente de las etapas previas a la galvanización: decapado y fluxado.

Tanto la fragilización por metal líquido como la fragilización por hidrógeno son dos tipos de mecanismos que inducen procesos de fisuración que se pueden acoger en sentido amplio bajo el epígrafe de corrosión bajo tensión. El término corrosión bajo tensión (CBT) se emplea generalmente para describir los procesos de fisuración subcrítica de aleaciones metálicas en estados de sollicitación estáticos en ambientes corrosivos [30]. En el caso de que las sollicitaciones sean de carácter dinámico se habla de corrosión-fatiga (CF), lo que no suele tener lugar en el caso del fallo durante la galvanización.

Para que se produzca CBT es necesaria la presencia de tres factores determinantes:

- 1.- Un material susceptible de fragilización en ambiente corrosivo o agresivo.
- 2.- Un estado tensional estático adecuado aplicado sobre dicho material.
- 3.- La presencia de un ambiente corrosivo o agresivo que actúa sobre el material tensionado durante el tiempo suficiente para producir el fallo. Muchos autores consideran que el tiempo de actuación es un cuarto factor a tener en cuenta [31, 32].

La actuación simultánea de esos factores es lo que produce el fallo del material. El esquema que se utiliza habitualmente para la representación del concepto CBT se muestra en la Figura 2.11.



**Figura 2.11.** *Condiciones requeridas para la existencia de corrosión bajo tensión.*

En el caso de los fallos producidos durante la galvanización, el material susceptible es el acero estructural. La tensión aplicada puede deberse a las tensiones residuales internas producidas por las operaciones de conformado, soldadura, corte, etc., previas a la galvanización, o también a tensiones de origen térmico durante la inmersión en el baño de Zn líquido a 450°C. Las zonas con concentradores de tensiones se hacen particularmente susceptibles. Por último, el ambiente agresivo en este caso es el metal líquido, compuesto mayoritariamente de Zn, aunque no exclusivamente, y la posible presencia de hidrógeno en el interior del material y en su superficie proveniente de las etapas previas a la inmersión en el metal líquido.

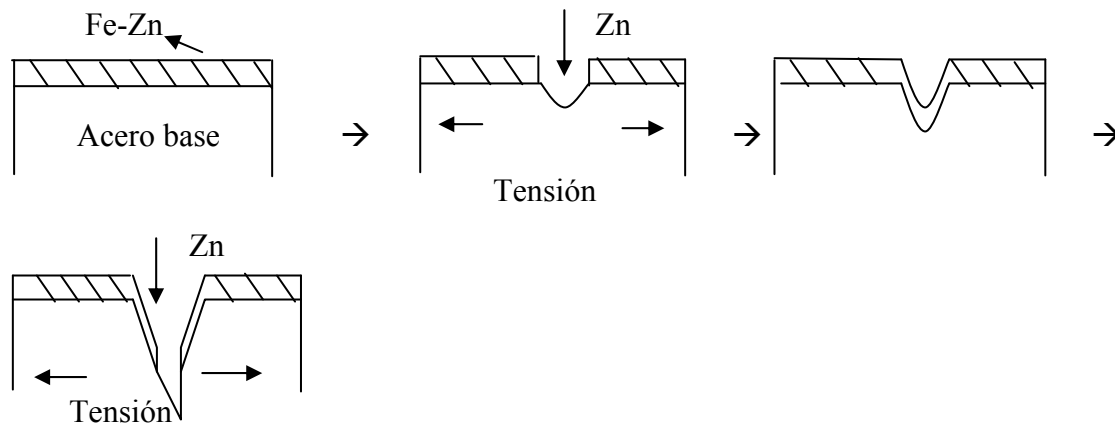
El conocimiento existente acerca de la fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno se resume a continuación.

## **2.5. Fragilización por metal líquido**

La fragilización por metal líquido es un tipo de corrosión bajo tensión. Su teoría general explica que el metal líquido sólo puede actuar en la superficie del metal base. Cuando el metal base se introduce en el metal líquido, se forma una interfase (por reacción química, unión física, etc.), que disminuye la velocidad del ataque por parte del metal líquido. Si por efecto de cualquier tensión, externa o interna, esa interfase se rompe, queda al descubierto metal base puro, que es atacado y repasivado por más metal



líquido. Si las tensiones son muy altas (debido a mal conformado, choque térmico, etc.), este proceso se repite indefinidamente. Se puede ver un esquema en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** Esquema de la fragilización por metal líquido [33].

Las fisuras originadas por este mecanismo suelen ser intergranulares, como las que se presentan en el caso del fallo durante galvanización, ya que el ataque del agente agresivo es más fácil por borde de grano, que es la parte estructuralmente más débil del metal base. Debido a ello, otra característica habitual de este proceso es la ramificación de las fisuras obtenidas.

A pesar del amplio conocimiento que se tiene del fenómeno y del gran número de casos en que se presenta [31], no hay un modelo unificado sobre la forma en que se produce el ataque y el debilitamiento de los enlaces del metal base para que se establezca la fragilización. Los principales modelos son los siguientes [34, 35]:

- Disolución del metal sólido por parte del metal líquido (Robertson [36]).
  - Ataque a los bordes de grano (Glickman [37]).
  - Reducción de la energía superficial (SJWK [38]).
  - Adsorción de átomos de metal líquido que disminuye la energía de cohesión de los átomos de metal base (Lynch [39]).
  - Acumulación de dislocaciones debido a átomos adsorbidos (Popovich [40]).
- Esta teoría tiene muchos seguidores entre los estudiosos de la corrosión bajo tensión en general (por ejemplo Staehle [41]).

- Bloqueo del deslizamiento de dislocaciones debido a acumulación de átomos de metal líquido en las primeras capas de metal base, en las que se concentra alta tensión residual (Gordon [42]).
- Disolución del metal sólido por parte del metal líquido, seguido de la movilidad superficial de los átomos de metal base desde el frente de fisura hacia el exterior de la grieta (Galvele [35]). Este modelo se denomina de “movilidad superficial” y es el más reciente.

Tradicionalmente se ha creído que hay metales líquidos más fragilizantes que otros para ciertos metales base [43]. Para el caso del acero, se considera que el Zn líquido es ligeramente fragilizante, y que el Sn líquido es muy fragilizante. Por este motivo las latas dejaron de estañarse por inmersión en metal líquido para hacerlo por electrodeposición. Sin embargo, esta ordenación es sólo orientativa ya que los procesos también dependen de otras variables como son la tensión a que se someta el metal base, la temperatura, la pureza del metal base y del metal líquido, etc. Luego hay condiciones (metal líquido más variables) más fragilizantes que otras para cada metal base.

Lo que sí es incuestionable es que sólo existe este tipo de fragilización mientras el metal líquido esté presente. En ausencia del mismo no hay fragilización posible, ya que no hay ambiente agresivo que provoque corrosión bajo tensión.

## **2.6. Fragilización por hidrógeno**

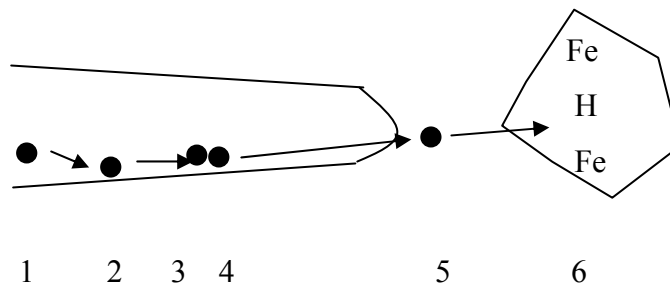
La fragilización por hidrógeno es un tipo muy particular y excepcional de corrosión bajo tensión, debido a la capacidad del metal base para adsorber y absorber hidrógeno atómico. Como consecuencia de este hecho, el hidrógeno actúa en procesos propios tanto de la superficie como del interior del material base. Las etapas que se engloban en el proceso de absorción y difusión del hidrógeno en el metal base se enumeran a continuación, siguiendo el modelo propuesto originalmente por Nelson en 1974 [44], que se esquematiza en la Figura 2.13:

- 1.- Transporte del hidrógeno hasta la superficie del metal.
- 2.- Adsorción superficial por parte del metal base.
- 3.- Difusión a través de la superficie, siguiendo las leyes de Fick.

4.- En caso de que el hidrógeno esté en forma molecular (no ocurre en las disoluciones o compuestos ácidos utilizados en la galvanización) se ha de producir la disociación  $H_2 \rightarrow 2 H$ .

5.- Absorción del H y difusión en el interior del metal, siguiendo las leyes de Fick.

6.- Acumulación local en zonas deformadas, tensionadas, inclusiones, carburos, bordes de grano, y otras “trampas”.



**Figura 2.13.** Esquema de la absorción y difusión del hidrógeno en el metal base a través de un frente de fisura.

A partir de esta situación tiene lugar el proceso de fragilización en sí, en el que, al igual que en el caso de la fragilización por metal líquido, no hay una teoría totalmente aceptada sobre qué mecanismo es el que se produce o, probablemente, qué diferentes mecanismos justifican procesos de efectos semejantes. Se han propuesto varios que, dependiendo del estado tensional del acero, del tipo de fallo producido o del ambiente presente, son más o menos apropiados para explicar el fallo final. Esas teorías, o mecanismos, recopilados por Hirth [45], son los siguientes:

- Formación de  $H_2$  y aumento de la presión debida a este gas hasta producir la rotura (Tien [46]).
- Reducción de la energía superficial del acero (Petch [47]).
- Reducción de la fuerza cohesiva entre los granos del acero (Troiano [48]).
- Fragilización del frente de fisura (Gilman [49])
- Formación de hidruros u otros fenómenos en los que interviene el hidrógeno (Gahr [50]).
- Impulso del flujo plástico y acumulación de la deformación en un solo punto (Beachem [51]).

Sea cual sea el mecanismo más apropiado, todos ellos conducen a un aumento de la concentración de hidrógeno en el frente de fisura, en la zona plástica allí formada, lo que genera una inestabilidad local que, ante una deformación crítica, produce la extensión micrométrica de la fisura. De esta forma, el fenómeno de corrosión bajo tensión es una serie discontinua de propagaciones inestables de grietas en las zonas fragilizadas por el agente agresivo, en este caso el hidrógeno [52].

## **2.7. Los factores intervinientes en la corrosión bajo tensión**

Una vez explicados los tipos de corrosión bajo tensión que pueden tener lugar, se pasa a exponer el conocimiento sobre cada uno de los tres factores que intervienen en la corrosión bajo tensión (material, tensión y ambiente agresivo) de los aceros estructurales sometidos a galvanización.

### **2.7.1. Condiciones del material**

El tipo de acero que tradicionalmente ha sufrido más fallos durante la galvanización o poco tiempo después de ella ha sido el de muy alta resistencia ( $> 600$  MPa de límite elástico) utilizados para tornillos, bulones, cables para puentes, etc. En el caso de este tipo de aceros está bastante bien establecido que la causa del fallo es la fragilización por hidrógeno proveniente del decapado. Existen casos bien documentados en que aceros a partir de 600 MPa de límite elástico absorben hidrógeno, y sus propiedades mecánicas quedan degradadas, de forma que en zonas previamente sometidas a trabajo en frío aparecen microgrietas debido a la presencia de ese hidrógeno. Estas microgrietas se llenan parcialmente con el Zn del metal líquido, obteniéndose así una zona muy frágil que origina el fallo del material ante el mínimo requerimiento mecánico, por ejemplo la instalación de los bulones [53]. La rigurosa aplicación de las normas existentes sobre buenas prácticas de galvanización, en especial la ASTM A143 [19], suele ser suficiente para evitar este tipo de problemas.

Los aceros utilizados en componentes estructurales son ferrítico-perlíticos y tienen un límite elástico que oscila entre 175 y 460 MPa. La bibliografía ha desechado la influencia de hidrógeno en el fallo de este tipo de aceros debido a que son capaces de

concentrar muy poco hidrógeno libre o en zonas de fácil descohesión. El hidrógeno en estos aceros queda atrapado en defectos y singularidades microestructurales, denominados “trampas fuertes de hidrógeno”, donde no perjudica la tenacidad del material (véase Teoría de Trampas [54]). Además, como las fisuras que se detectan están completamente llenas de Zn, solamente se han considerado las características del material que favorecen la fragilización por metal líquido, aunque puede que en algunas ocasiones también se relacionen con la fragilización por hidrógeno. Las características señaladas en la bibliografía técnica como detonantes han sido las siguientes:

- La dureza del material, en especial en las zonas que han sufrido trabajo en frío, en las que habitualmente se inicia la fisura.
- Presencia de aleantes en el acero.
- Transformaciones microestructurales en las zonas afectadas por el calor (ZAC) de las soldaduras, zonas de oxicorte, taladrado, etc.

Se observa que las tres características anteriores están relacionadas entre sí. En general, se asume que, para los aceros estructurales ferrítico-perlíticos, cualquier zona que supere un límite de dureza de 250-300 HV es susceptible de fragilización por metal líquido [32]. Cualquier transformación microestructural o por trabajo en frío que produzca un aumento de dureza que supere ese valor será perjudicial y potenciará el fallo durante la galvanización.

En cuanto a la presencia de aleantes, éstos pueden facilitar la formación de martensita y otras estructuras duras diferentes a la ferrita pro-eutectoide durante las operaciones de conformado. También favorecen la formación de precipitados en el borde de grano austenítico, lo que produce el aumento de la dureza y favorece la penetración del metal líquido en ese borde de grano. La consecuencia de estos fenómenos es que se recomienda la reducción del tamaño de grano austenítico y se limita el contenido de aleantes. La norma japonesa JIS G 3129 (2005) [55] establece un límite máximo de carbono equivalente en los aceros de 0,44 % para minimizar la susceptibilidad a fallo durante la galvanización. El carbono equivalente se calcula según la siguiente ecuación:

$$CE (\%) = C + \frac{Si}{17} + \frac{Mn}{7,5} + \frac{Cu}{13} + \frac{Ni}{17} + \frac{Cr}{4,5} + \frac{Mo}{3} + \frac{V}{1,5} + \frac{Nb}{2} + \frac{Ti}{4,5} + 420B \quad (2.1)$$

Donde el contenido en boro del acero ha de ser menor a 2 ppm.

La forma de minimizar los riesgos de fallo durante la galvanización debido a las condiciones del material consiste en aplicar tratamientos térmicos en las zonas endurecidas de la estructura que permitan bajar su dureza. En este sentido los resultados del proyecto FAMEGA sugieren un calentamiento a la llama a unos 600°C durante dos minutos en las inmediaciones de la semi-placa soldada a los perfiles doble T estructurales [56].

Por tanto, es importante resaltar que una bajada de la dureza disminuye la posibilidad de fallo por fragilización en metal líquido [32], aunque en muchas ocasiones llevarla a cabo en instalaciones industriales no es posible o práctico. Por otro lado, existen pocas alternativas para acondicionar un material endurecido antes de la galvanización.

Si no se pueden ablandar las zonas endurecidas, en ocasiones se puede elegir en el diseño un material más tenaz. Existe una proporcionalidad inversa entre la tenacidad del acero y susceptibilidad a fallo durante la galvanización. En medios técnicos se asume, como es lógico, que los aceros estructurales de alta resistencia (de límite elástico mayor a 350 MPa) y baja tenacidad presentan más casos de fallo que los aceros estructurales de resistencia menor y mayor tenacidad [10]. Donnay obtuvo resultados que corroboraban esta afirmación en sus ensayos a gran escala con perfiles doble T galvanizados para el proyecto FAMEGA [56]. Aún así, Langenberg [6, 27] demostró en un estudio de casos de fallo realizado durante el mismo proyecto FAMEGA que la ocurrencia de fisuraciones durante la galvanización de aceros estructurales de bajo límite elástico y alta tenacidad no es en absoluto excepcional.

Otros trabajos relacionados con el fallo durante la galvanización, recientemente llevados a cabo en la Facultad de Tecnología de la Universidad de Plymouth, han realizando un estudio muy extenso de actualización de las propiedades mecánicas de los aceros estructurales tras la galvanización, con financiación de ILZRO (International Lead Zinc Research Organisation). En sus primeras dos fases [57, 58] se muestra que los aceros galvanizados no cambian sus propiedades significativamente tras la galvanización, salvo en los casos en que se halla realizado un conformado en frío del acero, en los que la galvanización, que actúa como un revenido, hace aumentar su elongación y reducir su resistencia ligeramente. Por lo demás, sólo se detecta una caída leve en la energía de impacto Charpy. Todos estos resultados son acordes con lo presentado en el Apartado

2.2.2 de este Capítulo, pero no abordan la etapa crítica del comportamiento del acero durante la galvanización, ya que el autor de estos estudios, M. N. James, sostiene que los esfuerzos científicos y tecnológicos para reducir el fallo durante la galvanización se han de centrar en un buen diseño del componente de acero que disminuya las tensiones residuales en el mismo y antes y en su caso durante el proceso de galvanización. Para él, el efecto del metal líquido es secundario, poco controlable e inmodificable [59].

Como conclusión, se puede decir que aunque la condición del material es un factor influyente en la aparición del fallo durante la galvanización, el margen de maniobra del técnico sobre él es escaso. Este margen se reduce a utilizar en el diseño el material más tenaz de los posibles, y si durante la fabricación aparecen zonas endurecidas, no siempre detectables fácilmente, se debe aplicar un tratamiento térmico que permita una reordenación de la microestructura y un ablandamiento de dichas zonas.

### **2.7.2. Estado tensional**

En todo proceso de corrosión bajo tensión es necesaria la presencia de una sollicitación mecánica estática para que aparezcan las fisuras. En los procesos de corrosión bajo tensión afectan tanto las sollicitaciones internas, o residuales, como las externas, o inducidas.

En el caso concreto de la galvanización, las tensiones que pueden provocar el fallo son las siguientes:

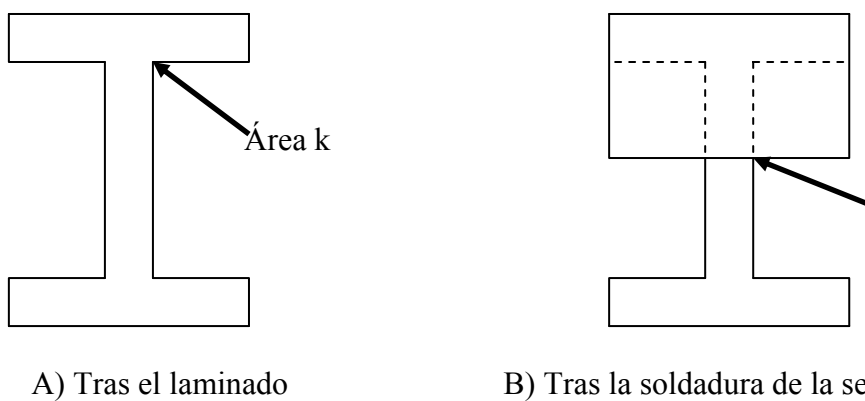
- Tensiones residuales provenientes de:
  - o Conformado en frío en cualquier tipo de piezas.
  - o Enfriamientos bruscos y cambios de microestructura en la ZAC de soldaduras, taladrados, punzonado, etc.
- Tensiones inducidas provenientes de:
  - o La aparición, fortuita o funcional, de concentradores de tensiones debido a las operaciones de conformado. Los concentradores de tensiones más habituales precedentes a los procesos de fisuración son los defectos superficiales, las entallas, los agujeros, etc. A veces estos defectos se aplican intencionadamente en zonas soldadas para eliminar la ZAC.
  - o El choque térmico producido por la inmersión de los componentes estructurales a temperatura ambiente en Zn líquido a 450°C.

En gran parte de la bibliografía técnica, y también en el proyecto FAMEGA, se ha escogido el mismo tipo de componente para el estudio de las fuerzas que se producen en los aceros durante su galvanización. Se trata de una de las geometrías más críticas del fallo durante la galvanización: los perfiles normalizados doble T, en sus diferentes tamaños, con una semi-placa (plancha por lo general más gruesa que el alma del perfil y de la mitad de la altura de éste) soldada a uno de sus extremos o a los dos. En la Figura 2.14 se muestra una fotografía de ese tipo de componentes.



**Figura 2.14.** *Perfiles doble T con semi-placas soldadas en sus extremos dispuestos para ser galvanizados (imagen proporcionada por la empresa Arcelor-Mittal[60]).*

Según Tide [61] durante la laminación de estos perfiles, las tensiones residuales más altas y, por lo tanto, las microestructuras más duras se obtienen en la llamada “Área k”, que es la transición entre el alma y el ala. Sin embargo, la unión por soldadura de la semi-placa hace que las tensiones queden acumuladas en el alma del perfil justo por debajo de la semi-placa soldada. La Figura 2.15 señala esquemáticamente esas zonas.



**Figura 2.15.** *Zonas endurecidas tras el laminado de perfil doble-T (A) y tras la soldadura de la semi-placa (B).*



Teniendo en cuenta esta información, Donnay [60] realizó mediciones de las tensiones residuales antes y después de la soldadura en la zona del alma justo por debajo de la placa soldada. Obtuvo como resultado que las tensiones residuales en la zona estudiada antes de la soldadura eran compresivas, y su valor era próximo a la mitad del límite elástico del acero considerado. Sin embargo, tras la soldadura, esas tensiones se hacían de tracción, y su valor oscilaba entre la mitad y el valor total del límite elástico del acero estudiado.

Para reducir estas tensiones, Donnay probó con los siguientes sistemas: chorreo con partículas de metal, chorreo con arena, alivio térmico a 600°C durante 2 minutos, alivio térmico a 700°C durante 2 minutos, y alargamiento del cordón de soldadura unos 100 mm por debajo de la placa soldada. El sistema que permitió un cese casi total de la aparición de grietas durante la galvanización fue el alivio térmico a 600°C, que obtuvo mejores resultados que a 700°C. El resto de los sistemas no consiguieron resultados significativos [60]. En la Figura 2.16 se muestra una fotografía con la zona de aplicación del alivio térmico para este tipo de perfiles.



**Figura 2.16.** Fotografía de un operario aplicando alivio térmico a un perfil doble T con semi-placa soldada (fotografía proporcionada por Arcelor-Mittal [60]).

La segunda fuente de tensiones en un perfil de acero estructural son los concentradores de tensiones (agujeros taladrados o punzonados, entallas, esquinas afiladas, etc.). Un ejemplo de ellos se mostró en la Figura 2.6. Se ha llegado a demostrar que aceros que en

principio son aparentemente inmunes a la fragilización por un determinado metal líquido, si se genera un concentrador de tensiones en algún punto del componente se vuelven susceptibles a dicha fragilización [62], por lo que se deduce que realmente no son inmunes, sino que necesitan un factor de intensidad de tensiones umbral o crítico para el proceso de fisuración. En cuanto a investigaciones con acero galvanizado, es importante mencionar los estudios realizados en Japón por Kominami [63], que demuestran que al generar entallas con radios en su fondo cada vez mayores (0,2, 0,5 y 2 mm) y por lo tanto factores de concentración de tensiones menores ( $K_t = 4,3, 3,2$  y 1,95, respectivamente), se consigue aumentar la tensión de rotura en la ZAC de una soldadura en muestras ensayadas en Zn líquido. Por lo tanto, los investigadores y los protocolos de corte de perfiles recomiendan eliminar todo tipo de concentradores de tensiones en las piezas a galvanizar.

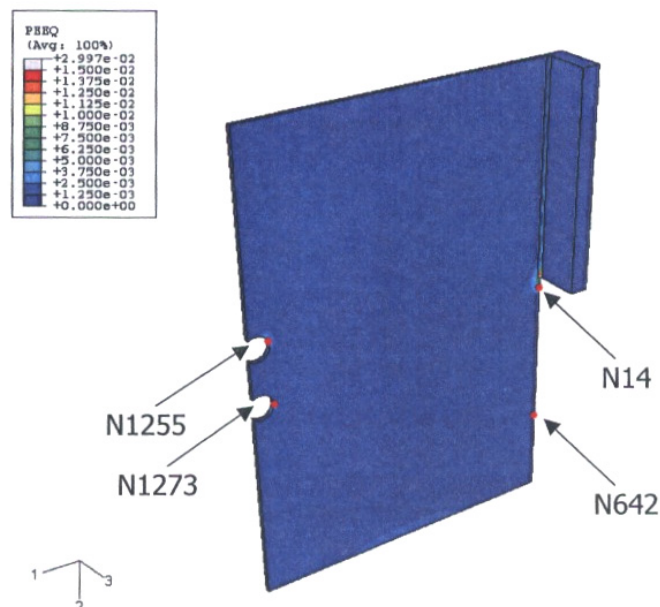
Hasta aquí nos hemos referido solamente a las tensiones que actúan antes de sumergir el acero en Zn líquido. Sin embargo, durante la inmersión en Zn líquido a 450°C de un componente estructural a temperatura ambiente también tienen lugar unas tensiones muy importantes que han sido objeto de estudio.

Tradicionalmente, en los medios científicos y técnicos y en las recopilaciones de información realizadas hasta el momento [32, 64] se establece que, como regla general, en un primer momento de la inmersión, el mayor calentamiento de la superficie externa del perfil respecto al interior genera una mayor dilatación térmica en la superficie, de forma que en dicha superficie aparecen tensiones compresivas. De manera simétrica, al extraerse las piezas del Zn líquido, el enfriamiento más rápido de la superficie respecto al interior de la pieza genera una mayor contracción térmica en la superficie que en el interior de la pieza, apareciendo tensiones de tracción en la superficie de la pieza. Las tensiones que en ambos casos se alcanzan pueden superar los límites elásticos de compresión y tracción del material, respectivamente.

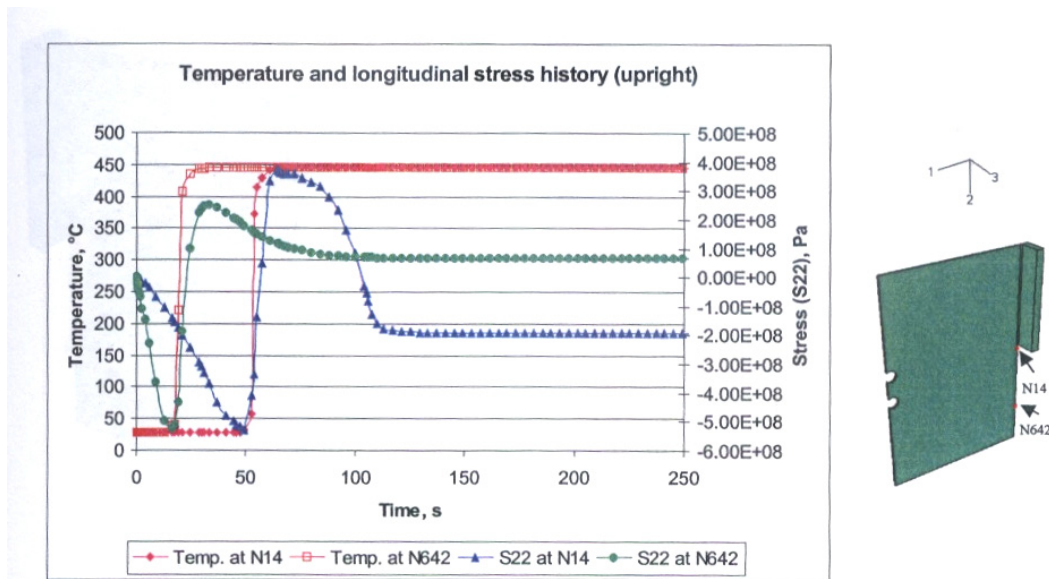
Este hecho, unido al efecto Bauschinger debido al ciclo compresión-tracción, a la pérdida de resistencia del acero a 450°C [65], y al efecto de fragilización del metal líquido ya mencionado que provoca la rotura del metal ante la más mínima deformación plástica [4, 66], han sido hasta hace poco tiempo la respuesta que se daba a la pregunta de cómo afecta la inmersión del acero en Zn líquido al fallo durante la galvanización. La

conclusión de este bagaje de conocimientos era que una inmersión rápida en Zn líquido (lo más rápida posible teniendo en cuenta las restricciones de seguridad) minimiza el tiempo durante el cual se produce ese choque térmico y reduce la cuantía de las tensiones producidas, por lo que es mucho más recomendable que una inmersión lenta.

Los trabajos desarrollados para el proyecto FAMEGA han aportado un elemento más a tener en cuenta durante la inmersión de las piezas de acero en Zn líquido. Ese elemento es el factor geométrico. Rudd en el Reino Unido [67], y Feldmann en Alemania [68] han realizado una serie de modelos de elementos finitos en los que se simulaba la inmersión en Zn líquido de los perfiles doble T con semi-placa soldada en un extremo y concentradores de tensiones en el otro. Alguno de estos modelos fue comprobado experimentalmente por Feldmann. El principal hallazgo de estos trabajos es que durante la inmersión en Zn líquido ocurre en primer lugar una compresión y después aparecen tensiones de tracción y deformaciones plásticas en los concentradores de tensiones y en las zonas cercanas a las soldaduras en los componentes analizados. Esas tensiones de tracción pueden mantenerse durante más de un minuto después de la inmersión total del componente en Zn líquido. Véase en la Figura 2.17 el campo de deformaciones plásticas después de la inmersión de la pieza en Zn líquido, y en la Figura 2.18 la evolución de la temperatura y la tensión longitudinal a lo largo del proceso de inmersión en Zn líquido de dos puntos estudiados del extremo del alma de un perfil doble T.



**Figura 2.17.** Campo de deformaciones plásticas después de la inmersión completa de un perfil doble T con una semi-placa soldada en un extremo [67].



**Figura 2.18.** Gráficas de temperaturas y tensiones longitudinales (S22) de los puntos N14 y N642 de un perfil doble T sumergidos en Zn líquido. El tiempo  $t = 0$  s corresponde al inicio de la inmersión [67].

También han comprobado los siguientes fenómenos:

- Un aumento de la velocidad de inmersión baja la tensión de tracción alcanzada y el tiempo durante el que ésta actúa, lo que concuerda con los estudios realizados hasta la fecha.
- Un aumento del ángulo de inmersión del componente estructural minimiza la deformación alcanzada en la zona debajo de la soldadura de la semi-placa.
- Si existen elevadas tensiones residuales en la zona debajo de la placa soldada antes de la inmersión, durante ésta aumenta la tensión alcanzada y sobre todo el tiempo en que actúa. Sin embargo, después de la inmersión la tensión residual desaparece debido al efecto térmico del baño de metal líquido.
- En relación al secado: la realización del secado a una temperatura baja, en el entorno de los 50°C, reduce los efectos por choque térmico y, por lo tanto, las tensiones que tienen lugar durante la inmersión del acero en Zn líquido.
- La adición de aleantes de bajo punto de fusión al baño de Zn líquido, muy común en los últimos años (especialmente Sn, Pb y Bi), aumenta drásticamente el coeficiente de transmisión de calor del baño de Zn líquido al acero, lo que produce un aumento de las tensiones y deformaciones sufridas durante la inmersión, así como una prolongación del tiempo en que actúan.

Como conclusión de todo lo expuesto se puede decir que la tensión es un factor determinante en el fallo durante la galvanización, y a nivel industrial se tiene un amplio margen de actuación sobre ella, mediante las siguientes acciones:

- Aplicación de un alivio térmico al acero antes de sumergirlo en Zn líquido.
- Aumento de la velocidad de inmersión del acero en Zn líquido.
- Aumento del ángulo de inmersión del componente de acero en Zn líquido.
- Eliminación de los concentradores de tensiones.

La aplicación de estas técnicas, aunque no inmuniza completamente del fallo durante la galvanización, sí que ha demostrado que reduce significativamente la cantidad y la longitud de las grietas que aparecen.

### **2.7.3. Ambiente agresivo: presencia de metal líquido e hidrógeno**

Ya se ha mencionado que el ambiente agresivo que da lugar al fallo durante la galvanización en caliente lo forman, en primer lugar, el baño de metal líquido y, en segundo lugar, el hidrógeno que pueda haber en el interior y en la superficie del acero proveniente de etapas previas a la galvanización.

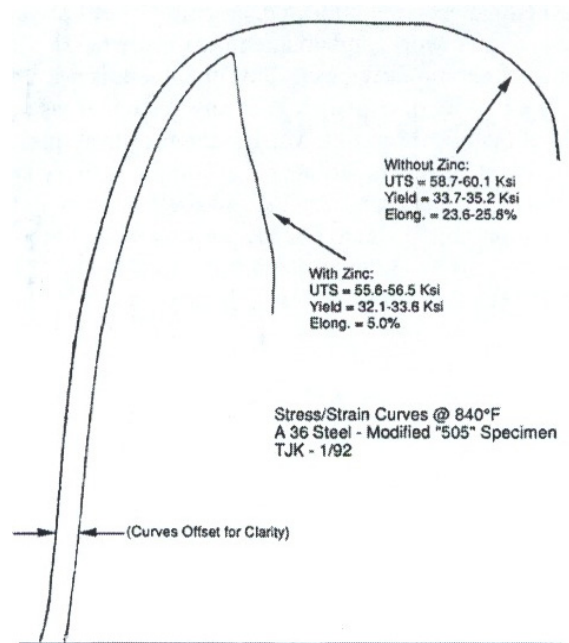
También se ha mencionado que tradicionalmente se ha excluido la influencia del hidrógeno en el fallo durante la galvanización, ya que los aceros en los que ocurren estos fallos, en general de estructura ferrítico-perlítica y menos de 600 MPa de límite elástico, absorben poco hidrógeno (difícilmente más de 2 ppm). Además, en algunas ocasiones las grietas son tan grandes que su frente queda muy lejos de la superficie, donde se puede encontrar el hidrógeno, mientras que en toda la longitud de la grieta se encuentra la presencia de metal líquido. Debido a ello, se supone que el principal mecanismo de fallo es la fragilización por metal líquido, y la fragilización por hidrógeno sólo podría tener alguna influencia en la iniciación de la grieta en las zonas más duras martensíticas o bainíticas, no en la propagación de la grieta.

Por lo tanto, se empezará con el repaso del estado del arte sobre el ambiente agresivo en el fallo durante la galvanización con lo que se conoce sobre la acción del metal líquido.

### 2.7.3.1. Metal líquido

El metal líquido que compone el baño de galvanización es mayoritariamente Zn. Según la norma UNE-EN ISO 1461 [16], el baño de galvanización ha de contener un mínimo de 98 % en Zn, sin tener en cuenta el Fe y el Sn. El hierro no se tiene en cuenta ya que a medida que se van galvanizando piezas se va disolviendo Fe en el Zn hasta que se llega a la saturación, momento en que hay que renovar el baño para una correcta reacción química con la superficie del acero a recubrir. En cuanto al Sn, se usa como un elemento que controla el crecimiento del recubrimiento cuando la composición del acero tiene determinados contenidos en Si+P, como se explicará en detalle más adelante.

Antes de exponer las diferentes variantes de baños de galvanización y su efecto en el fallo durante la galvanización, se debe mencionar, como ya se adelantó en el Apartado 2.5, que el Zn líquido es un agente fragilizante sobre el acero, como demostraron los estudios de Kikuchi [4]. Un acero sumergido en Zn líquido sufre una importante caída en ductilidad cuando es ensayado a tracción, según se muestra en la Figura 2.19.



**Figura 2.19.** Curvas tensión-deformación correspondientes al acero A 36 ensayado a 450°C en aire y Zn líquido [64].

Este fenómeno y su consecuencia, los fallos durante la galvanización, se conocían desde hace más de 50 años, aunque su ocasionalidad, el secretismo con que los galvanizadores trataban estos fallos y su complejidad provocaron que no se estudiaran en profundidad hasta hace sólo 30 años, y que sólo desde los últimos 20 años haya recopilaciones más sistemáticas de fallos durante la galvanización en caliente en relación con el tipo de baño utilizado, como se explica a continuación.

El baño de galvanización más tradicional es el conocido como “Prime Western”, cuya composición es un 99 % en Zn y aproximadamente un 1 % en Pb. El plomo es un elemento químicamente inerte que queda en los límites de grano del Zn durante la solidificación, controlando su tamaño, y produciendo un efecto de “spangle” o “floreado” típico del acero galvanizado en caliente [32]. Este baño, aunque producía muy ocasionalmente fallos durante la galvanización de ciertos componentes, funcionó satisfactoriamente hasta que, a partir de los años 80, empezó a introducirse el horno eléctrico de arco en la fabricación de los aceros. Se detectó que para los aceros fabricados en estos hornos la capa de galvanización crecía exageradamente utilizando los mismos tiempos de inmersión en el baño de galvanización, especialmente la capa  $\zeta$ .

Un exceso de espesor de capa de galvanización, aunque en un principio supone una protección catódica más duradera debido al aumento de cantidad de Zn, resulta en la práctica perjudicial, ya que implica una mayor fragilidad de dicha capa, y un aspecto mate poco atractivo. Al aparecer este problema, se retomaron los estudios y conclusiones de Sandelin [69], que demostraban que el contenido en Si y P de un acero condicionaba el espesor de la capa de galvanización. Como los aceros de horno eléctrico tienen más contenido en Si y P que los aceros de horno alto, los galvanizadores llegaron a demostrar que la culpa de ese aumento de espesor de la capa de Zn no se debía al proceso de galvanización, sino a los altos contenidos en Si y P de los nuevos aceros de horno eléctrico de arco, que hacían al acero más reactivo con el Zn. En concreto se facilitaba la formación de la capa  $\zeta$ .

La curva que relaciona el espesor de la capa de galvanización con el contenido en Si y P, en concreto con la suma (% Si + 2,5 % P) para diferentes aceros galvanizados durante el mismo tiempo, aparece en la Figura 2.20, y se denomina curva Sandelin.

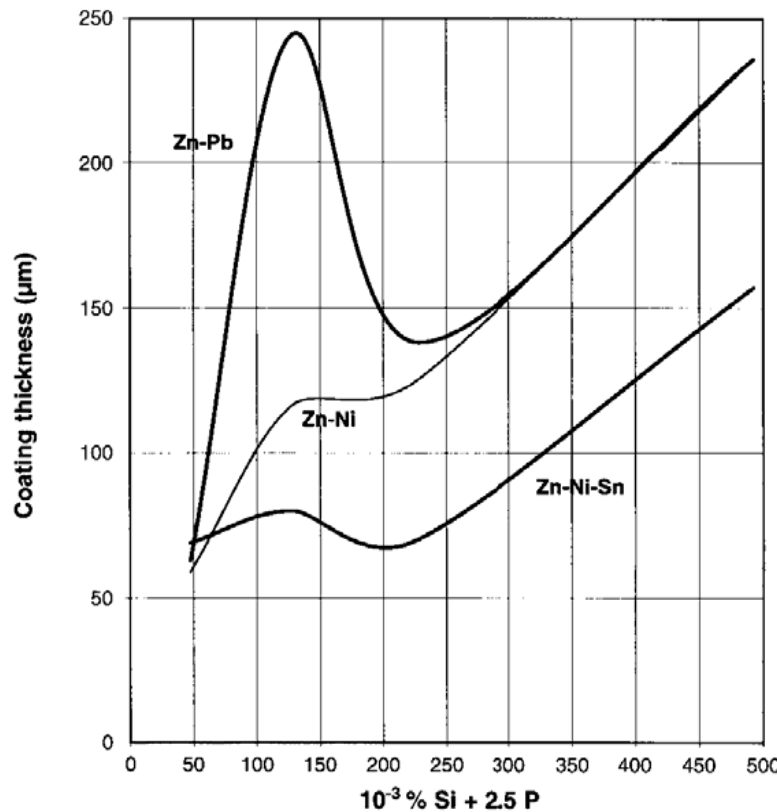


Figura 2.20. Curva Sandelin [69].

Como se puede observar, para un baño de galvanización “Prime Western”, o Zn-Pb, hay un máximo de espesor de capa de Zn en el valor  $\% \text{ Si} + 2,5 \cdot \% \text{ P} = 0,13 \%$ , y un crecimiento constante de dicho espesor, tras una caída previa, a partir de  $\% \text{ Si} + 2,5 \cdot \% \text{ P} = 0,23 \%$ . En general se considera que una capa de más de  $170 \mu\text{m}$  de espesor es frágil, mate y poco adherente, mientras que una capa de menor espesor es más dúctil, brillante y adherente, y por lo tanto más protectora.

Para evitar el efecto del Si y P se ha tratado de utilizar diferentes tipos de aleantes que permiten el control del espesor de la capa de Zn. Los aleantes o grupos de aleantes que más éxito han tenido son los siguientes:

- El aluminio: se trata de un aleante que compite con el Zn en las reacciones con el Fe. Esa competencia produce un control del espesor de la capa de galvanización, pero también una modificación profunda de la microestructura de la capa galvanizada. A partir de un 0,15 % de Al disminuyen o desaparecen todas las capas de compuestos intermetálicos Fe-Zn, salvo la capa  $\eta$ . No se considera que este tipo de galvanización sea galvanización tradicional, ni por la composición del baño, ni por la microestructura del recubrimiento, ni por el

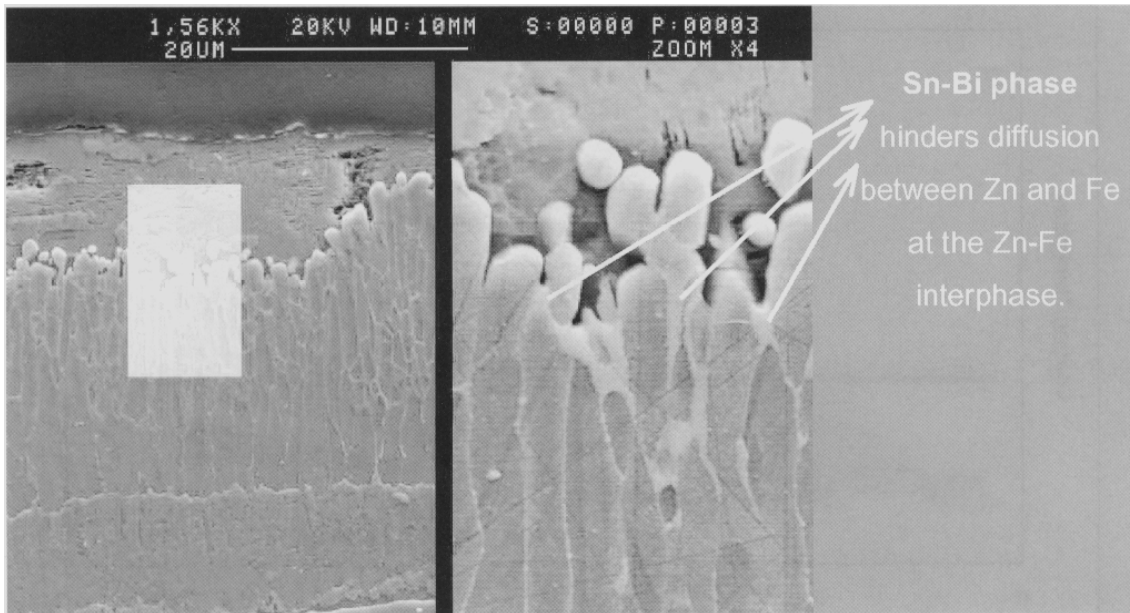


aspecto externo obtenido. Los baños de este tipo más comunes son Zn-1 % Al, Zn-5,5% Al (Galfan) y Zn-55 % Al (Galvalume) [17]. Otra ventaja de este tipo de recubrimiento es la mejora de la adherencia respecto al recubrimiento tradicional, aunque su comportamiento en tracción es similar [70].

- El níquel: se demostró que la adición de solamente un 0,05 % de Ni era capaz de inhibir el primer pico de la curva de Sandelin, como se muestra en la Figura 2.20. Sin embargo, el níquel en cualquier concentración se mostró incapaz de eliminar la segunda zona de crecimiento de la capa galvanizada a partir de valores de  $Si + 2,5P > 0,23$  %.
- El estaño: este elemento empezó a usarse a mediados de los años 90. Se suele añadir junto a un 0,1 % Bi y un 0,05 % Ni. Este aleante ha tenido tanto éxito que las normas técnicas evalúan la pureza del Zn (> 98 %) sin tener en cuenta el Sn, para que este no sea limitante. Como demuestra la Figura 2.20, elimina el primer pico de la curva Sandelin y reduce el espesor de la capa de galvanización para los aceros con valores de  $Si + 2,5 P > 0,23$  %. El baño de este tipo más usado es el denominado Galveco®, con aproximadamente un 1,2 % Sn, un 0,9 % Pb y un 0,1 % Bi.

Gilles y Sokolowski [71], y Beguin [72] propusieron que el mecanismo de control del espesor del recubrimiento de galvanización por parte del Sn y Bi consistía en la creación de una capa rica en Sn y Bi por encima de los compuestos intermetálicos Fe-Zn, en los que no son solubles. Esa capa produce un efecto barrera que inhibe la difusión de Zn y, en menor medida, de Fe, en el sistema.

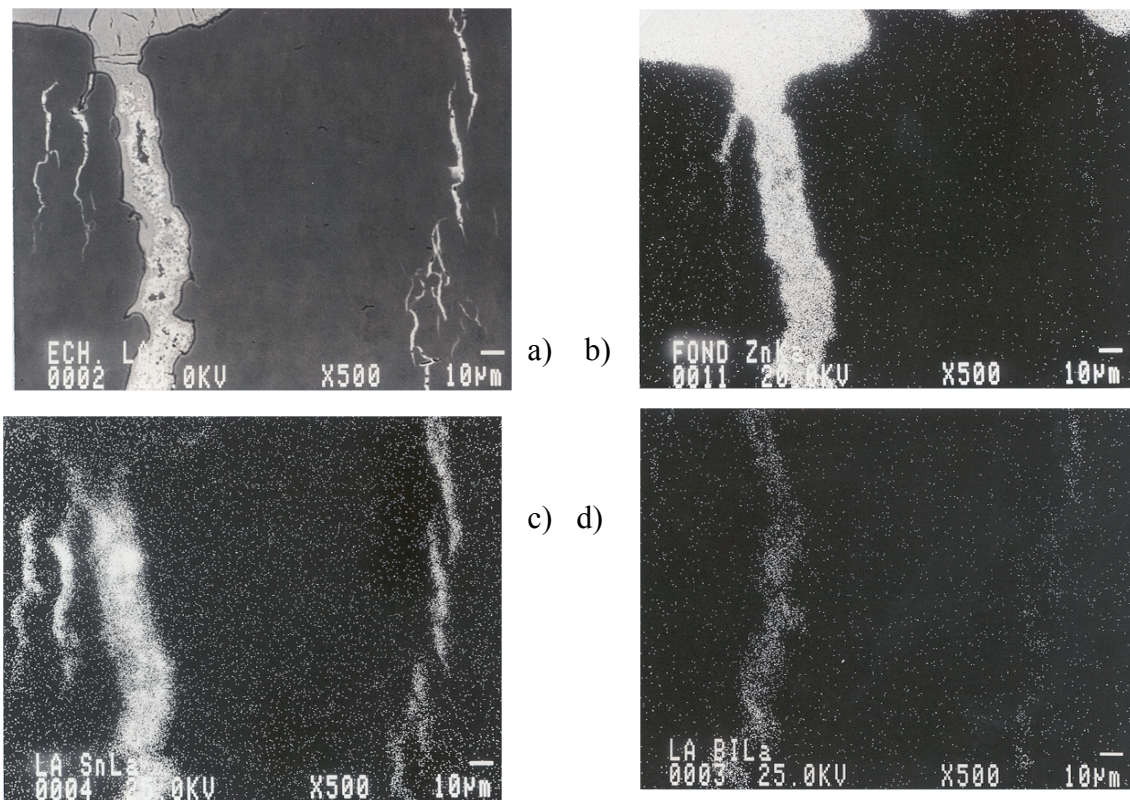
La consecuencia directa es una disminución de la velocidad de crecimiento de la capa de galvanización en más de un 50 %. Pankert [73] pudo demostrar de forma clara la existencia de esa capa Sn-Bi por encima de la capa  $\zeta$ , como se puede ver en la Figura 2.21. Se observa que esa capa es prácticamente continua a lo largo del recubrimiento, aunque su espesor es pequeño, de unas 2 ó 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.21.** Demostración de la existencia de una capa de Sn-Bi sobre la capa  $\zeta$  en un recubrimiento producido por un baño Galveco®[73].

Sin embargo, a pesar de su beneficioso efecto en el espesor de la capa de galvanización, desde la aparición de los baños de Zn-Pb-Sn-Bi se ha detectado un aumento en el número de casos de fallo asociados a la galvanización. Muchos científicos y técnicos que han estudiado el tema no están de acuerdo en afirmar que el incremento del número de casos se debe a los baños tipo Zn-Pb-Sn-Bi, porque ha sido en los últimos veinte años cuando más recopilaciones de casos de fallo se han realizado, coincidiendo justamente con la aparición de estos baños. Anteriormente a los años 90 también existían casos documentados, aunque en menor medida, asociados a baños “Prime-Western” (el único tipo de baño que había), donde el único elemento que se adicionaba al Zn era el Pb.

Lo que sí es un hecho indiscutible es que los casos de fallo durante la galvanización con baños Zn-Pb-Sn-Bi presentan elevadísimos contenidos en Sn, Pb y Bi en los frentes de fisura. Obsérvese un ejemplo en la Figura 2.22, que muestra el análisis por Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDS) de un componente fisurado que había sido galvanizado en un baño con un 1,2 % de Sn y un 0,3 % Bi.



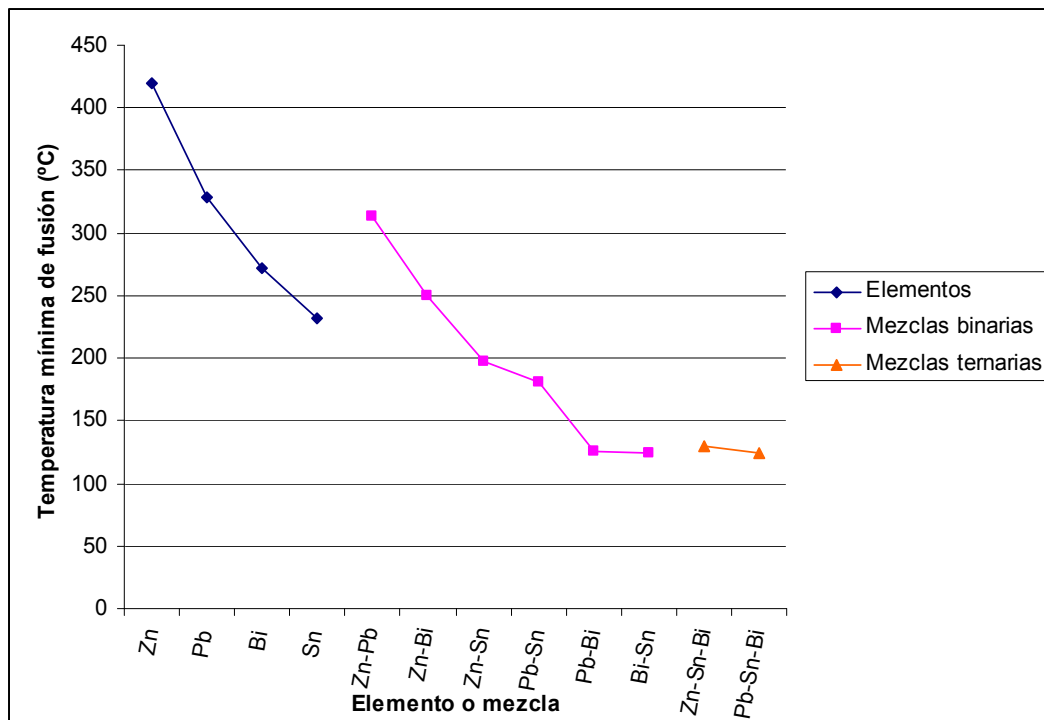
**Figura 2.22.** Análisis por EDS de una fisura originada por fallo durante la galvanización en un baño con un 1,2 % de Sn y un 0,3 % de Bi [74].

En la Figura 2.22, la micrografía a) es una imagen del microscopio electrónico, y las micrografías b), c) y d) indican la presencia de Zn, Sn y Bi en la zona micrografíada. Las zonas más brillantes indican la mayor presencia del elemento objeto de estudio. Así, en la micrografía c), se observa presencia de Sn tanto en la fisura principal, en la que también había Zn según la micrografía b), como en las fisuras secundarias, en las que la micrografía b) no indica presencia de Zn. Para el Bi en la micrografía d) ocurre algo similar, aunque su presencia es acorde a su menor concentración en el baño de galvanización. Muchos ejemplos como este han surgido a partir de los estudios de Sedlacek y colaboradores en Alemania [74].

Este aumento de concentración es explicado por Krepski mediante la siguiente hipótesis [75]: en primer lugar, la solubilidad del Sn en Zn sólido es menos de un 0,1 %, luego durante la formación las capas de fases Fe-Zn, de punto de fusión mayor a 450°C (ver Figura 2.3) el estaño va siendo rechazado hacia el baño de Zn puro que todavía permanece líquido. Si esto ocurre en zonas estrechas o fisuras, se van alcanzando

concentraciones elevadas de Sn y Bi, elementos de bajo punto de fusión que forman eutécticos con el Zn. Por lo tanto, la presencia de Sn y Bi en una grieta produce un aumento del tiempo en que el baño de galvanización permanece líquido, tiempo en el que puede producirse una prolongación del posible efecto de fragilización por metal líquido en las zonas tensionadas del componente. No se ha realizado una comprobación completa de esta hipótesis, y tampoco se ha comprobado si el Sn y el Bi reaccionan de forma independiente del Zn en la situación descrita.

En la Figura 2.23 se muestra una gráfica con los puntos de fusión mínimos de las mezclas binarias y ternarias de los elementos Zn, Sn, Bi y Pb, expresados de mayor a menor temperatura [76]. Obsérvese que los puntos de fusión de los eutécticos que se forman son tan bajos como 124°C. En la Figura 2.24 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de fases Zn-Sn.



**Figura 2.23.** *Puntos de fusión de los elementos y eutécticos binarios o ternarios que pueden encontrarse en un baño de galvanización Zn-Pb-Sn-Bi.*

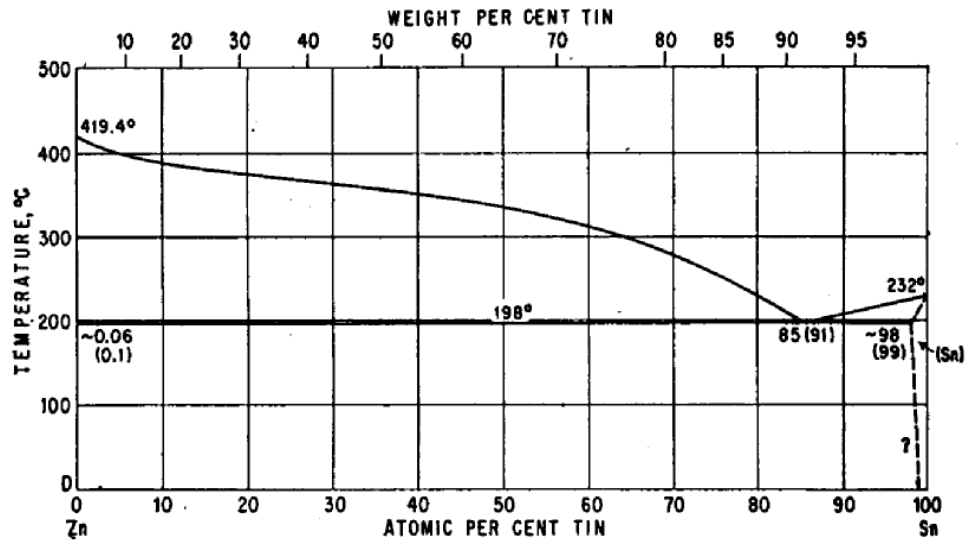


Figura 2.24. Diagrama de fases Zn-Sn.

Otro efecto de los elementos aleantes de bajo punto de fusión que se ha estudiado con cierta extensión y por investigadores independientes ha sido el efecto de la llamada “mojabilidad” (*wettability*), es decir, la facilidad del baño líquido de impregnar y adherirse al acero sólido y, asociada con esta propiedad, la transferencia de calor entre el baño líquido y el metal sólido. Un gradiente térmico en la pieza a galvanizar o un coeficiente de transferencia de calor elevados se asocian a mayor riesgo de fallo durante la galvanización debido a que se produce un mayor choque térmico.

Existen dos estudios principales sobre este tema. El primero realizado por Pankert y sus colaboradores [73], y el segundo realizado por Langenberg [77]. Pankert estudió el gradiente térmico que se producía en componentes iguales al galvanizarse cambiando las siguientes variables:

- Composición del baño de galvanización.
- Temperatura del baño de galvanización.
- Velocidad de inmersión en el baño de galvanización.
- Composición del fluxado.
- Temperatura de la pieza tras el secado.

Los resultados se muestran en el diagrama de barras de la Figura 2.25.

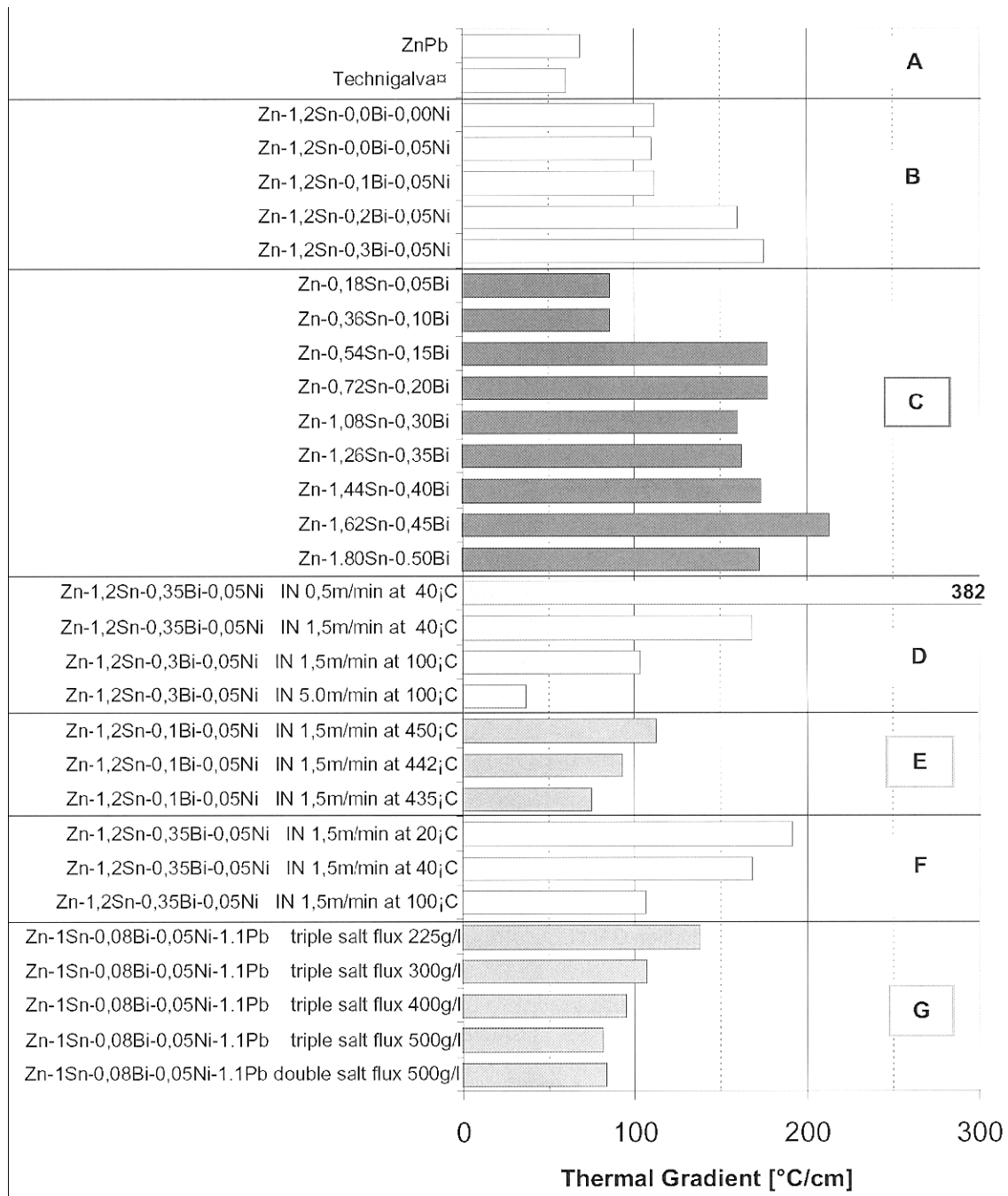


Figura 2.25. Diagrama tipo de baño-gradiente térmico durante la galvanización en caliente [74].

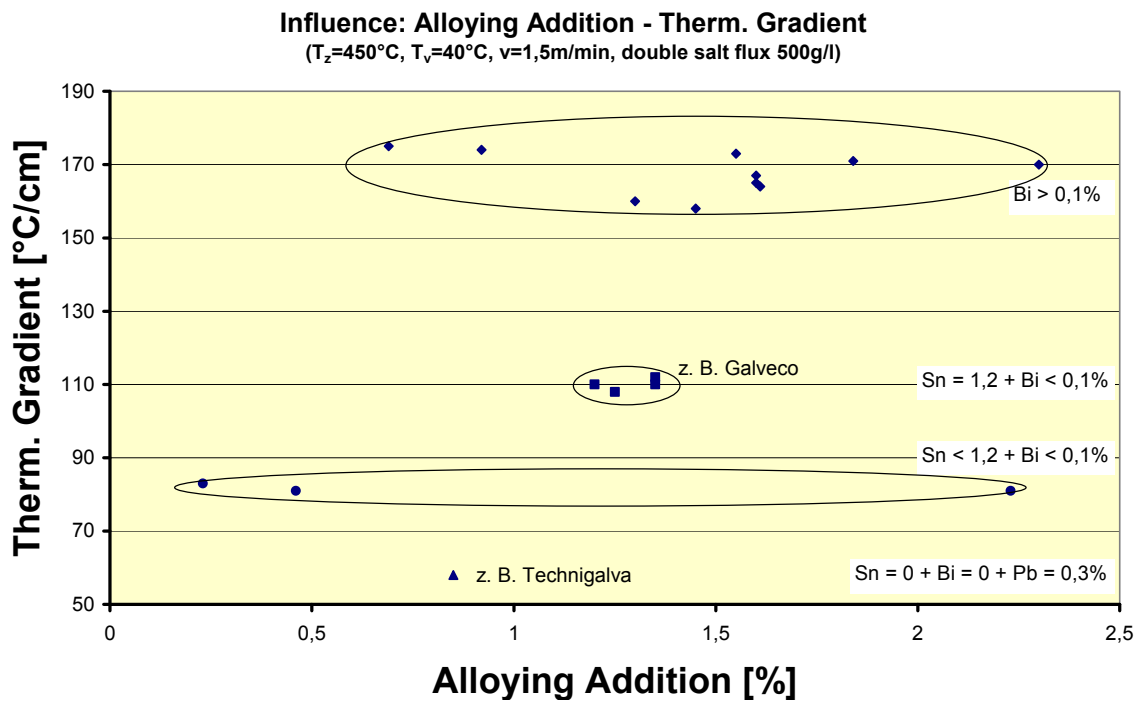
Se pueden observar los siguientes efectos:

- La adición de Sn, Bi o Ni aumenta el gradiente térmico entre el baño y el acero base, aunque a partir de determinados valores el gradiente térmico se mantiene en unos 170-180 °C/cm (partes B y C del gráfico).
- El aumento de la velocidad de inmersión disminuye el gradiente térmico producido, por lo que un aumento de la velocidad de inmersión disminuye el

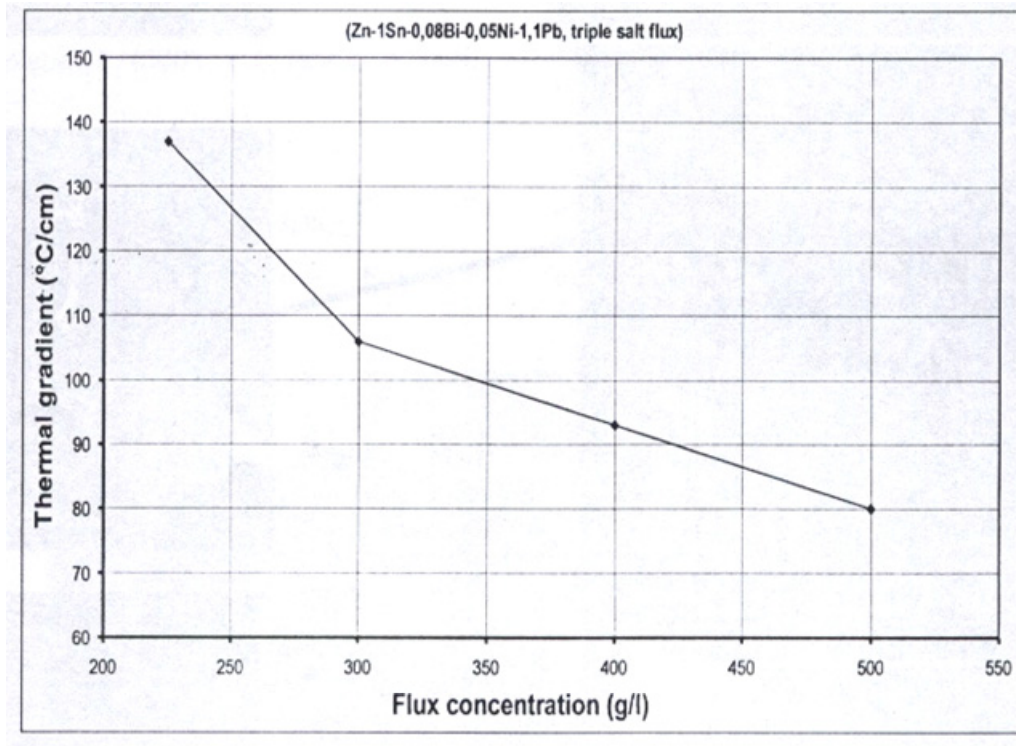
riesgo de fallo, como ya se mencionó en el apartado 2.7.2 de este capítulo (parte D del gráfico).

- El aumento de la concentración del baño de fluxado disminuye el gradiente térmico producido (parte G).
- Una disminución de la temperatura del baño de galvanización reduce el gradiente térmico, aunque por motivos operacionales no es fácil bajar de 440°C (parte E).
- Un aumento de la temperatura del acero que se va galvanizar reduce el gradiente térmico (partes D y F).

En las Figuras 2.26 y 2.27 se muestran los resultados obtenidos por Langenberg. Se puede comprobar que son totalmente acordes con los de Pankert.



**Figura 2.26.** Efecto de la concentración de aleantes del baño de galvanización en el gradiente térmico [77].



**Figura 2.27.** Gráfico de gradiente térmico frente a concentración del baño de flux triple sal ( $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ ) para la galvanización en caliente en baño Galveco® [77].

Como resumen a todo lo mencionado en este punto, se puede decir que todas las recopilaciones de bibliografía técnica [64, 78] hechas hasta ahora coinciden en que las aportaciones del metal líquido al fallo durante la galvanización son:

- El Zn líquido produce por sí mismo una reducción de la ductilidad del acero debido a fragilización por metal líquido, lo que explica la aparición de esporádicos casos de fallo durante la galvanización registrados desde los años 50.
- Este efecto de fragilización por metal líquido se asocia también a la presencia de elementos aleantes de bajo punto de fusión en los frentes de fisura cuando la galvanización se hace con baños ricos en este tipo de elementos, especialmente Sn y Bi asociados con Pb.
- Estos aleantes de bajo punto de fusión, una baja velocidad de inmersión y una baja temperatura inicial del acero, producen un aumento del gradiente térmico durante la galvanización que facilita la creación de tensiones por choque térmico.



Si el galvanizador elimina los aleantes de bajo punto de fusión en los aceros que puedan sufrir altas tensiones residuales y cuida detalles como la concentración del baño de fluxado, la velocidad de inmersión y la temperatura del acero, tiene un apreciable margen de maniobra para reducir el riesgo de fallo durante la galvanización.

### 2.7.3.2. El hidrógeno durante la galvanización

Ya se ha comentado en anteriores apartados que tradicionalmente se ha desechado la influencia del hidrógeno en el fallo durante la galvanización. Se considera que, debido al tamaño que alcanzan en algunas ocasiones las grietas, éstas se extienden profundamente en el material base, donde la presencia de martensita y la existencia de zonas afectadas por el calor no son esperables, y donde el nivel de dureza y el límite elástico son bajos, ya que la microestructura es ferrítico-perlítica. Una estructura de este tipo, si no se endurece o se transforma mediante tratamiento térmico o mecánico y esta relativamente libre de inclusiones y otras “trampas”, admite una pequeña cantidad de hidrógeno (no más de 2 ppm), insuficiente para pensar en una propagación facilitada por fragilización por hidrógeno [68]. Estas suposiciones no están completamente verificadas experimentalmente, ya que el estudio del hidrógeno se ha desechado por sistema en prácticamente toda la bibliografía sobre el fallo durante la galvanización.

No obstante, sí se admite que en la iniciación de las fisuras, en las zonas endurecidas (con límites elásticos que pueden superar ampliamente 600 MPa, cuando el acero base apenas supera 450-460 MPa), con zonas afectadas por el calor de soldaduras, con presencia de martensita y otras estructuras duras, el acero puede admitir hidrógeno en cantidad suficiente para que se pueda producir esa fragilización. Sin embargo, tampoco hay estudios exhaustivos hasta la fecha sobre este mecanismo de fallo durante la galvanización.

Hay dos fuentes generadoras de hidrógeno que permiten que éste pueda ser absorbido por el acero base en los pasos previos a la galvanización: una es el decapado, etapa en la que se introduce el acero en una disolución de ácido clorhídrico o sulfúrico; y la otra fuente es el fluxado, en el que se utiliza una disolución de cloruro de zinc, cloruro de amonio ( $\text{NH}_4^+$ , un ácido débil) y otras sales.

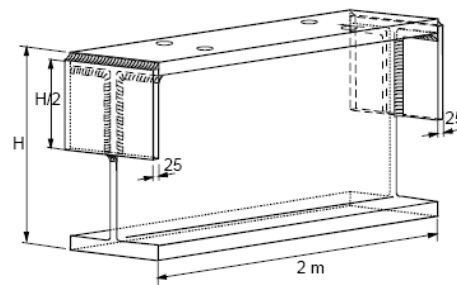
Como ya se comentó en el apartado 2.7.1, durante mucho tiempo sí que existió un problema de fragilización por hidrógeno proveniente del decapado en aceros de alta resistencia ( $> 600$  MPa de límite elástico). El decapado puede durar varias horas, y el hidrógeno tiene tiempo suficiente de introducirse en el acero y provocar la fragilización. El fallo se detectaba al galvanizar o al someter al acero a las primeras solicitaciones mecánicas [53]. El problema se solucionó añadiendo inhibidores de decapado, que permitían que el ácido atacara al óxido del metal, pero no al metal base. Esta solución, junto con recomendaciones de disminución de trabajo en frío y eliminación de transiciones bruscas de espesor del componente para evitar fallos y plegados debidos a choque térmico durante la galvanización, se recogieron en la norma ASTM A-143 [22], que se considera la referencia por excelencia para la buena práctica de la galvanización en caliente desde 1974. Los fallos que a partir de entonces se han debido a hidrógeno proveniente del decapado han sido debidos en su inmensa mayoría a malas aplicaciones de esta norma.

Respecto a la influencia del hidrógeno en el fallo durante la galvanización de aceros estructurales no endurecidos, hasta el momento sólo se dispone del estudio realizado por Donnay [79] para el proyecto FAMEGA. En ese estudio se tomaron dos lotes idénticos de perfiles doble T de diferentes aceros, con semi-placas soldadas en los extremos de los perfiles en todos los casos. Un esquema de los perfiles y aceros utilizados se muestra en la Figura 2.28.

Esos dos lotes se galvanizaron en las mismas condiciones, exceptuando el tiempo de decapado: 17 horas para el lote 1 y 2 horas para el lote 3 (el lote 2 incluía otras variables de ensayo). Tras la galvanización se comprobó que aparecieron grietas en ambos lotes, pero se observó que tanto en la longitud, como en la ramificación y en el mecanismo de fallo no había diferencias significativas al aumentar el tiempo de decapado, por lo que no se volvió a considerar la variable hidrógeno procedente del decapado en sucesivos ensayos, llegándose a la conclusión de que en los aceros estructurales no endurecidos el hidrógeno no influye en el fallo durante la galvanización.

Section tw x tf x h (mm)*	Grade
IPE 600 (12x19x600)	S275 J0
IPE 600 (12x19x600)	S355 J0
IPE 750 (11.5x17x753)	S420 N
IPE A 600 (9.8x17x597)	S450 J0
IPE 600 (12x19x600)	S420 M
W24x9x84 (11.919.6x612)	S355 ML
HP356x109 (12.9x12.9x346.4)	S460 N
HP356x133 (15.6x15.6x351.9)	S460
W30x10x116 (14.4x21.6x762)	S460
IPE 600 (12x19x600)	S460 ML

\* tw = web thickness; tf = flange thickness; h = height



a)

b)

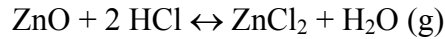
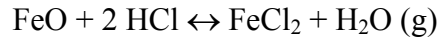
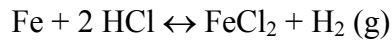
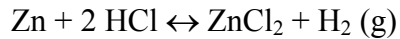
**Figura 2.28.** a) Tabla-resumen de la sección y el tipo de acero utilizado por Donnay en sus ensayos sobre la influencia del decapado en la fisuración durante la galvanización; b) Esquema de los perfiles utilizados (véase una fotografía en la Figura 2.14) [79].

Lo que sí se recomienda a todos los galvanizadores es no usar el decapado para eliminar el recubrimiento de componentes estructurales anteriormente galvanizados con el objeto de volverlos a galvanizar ya que, en ese caso, no se garantiza la actuación correcta de los inhibidores y, además, la eliminación de las capas de aleaciones Fe-Zn degrada la superficie del acero base. Tampoco se recomiendan tiempos excesivos de decapado ni la inmersión en baños de decapado viejos [80].

Por otro lado, tradicionalmente se ha pasado por alto el hidrógeno proveniente del fluxado. El principal motivo es la brevedad del tratamiento (10 minutos a lo sumo) frente a la duración de horas del decapado. Actualmente se está estudiando en algunos medios técnicos la aplicación de los inhibidores del decapado en el fluxado, aunque no hay ningún documento publicado al respecto a la fecha de redacción de esta Tesis y, en general, los galvanizadores temen que los inhibidores influyan sobre el efecto catalizador de las sales de fluxado durante la galvanización<sup>1</sup>. Actualmente no se sabe si el fluxado por sí mismo introduce hidrógeno en el acero o no, o cómo afecta superficialmente al acero base. Lo que sí se conoce es el conjunto de reacciones que producen las sales depositadas en el acero tras el fluxado, una vez que se introduce el

<sup>1</sup> Comunicación privada realizada en un debate de la EGGA Assembly 2007. Edimburgo, Escocia.

acero en Zn líquido a 450°C. A estas reacciones se le denomina “*activación de la superficie*” y se desarrollan de la siguiente forma [81]:



Una vez que se forman el  $\text{ZnCl}_2$  y el  $\text{FeCl}_2$ , ambas sustancias reaccionan entre ellas para formar las fases Fe-Zn. Sin esta activación de la superficie la galvanización no tiene lugar, ya que no se producen las capas Fe-Zn a la velocidad adecuada. La fuente de HCl en estas reacciones es el cloruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y, como se puede observar, se libera  $\text{H}_2$  gaseoso que, aunque no se ha comprobado aún, podría ser absorbido por el metal base.

## **2.8. Consideraciones finales y motivación de la Tesis**

A lo largo de este capítulo se ha descrito el proceso de galvanización en caliente, su historia, el procedimiento utilizado actualmente, la microestructura del recubrimiento obtenido y su comportamiento mecánico. También se ha analizado el fallo durante la galvanización y se ha indicado que el mecanismo que lo explica, según los estudios realizados hasta el momento, es la corrosión bajo tensión.

Hay dos tipos de corrosión bajo tensión que pueden influir en el fallo durante la galvanización: la fragilización por metal líquido y la fragilización por hidrógeno. Se ha repasado de forma somera el conocimiento existente sobre ambos procesos, y se ha hecho una pequeña recopilación sobre lo escrito acerca de los tres factores imprescindibles para que el fenómeno de corrosión bajo tensión durante la galvanización ocurra: el material susceptible, el estado tensional aplicado y el ambiente agresivo.

Aunque el problema de fallo durante la galvanización no es nuevo se puede decir que, a la vista de los trabajos revisados, es sólo a partir del año 1982 cuando se empezaron a publicar estudios sistemáticos del problema en Japón, y es sólo a partir de los últimos

20 años cuando se percibe un esfuerzo científico y técnico importante en Estados Unidos y Europa con el objetivo de eliminar los fallos, esfuerzo incrementado, si cabe, con la aparición de nuevos fallos debido a baños de galvanización con altos contenidos en estaño y bismuto. Desde el año 2003 han surgido varias recopilaciones y se ha dedicado un número importante de jornadas en congresos sobre galvanización a señalar las causas del problema y proponer soluciones.

Todo este esfuerzo y cantidad apreciable de trabajos ha conseguido resultados y, a nivel técnico y de talleres de galvanización, ya se nota un descenso en el número de casos de fallo durante la galvanización. Se han redactando normas técnicas y recomendaciones que son efectivas en la lucha contra los fallos durante la galvanización [80, 82]. Dichas normas se centran en el uso de aceros tenaces, el uso de baños de galvanización menos aleados y componentes estructurales con menos trabajo en frío y menos operaciones de conformado que impliquen tensiones residuales. También se recomienda aliviar las tensiones residuales de los componentes en caso de que sean inevitables, mayores velocidades de inmersión en el baño de galvanización y se aconseja realizar un secado o precalentamiento de los componentes a unos 50°C justo antes de la galvanización.

A pesar de todos estos avances, a nivel científico no se ha definido un modelo que explique cómo se produce el fallo durante la galvanización desde el punto de vista microestructural. Se conocen los factores que intervienen en el proceso de fisuración, pero no cómo interviene cada uno de ellos en el fenómeno.

Se han realizado hipótesis bien fundamentadas acerca de cómo el Sn y el Bi pueden acelerar el proceso de fisuración, o de cómo el hidrógeno puede tener alguna influencia en la iniciación, pero no en la propagación de las fisuras. Sin embargo, todos los ensayos realizados en los trabajos revisados han sido a media o gran escala. Los exámenes microscópicos mostrados son de recubrimientos de zonas no fisuradas, y no aportan información de lo que ocurre en torno a una fisura o, por otro lado, provienen de piezas reales, en las que no se controlan todos los aspectos que intervienen en la fisuración. De todo esto se infiere que las comprobaciones experimentales de las hipótesis realizadas acerca del fallo durante la galvanización son todavía parciales, y no se conoce de forma completa qué ocurre a nivel local en el material, lo que es admitido por los expertos sobre el tema, como Kinstler [64] y Feldmann [68].

Otro aspecto a evaluar en los trabajos realizados hasta la fecha es que consideran la galvanización como un todo, un proceso único. Este planteamiento se puede mejorar, ya que como se ha explicado, la galvanización requiere una serie de operaciones previas de fabricación del acero, conformado del componente, lavado, decapado, fluxado y habitualmente secado, etapas que acondicionan y preparan al material, y pueden cambiar sus propiedades, haciéndolo más susceptible a la fragilización. Afortunadamente ese problema se va solucionando con los estudios japoneses de influencia de la composición química del acero en el fallo durante la galvanización, explicados en el apartado 2.7.1, y también con los estudios relativos a las tensiones residuales procedentes de soldadura, a la influencia del decapado y otras variables individuales del proceso de galvanización (ángulo y velocidad de inmersión, coeficientes de transmisión de calor, etc.) realizados por Pankert para el AGA (American Galvanizers Association) y Rudd, Donnay, Langenberg y Pinger para el proyecto FAMEGA en Europa. Sin embargo, es preciso trabajar más en esa dirección, muy en especial en lo que se refiere a la etapa del fluxado.

Por lo tanto, la motivación de esta Tesis es aportar mayor conocimiento sobre los mecanismos que ocurren a pequeña escala en el material base y que explican el fenómeno del fallo durante la galvanización observado a gran escala. Se tendrá en cuenta cómo interactúa el material con las tensiones y con los agentes agresivos, y se considerará el efecto que aporta individualmente cada etapa de la galvanización, separando las fases de preparación superficial de la inmersión en Zn líquido. El conocimiento de esos micromecanismos y su interrelación será la base de la elaboración de un modelo completo de fallo durante la galvanización, cuya construcción implica a todos los investigadores mencionados en este capítulo.

Para ello, tal y como se explicó en el Capítulo 1 de Introducción, se abrirán dos vías de investigación:

- La vía 1, de caracterización del acero galvanizado: En esta parte de la investigación se describirán y caracterizarán los aceros elegidos para este trabajo, tanto en estado de recepción como galvanizados (Capítulo 3). Después se establecerá la influencia de cada etapa y variable ambiental del proceso de

galvanización en el comportamiento del material y de su recubrimiento de Zn (Capítulo 4).

- La vía 2, de simulación del proceso de fisuración durante la galvanización: Consistirá en realizar ensayos de simulación de fallo durante la galvanización en condiciones controladas (Capítulo 5).

Estas dos vías de investigación darán la información que se necesita para elaborar un modelo de mecanismo de fallo durante la galvanización en caliente (Capítulo 6) que recoja y justifique las hipótesis formuladas por los trabajos en ellas realizados.





## CAPÍTULO 3

### CARACTERIZACIÓN DE ACEROS ESTRUCTURALES Y DE RECUBRIMIENTOS DE Zn

#### 3.1. Introducción

En este capítulo se aborda el estudio y caracterización de aceros estructurales susceptibles de galvanizar. En primer lugar se contempla un caso real de fallo durante la galvanización surgido durante el proyecto FAMEGA. El elemento analizado es un perfil IPE 750, fabricado con un acero EN 10025:3 S420N con sendas semiplacas soldadas a sus extremos. El perfil fue galvanizado por la empresa Arcelor-Mittal. La descripción de la caracterización de este perfil y de su fallo se desarrolla en el Apartado 3.2 de este capítulo.

Una vez caracterizado este caso real se procedió, dentro de las posibilidades de suministro de material fabricado por Arcelor-Mittal y Corus (actualmente Tata Steel Europe), a seleccionar una serie de componentes para el estudio en laboratorio de su respuesta frente al fallo durante la galvanización. Los materiales seleccionados, su origen y composición química se exponen en el Apartado 3.3.

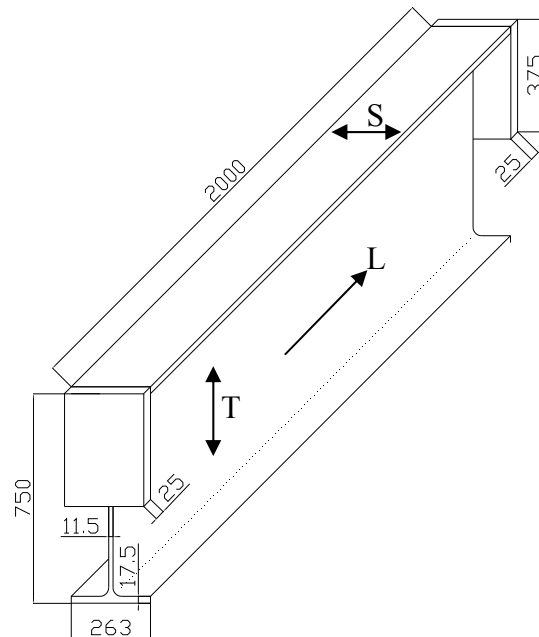
Una vez realizada la selección de materiales, se procedió a elaborar un plan de ensayos dirigido a caracterizar los procesos de fisuración que pudieran establecer un modelo cualitativo del fallo durante la galvanización. Este plan de ensayos se resume en el Apartado 3.4.

La primera parte del plan de ensayos consistió en caracterizar los materiales elegidos tanto microestructural como mecánicamente. La caracterización mecánica se realizó a temperatura ambiente y a 450°C, como temperatura habitual de galvanización. La explicación del desarrollo de la técnica experimental y los resultados obtenidos se muestran en el Apartado 3.5.

Por último, se decidió que algunos de los materiales objeto de estudio fueran suministrados en estado de galvanización industrial, con el objeto de estudiar si la microestructura del recubrimiento de Zn obtenido con baños de tipo Galveco® se corresponde o no con lo expuesto en el Capítulo 2 sobre este aspecto y, por otro lado, su coincidencia con la morfología y tipología de los recubrimientos obtenidos en el laboratorio de la Universidad de Cantabria a lo largo de los diferentes ensayos. Esta caracterización de la microestructura del recubrimiento de Zn se realiza en el Apartado 3.6.

## **3.2. Caracterización de un caso real de fallo durante la galvanización.**

El caso real de fallo durante la galvanización analizado proviene de uno de los perfiles doble T de 2 m de longitud con semiplacas soldadas en los extremos ensayados por Donnay [60], de Arcelor-Mittal en Luxemburgo, para el proyecto FAMEGA. Un esquema de ese perfil se muestra en la Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Esquema del perfil doble T en el que se produjo el caso real de fallo durante la galvanización [60] (medidas en mm). Con las flechas se indican la dirección de laminación (L), la transversal (T) y la de sección (S).

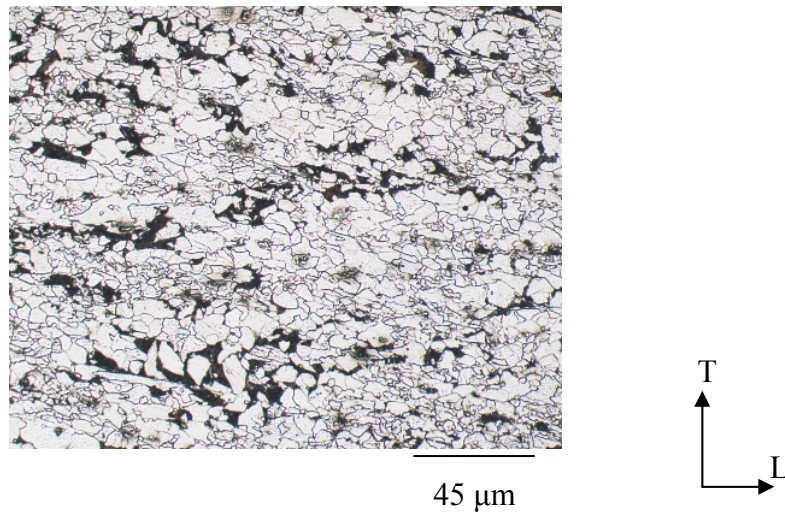
El tipo de perfil escogido y algunas de sus características concretas fueron las siguientes:

- Tipo de perfil: IPE 750.
- Material de fabricación: acero EN 10025:3 S420N.
- Características de las semiplacas: 25 mm de espesor, una de ellas estaba soldada siguiendo todas las recomendaciones recogidas en la normativa técnica para una correcta soldadura, y la otra contenía defectos de soldadura provocados conscientemente.

El acero utilizado para este perfil, el EN10025:3 S420N, es un acero microaleado soldable con laminado de normalización, es decir, laminado a una temperatura relativamente baja con lo que se consigue un grano fino que produce una mayor resistencia sin que la ductilidad se vea afectada. En la Tabla 3.1 y la Figura 3.2 se muestran, respectivamente, la composición química y una micrografía con una microestructura típica en el plano T (transversal)-L (longitudinal o dirección de laminación) del acero S420N.

**Tabla 3.1.** Análisis químico del acero S420N utilizado en el proyecto FAMEGA [60].

% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Nb	% V	% Ni	% Cr	% Cu	% N	% CEV
0,092	1,34	1,80	0,02	0,015	0,019	0,054	0,13	0,10	0,25	0,0085	0,364



**Figura 3.2.** Microestructura del acero soldable de grano fino con laminado de normalización EN 10025:3 S420N.

La caracterización mecánica del acero S420N se realizó en las instalaciones de Arcelor-Mittal en Luxemburgo. Se realizaron ensayos de tracción del ala en dirección longitudinal. Los resultados fueron los que se resumen en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Resultados de los ensayos de tracción para el acero S420N extraído del ala de un perfil IPE 750 (dirección L).

Acero	Límite elástico, $\sigma_y$ (MPa)	Tensión de rotura, $\sigma_r$ (MPa)	Alargamiento 5d, $\Delta L_{5\phi}$ (%)
EN 10025:3 S420N	459	531	30,7

En cuanto a la resistencia a impacto, Arcelor-Mittal no proporcionó datos de ensayos Charpy. Simplemente se conoce lo indicado por normativa, que impone que éste acero tenga una temperatura de transición dúctil-frágil inferior a  $-20^\circ\text{C}$ .

El elemento, una vez soldado, fue decapado durante dos horas en una solución de HCl de entre 100 y 150 g/L de concentración, fluxado durante 7 minutos en un baño de “doble sal” ( $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ ) a 40°C y galvanizado a una temperatura entre 448 y 450°C en un baño de galvanización con la composición química indicada en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** *Composición del baño de Zn utilizado por Arcelor-Mittal en la galvanización del perfil IPE-750.*

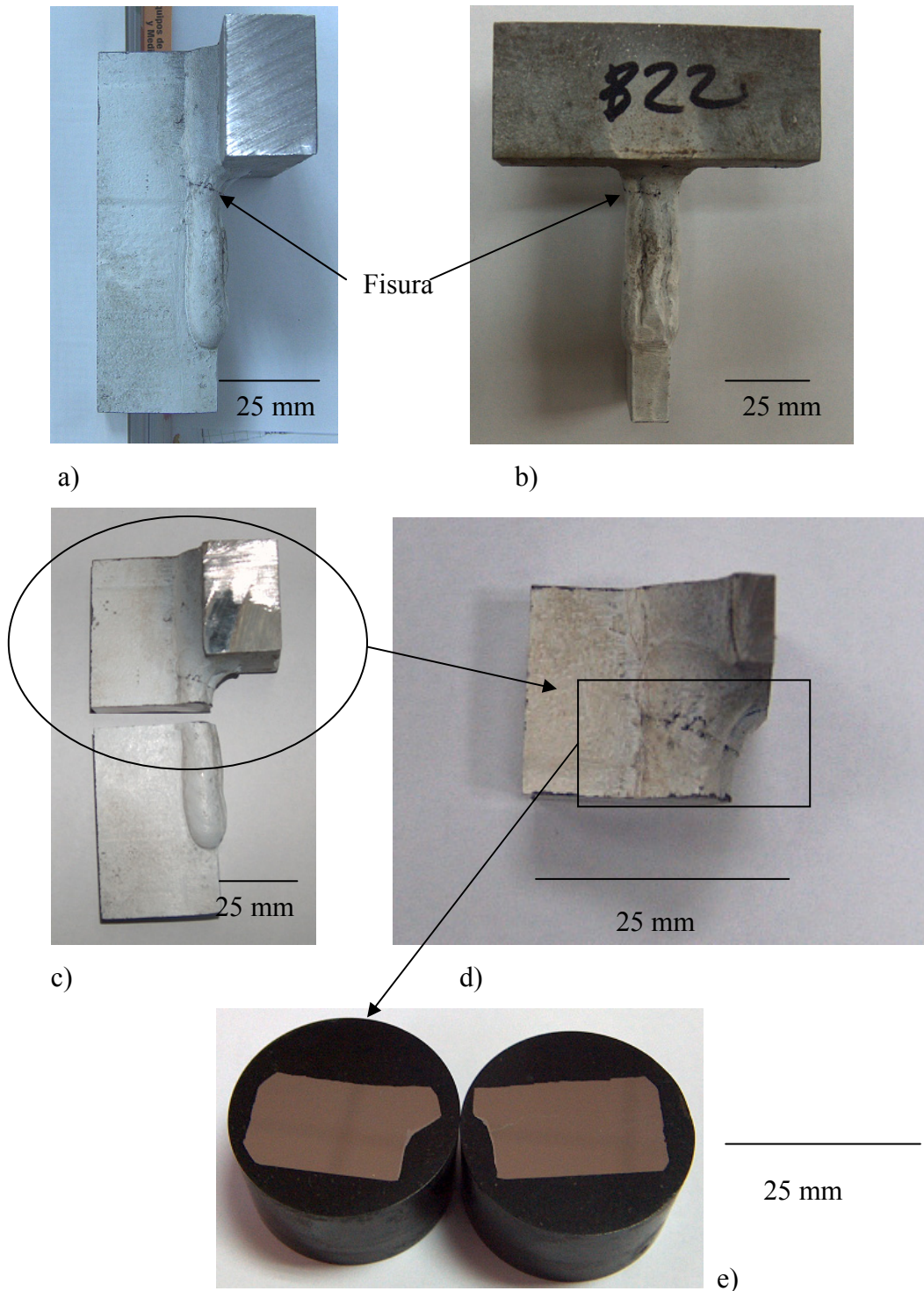
% Zn	% Pb	% Sn	% Bi	% Fe	% Al	% Cd	% Cu
97,41	1,30	1,12	0,097	0,026	0,0004	0,0012	0,049

La velocidad de inmersión del perfil fue de 1 m/min y el ángulo de inclinación de 30°, manteniéndose 7 minutos en el baño de galvanización. La velocidad de extracción fue de 0,4 m/min y el enfriamiento se realizó al aire.

Como resultado de este proceso de galvanización, se obtuvo una fisura de 1,0 cm en dirección paralela al eje longitudinal del perfil y por debajo de la semiplaca soldada correctamente. Por debajo de la semiplaca soldada incorrectamente se obtuvo otra fisura de 1,5 cm de longitud.

La zona del perfil que contenía la fisura que había surgido por debajo de la semiplaca correctamente soldada fue enviada a la Universidad de Cantabria para su examen. La muestra recibida se puede observar en las Figuras 3.3 a) y b). Sobre la misma se realizaron medidas de microdureza y un examen microscópico de la fisura obtenida durante la galvanización. En las Figuras 3.3 c) a e) se puede observar la secuencia de corte y encapsulado que se realizó sobre la muestra del perfil para poder realizar los mencionados ensayos.

El encapsulado se realizó con una prensa automática marca PRESI, modelo MECAPRESS II, utilizándose una resina termorresistente conductora de la electricidad para poder observar la muestra en el microscopio electrónico de barrido.



**Figura 3.3.** Muestra de perfil de acero S420N con fallo durante la galvanización y secuencia de corte para su caracterización microestructural.

En la Figura 3.3 d) se observa la marca de líquidos penetrantes del fallo detectado. Se observa que la fisura generada se inicia en el cordón de soldadura pero, a simple vista, no se aprecia con claridad si penetra en el material base o no.

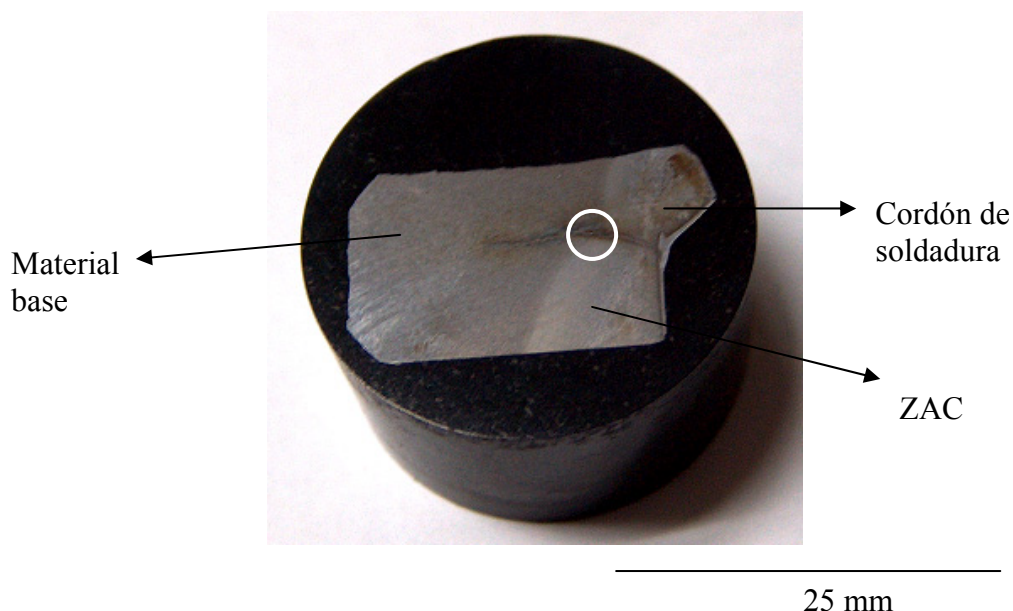
La caracterización realizada sobre la muestra de perfil de acero S420N con fisura surgida durante la galvanización consistió en:

- Análisis de la microestructura del acero al microscopio óptico.
- Ensayo de microdureza Vickers.
- Análisis de la fisura al microscopio electrónico de barrido.

A continuación se presentan los resultados de los ensayos y análisis de caracterización mencionados.

### 3.2.1. Examen al microscopio óptico de la muestra de perfil

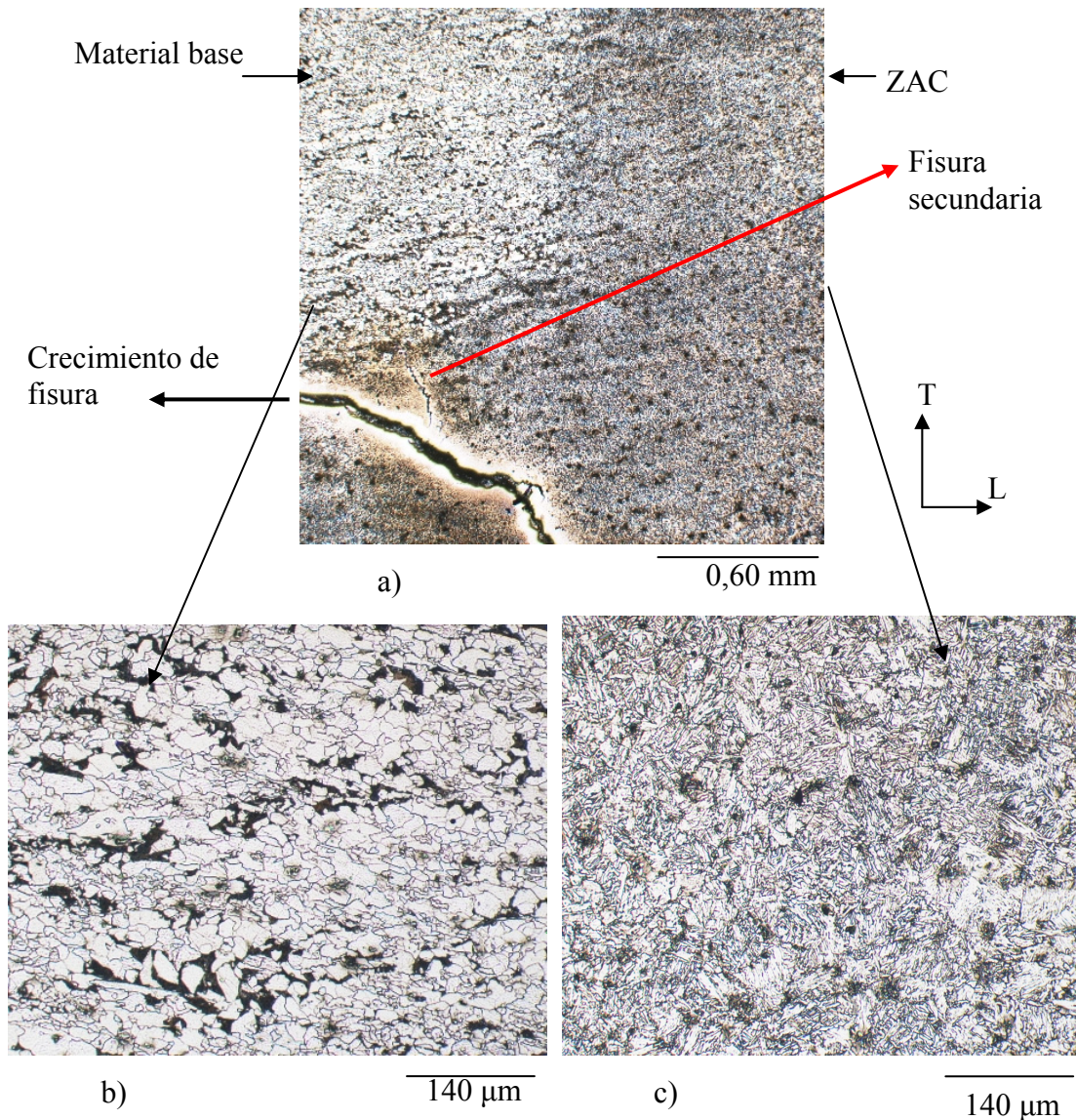
Se atacaron con nital al 5 % las dos muestras encapsuladas de la Figura 3.3 e) durante 5 segundos a temperatura ambiente, y enseguida se observó la presencia de tres regiones en la muestra metálica. La que incluye el comienzo de la fisura, correspondiente al cordón de soldadura, la zona afectada por el calor (ZAC) y la que contiene el frente de fisura, correspondiente al material base. Estas regiones, así como el recorrido completo de la fisura, se muestran en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Muestra de perfil de acero S420N con fallo durante la galvanización, atacada con nital al 5 % durante 5 segundos.

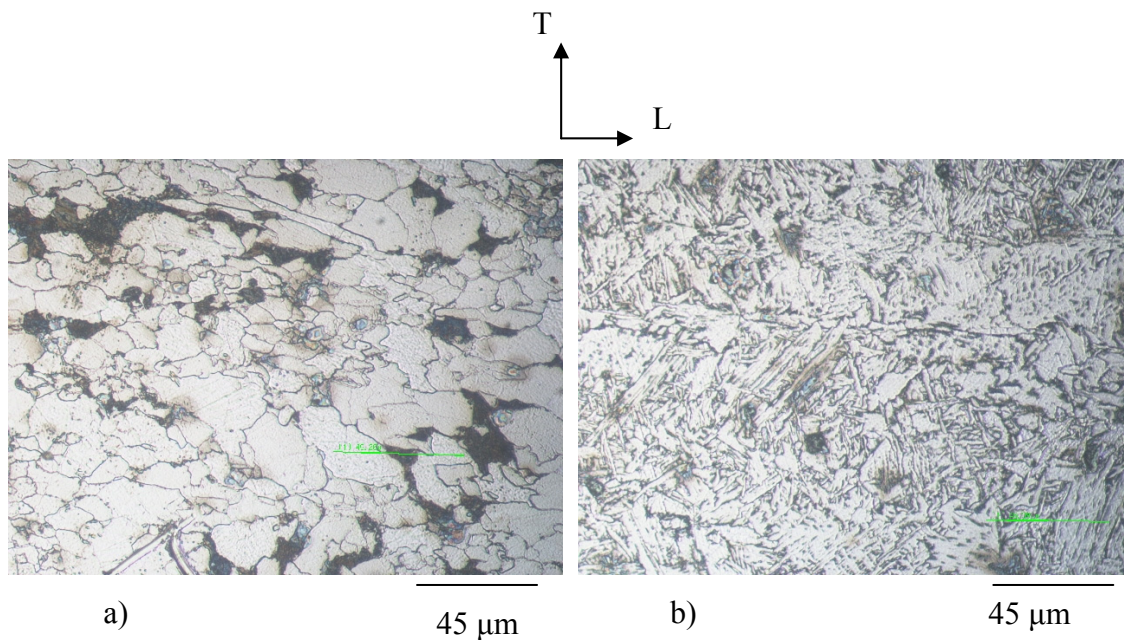
Se observa en la fotografía que la longitud de la grieta es de 13 mm (no de 10 mm como indicaban los datos proporcionados por Arcelor-Mittal de Luxemburgo), y que penetra en el material base a lo largo de una longitud de 7 mm.

La microestructura de cada zona fue observada en un microscopio óptico. En la Figura 3.5 a) se observa cómo la grieta atraviesa el límite entre la ZAC y el material base. La grieta crece de derecha a izquierda en la micrografía. Los detalles microestructurales del material base y la ZAC se observan en las microfotografías b) y c) de la Figura 3.5 y a) y b) de la Figura 3.6. En la Figura 3.5 a) se observa, además, la presencia de una grieta secundaria.



**Figura 3.5.** a) Micrografía de la zona límite entre las regiones señaladas en la Figura 3.4, con fisura secundaria; b) y c) detalle de ambas zonas.





**Figura 3.6.** Detalles de la microestructura del material base (a) y de la ZAC (b) de la muestra de perfil de acero S420N.

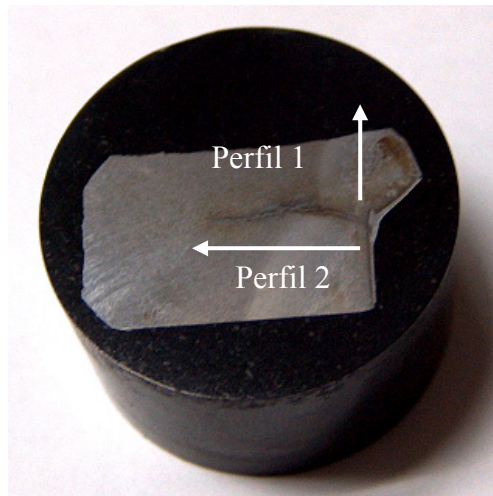
Después del examen microscópico realizado se comprueba que el material base tiene una microestructura ferrítico-perlítica, con granos de ferrita de tamaño variable y perlita alargada en la dirección de laminación. Esta estructura es típica de los aceros con laminado de normalización.

En cuanto a la estructura de la zona afectada por el calor, se trata fundamentalmente, como se corroborará mediante ensayos de microdureza, de ferrita acicular, una microestructura que en la zona de soldadura proporciona la mejor combinación de resistencia y tenacidad. Esta microestructura se forma mediante el crecimiento de núcleos de bainita desde el interior de los granos austeníticos. La obtención de esta microestructura es común en soldaduras practicadas según las técnicas actuales [83].

### 3.2.2. Ensayo de microdureza Vickers

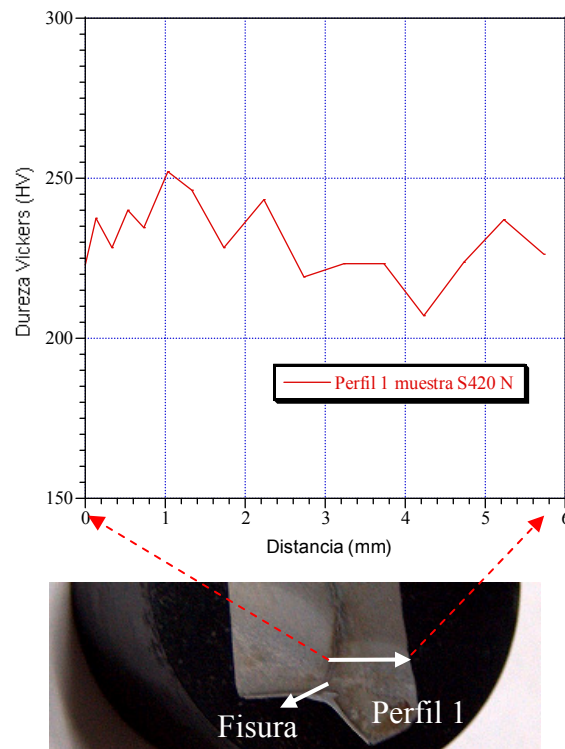
Se realizaron medidas de dureza en dos líneas trazadas sobre la muestra de la Figura 3.4. Una en dirección perpendicular a la fisura, alejándose de la misma, para comprobar la posible existencia de tensiones residuales, y otra en dirección paralela a ella, para

observar el cambio de dureza asociado al cambio microestructural observado en 3.2.1. En la Figura 3.7 se observa un esquema del lugar donde se tomaron ambos perfiles.

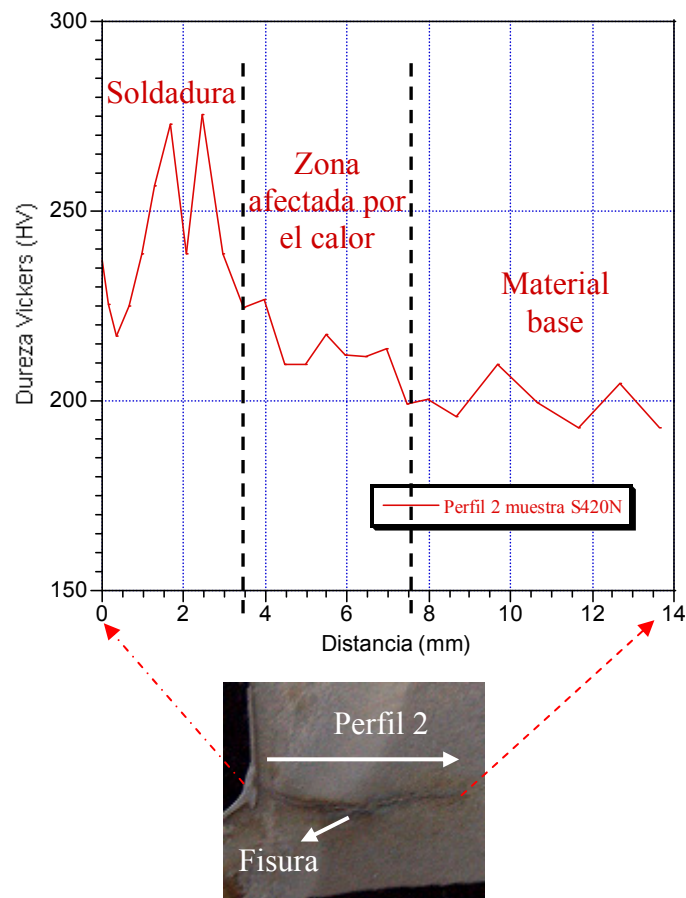


**Figura 3.7.** Esquema de los perfiles de dureza tomados para la muestra de perfil de acero S420N.

Las medidas de microdureza se realizaron con un microdurómetro Vickers marca MATSUZAWA, modelo DMH-1, y los resultados se resumen en las Figuras 3.8 y 3.9.



**Figura 3.8.** Resultados obtenidos para el Perfil 1 (T) de microdureza de la Figura 3.7 y correspondencia con la zona de la muestra de acero S420N.



**Figura 3.9.** Resultado para el Perfil 2 de microdureza (L) y correspondencia con la zona de la muestra de acero S420N.

El Perfil de dureza 1, representado en la Figura 3.8, es bastante plano, lo que indica ausencia de tensiones en la dirección transversal. El Perfil de dureza 2, expuesto en la Figura 3.9, se ha dividido en tres zonas. En la más cercana al origen de la fisura la dureza es ligeramente mayor que en el resto. Estos valores de dureza son los que corresponden a una estructura de ferrita acicular. Si existiese bainita inferior en esta zona el valor de dureza habría sido mayor (a partir de 340 HV). En la zona intermedia encontramos un valor de dureza algo menor, correspondiente a la zona afectada por el calor (ZAC), una zona de transición entre el material de soldeo y el material base. Los valores de dureza obtenidos en la ZAC son similares a los obtenidos en el Perfil 1, cuyo desarrollo se produce en dicha zona. En la última zona se detecta otra ligera bajada de la dureza, cuyo valor es el correspondiente al material base ferrítico-perlítico.

En este caso concreto se muestra que, aunque la fisura se inicia en el material de soldadura, ligeramente más duro y con una microestructura diferente al metal base, penetra y continúa propagándose dentro del material base una longitud importante, que en algunos casos es muy acusada (Donnay [60, 79] ha llegado a obtener fisuras de 66 y 72 cm de longitud en perfiles IPE 600 de acero EN 10025:2 S450J0 soldados de forma similar, aunque por motivos dimensionales no se han podido estudiar en el laboratorio). Por lo tanto tiene sentido desde la perspectiva de integridad estructural de los componentes galvanizados estudiar los micromecanismos de propagación de las fisuras originadas por fallo durante la galvanización en el acero estructural, el material base, cuya microestructura es fácil de estudiar y reproducir a escala de laboratorio. Esta tesis se centrará en el estudio de la propagación de las fisuras en el material base, ya que los estudios relativos a la iniciación se han realizado en la Universidad de Aachen [60].

### **3.2.3. Examen de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de rayos X (EDS)**

Para completar el análisis del caso real de fallo durante la galvanización, se sometió a la muestra que contenía la fisura a un examen por microscopía electrónica de barrido.

El Zn recubre, ataca y disuelve la superficie de fractura, de manera que ésta no aporta información relevante sobre el mecanismo de fallo. Para retirar ese Zn depositado habría que aplicar un ataque electrolítico a la pieza a estudiar, o decaparla. La primera opción es lenta y, sobre todo, excesivamente laboriosa cuando las piezas a estudiar o el recubrimiento a retirar son muy grandes. Por lo tanto se intentó la operación del decapado, pero la superficie de fractura que se obtenía aparecía con las huellas del ataque del Zn líquido y, además, en muchas zonas no se podía evitar el propio ataque del baño de decapado al acero base, por lo que no se obtenían fractografías útiles. Por tanto, se desistió del examen directo de la superficie de fractura, y se eligió un examen del perfil de la fractura, que facilita notoriamente la toma de imágenes y permite realizar el análisis del contenido del interior de la grieta.

Se realizaron dos observaciones de la muestra de la Figura 3.7. Una de ellas se realizó con la pieza pulida para poder analizar por espectrómetro de rayos X de energía

dispersiva (EDS) el contenido del interior de la grieta, y otro con la pieza atacada con nital al 5 % durante 20 segundos para poder realizar el análisis fractográfico del perfil de la fisura.

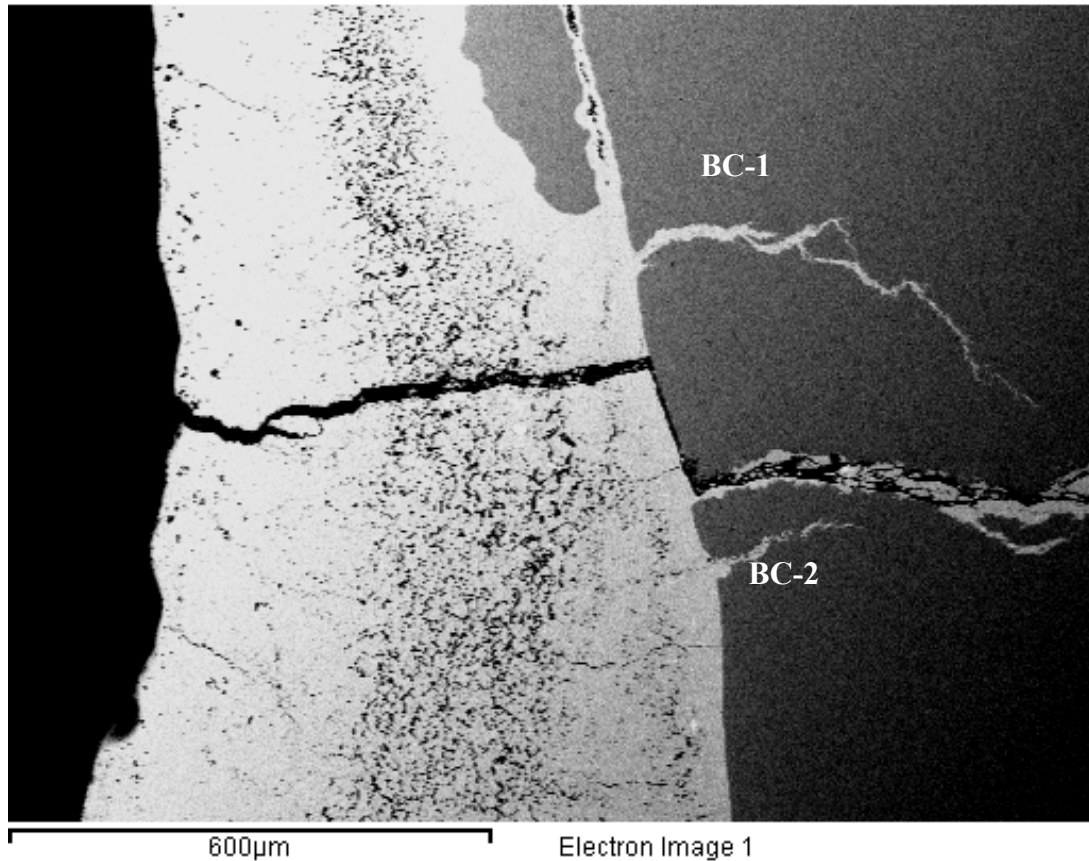
Todos los análisis de esta Tesis Doctoral se realizaron con un microscopio electrónico marca JEOL, modelo JSM-5800LV, con espectrómetro EDS marca OXFORD que permite el análisis metalográfico de la superficie de las muestras ensayadas. En los exámenes de muestras galvanizadas y pulidas de esta Tesis se ha optado en numerosas ocasiones por tomar las imágenes de electrones retro-dispersados (“back-scattered”), debido a que dan un mayor contraste composicional de las muestras, permitiendo distinguir muy bien el baño de Zn, e incluso las fases de éste, del acero base. Se indicarán las micrografías tomadas con esta técnica. Para el resto de las micrografías tomadas se utilizaron imágenes de electrones secundarios (“secondary electrons”), que dan mayor contraste topográfico y de fases del acero base. No se indicará nada en las micrografías tomadas con esta técnica. El potencial de aceleración de los electrones dirigidos hacia las muestras será de 15 keV salvo en los casos en que se indique otro valor.

### 3.2.3.1. Observación de la pieza pulida

La Figura 3.10 muestra el inicio de la fisura, en la zona del cordón de soldadura. Se observa que no existe una única fisura, sino tres, siendo la fisura central la única que se detectó macroscópicamente, cuya longitud alcanzó los 13 mm. La fisura superior tiene un desarrollo en cordón de soldadura de unos 500  $\mu\text{m}$  de longitud, y la inferior de unos 200  $\mu\text{m}$ . La disposición de estas grietas sugiere que aparecieron las tres aproximadamente al mismo tiempo durante la galvanización, pero que la distribución de tensiones que se produjo en el frente de la fisura en la propagación intensificó las de la fisura mayor y redujo las de las menores, que se pararon. En el ámbito técnico a las dos pequeñas fisuras que aparecen junto a la principal se les suele denominar “baby-cracks<sup>1</sup>”.

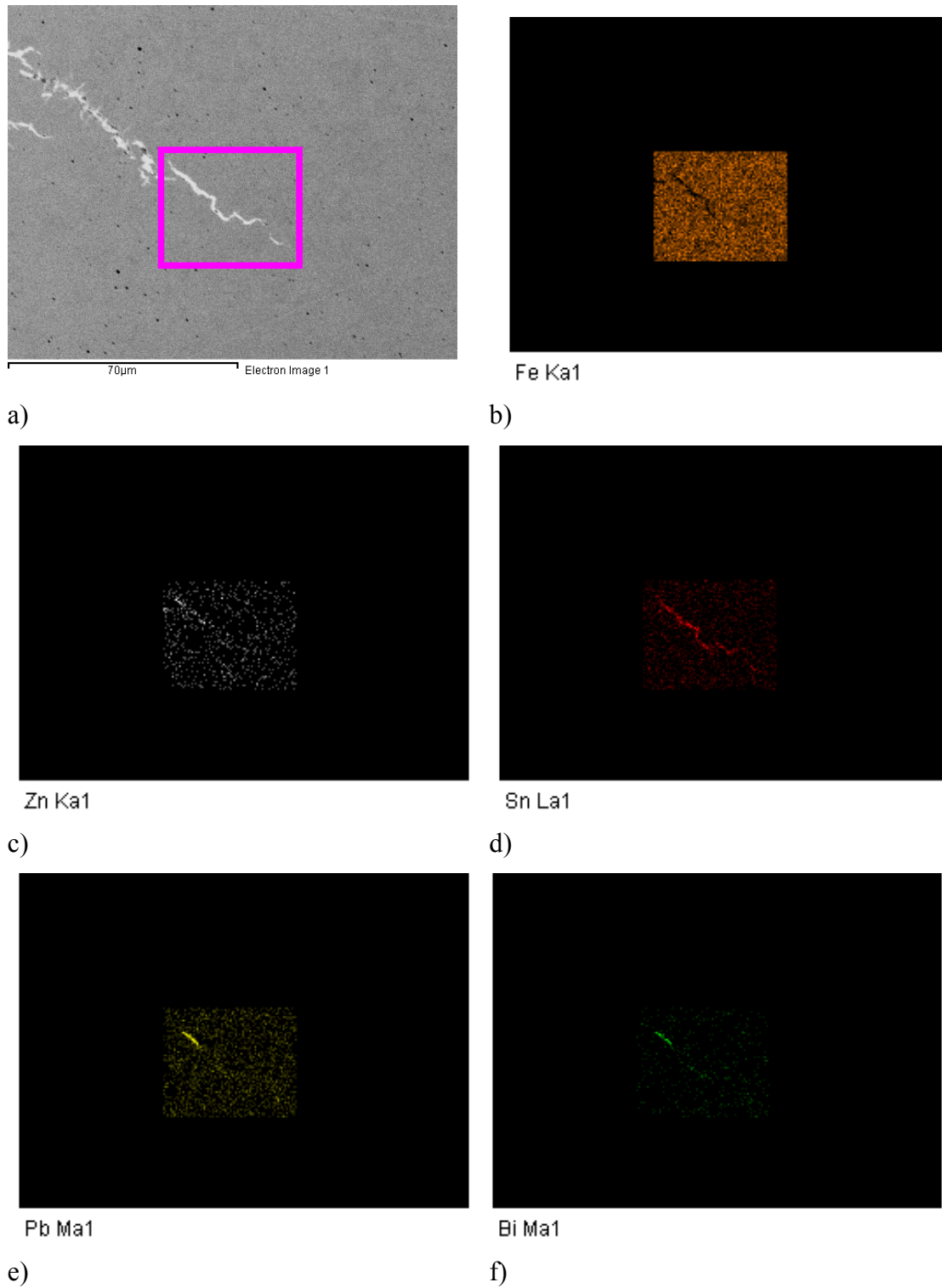
---

<sup>1</sup> Comunicación personal de William J. Rudd, de CORUS RTD.

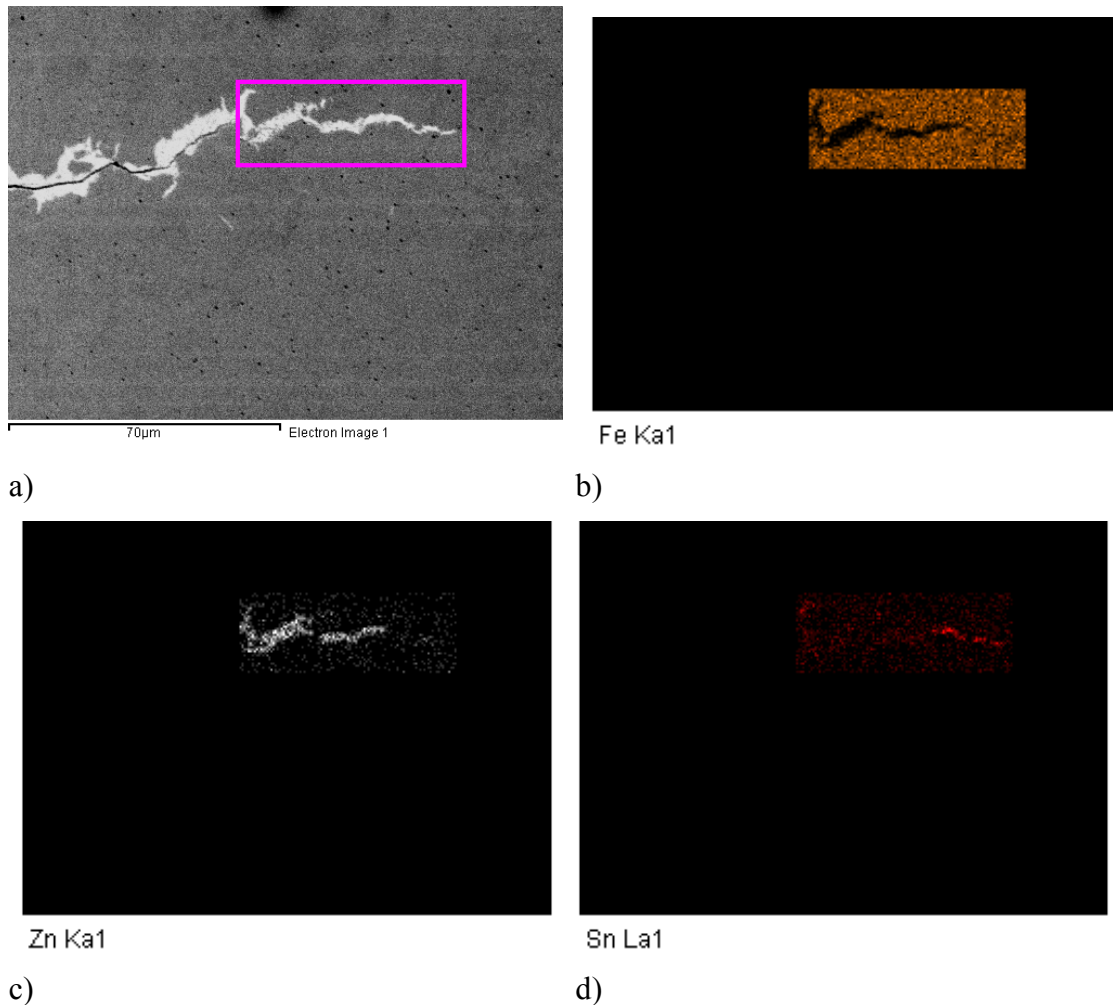


**Figura 3.10.** Inicio de la fisura de la muestra de acero S420N. Imagen tomada con electrones retro-dispersados.

En las Figuras 3.11 y 3.12 se muestran los análisis EDS realizados a los frentes de las fisuras superior e inferior (señaladas como BC-1 y BC-2, respectivamente), a la fisura principal. Se trata de un mapeado semicuantitativo, en el que se colorea de un color más vivo aquellas zonas con una presencia mayor del elemento químico objeto de análisis, al igual que en la Figura 2.22. En ambos casos se detecta que en el extremo final del frente de fisura aumenta la concentración de estaño de forma muy notoria (color rojo), y desaparece el Zn (color blanco). En algunos puntos de esas zonas también se detecta la presencia de Pb y Bi.



**Figura 3.11.** Análisis EDS de la fisura que aparece en la parte superior de la Figura 3.10 (fisura marcada como BC-1). Imagen obtenida con electrones retro-dispersados.

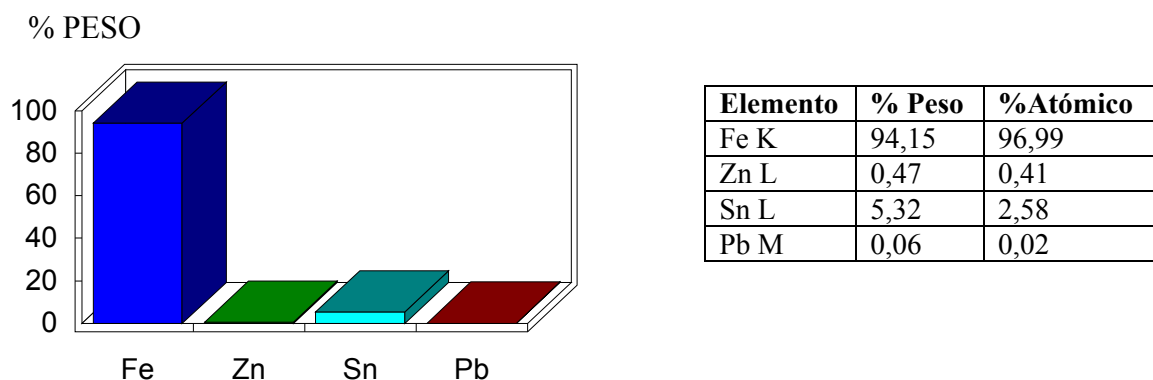
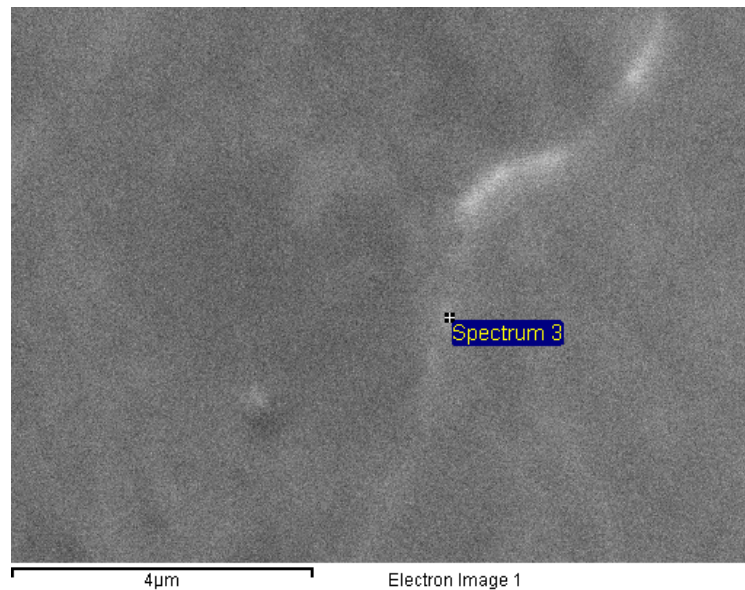


**Figura 3.12.** *Análisis EDS de la fisura que aparece en la parte inferior de la Figura 3.10 (señalada como BC-2). Imagen obtenida con electrones retro-dispersados.*

A continuación se analizó la fisura principal. En este caso, el análisis de su tramo intermedio, cuyo grosor medio era de 50  $\mu\text{m}$ , detecta la misma composición que el baño original de Zn, si bien más enriquecida en hierro. Sin embargo, en el frente de la fisura principal, al igual que en el de las fisuras secundarias que se ramifican desde esta, la concentración de estaño vuelve a incrementarse. En el frente de la fisura principal su apertura se hace finísima, menor a 1  $\mu\text{m}$ , valor que se encuentra cerca del límite de detección del microscopio electrónico, y aún así se detecta una elevada concentración de Sn y muy pequeña de Zn. En la Figura 3.13 aparece un análisis puntual del frente de la fisura principal de la muestra S420N, donde se constata este hecho. Se observa que la concentración de estaño medida es pequeña, debido a que se está en el límite de detección del espectrómetro EDS. Sin embargo, el contraste composicional debido a los



electrones retro-dispersados indica que en la zona más brillante existe un elemento de número atómico considerablemente mayor que el hierro, en este caso el Sn.

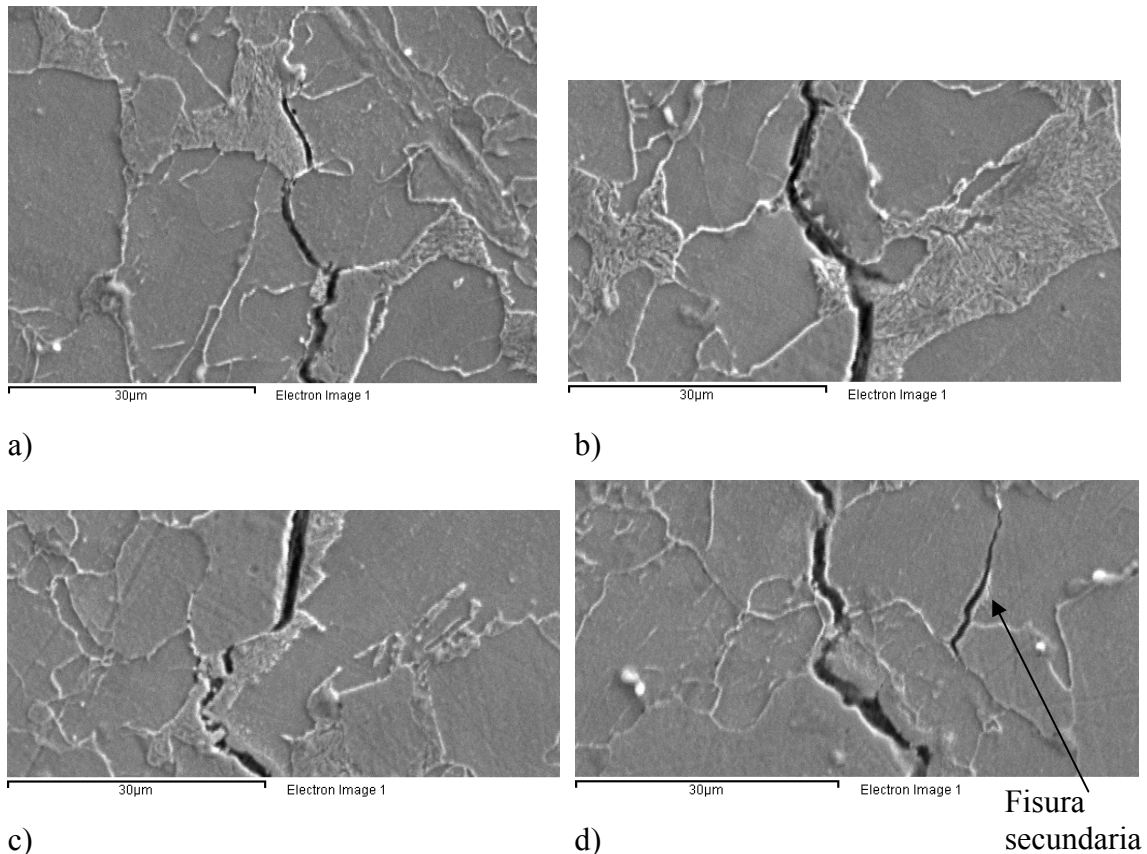


**Figura 3.13.** *Análisis EDS a un punto del frente de la fisura principal de la muestra de acero S420N. Imagen obtenida con electrones retro-dispersados.*

### 3.2.3.2. Observación de la pieza atacada con nital

Como se ha comentado, la muestra de acero S420N se atacó con nital al 5 % durante 20 segundos y se volvió a introducir en el microscopio electrónico para observar el modo de fractura. En este caso la grieta no aparecía rellena de baño de galvanización ya que el reactivo lo atacaba preferentemente frente al acero base. Por este motivo no se pudo observar correctamente las características de la fisura en la zona inicial de penetración en el acero base, ya que éste no era atacado en presencia de la capa de galvanización, que consumía todo el reactivo. El examen, por tanto, se tuvo que centrar en el frente de

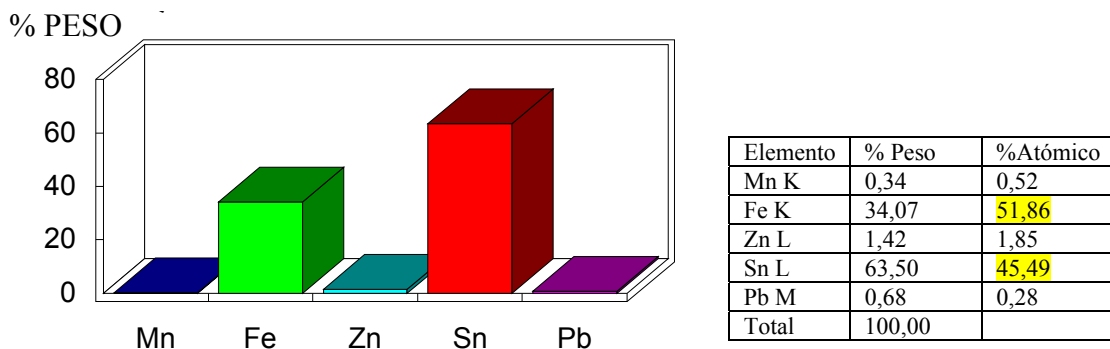
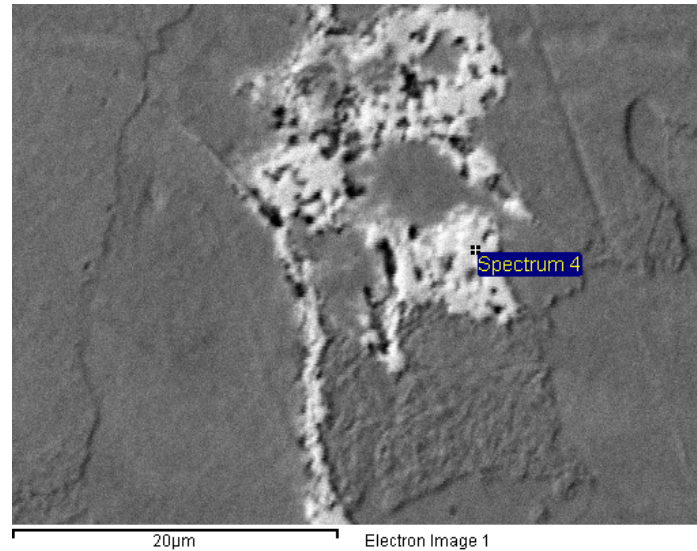
la fisura principal, con objeto de observar en su desarrollo el efecto de la estructura ferrítico-perlítica, por otra parte, la más interesante. Se observó que la fisura recorría los bordes de grano ferríticos y que, siguiendo ese camino, atraviesa en algún caso zonas de perlita por razones de direccionalidad, como se muestra en las cuatro micrografías de la Figura 3.14. A pesar de que la fractura es frágil y avanza preferentemente por bordes de grano ferríticos, no se puede hablar de fractura intergranular, sino más bien de un mecanismo de propagación de fisura asociado a la formación debido a corrosión de una película frágil en borde de grano [84]. No se ha podido examinar si esos bordes de grano eran austeníticos, ya que el reactivo específico para revelarlos, el “Vilella”, no actuó correctamente también debido a la presencia del Zn.



**Figura 3.14.** *Micrografías consecutivas del frente de la fisura principal de la muestra S420N.*

En una de las grietas secundarias cercanas a este frente de fisura se observó la presencia de cristales aleados que, una vez analizados, resultaron ser de compuesto intermetálico FeSn. Es decir, en el frente de fisura no se había desarrollado un proceso de galvanización convencional, sino que se producían reacciones químicas más típicas de

un tratamiento de recubrimiento con Sn líquido, como consecuencia de que el líquido que va avanzando con la penetración se hace cada vez más rico en Sn. Esa zona y su análisis EDS se muestran en la Figura 3.15 a continuación.



**Figura 3.15.** *Análisis EDS de una zona de la fisura de la probeta S420N rellena de compuesto intermetálico FeSn.*

### 3.3. Selección de materiales

Con el objeto de disponer de aceros susceptibles de fallo durante la galvanización en caliente para su estudio en esta Tesis Doctoral, se procedió a realizar la revisión y selección de materiales fabricados por las acerías Arcelor-Mittal y Corus RTD para el proyecto FAMEGA, tanto los sometidos a galvanización como los no sometidos a dicho proceso.

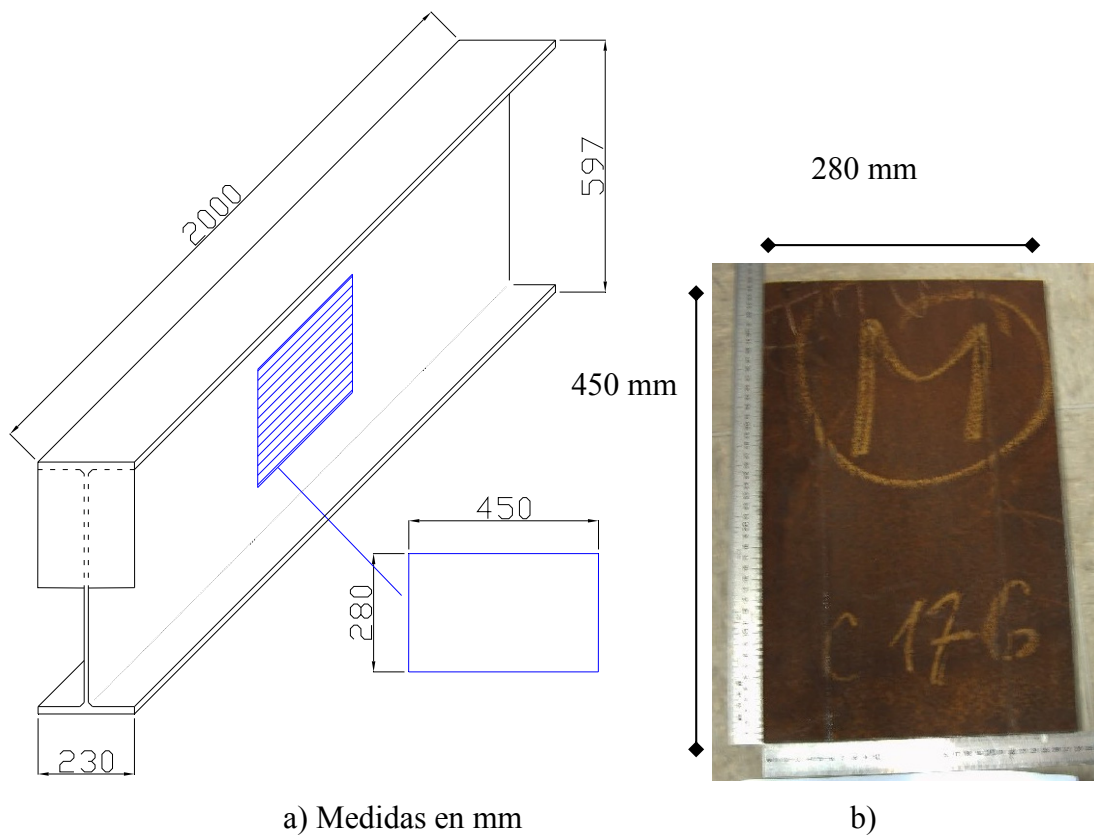
Todos los materiales estudiados en esta Tesis Doctoral fueron aceros estructurales laminados en caliente, conforme a la norma EN 10025:2004. Este tipo de aceros son los más comúnmente empleados en la fabricación de componentes de estructuras metálicas galvanizadas (perfiles T, doble T, perfiles en forma de U, etc.). Esta norma se divide en 6 partes que recogen 5 familias de aceros. De todas ellas, esta Tesis se ha centrado en 3, ya que son las que habitualmente se galvanizan:

- Aceros estructurales no aleados (norma UNE-EN 10025-2:2006) [85].
- Aceros estructurales soldables de grano fino en condición de normalizado o laminado de normalización (norma UNE-EN 10025-3:2006) [86]: se trata de un proceso de laminación en el que la deformación final se realiza dentro de un intervalo de temperatura tal que el estado del material es equivalente al que se obtendría después de un tratamiento térmico de normalización. Este tratamiento permite que los valores especificados de las características mecánicas se mantengan incluso después de un nuevo tratamiento de normalización. Con este efecto de normalización se consigue un grano fino de ferrita (aunque su tamaño es muy variable) y una mayor presencia de perlita, ya que en un enfriamiento al aire típico de la normalización (más rápido que en condiciones de equilibrio) la proporción de carbono del punto eutectoide baja. Así se consiguen mayores resistencias mecánicas.
- Aceros estructurales soldables de grano fino laminados termomecánicamente (EN 10025-4:2004) [87]: se trata de un proceso de laminación en el que la deformación final se realiza dentro de un intervalo de temperatura que conduce a una microestructura del material que no se conseguiría únicamente con tratamientos térmicos. En este tipo de tratamientos de termomecanizado se puede incluir procesos de enfriamiento acelerado con revenido, sin revenido o con el proceso llamado auto-revenido (el calor proviene del remanente de la laminación), pero excluyendo siempre temple directo y temple seguido de revenido. La microestructura que se consigue se caracteriza por tener granos de ferrita muy finos, y una perlita uniformemente distribuida.

La familia de normas EN 10025:2004 consideran que los aceros estructurales son de grano fino si tienen un índice de tamaño de grano mayor o igual a 6 según norma ISO 643 [88], lo que equivale a un mínimo de:

$$m = 8 \cdot 2^G = 512 \text{ granos por mm}^2 \text{ de superficie de probeta} \quad (3.1)$$

Las muestras estudiadas en esta Tesis han sido extraídas directamente de la zona central del alma de perfiles doble T normalizados. No se escogieron zonas con grietas o fallos debido a que una vez galvanizado el material y formada, en su caso, la fisura, todo el material tiene el mismo estado tensional, como se vio en los Apartados 2.7.2 y 3.2.2 anteriormente. En la Figura 3.16 a) se muestra, a modo de ejemplo, un esquema de la muestra tomada del alma de un perfil IPE A 600 de acero EN 10025-2 S450J0 para realizar los ensayos de esta Tesis. En la Figura 3.16 b) se muestra una fotografía de dicha sección.



**Figura 3.16.** Esquema (a) y fotografía (b) de la muestra de alma de perfil IPE A 600 fabricada con en acero EN 10025:2 S450J0 extraída para los ensayos de esta Tesis.

En total se extrajeron muestras de 8 perfiles diferentes, suministrados por las dos empresas citadas: Arcelor-Mittal, ubicada en Luxemburgo, y Corus RDT, del Reino Unido. Sus características se resumen en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Cuadro-resumen de las muestras de alma de perfil doble T extraídos para su estudio en esta Tesis Doctoral.

<b>Perfil</b>	<b>Acero</b>	<b>Proceso de laminación</b>	<b>Dimensiones de la muestra (mm)</b>	<b>Suministrador</b>	<b>Estado</b>
IPE A 600	EN 10025:2 S450 J0	Convencional	450x280x9,8	Arcelor-Mittal	No galvanizada
BS 4 610x229x113	EN 10025:2 S355 JR	Convencional	549x504x12,5	Corus	No galvanizada
BS 4 610x305x149	EN 10025:4 S460M	Termo- mecanizado	543x500x12,5	Corus	No galvanizada
BS 4 610x305x179	EN 10025:4 S460ML	Termo- mecanizado	545x504x14,7	Corus	No galvanizada
W 30x10x16	EN 10025:4 S460ML	Termo- mecanizado	550x300x12,5	Arcelor-Mittal	Galvanizada
HP 356x109	EN 10025:3 S460N	Laminado de normalización	1000x173x12,8	Arcelor-Mittal	Galvanizada
W 24x9x84	EN 10025:4 S355ML	Termo- mecanizado	600x300x12	Arcelor-Mittal	Galvanizada
610x229x101	EN 10025:2 S235JR	Convencional	870x530x10	Corus	No galvanizada

Los análisis químicos de los 4 primeros aceros se realizaron en colaboración con el Servicio de Caracterización de Materiales (SERCAMAT) de la Universidad de Cantabria. Dicho análisis químico fue realizado con un equipo de espectrometría de emisión óptica marca THERMO ELECTRON CORPORATION, modelo ARL QUANTRIX. Los resultados se muestran en la Tabla 3.5. Las composiciones químicas de los aceros S460ML, S460N y S355ML de Arcelor-Mittal, y S235JR de Corus fueron suministradas por los fabricantes junto con los aceros.

**Tabla 3.5.** Composición química de los aceros estructurales estudiados en esta Tesis (% en peso).

Acero	S450J0	S355JR	S460M	S460ML Corus	S460ML Arcelor	S460N	S355ML	S235JR
% C	0,162	0,11	0,11	0,15	0,091	0,14	0,10	0,11
% Si	0,201	0,23	0,35	0,20	0,35	0,35	0,25	0,21
% Mn	1,172	1,40	1,43	1,14	1,38	1,48	1,10	1,36
% P	0,024	0,020	0,013	0,024	0,02	0,02	0,02	0,019
% S	0,017	0,030	0,016	0,020	0,003	0,018	0,005	0,016
% Nb	0,008	0,038	<0,006	0,009	0,010	0,019	0,008	0,037
% V	0,007	<0,001	0,082	<0,001	0,014	0,070	0,002	0,001
% Sn	0,019	< 0,02	< 0,02	< 0,02	—	—	—	0,001
% Cr	0,115	0,021	0,008	0,111	0,10	0,10	0,10	0,02
% Ni	0,176	0,021	0,348	0,162	0,13	0,13	0,13	0,02
% Mo	0,040	—	—	—	—	—	—	—
% Cu	0,339	0,014	0,236	0,349	0,25	0,25	0,25	—
% Co	0,012	—	—	—	—	—	—	—
% Al	—	0,030	0,039	0,002	0,014	—	0,011	0,031
% N	0,0085	0,008	0,0175	0,0151	0,0085	0,0085	0,085	0,0061
CEV*	0,424	0,350	0,405	0,396	0,369	0,446	0,329	0,342
CEV* máx	0,47	0,45	0,45	0,45	0,45	0,53	0,39	0,35
CEV**	0,414	0,336	0,419	0,379	0,359	0,462	0,315	0,328
%(Si +2,5·P)	0,261	0,280	0,383	0,260	0,400	0,400	0,300	0,258
Clase	3	3	2	3	2	2	3	3

En la Tabla 3.5 se han tomado dos formas de calcular el carbono equivalente, CEV\* y CEV\*\*, que se definen seguidamente. El primero se compara con los valores máximos admitidos para que el acero considerado sea soldable (CEV\* máx).

CEV\*: es el carbono equivalente calculado según la norma UNE-EN 10025-1:2006, de acuerdo a la ecuación:

$$CEV * (\%) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} \quad (3.2)$$

CEV\*\*: es el carbono equivalente calculado según la norma japonesa JIS G 3129 (2005) [55] de acuerdo a la ecuación (2.1):

$$CEV^{**}(\%) = C + \frac{Si}{17} + \frac{Mn}{7,5} + \frac{Cu}{13} + \frac{Ni}{17} + \frac{Cr}{4,5} + \frac{Mo}{3} + \frac{V}{1,5} + \frac{Nb}{2} + \frac{Ti}{4,5} + 420B \quad (2.1)$$

Se recomienda no superar un valor de  $CEV^{**} = 0,44$  % para minimizar la susceptibilidad al fallo durante la galvanización [55].

Todos los aceros cumplen con la norma EN 10025 en sus diferentes partes. Solamente el acero EN 10025:3 S460N no cumple con la recomendación de la norma japonesa JIS G 3129 en cuanto al límite de carbono equivalente para minimizar riesgos de fallo durante la galvanización, debido a su alto contenido en vanadio.

En cuanto a la reactividad de los aceros en baños de galvanización, las normas EN 10025:2, 3 y 4 dividen los aceros en tres clases según su aptitud para la galvanización en caliente, atendiendo a la composición en Si y P (véase la gráfica de la Figura 2.20):

- Clase 1:  $Si \leq 0,030$  % y  $Si+2,5 \cdot P \leq 0,090$  %. Estos aceros son aptos para ser galvanizados en todo tipo de baños.
- Clase 2:  $Si \leq 0,35$  %. Estos aceros, denominados *aceros reactivos*, deben galvanizarse solamente en baños de galvanización compuestos de las denominadas “*aleaciones especiales de Zn*”, que son aquellas que tienen elementos que permiten reducir la reactividad de estos aceros con el Zn líquido (consúltese el punto 2.7.3.1 anteriormente).
- Clase 3:  $0,14$  %  $\leq Si \leq 0,25$  %, y  $P \leq 0,035$  %. Estos aceros son aptos para ser galvanizados en cualquier tipo de baño.

Fuera de estas composiciones se recomienda no galvanizar en caliente los aceros estructurales dado que se superarían los 200  $\mu$ m de espesor del recubrimiento, lo que los haría muy frágiles. De los aceros contenidos en la Tabla 3.5, el acero S460N y S460ML de Arcelor-Mittal son de clase 2, y fueron suministrados a la Universidad de Cantabria galvanizados en baño de Zn que contenía Sn. El acero S355ML, también suministrado en estado galvanizado, es de clase 3. El resto de los aceros, que no se suministraron galvanizados, todos son de clase 3 excepto el acero S460M, que es de clase 2, es decir, reactivo.



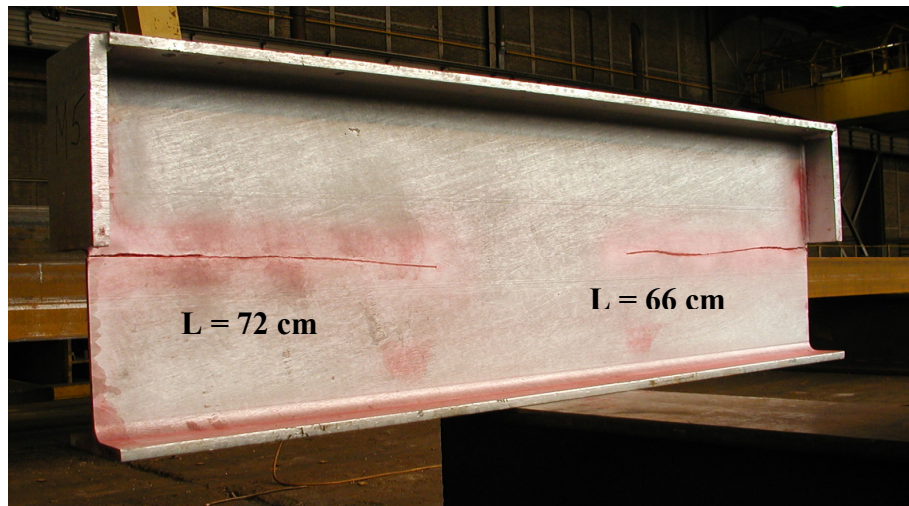
### 3.4. Plan de ensayos de caracterización

Para caracterizar mecánicamente los aceros estructurales se debía realizar un plan de ensayos que indicara qué pruebas se realizaban sobre cada material, para poder definir la geometría de las probetas necesarias.

Para elaborar el plan de ensayos de caracterización de las muestras de acero, lo primero que se tuvo en cuenta fue que la complejidad del estudio experimental del fenómeno del fallo durante la galvanización requería la realización de pruebas en condiciones realistas y, por lo tanto, difíciles de ejecutar en laboratorio (principalmente los ensayos en metal líquido a 450°C). Se decidió así realizar una caracterización y plan de ensayos meticuloso sobre solamente uno de los materiales, en concreto aquél que resultara más susceptible a fallo durante la galvanización, y realizar sobre el resto de los materiales sólo aquellos ensayos cuyos resultados fueran más interesantes o informativos, como complemento a los obtenidos para el primer material elegido como representativo.

En concreto, el material seleccionado fue el acero EN 10025:2 S450J0. Este material fue el que mostró mayor tendencia al fallo durante la galvanización en caliente en los ensayos a gran escala realizados durante el proyecto FAMEGA [56].

En esos ensayos el baño de galvanización estaba enriquecido en Sn y Bi, por lo que, en adelante, se les llamará baños Zn-Pb-Sn-Bi, pues contienen principalmente estos elementos. Al galvanizar un perfil IPE A 600 fabricado con acero S450J0, de dos metros de longitud y sendas semiplacas soldadas a los extremos del mismo, se obtuvieron grietas de 66 y 72 cm cada una, como se puede ver en la Figura 3.17. En el resto de los perfiles ensayados, provenientes de diferentes materiales, aparecieron siempre fisuras inferiores a 2,5 cm de longitud.



**Figura 3.17.** *Fotografía del fallo durante la galvanización de un perfil de acero S450J0 en ensayos a gran escala.*

En los informes del proyecto FAMEGA se atribuye esta diferencia de longitudes de fisura a que el perfil IPE A 600 de la Figura 3.17 tiene una sección de alma pequeña (9,8 mm) y una gran altura, lo que puede provocar que se acumulen altas tensiones por choque térmico durante la inmersión en baños de galvanización. Este efecto geométrico se uniría a que el material del perfil, el acero EN 10025:2 S450J0, tiene una alta resistencia (para tratarse de un acero estructural), pero un grado de tenacidad relativamente bajo, lo que facilitaría que esa acumulación de tensiones produjera fisuras con facilidad.

Este mal comportamiento se repitió en el resto de series de ensayos realizados en diferentes condiciones de galvanización:

- Grietas de 12 y 22 cm en baños de galvanización tradicional o “Prime-Western”.
- Grietas de 27 cm si la semiplaca soldada es de 40 mm de espesor y de 30 cm si la placa era de 25 mm de espesor.
- Grietas de 43 y 60 cm cuando se intentaban retirar las tensiones residuales de soldadura con granallado de bolas de acero o arena, respectivamente.

Solamente cuando se eliminaron las tensiones residuales de soldadura con un alivio térmico a 650°C se redujo significativamente la longitud de las grietas, pero aún así resultaron de 1,8 cm.

Como consecuencia de lo anterior se decidió caracterizar de forma completa el acero S450J0 y estudiar cómo evoluciona su comportamiento durante cada etapa de la galvanización, con el objetivo de conocer cómo actúa y qué efecto genera cada ambiente agresivo en el acero. Este estudio por etapas de la galvanización no se había hecho sistemáticamente hasta el momento, salvo algunas excepciones de análisis aislado del decapado, ya que siempre se había estudiado considerando el proceso de la galvanización como un conjunto de efecto global.

Por lo tanto, se procedió al diseño de una matriz de ensayos que permitiera llevar a cabo la caracterización completa del acero S450J0 y cuantificar la influencia sobre el acero de cada etapa ambiental agresiva durante la galvanización. Dicha matriz se muestra en la Tabla 3.6, indicando con **X** las pruebas realizadas en cada etapa. Los ensayos considerados más sensibles, importantes o informativos (que se indicarán en los apartados correspondientes) fueron repetidos sobre algunas de las otras muestras de aceros disponibles para esta Tesis Doctoral.

**Tabla 3.6.** Matriz de ensayos para el acero EN 10025:2 S450J0.

Ensayo	Recep. 20°C	Recep. 450°C	Decapado	Fluxado	Baño Zn-Pb (450°C)	Baño Zn-Sn (450°C)	Tras galvani- zación	Zona del perfil
Comp. Química	X							Parte central del alma, entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de su altura.
Tracción	X	X					X	
Deformación lenta	X	X			X	X		
Tenacidad (J)	X	X			X	X		
Caracteriz. de fisuración					X	X		
Charpy	X	X					X	
Fractografía	X	X			X	X	X	
Microscopía	X	X			X	X	X	
Rugosidad	X	X	X	X	X	X	X	
Concentración de hidrógeno	X		X	X			X	

Con esta matriz de ensayos se persiguen los siguientes objetivos:

1°.- Caracterizar completamente el acero en estado de recepción, a temperatura ambiente y a la temperatura típica de galvanización (450°C). La caracterización incluye la determinación de la composición química, ensayos convencionales de tracción, de tracción a velocidad de deformación lenta, de tenacidad a fractura (ensayos J sobre probetas compactas CT), ensayos Charpy, estudio microestructural con microscopio óptico y/o electrónico de barrido (denominado genéricamente “Microscopía” en la Tabla 3.6), estudio fractográfico, de rugosidad superficial y contenido en hidrógeno.

2°.- Verificar sobre el acero la evolución de las características más relevantes estudiadas en el punto anterior a lo largo de las diferentes etapas de galvanización: decapado, fluxado y galvanización en diferentes baños, Zn-Pb-Sn-Bi y “Prime-Western” (en adelante baños Zn-Pb). En concreto se pretende:

- Evaluar la cantidad de hidrógeno acumulada y la rugosidad superficial remanente tras las fases del proceso.
- Analizar el comportamiento en tracción a velocidad de deformación lenta, la tenacidad a fractura, la microestructura del acero y del recubrimiento de Zn y la superficie de fractura cuando la misma se produce durante la galvanización propiamente dicha.
- Controlar el proceso de fisuración con probetas DCB, que simulan el proceso a gran escala, durante el proceso de inmersión en el baño de galvanización.

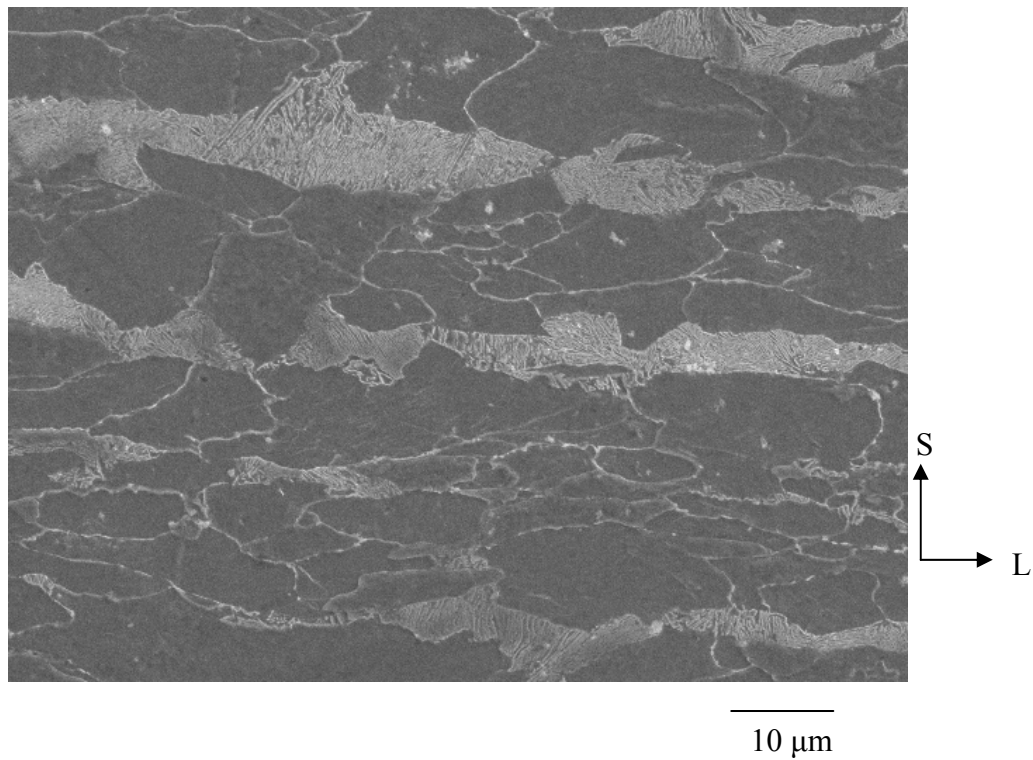
3°.- Establecer si tras la galvanización permanece el acero fragilizado (lo que indicaría influencia de la fragilización por H [89]), o se trata de una situación perentoria que ocurre sólo durante la inmersión en el metal líquido. Este estudio se aborda con ensayos de tracción, Charpy, estudio de la microestructura del acero y de su recubrimiento, fractografías, evaluación de rugosidad superficial y contenido en H.

## 3.5. Caracterización microestructural y mecánica de los materiales

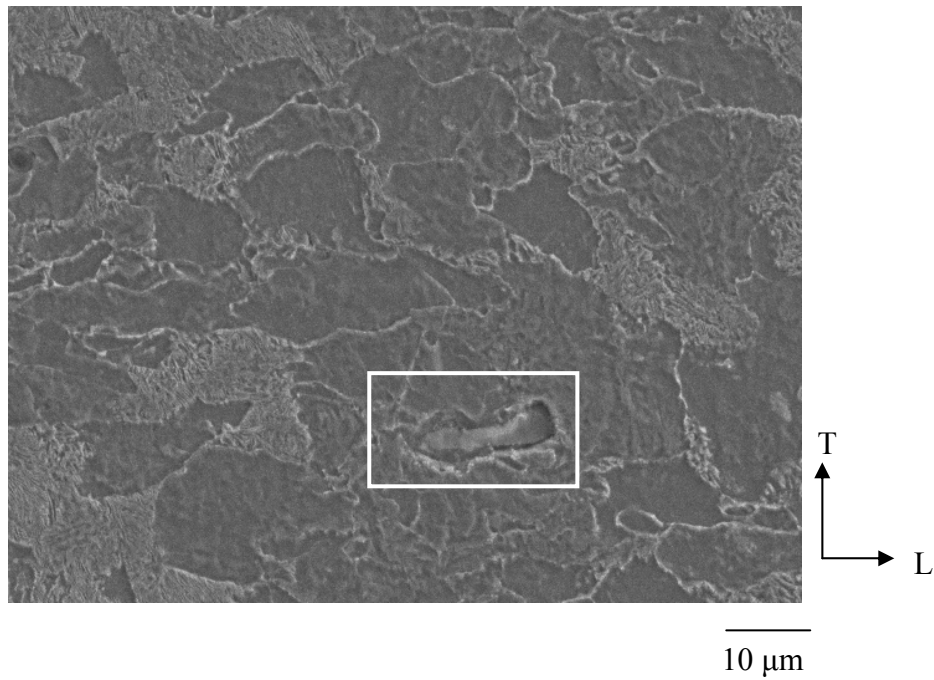
### 3.5.1. Caracterización microestructural

Con el propósito de establecer una correlación entre la microestructura de los aceros estructurales susceptibles de ser galvanizados y sus propiedades mecánicas se procedió a realizar un análisis metalográfico detallado usando técnicas de SEM.

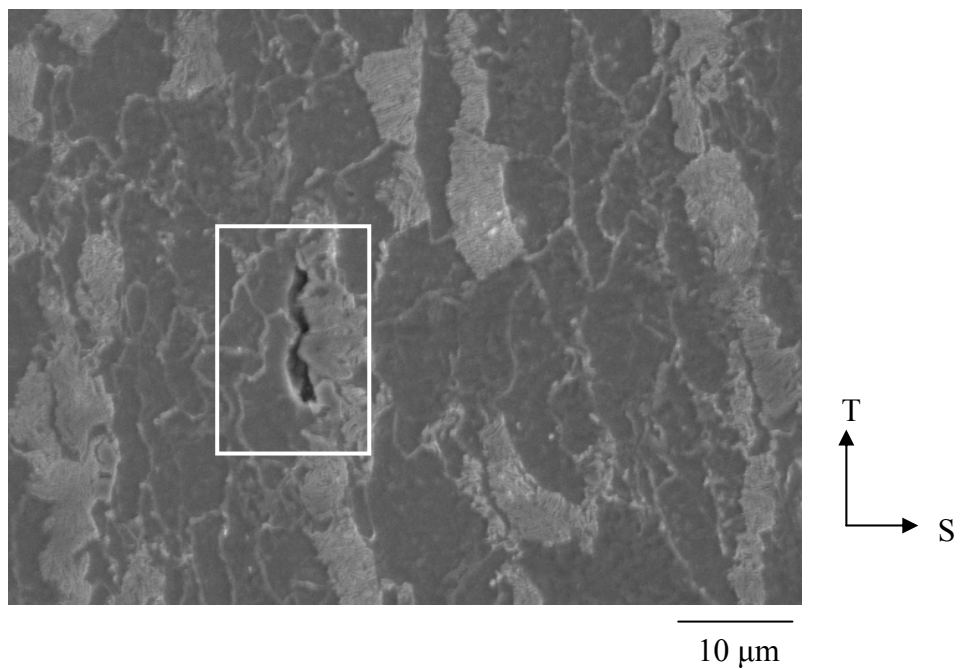
Inicialmente se analizó la microestructura del acero EN 10025:2 S450J0, de pequeño tamaño de grano. Las micrografías correspondientes se muestran en las Figuras 3.18 a 3.20.



**Figura 3.18.** Metalografía del acero S450J0. Cara SL.



**Figura 3.19.** Metalografía del acero S450J0. Cara TL.



**Figura 3.20.** Metalografía del acero S450J0. Cara TS.

Como se puede apreciar, se trata de un acero ferrítico-perlítico. Su composición química (ver Tabla 3.5) revela que es un acero microaleado, lo que permite obtener un tamaño grano ferrítico pequeño y una relativamente alta cantidad de perlita, que es la base de su elevada resistencia. La perlita se encuentra más fuertemente deformada en la dirección de laminación (L).

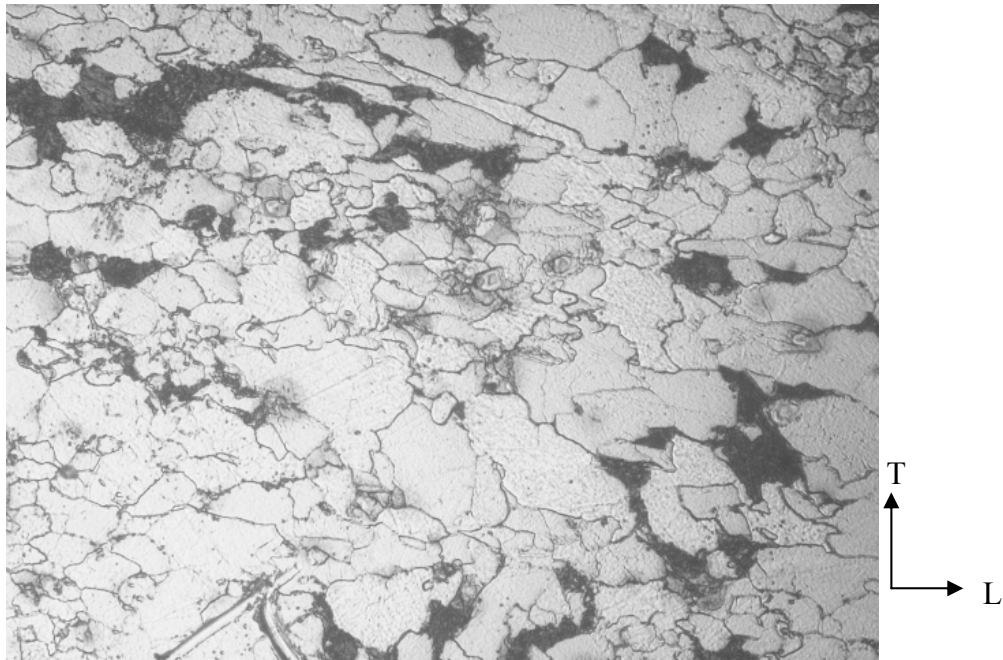
También se observa que el acero contiene muchas inclusiones. Dos de ellas aparecen señaladas en las Figuras 3.19 y 3.20, y toman las direcciones preferentes L y T. El análisis de las mismas reveló que se componían de una mezcla de sulfuro de manganeso y alúmina. En algunos casos se encontraban otras inclusiones de óxido de manganeso, sulfuro de calcio y silicato de calcio. En la Tabla 3.7 se puede ver a modo de ejemplo el análisis de la inclusión de la Figura 3.19.

**Tabla 3.7.** Microanálisis de la inclusión de la Figura 3.19.

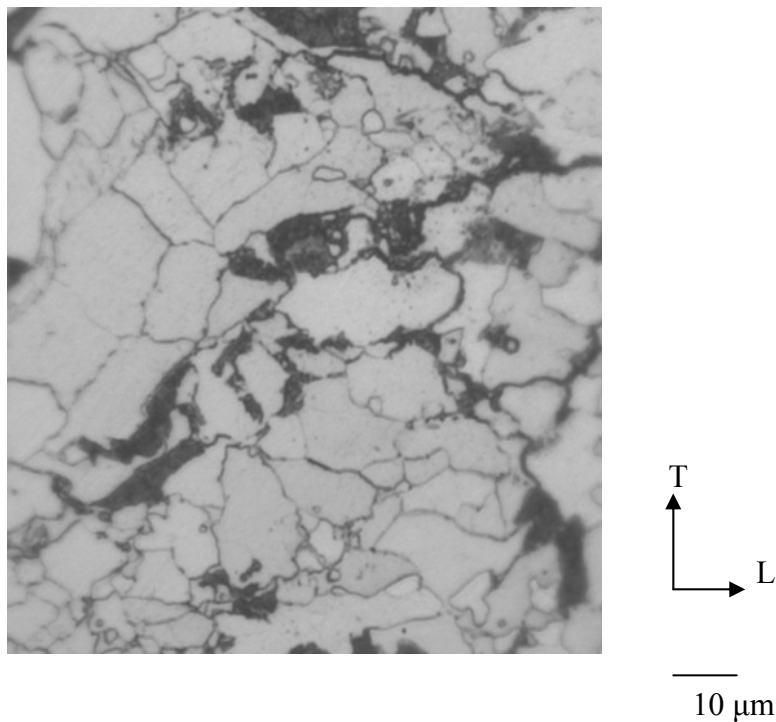
Elemento	% peso	Error % peso	% atómico
Fe	79,4	± 1,2	70,8
Si	0,5	± 0,2	0,8
Mn	6,4	± 0,4	5,8
S	4,8	± 0,3	7,5
Cu	0,8	± 0,5	0,7
Al	7,4	± 0,4	13,7
P	0,1	-0,1 + 0,2	0,2
Cr	0,2	± 0,2	0,2
Ni	0,4	± 0,4	0,3
Total	100,0		100,0

Paralelamente se llevaron a cabo análisis metalográficos por medio de microscopía óptica, más someros, que servirían para conocer la microestructura de los aceros EN 10025:3 S420N (procedente del fallo durante la galvanización estudiado en el Apartado 3.2) y EN 10025:4 S460ML, que serían ejemplo para el resto.

Las microestructuras típicas de la cara TL de ambos aceros se muestran en las micrografías de las Figuras 3.21 y 3.22.



**Figura 3.21.** Metalografía del acero S420N. Cara TL.



**Figura 3.22.** Metalografía del acero S460ML de Corus. Cara TL.

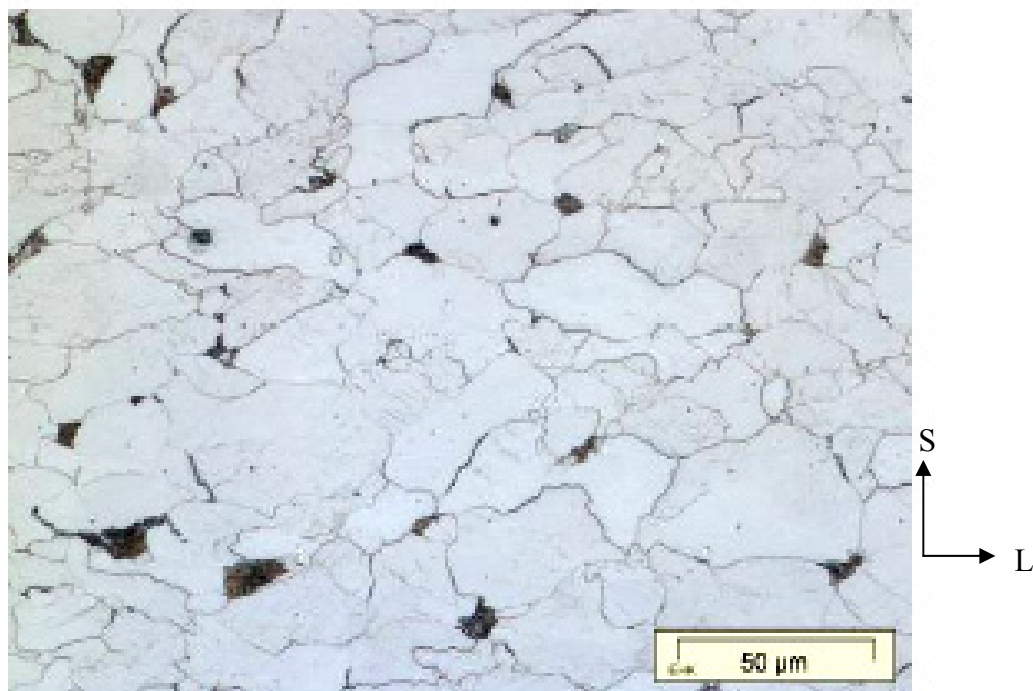
Se observa que para el acero S420N se encuentra bastante diferencia de tamaño entre los diferentes granos, debido al proceso de laminado de normalización. En cuanto al acero S460ML, sus granos son muy finos (índice de tamaño de grano mayor a 6 según



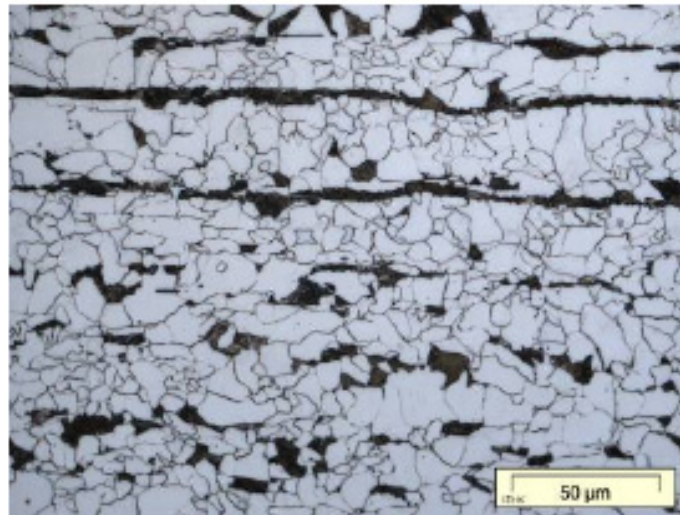
norma ISO 643 [88]) y más homogéneos en cuanto a tamaño. Además, el alargamiento de las bandas de perlita en la dirección L se reduce, lo que favorece que, además de alta resistencia mecánica, el acero tenga una alta tenacidad.

También se trabajó con análisis metalográficos proporcionados por Corus RDT, para sus aceros EN 10025:2 S235JR, S355JR y EN 10025:3 S460N [60].

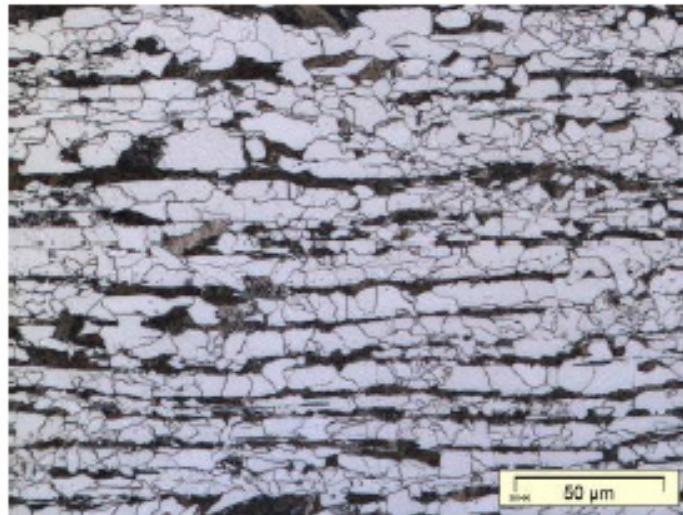
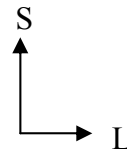
En las Figuras 3.23 a 3.25 se muestra el estudio metalográfico de la cara SL de los tres aceros. Se observa que a medida que aumenta la resistencia nominal y cambia el proceso de laminación de una laminación convencional a un laminado de normalización el grano se afina, aumenta la cantidad de perlita presente y su alargamiento en la dirección L.



**Figura 3.23.** Metalografía del acero S235JR. Cara SL [60].



**Figura 3.24.** Metalografía del acero S355JR. Cara SL [60].



**Figura 3.25.** Metalografía del acero S460N. Cara SL [60]

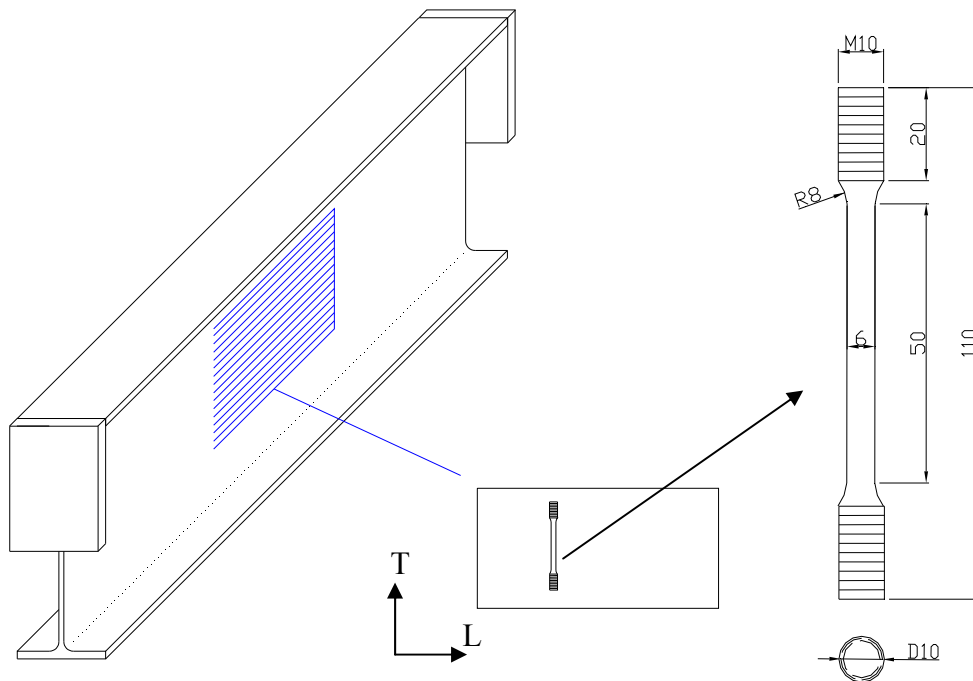
### **3.5.2. Caracterización mecánica convencional**

De los ocho aceros presentados en la Tabla 3.5, se decidió caracterizar mecánicamente los aceros EN 10025 S450J0 de Arcelor-Mittal y los aceros EN 10025 S355JR, S460M, S460ML y S235JR de Corus, que se suministraron sin galvanizar.

El resto de los aceros S460ML, S460N y S355ML de Arcelor-Mittal, galvanizados, se reservaron para estudiar comparativamente las propiedades mecánicas convencionales de los aceros en ambos estados. Los datos de los mismos grados de acero no galvanizados fueron proporcionados por Arcelor-Mittal.

### 3.5.2.1. Ensayos de tracción sobre los aceros no galvanizados

Los ensayos de tracción se realizaron sobre probetas cilíndricas de 6 mm de diámetro mecanizadas según la norma UNE-EN 10002-1:2002 [90], tal y como aparece en la Figura 3.26. Las probetas fueron extraídas siempre en dirección transversal (T) a la de laminación, que es la dirección perpendicular a la de desarrollo de los procesos de fallo observados.



**Figura 3.26.** Esquema de la probeta de tracción.

Los ensayos se realizaron en una máquina dinámica de ensayos universales marca INSTRON, modelo 8501, de 100 kN de capacidad, con una velocidad de desplazamiento del actuador de 0,002 mm/s en el campo elástico y 0,016 mm/s en el campo plástico. Se utilizó un extensómetro de base de medida 25 mm y una deformación de  $\pm 20$  %. Los ensayos se realizaron en aire a temperatura ambiente y a 450°C, la temperatura de galvanización. Cuando se realizaron los ensayos a 450°C se utilizó, además, una cámara ambiental INSTRON, modelo 5880R, y un extensómetro similar al utilizado a temperatura ambiente, pero refrigerado con agua. El dispositivo de ensayo utilizado se muestra en la Figura 3.27.



**Figura 3.27.** *Dispositivo experimental para el ensayo de tracción a 450°C.*

En las gráficas de las Figuras 3.28 a 3.32 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de tracción de cada acero a temperatura ambiente y 450°C, representándose la relación entre las variables ingenieriles tensión y deformación (s-e). Para cada condición térmica se realizaron ensayos sobre dos probetas, identificadas con la letra F y un número correlativo. Sobre los aceros S460M y S355JR sólo se pudo realizar un único ensayo a la temperatura de galvanización. En las Tablas 3.8 a 3.12 se muestran los resultados numéricos obtenidos para el límite elástico al 0,2 %,  $s_y$ , tensión de rotura,  $s_u$ , deformación bajo carga máxima,  $e_{max}$ , reducción de área,  $R.A.$ , y la ley de Ramberg-Osgood que relaciona la tensión verdadera  $\sigma = s \cdot (1+e)$  con la deformación verdadera  $\epsilon = \ln(1+e)$  (ecuaciones de Johnson y Mellor [91]) en la zona de deformación plástica. Por último, en la Figura 3.33, aparecen representadas las variaciones de comportamiento mecánico que muestran la pérdida porcentual de resistencia y de ductilidad de cada acero ensayado a 450°C con respecto a la temperatura ambiente.

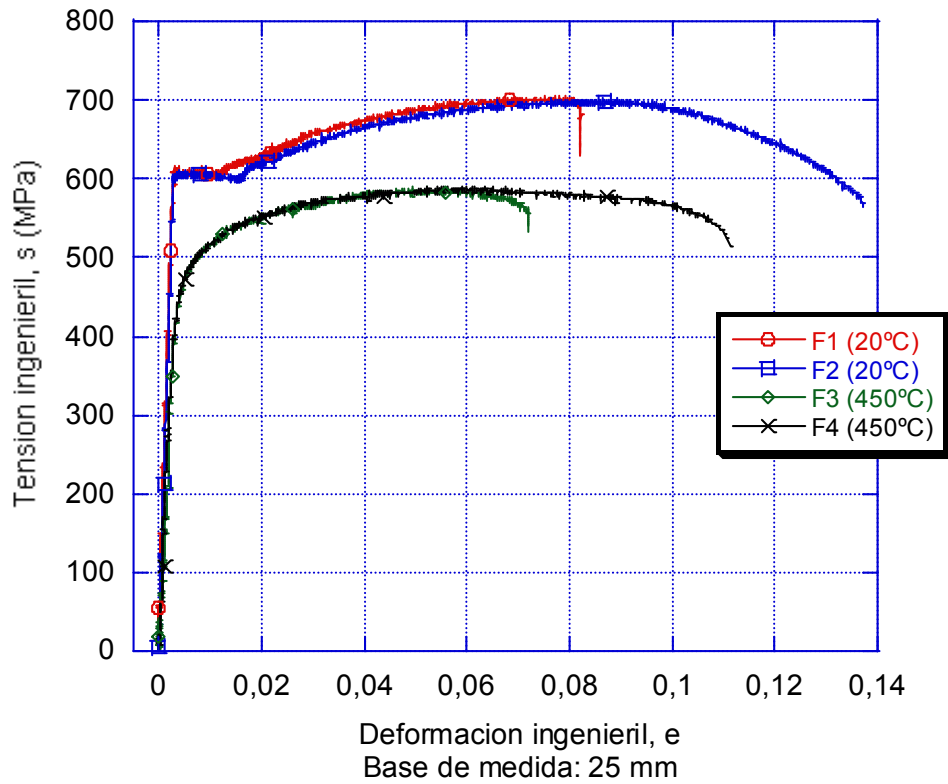


Figura 3.28. Ensayos de tracción al aire en dirección transversal del acero S450J0.

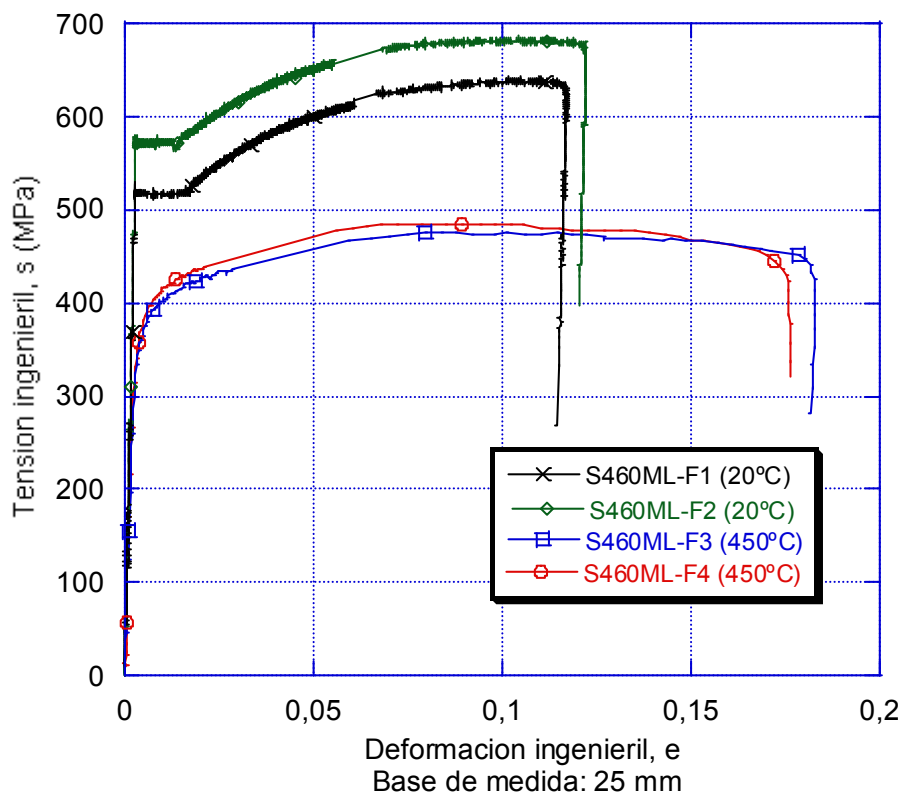


Figura 3.29. Ensayos de tracción al aire en dirección transversal del acero S460ML de Corus.

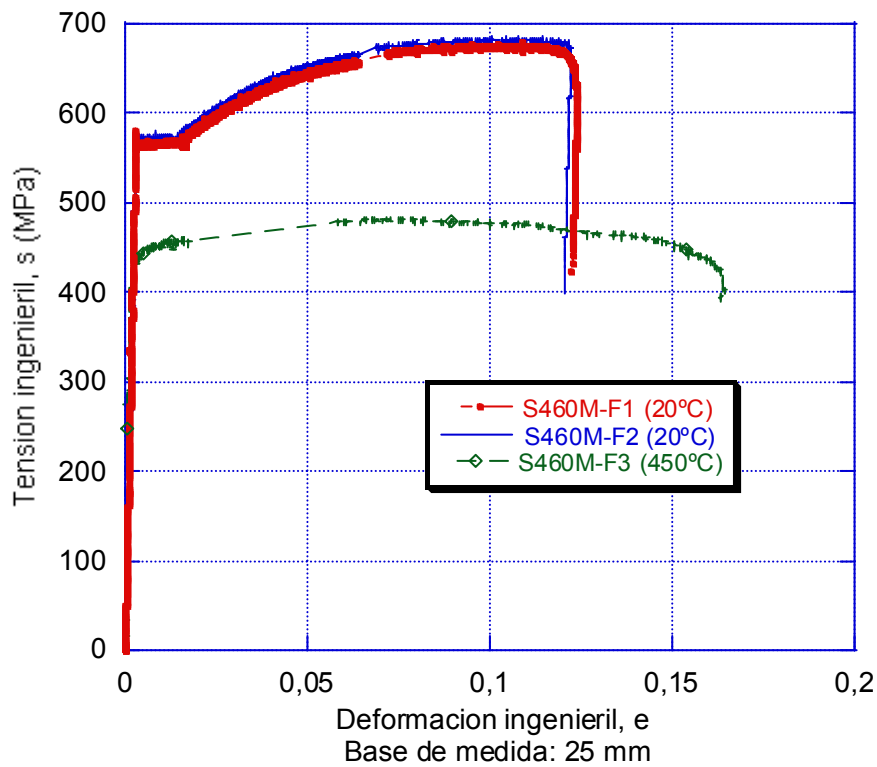


Figura 3.30. Ensayos de tracción al aire en dirección transversal del acero S460M.

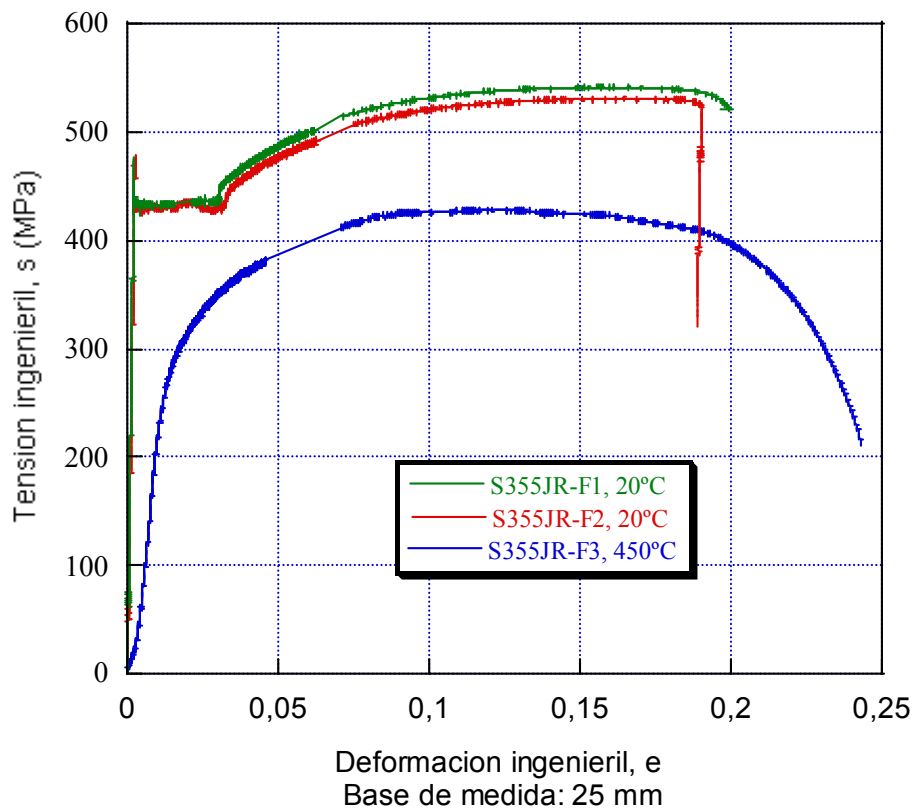
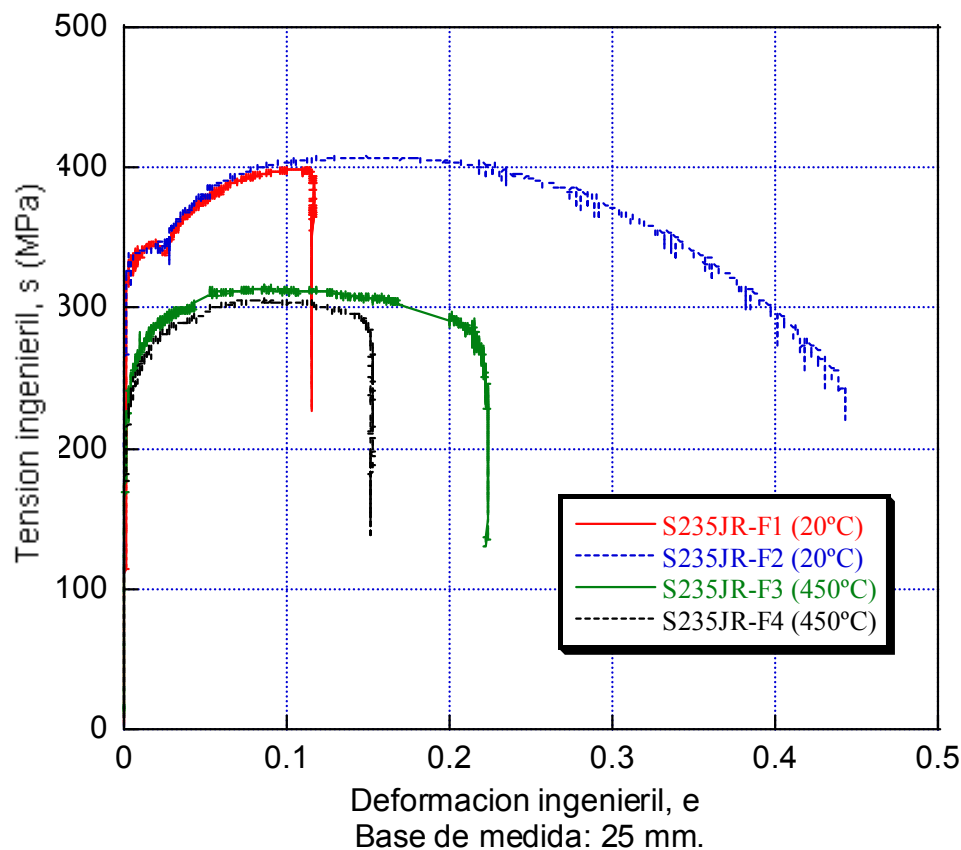


Figura 3.31. Ensayos de tracción al aire en dirección transversal del acero S355JR.



**Figura 3.32.** Ensayos de tracción al aire en dirección transversal del acero S235JR.

De la observación de los gráficos de las Figuras 3.28 a 3.32 se desprende que para todos los aceros desciende notoriamente su resistencia a 450°C, se reduce la deformación bajo carga máxima y se pierde el escalón de cedencia, acusándose una pérdida de ductilidad. El valor numérico de la merma de propiedades a 450°C se muestra en la última columna de las Tablas 3.8 a 3.12 indicándose el porcentaje de variación de la media del valor de la propiedad indicada a 450°C respecto a la media del que presenta a temperatura ambiente.

**Tabla 3.8.** Comportamiento en tracción del acero S450J0.

Probeta	S450J0 – F1	S450J0 - F2	S450J0- F3	S450J0-F4	Variación (%) RT→450°C
Límite elástico, $s_y$ (MPa)	608	605	479	483	- 21
Resistencia a la tracción, $s_u$ (MPa)	700	697	583	585	- 16
Deformación a carga máxima, $e_{max}$ (%)	7,7	8,5	5,1	6,0	- 31
Reducción de área, $RA$ (%)	36	33	24	24	- 30
Ley Ramberg-Osgood	$\sigma = 1026 \cdot \varepsilon_p^{0,115}$	$\sigma = 1029 \cdot \varepsilon_p^{0,120}$	$\sigma = 794 \cdot \varepsilon_p^{0,083}$	$\sigma = 769 \cdot \varepsilon_p^{0,073}$	—

**Tabla 3.9.** Comportamiento en tracción del acero S460ML de Corus.

Probeta	S460ML– F1	S460ML–F2	S460ML-F3	S460ML-F4	Variación (%) RT→450°C
Límite elástico, $s_y$ (MPa)	517	570	370	380	- 31
Resistencia a tracción, $s_u$ (MPa)	640	683	475	485	- 27
Deformación a carga máxima, $e_{max}$ (%)	10,5	10,1	9,4	9,3	- 9
Reducción de área, $RA$ (%)	72	70	62	61	- 13
Ley Ramberg-Osgood	$\sigma = 1030 \cdot \varepsilon_p^{0,163}$	$\sigma = 1037 \cdot \varepsilon_p^{0,139}$	$\sigma = 675 \cdot \varepsilon_p^{0,113}$	$\sigma = 688 \cdot \varepsilon_p^{0,113}$	—

**Tabla 3.10.** Comportamiento en tracción del acero S460M.

Probeta	S460M – F1	S460M – F2	S460M- F3	Variación (%) RT→450°C
Límite elástico, $s_y$ (MPa)	563	571	431	- 24
Resistencia a tracción, $s_u$ (MPa)	679	684	481	- 29
Deformación a carga máxima, $e_{max}$ (%)	10,9	10,4	8,2	- 23
Reducción de área, $RA$ (%)	68	68	61	-10
Ley Ramberg-Osgood	$\sigma = 1044 \cdot \varepsilon_p^{0,144}$	$\sigma = 1041 \cdot \varepsilon_p^{0,140}$	$\sigma = 606 \cdot \varepsilon_p^{0,063}$	—



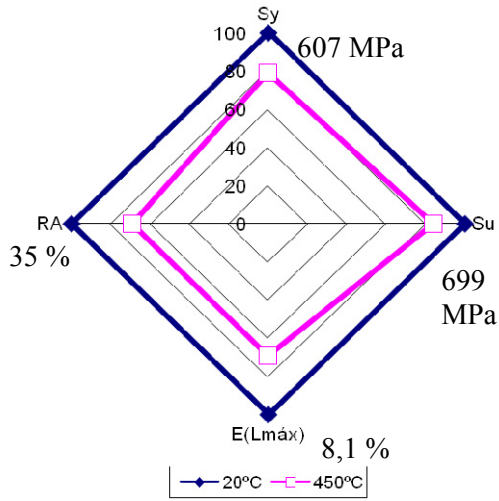
**Tabla 3.11.** Comportamiento en tracción del acero S355JR.

Probeta	S355JR-F1	S355JR-F2	S355JR-F3	Variación (%) RT→450°C
Límite elástico, $s_Y$ (MPa)	436	431	280	- 35
Resistencia a tracción, $s_u$ (MPa)	542	532	429	- 20
Deformación a carga máxima, $e_{max}$ (%)	16,9	16,3	12,5	- 24
Reducción de área, $RA$ (%)	71	71	61	-14
Ley Ramberg-Osgood	$\sigma = 892 \cdot \varepsilon_p^{0.185}$	$\sigma = 892 \cdot \varepsilon_p^{0.192}$	$\sigma = 629 \cdot \varepsilon_p^{0.127}$	—

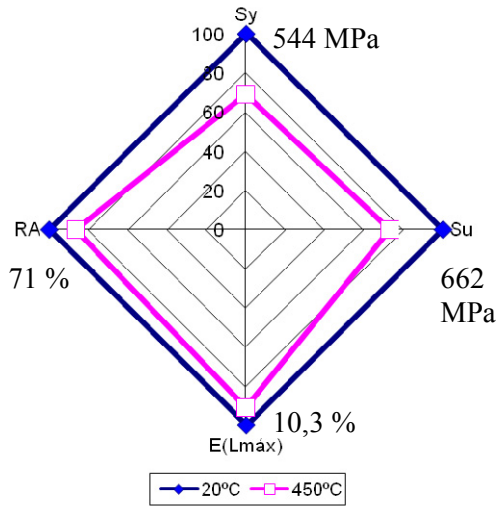
**Tabla 3.12.** Comportamiento en tracción del acero S235JR.

Probeta	S235JR-F1	S235JR-F2	S235JR-F3	S235JR-F4	Variación (%) RT→450°C
Límite elástico, $s_Y$ (MPa)	334	340	242	228	- 30
Resistencia a tracción, $s_u$ (MPa)	398	408	314	305	- 23
Deformación a carga máxima, $e_{max}$ (%)	11,1	14,9	8,7	7,4	- 38
Reducción de área, $RA$ (%)	69	69	54	55	-21
Ley Ramberg-Osgood	$\sigma = 630 \cdot \varepsilon_p^{0.154}$	$\sigma = 640 \cdot \varepsilon_p^{0.158}$	$\sigma = 430 \cdot \varepsilon_p^{0.098}$	$\sigma = 426 \cdot \varepsilon_p^{0.106}$	—

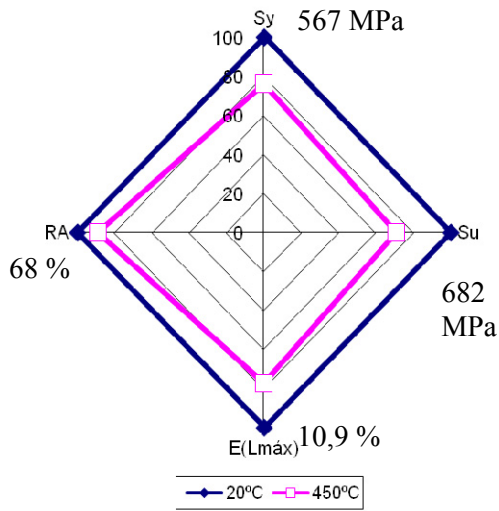
Se ha obtenido una pérdida generalizada de propiedades en los aceros. Para evaluar de una forma sencilla la merma de propiedades mecánicas, se han elaborado los gráficos radiales, en escala porcentual, que se presentan la Figura 3.33.



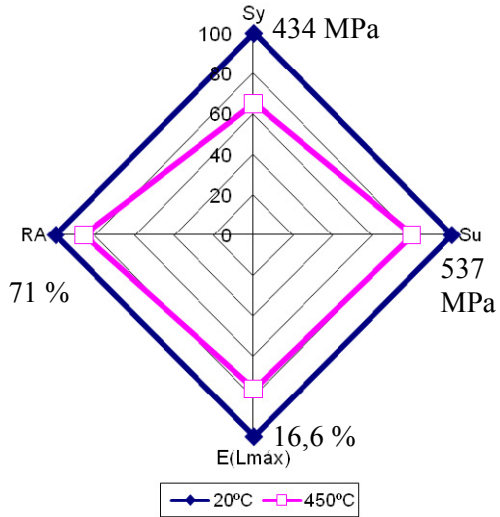
a) S450J0



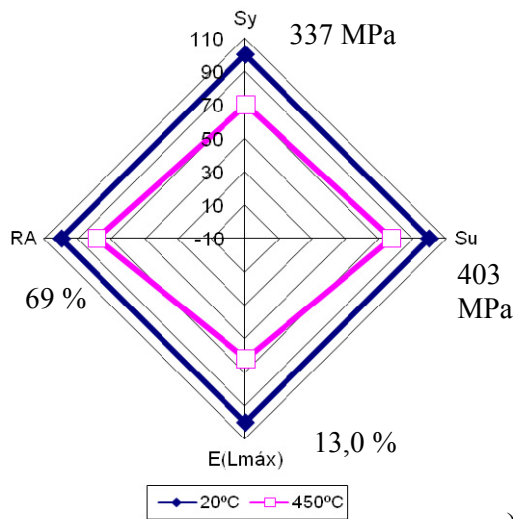
b) S460ML



c) S460M



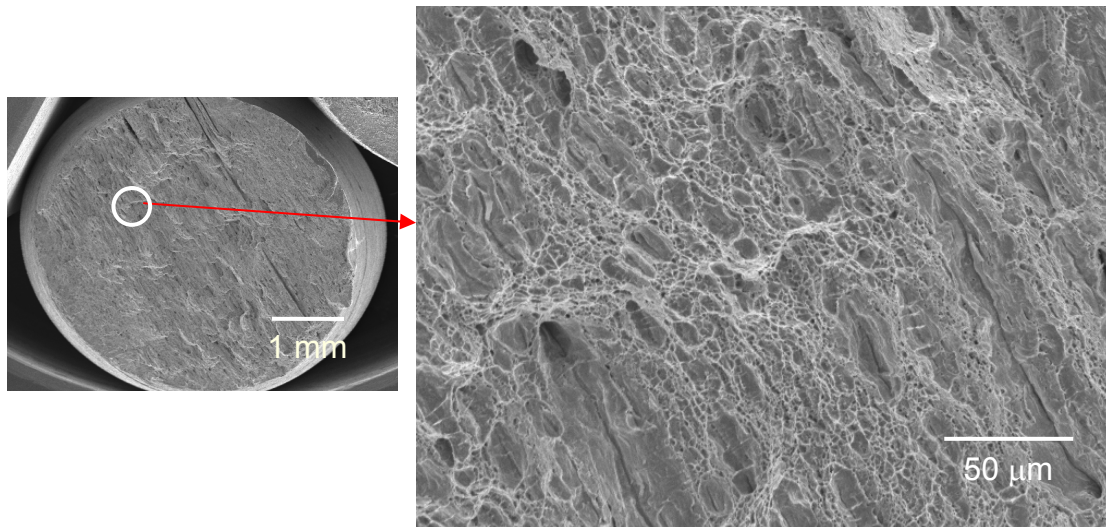
d) S355JR



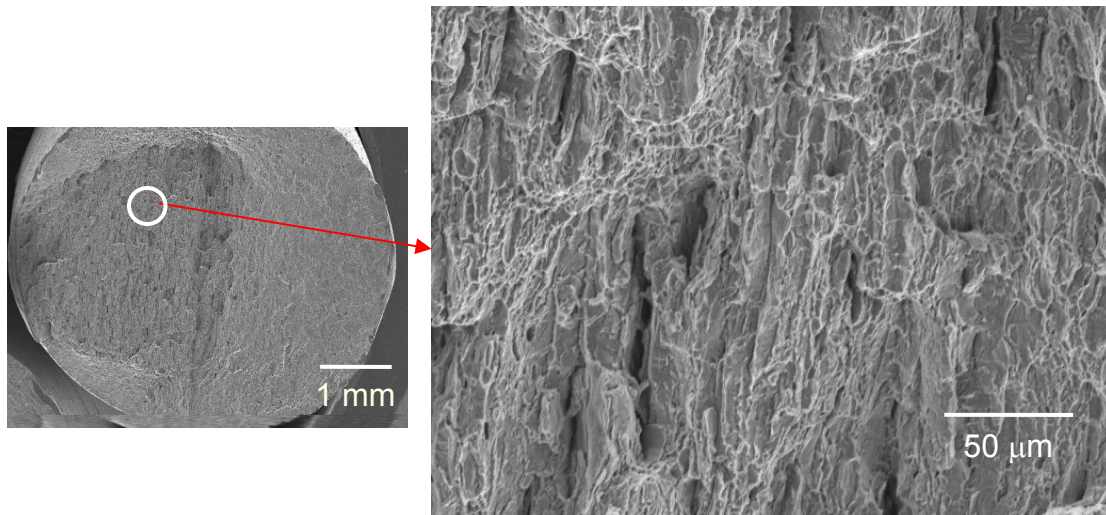
e) S235JR

Figura 3.33. Gráfico-resumen de los ensayos de tracción de aceros estructurales.

Para evaluar el mecanismo de rotura de los aceros ensayados se ha realizado un estudio fractográfico con microscopio electrónico de barrido, cuyos resultados se muestran en las Figuras 3.34 a 3.37. No se pudieron obtener fractografías con calidad de imagen suficiente en las probetas de tracción del acero S460ML debido a oxidación accidental y, por lo tanto, no se muestran.

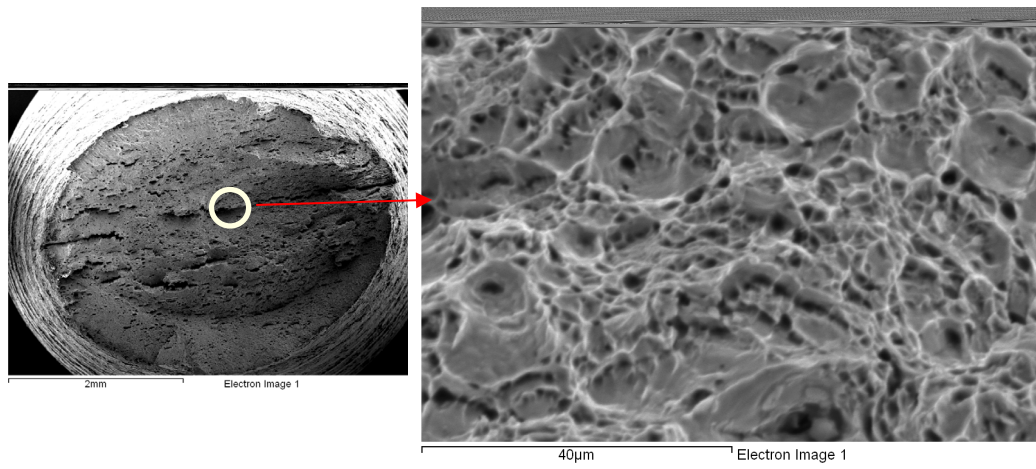


a) Probeta S450J0-F2 (20°C)

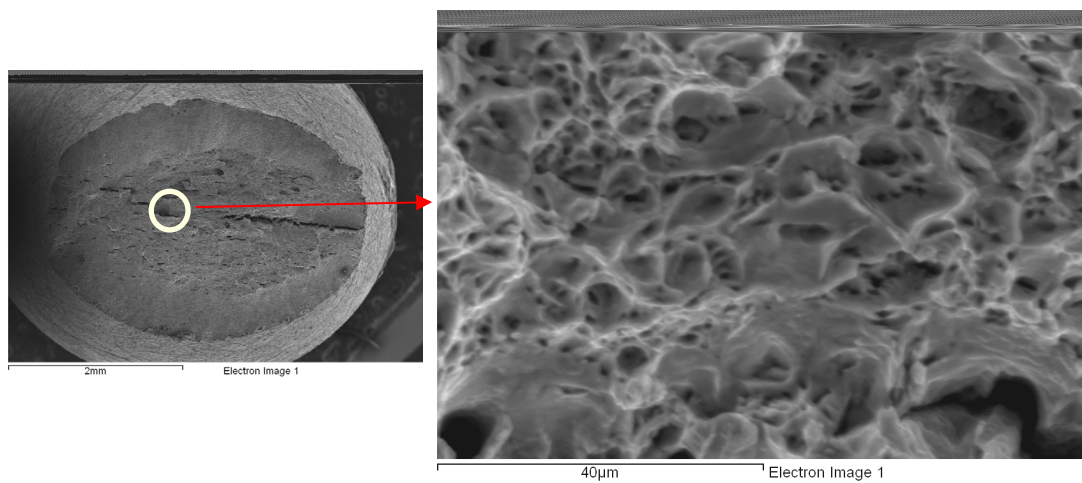


b) Probeta S450J0-F3 (450°C)

**Figura 3.34.** Estudio fractográfico de los ensayos de tracción del acero S450J0.

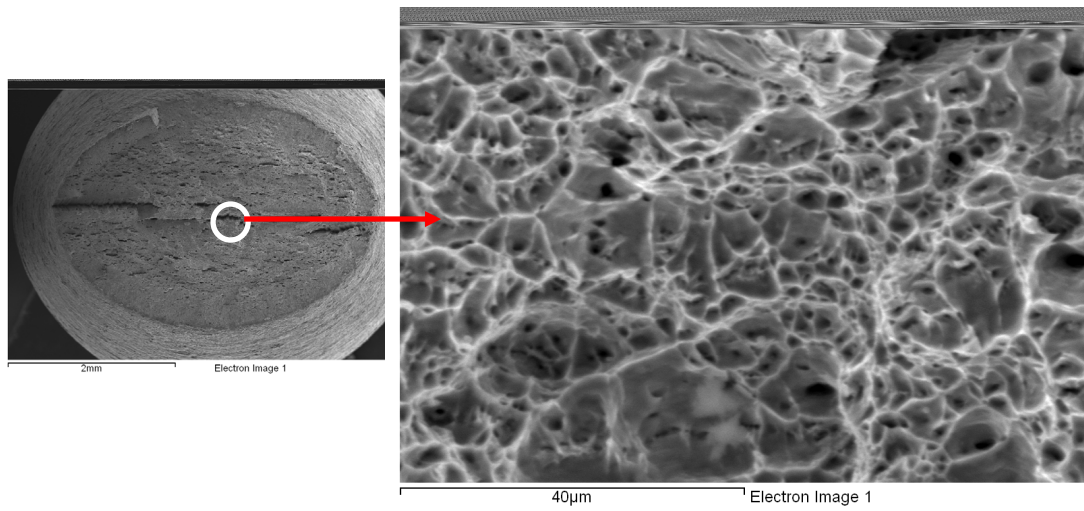


a) Probeta S460M-F1 (20°C).

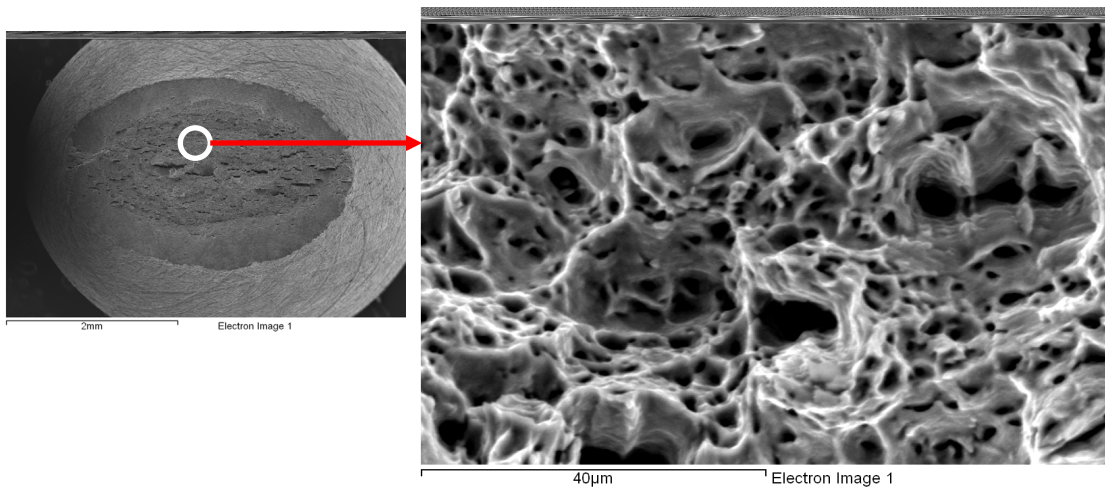


b) Probeta S460M-F3 (450°C).

**Figura 3.35.** *Estudio fractográfico de los ensayos de tracción del acero S460M.*

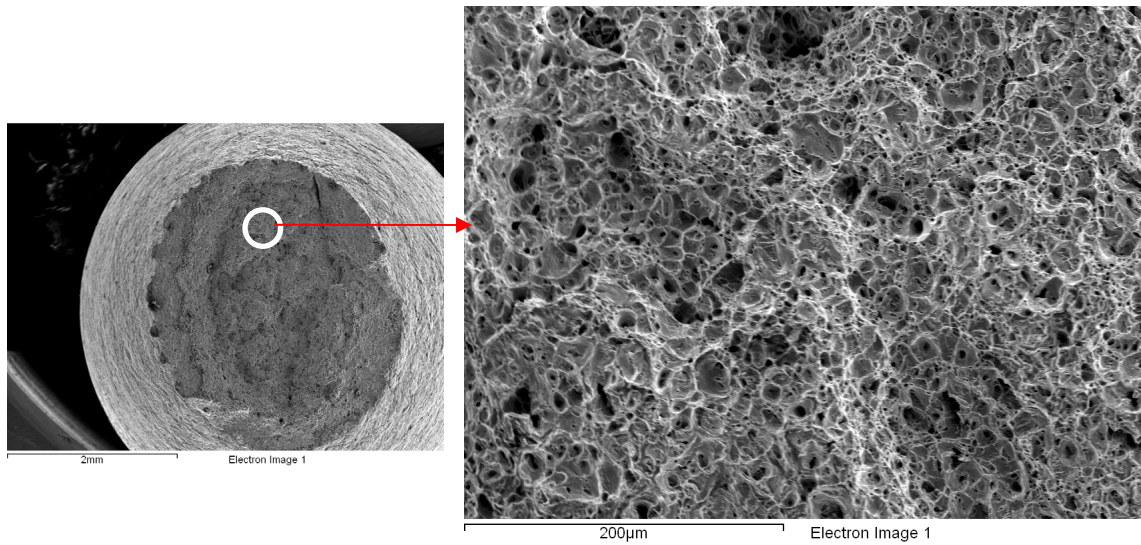


a) Probeta S355JR-F2 (20°C).

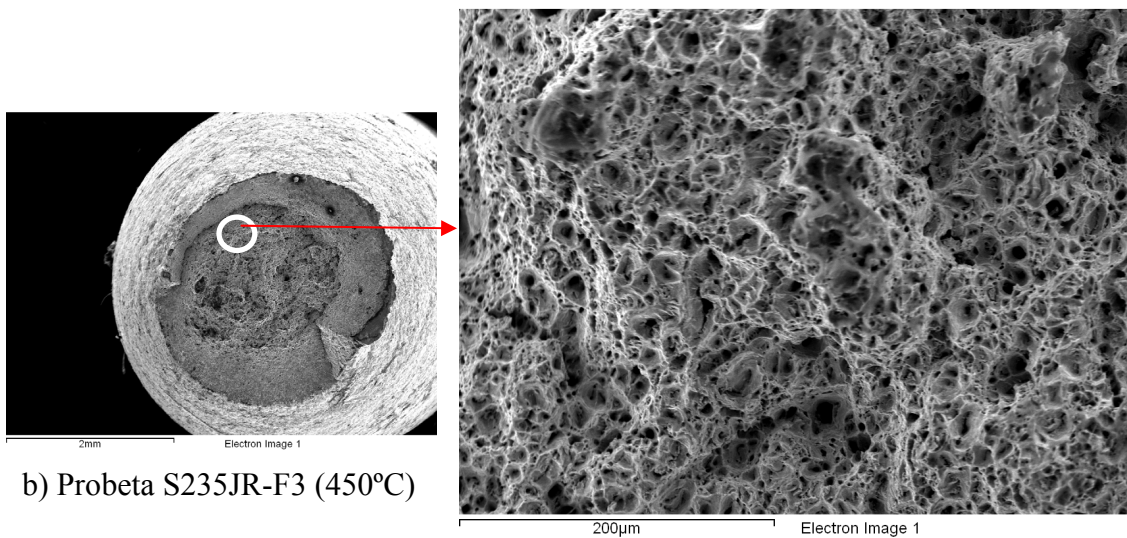


c) Probeta S355JR-F4 (450°C).

**Figura 3.36.** Estudio fractográfico de los ensayos de tracción del acero S355JR.



a) Probeta S235JR-F2 (20°C).



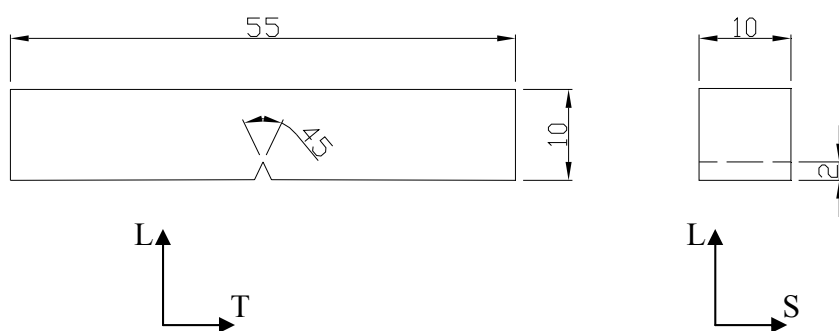
b) Probeta S235JR-F3 (450°C)

**Figura 3.37.** Estudio fractográfico de los ensayos de tracción del acero S235JR.

En general, se observa un mismo mecanismo de fractura similar en todas las probetas, con presencia de microhuecos y elevada deformación. En todos los casos, la única diferencia apreciable entre el mecanismo de rotura a 20°C y a 450°C es el mayor tamaño de los microhuecos en las probetas ensayadas a 450°C, siendo muy notoria esta diferencia en el caso del acero S450J0, que es el que presenta la mayor disminución del parámetro de reducción de área.

### 3.5.2.2. Ensayos de impacto Charpy sobre los aceros no galvanizados

Las probetas empleadas en los ensayos fueron del tipo Charpy-V, mecanizadas según lo indicado en la norma UNE 7475-1 (versión española de la norma EN 10045-1 [92]), tal y como aparece en el esquema de la Figura 3.38. Las probetas fueron extraídas en la orientación TL, a excepción de las probetas del acero S235JR, cuya orientación de extracción fue TS, debido a un error de mecanizado ajeno al autor de esta Tesis. Aún así, y ante la no disponibilidad de más material, se decidió ensayarlo para estudiar el efecto de la temperatura en su comportamiento.



**Figura 3.38.** Esquema de la probeta Charpy-V (medidas en mm).

Radio de entalla: 0,25 mm.

Con estas probetas se realizaron ensayos de resistencia a impacto Charpy instrumentados, según norma UNE-EN ISO 14556 [93]. En estos ensayos se registra la energía absorbida por la probeta y la carga aplicada por el péndulo Charpy sobre ella en función de la deflexión de la misma. La máquina utilizada para los ensayos fue un péndulo Charpy marca AMSLER-(ROELL&KORTHAUS), modelo RKP-300, dotado del software necesario para el registro de datos.

Los ensayos se realizaron sobre los aceros UNE-EN ISO 10025 S450J0, S460ML (de Corus), S460M, S355JR y S235JR, tanto a temperatura ambiente como a 450°C. En este caso no se realizó una curva completa Energía Charpy-Temperatura porque sólo se consideran de interés las dos temperaturas mencionadas. Para calentar las piezas a 450°C se utilizó un horno de mufla marca CARBOLITE FURNACES, modelo CSF 1200. Las probetas se introducían en el horno, se calentaban hasta 450°C, se dejaban atemperar en el horno a la mencionada temperatura durante al menos 20 minutos e inmediatamente después se procedía a su ensayo. Los resultados Fuerza aplicada-

Deflexión y Energía acumulada-Deflexión para todos los aceros se muestran en las Figuras 3.39 a 3.43.

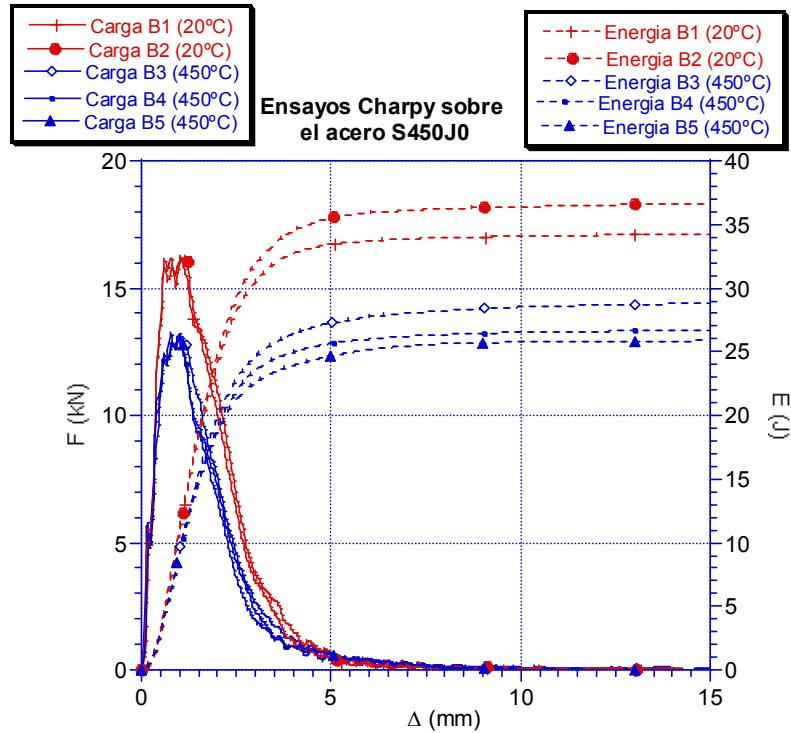


Figura 3.39. Gráficas Carga-Deflexión y Energía absorbida-Deflexión para los ensayos Charpy del acero S450J0.

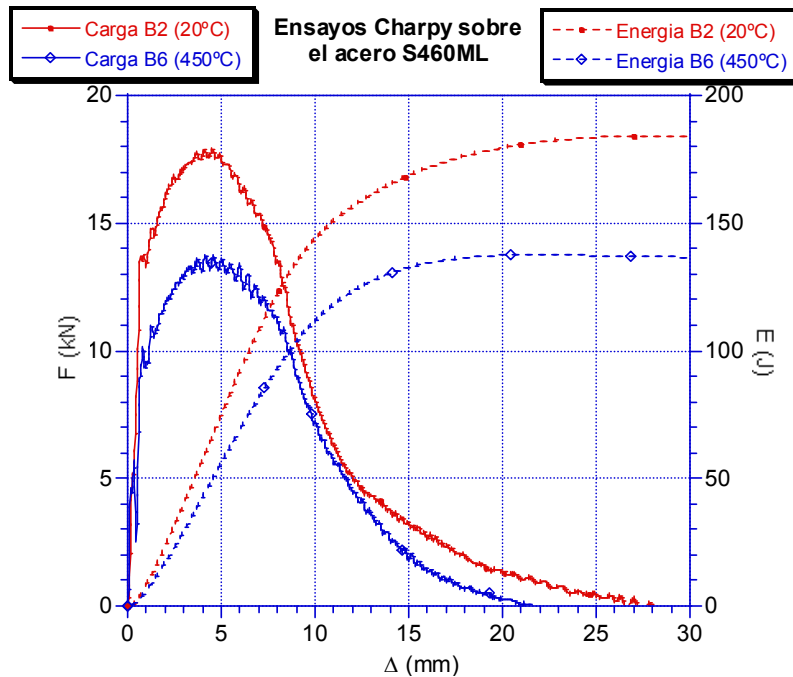
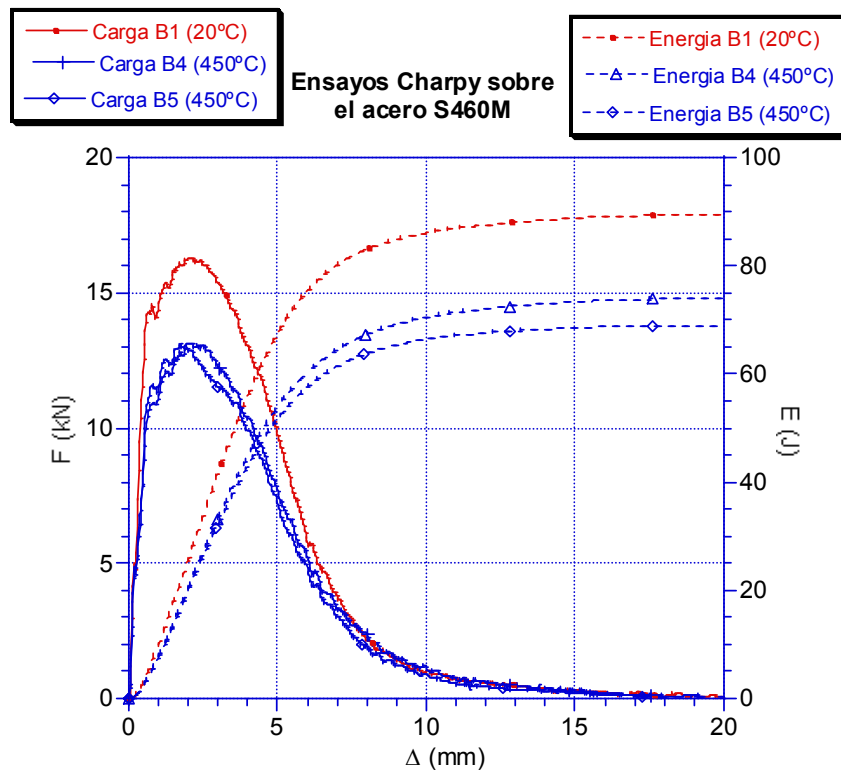
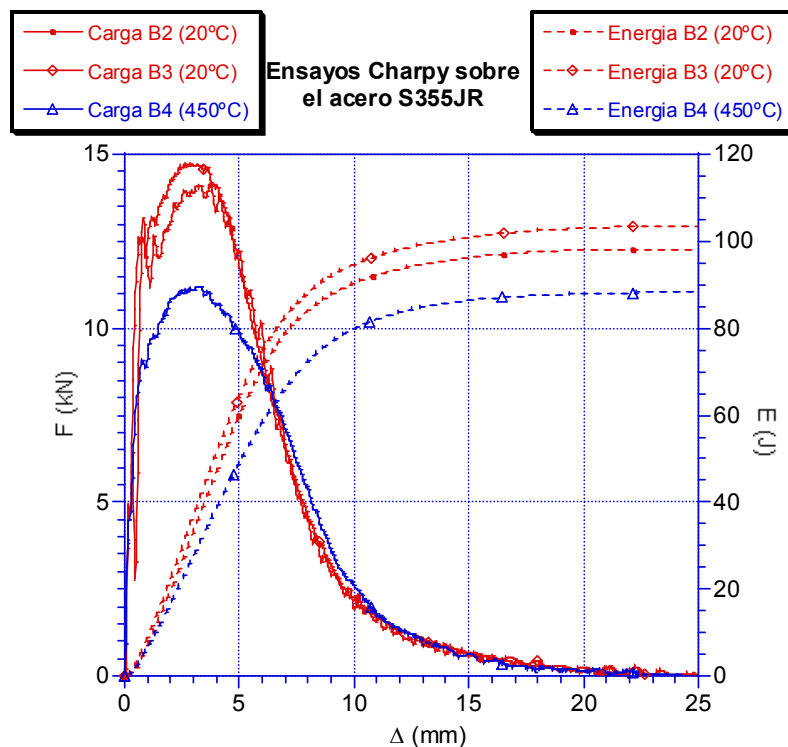


Figura 3.40. Gráficas Carga-Deflexión y Energía absorbida-Deflexión para los ensayos Charpy del acero S460ML de Corus.

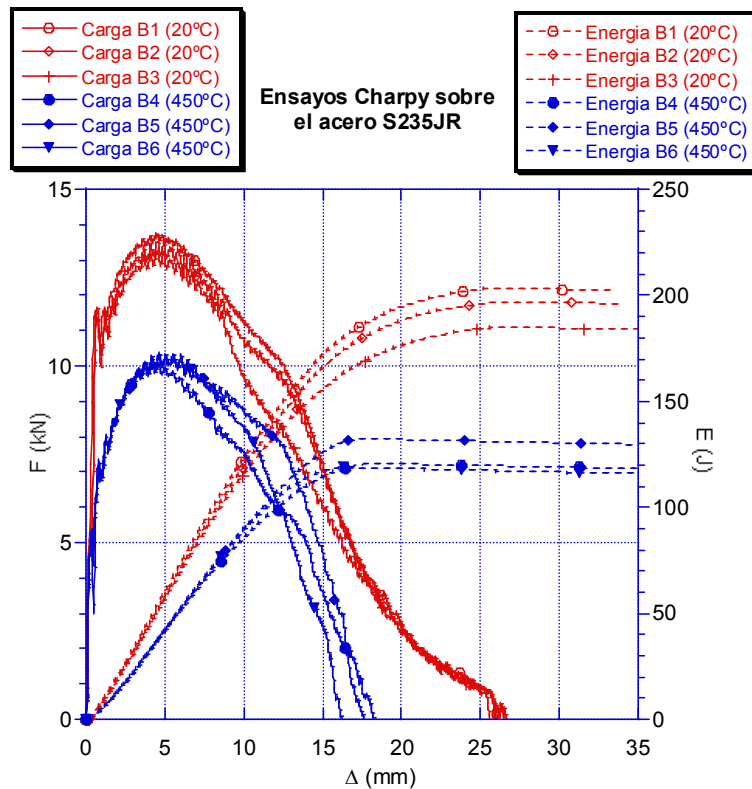




**Figura 3.41.** Gráficas Carga-Deflexión y Energía absorbida-Deflexión para los ensayos Charpy del acero S460M.



**Figura 3.42.** Gráficas Carga-Deflexión y Energía absorbida-Deflexión para los ensayos Charpy del acero S355JR.



**Figura 3.43.** Gráficas Carga-Deflexión y Energía absorbida-deflexión para los ensayos Charpy del acero S235JR (orientación TS).

Estos resultados se expresan numéricamente en las Tablas 3.13 a 3.17 a continuación, donde se exponen los valores de carga máxima soportada por cada probeta, energía de impacto absorbida y el porcentaje de variación del valor medio de las dos magnitudes a 450°C respecto a la temperatura ambiente.

**Tabla 3.13.** Propiedades del acero S450J0 en el ensayo Charpy.

Probeta	S450J0-B1(20°C)	S450J0-B2(20°C)	S450J0-B3(450°C)	S450J0-B4(450°C)	S450J0-B5(450°C)	Variación (%) RT→450°C
Fuerza máx. (kN)	16,2	16,2	13,2	13,2	13,1	- 19
Energía total (J)	34,1	36,2	28,8	26,6	25,7	-23

**Tabla 3.14.** Propiedades del acero S460ML (Corus) en el ensayo Charpy.

Probeta	S460ML-B2 (20°C)	S460ML-B6 (450°C)	Variación (%) RT→450°C
Fuerza máx. (kN)	17,9	13,7	- 23
Energía total (J)	184	138	- 25

**Tabla 3.15.** *Propiedades del acero S460M en el ensayo Charpy.*

Probeta	S460M-B1 (20°C)	S460M-B4 (450°C)	S460M-B5 (450°C)	Variación (%) RT→450°C
Fuerza máx. (kN)	16,2	13,1	13,0	- 20
Energía total (J)	98,7	74,1	69,0	- 28

**Tabla 3.16.** *Propiedades del acero S355JR en el ensayo Charpy.*

Probeta	S355JR-B2 (20°C)	S355JR-B3 (20°C)	S355JR-B4 (450°C)	Variación (%) RT→450°C
Fuerza máx. (kN)	14,1	14,7	11,2	- 22
Energía total (J)	98,2	103	87,9	- 11

**Tabla 3.17.** *Propiedades del acero S235JR en el ensayo Charpy (orientación TS).*

Probeta	B1 (20°C)	B2 (20°C)	B3 (20°C)	B4 (450°C)	B5 (450°C)	B6 (450°C)	Variación (%) RT→450°C
Fuerza máx. (kN)	13,7	13,5	13,2	10,0	10,3	10,2	- 25
Energía total (J)	203	197	185	121	132	119	- 36

Se pueden observar varios hechos significativos:

- A 450°C tanto la energía absorbida en el impacto como la carga máxima soportada por las probetas disminuyen.
- A medida que aumenta la resistencia del acero, o disminuye su grado de tenacidad (los grados de tenacidad, ordenados de mayor a menor, son ML, M, J0 y JR) la resistencia a impacto también disminuye.
- Destaca especialmente la baja resistencia al impacto del acero S450J0, incluso a temperatura ambiente.
- El cambio de orientación de la probeta (acero S235JR con orientación TS) mantiene el efecto de caída de tenacidad y resistencia mecánica con la temperatura.

Un resumen global de los resultados se presenta en los diagramas de barras de la Figura 3.44.

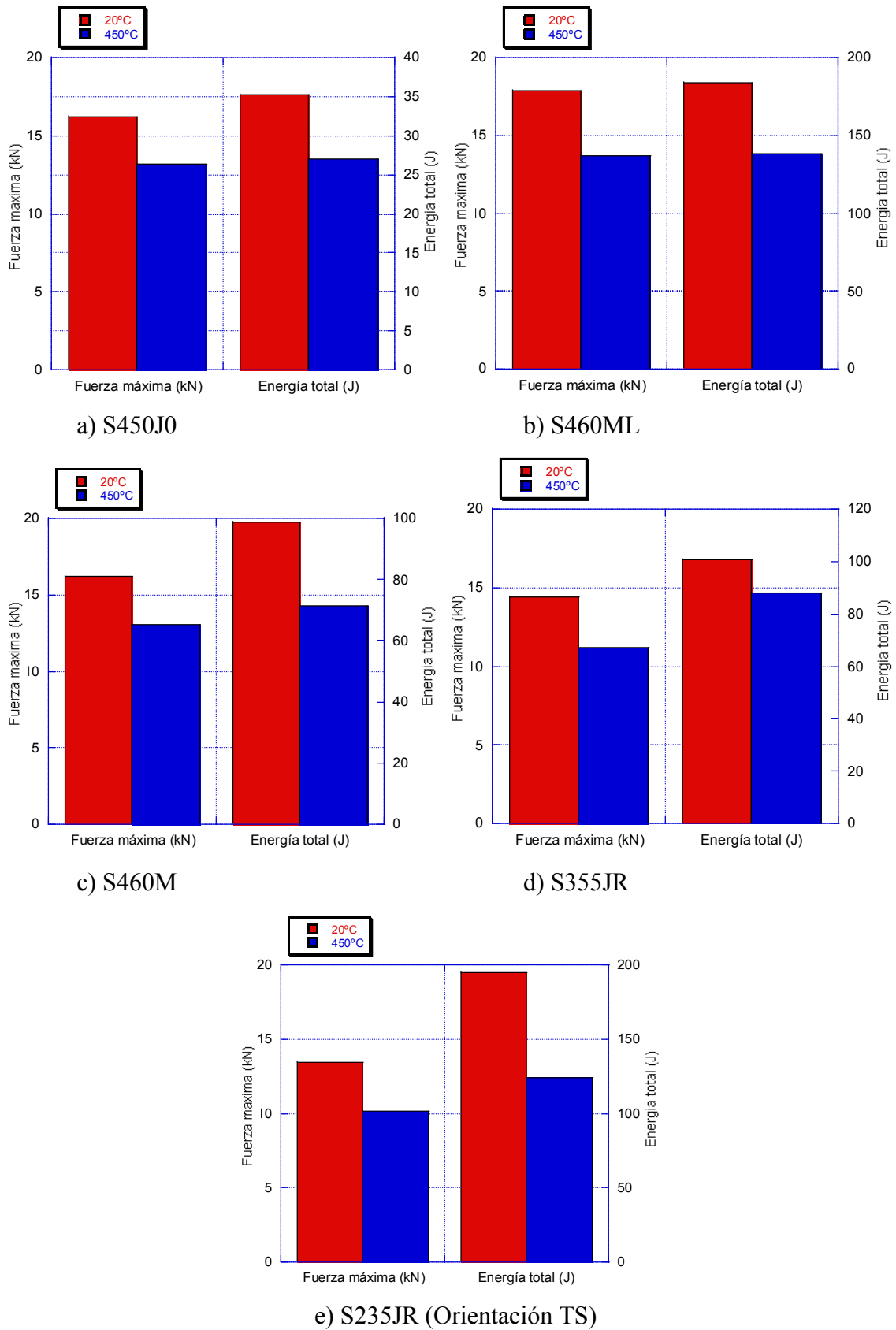
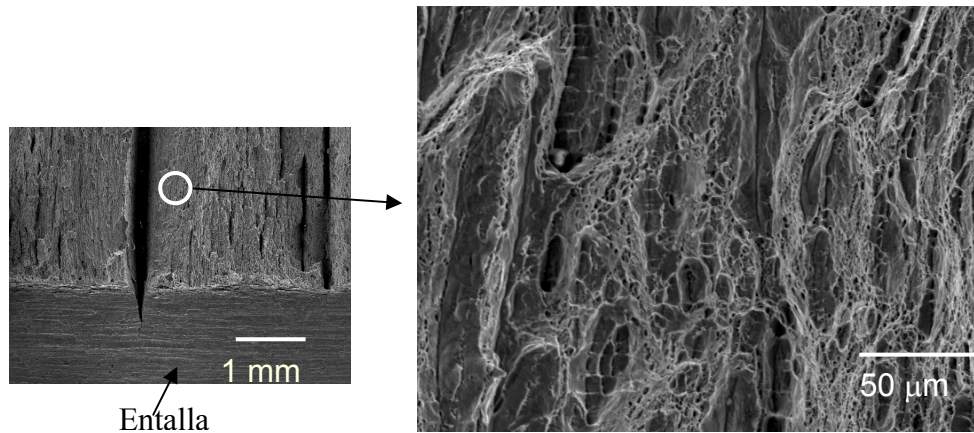
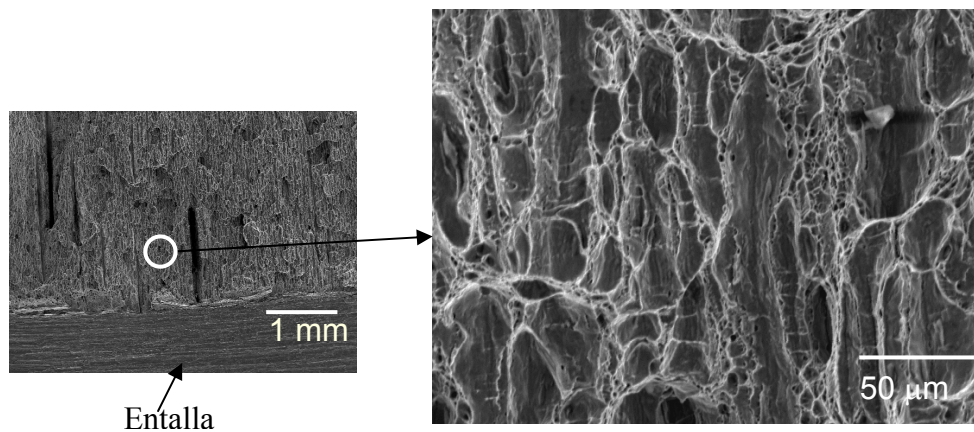


Figura 3.44. Gráfico-resumen de los ensayos Charpy de los aceros estructurales.

Por último, se observaron las superficies de rotura por microscopía electrónica de barrido para analizar posibles cambios en los mecanismos de rotura de las probetas Charpy ensayadas a 450°C con respecto de las ensayadas a temperatura ambiente. Las fractografías correspondientes a todos los aceros ensayados, salvo del acero S235JR del que no se pudieron obtener fractografías de buena calidad, se muestran en las Figuras 3.45 a 3.48.

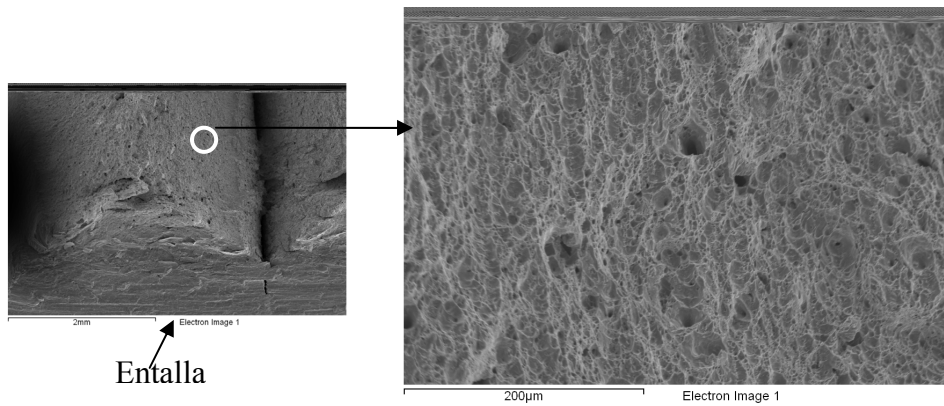


a) Probeta S450J0-B1 (20°C).

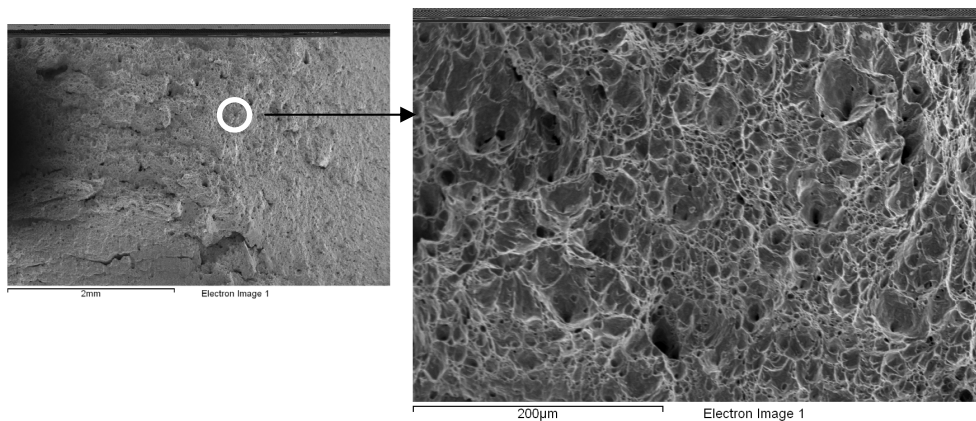


b) Probeta S450J0-B3 (450°C)

**Figura 3.45.** Estudio fractográfico de las probetas de acero S450J0 sometidas a ensayo de impacto Charpy.

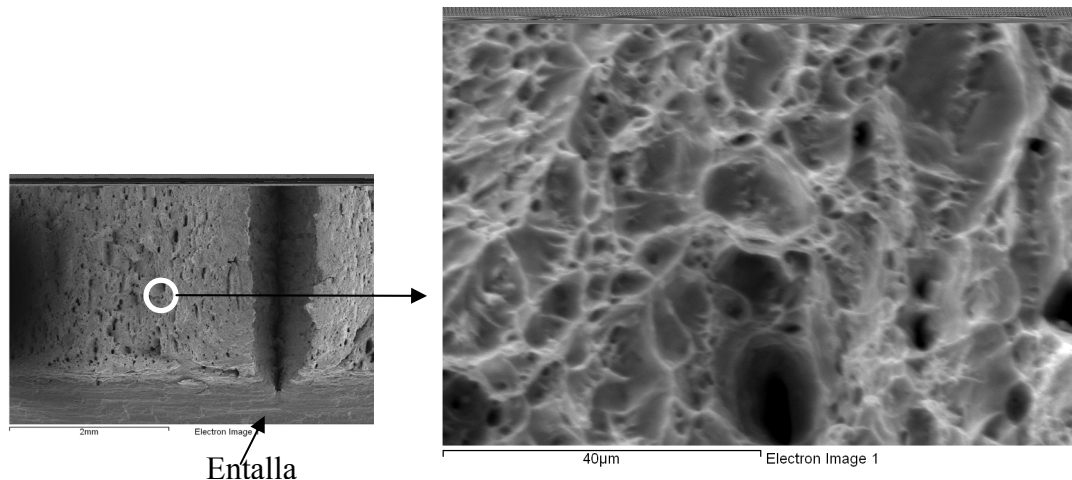


a) Probeta S460ML-B2 (20°C).

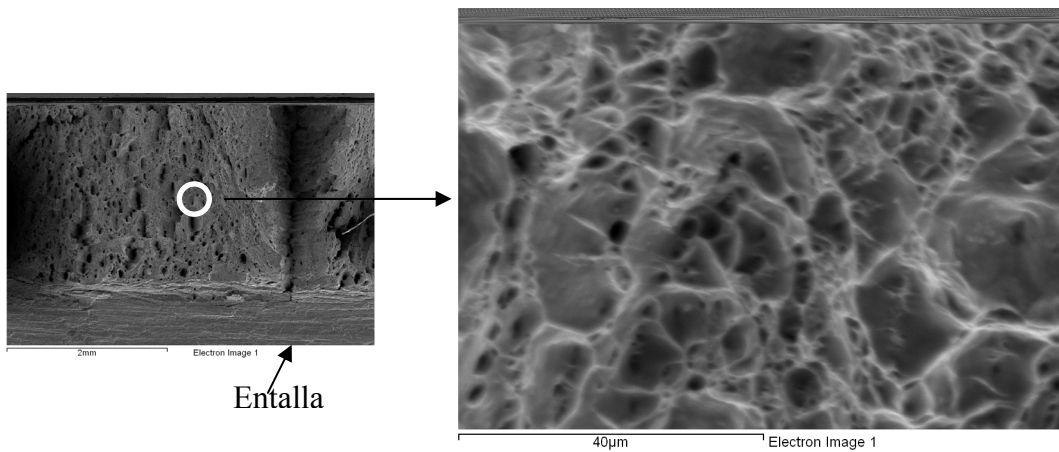


b) Probeta S460ML-B6 (450°C).

**Figura 3.46.** Estudio fractográfico de las probetas de acero S460ML sometidas a ensayo de impacto Charpy.

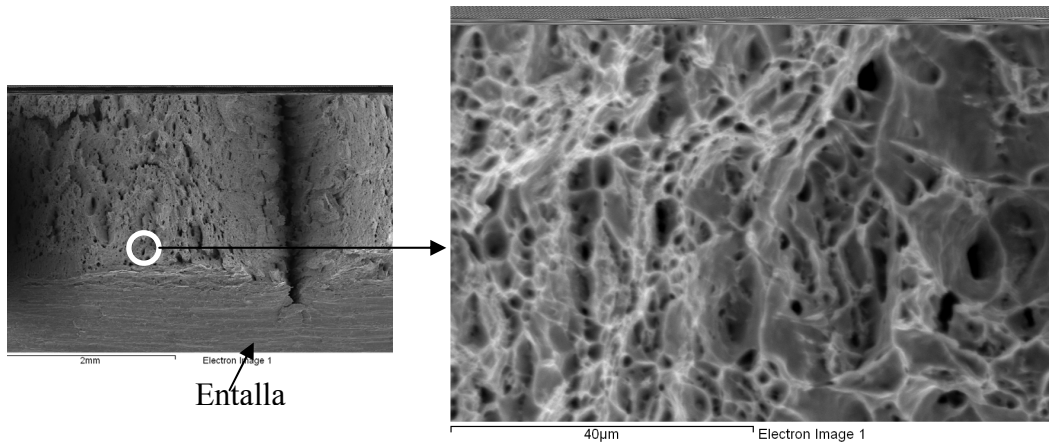


a) Probeta S460M-B1 (20°C).

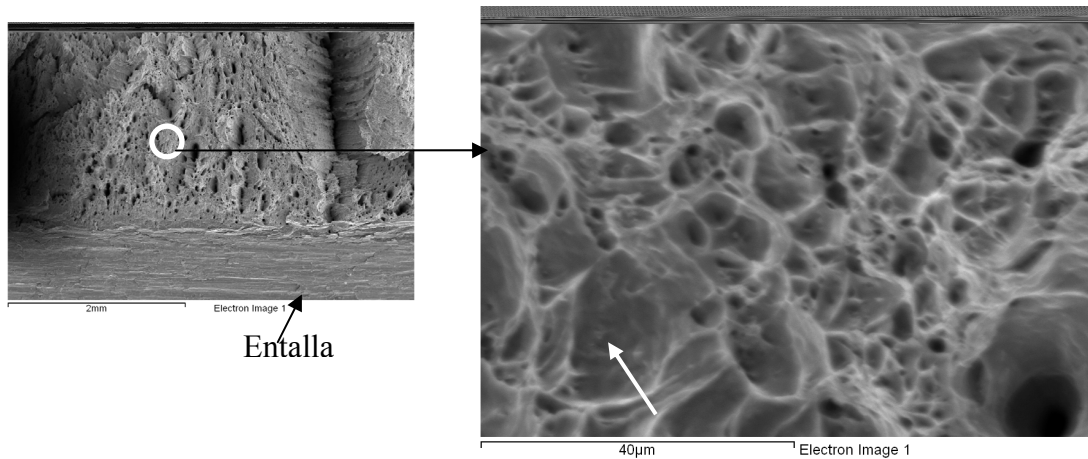


b) Probeta S460M-B5 (450°C).

**Figura 3.47.** Estudio fractográfico de las probetas de acero S460M sometidas a ensayo de impacto Charpy.



a) Probeta S355JR-B2 (20°C).



b) Probeta S355JR-B4 (450°C).

**Figura 3.48.** Estudio fractográfico de las probetas de acero S355JR sometidas a ensayo de impacto Charpy.

Se puede observar que a 20°C existe una gran fisura central, provocada por delaminación, en todos los aceros ensayados. Esto hace que las probetas trabajen como si fueran de menor espesor, pasando de una situación de deformación plana a otra de tensión plana, lo que incrementa su tenacidad [94]. Esa gran fisura o grieta central disminuye o incluso desaparece cuando la probeta se ensaya a 450°C. Salvo por la fisura, en ambas temperaturas la rotura es dúctil por formación de microhuecos, aunque a 450°C éstos tienden a crecer en tamaño. En ocasiones, en zonas aisladas, aparecen microhuecos poco deformados en las superficies de fractura de las probetas ensayadas a 450°C (flecha blanca en Figura 3.48 b)).

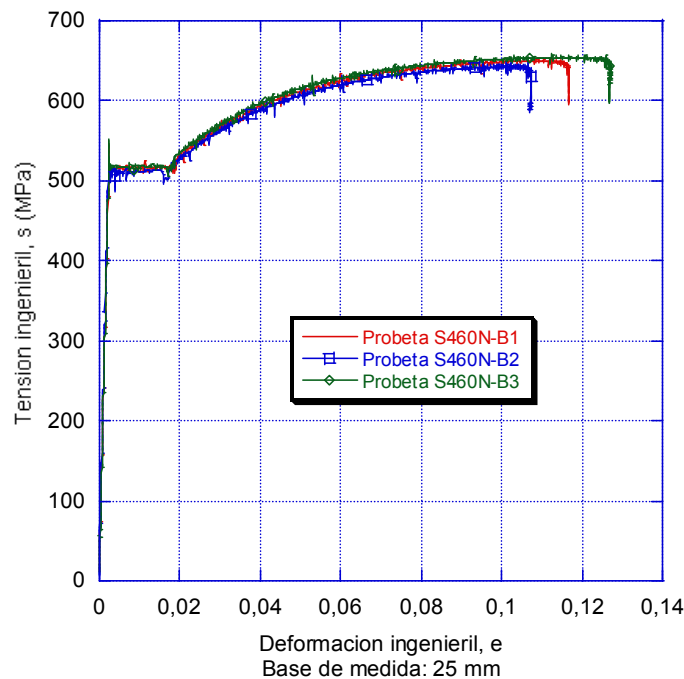


### 3.5.2.3. Ensayos de tracción y de impacto Charpy sobre aceros galvanizados

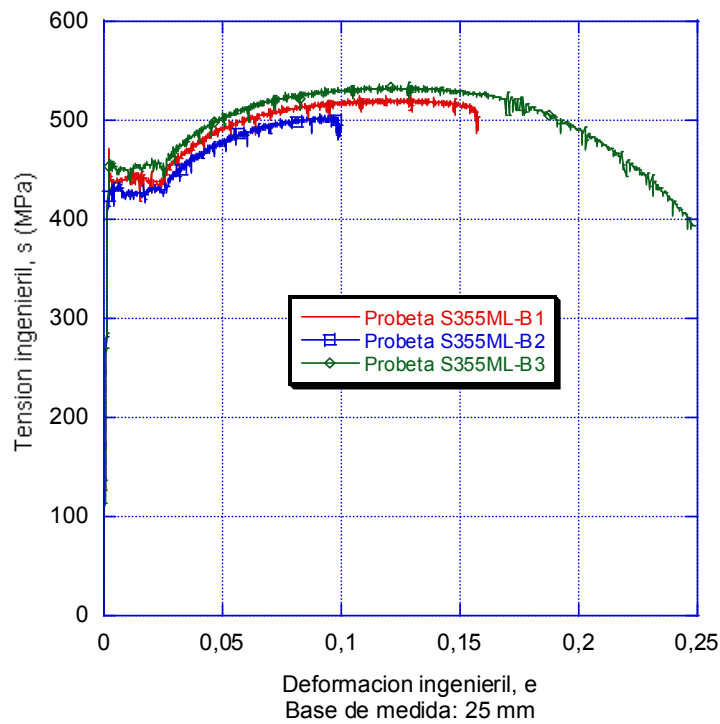
Al objeto de comparar las propiedades de los aceros en estado de recepción con las que manifiestan una vez galvanizados se ensayaron a tracción y a impacto los aceros EN 10025:3 S460N y EN 10025:4 S355ML que fueron proporcionados en estado de galvanizado industrial por el fabricante del acero, Arcelor-Mittal.

En primer lugar se realizaron los ensayos de tracción a temperatura ambiente. Aunque los aceros estaban inicialmente galvanizados, las probetas de tracción perdían su capa protectora de Zn al ser mecanizadas.

En las Figuras 3.49 y 3.50 se muestran sendas gráficas tensión ingenieril-deformación ingenieril con los resultados de las tres probetas ensayadas para cada acero. A continuación se muestran en las Tablas 3.18 y 3.19 las medias de los resultados numéricos obtenidos, junto con los resultados de los materiales sin galvanizar, que fueron facilitados por Arcelor-Mittal. Finalmente, los gráficos de las Figuras 3.51 y 3.52 muestran los resultados comparativamente.



**Figura 3.49.** Gráfica Tensión ingenieril-Deformación ingenieril para los ensayos de tracción del acero EN 10025:3 S460N galvanizado.



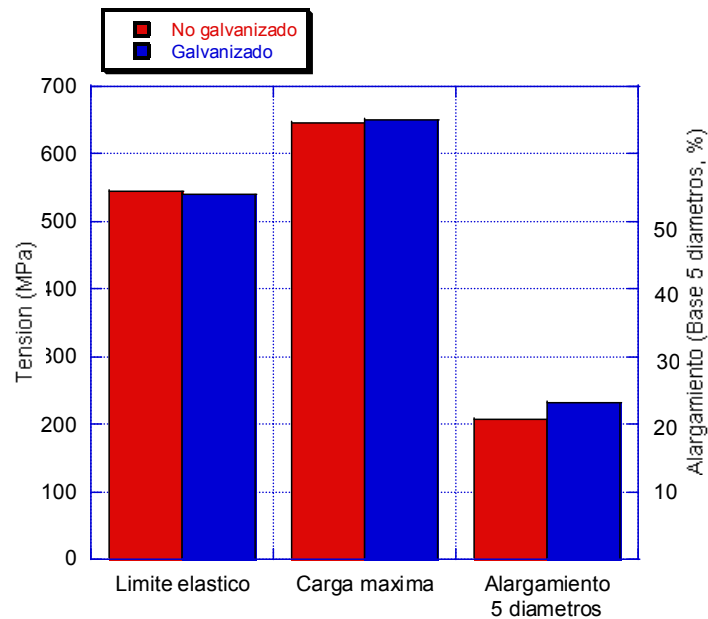
**Figura 3.50.** Gráfica Tensión ingenieril-Deformación ingenieril para los ensayos de tracción del acero EN 10025:4 S355ML galvanizado.

**Tabla 3.18.** Resultados de los ensayos de tracción para el acero galvanizado S460N, junto con los datos del mismo acero sin galvanizar proporcionados por Arcelor-Mittal.

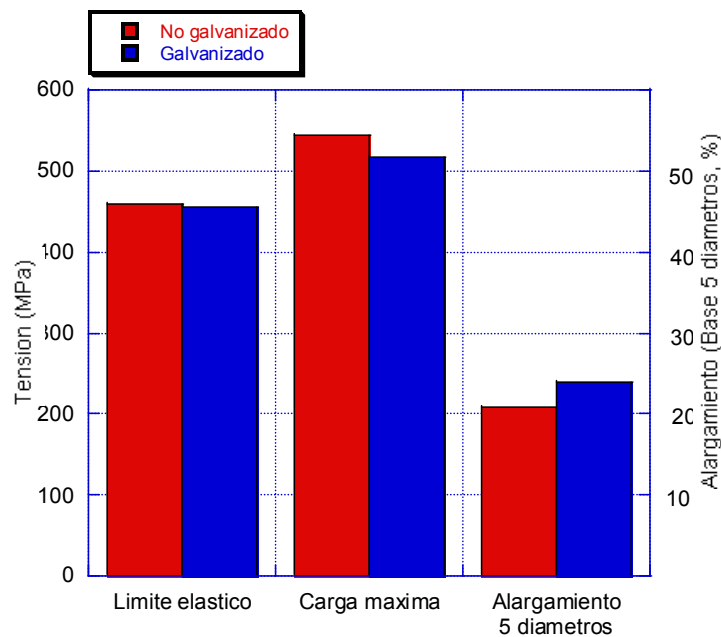
Acero	S460N galvanizado	S460N no galvanizado
Límite Elástico superior (MPa)	541	545
Resistencia a Tracción (MPa)	650	646
Alargamiento en rotura (%)	23	20,8

**Tabla 3.19.** Resultados de los ensayos de tracción para el acero galvanizado S355ML, junto con los datos del mismo acero sin galvanizar proporcionados por Arcelor-Mittal.

Acero	S355ML galvanizado	S355ML no galvanizado
Límite Elástico superior (MPa)	455	459
Resistencia a Tracción (MPa)	518	544
Alargamiento en rotura (%)	24	20,2



**Figura 3.51.** Gráfico comparativo de los datos obtenidos en esta Tesis y los suministrados por Arcelor-Mittal para el acero S460N.



**Figura 3.52.** Gráfico comparativo de los datos obtenidos en esta Tesis y los suministrados por Arcelor-Mittal para el acero S355ML.

Como se puede observar, los resultados en tracción obtenidos antes y después de la galvanización son casi coincidentes. Por lo tanto el acero recupera sus propiedades después de enfriarse desde los 450°C de la galvanización, circunstancia bajo la que el material perdía resistencia y reducía su capacidad de deformación bajo carga máxima.

En cuanto a los ensayos Charpy, se realizaron dos tipos de verificaciones:

1.- Ensayos de impacto instrumentados sobre probetas Charpy de los aceros S460N y S355ML extraídas del alma de perfil galvanizado industrialmente (y que perdían su capa de zinc al ser mecanizadas).

2.- Ensayos sobre probetas Charpy galvanizadas con posterioridad a su extracción del alma de perfiles hechos de los aceros S450J0, S460ML (Corus), S460M y S355JR. La galvanización se realizó en el laboratorio, aplicando un decapado durante 2 horas de HCl (aq) al 15 % y a 35°C, un fluxado de disolución acuosa de  $ZnCl_2 \cdot 4NH_4Cl$  (cuádruple sal) con una concentración de 500 g/L durante 10 minutos a 50°C y un galvanizado con baño de Zn, 1,3 % Pb, 1,1 % Sn y 0,1 % Bi (baño Zn-Pb-Sn-Bi) durante 5 minutos a 450°C.

Los resultados de los ensayos del grupo 1 (probetas mecanizadas a partir de acero galvanizado) se compararon con los valores suministrados por Arcelor-Mittal para los mismos aceros antes de galvanizar. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.20 y revelan que la energía de impacto es comparable, no pudiendo afinarse más el análisis debido a que los resultados han sido obtenidos con diferentes péndulos.

**Tabla 3.20.** Resultados de ensayos de impacto a temperatura ambiente sobre probetas Charpy de los aceros S460N y S355ML extraídas del alma de perfil sin galvanizar y del alma de perfil galvanizada.

Acero	S355ML <sup>a)</sup>	S355ML <sup>b)</sup>	S460N <sup>a)</sup>	S460N <sup>b)</sup>
Energía absorbida (J)	146 ± 11	130 ± 2	46 ± 5	42 ± 1

<sup>a)</sup> Valores medios de 3 probetas mecanizadas después de la galvanización y ensayadas en la Universidad de Cantabria.

<sup>b)</sup> Valores medios de 3 probetas mecanizadas antes de la galvanización y ensayadas en Arcelor-Mittal.

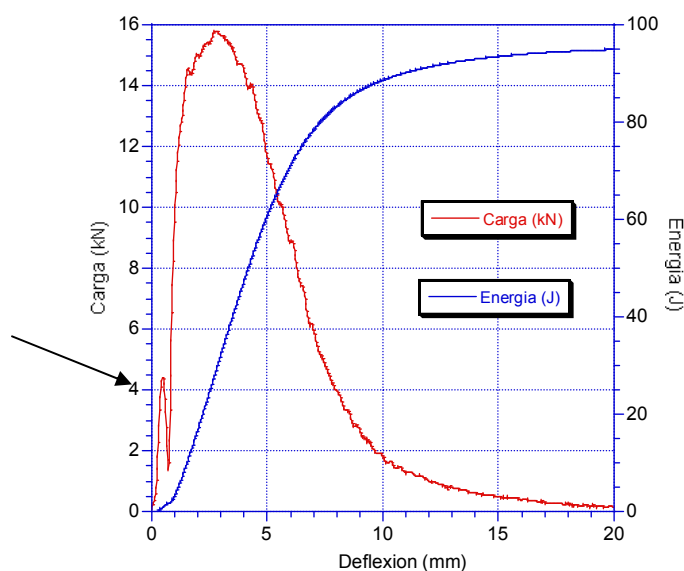
En el grupo 2, referente a los ensayos de probetas Charpy galvanizadas después de su mecanización, los resultados obtenidos también fueron muy parecidos a los de las probetas sin galvanizar, como se muestra en la Tabla 3.21. Debido a la falta de material, no siempre se pudo ensayar más de una probeta por condición. Las diferencias encontradas entre los resultados de probetas galvanizadas y sin galvanizar coinciden con la dispersión habitual en estos ensayos ( $\pm 10-15$  %, como máximo).

**Tabla 3.21.** Resultados de los ensayos de impacto a temperatura ambiente sobre probetas Charpy galvanizadas y sin galvanizar de los aceros S450J0, S460ML (Corus), S460M y S355JR.

Acero	Probetas galvanizadas <sup>a)</sup>			Probetas no galvanizadas <sup>a)</sup>			% variación energía	% variación carga
	Energía absorbida (J)	Carga máxima (kN)	Nº probetas ensayadas	Energía absorbida (J)	Carga máxima (kN)	Nº probetas ensayadas		
S450J0	36,1 ± 1,6	14,8 ± 1,0	2	36,1 ± 1,9	16,2 ± 0,0	2	+ 0 %	- 9 %
S460ML (Corus)	204	19,1	1	184	17,8	1	+11 %	+ 7 %
S460M	91 ± 4	16,3 ± 0,5	3	91	16,2	1	+ 0 %	+ 1 %
S355JR	100	14,4	1	101 ± 4	14,3 ± 0,4	2	- 0 %	+ 0 %

<sup>a)</sup> Se indican valores medios de carga y energía, junto con sus dispersiones en los casos en que se haya podido ensayar más de una probeta en la citada condición.

Se observó que la gráfica Fuerza-Deflexión obtenida variaba ligeramente para las probetas galvanizadas, ya que siempre se detectaba un primer pico, relativamente ancho, correspondiente a la rotura de la capa protectora de Zn, cuyos compuestos Fe-Zn son frágiles, y luego un pico mayor correspondiente a la fractura del acero, como se ve en el ejemplo de la Figura 3.53.



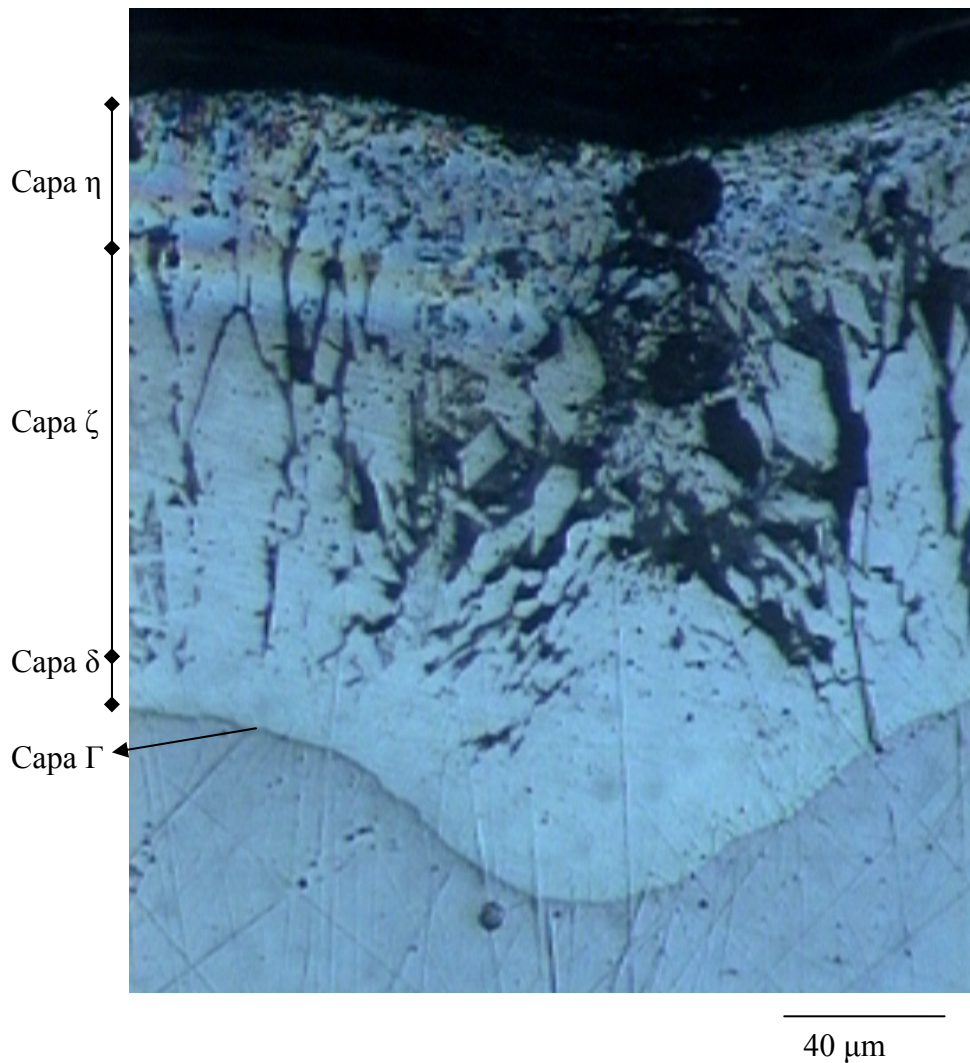
**Figura 3.53.** Gráficos Carga-Deflexión y Energía-Deflexión para la probeta galvanizada S355JR-B9. Se indica con una flecha el primer pico de la gráfica carga-deflexión correspondiente a la rotura del recubrimiento de Zn de la probeta.

### **3.6. Caracterización microestructural del recubrimiento**

Después de realizar la caracterización mecánica convencional de varios de los aceros estructurales más utilizados a temperatura ambiente, a 450°C y tras la galvanización, en este apartado se lleva a cabo la caracterización microestructural de los recubrimientos de Zn de estos aceros obtenidos industrialmente.

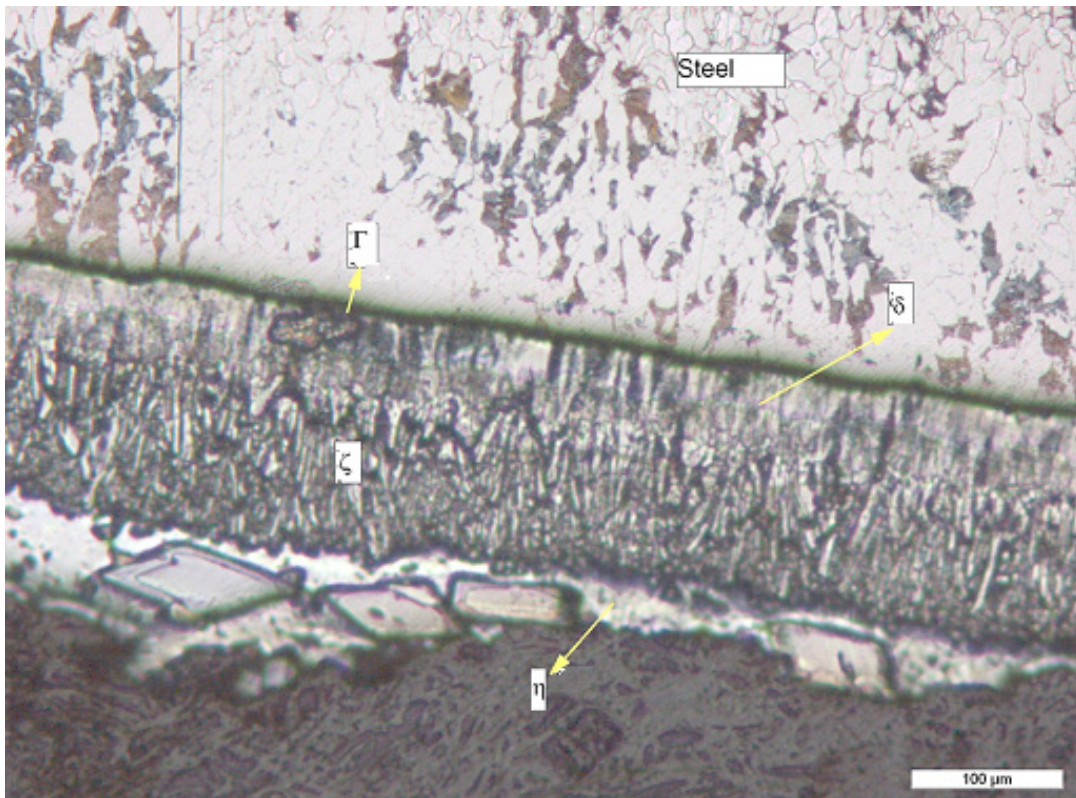
La microestructura de los recubrimientos de Zn obtenidos con los baños de galvanización tradicionales o “Prime Western”, compuestos de Zn y aproximadamente un 1 % de Pb es muy conocida, y ya se presentó en la Figura 2.3 [17]. Por lo tanto, en este bloque se aborda la microestructura de los recubrimientos obtenidos con los baños Zn-Pb-Sn-Bi. También se ha mencionado en el Capítulo 2, Apartado 2.7.3.1, que una peculiaridad de la microestructura de los recubrimientos resultantes de los baños Zn-Pb-Sn-Bi era que el Sn y el Bi se acumulaban encima de la capa  $\zeta$ , lo que creaba una barrera que permitía controlar el espesor de recubrimiento [72, 73].

Con este conocimiento previo, se comenzó el estudio con un análisis del recubrimiento de Zn del acero S460N suministrado por Arcelor-Mittal, obtenido con un baño de Zn-Pb-Sn-Bi. Este análisis consistió en la observación del recubrimiento por microscopio óptico. En la Figura 3.54 se muestran la micrografía obtenida del recubrimiento de Zn, sin ataque químico, en el que se marcan las distintas capas de compuestos Fe-Zn. El espesor total es de unos 150  $\mu\text{m}$ , y en algunos puntos de la superficie del acero base se detectan entallas producidas por disolución del acero en el Zn líquido. Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio óptico marca NIKON EPIPHOT, con un software de tratamiento de imágenes adecuado.



**Figura 3.54.** Metalografía obtenida por microscopio óptico de un recubrimiento de galvanización sin ataque químico sobre el acero S460N.

Antes de seguir con el examen del recubrimiento en el microscopio electrónico, se buscó reproducir el mismo recubrimiento en el laboratorio, siguiendo el mismo procedimiento que el indicado en el Apartado 3.5.2.3 para las probetas Charpy. En la metalografía de la Figura 3.55 se observa el recubrimiento obtenido en laboratorio para el acero S450J0, pero atacado 3 segundos con nital al 5 % con el objeto de observar si el tamaño y disposición de los cristales de las capas de Zn corresponde con lo descrito teóricamente. Se puede apreciar que los cristales de los compuestos Zn-Fe y del Zn puro en la capa  $\eta$  se corresponden con los esperados, así como el espesor total del recubrimiento. Se observa, como también era previsible, un gran número de grietas y huecos en las capas  $\delta$  y  $\zeta$ .

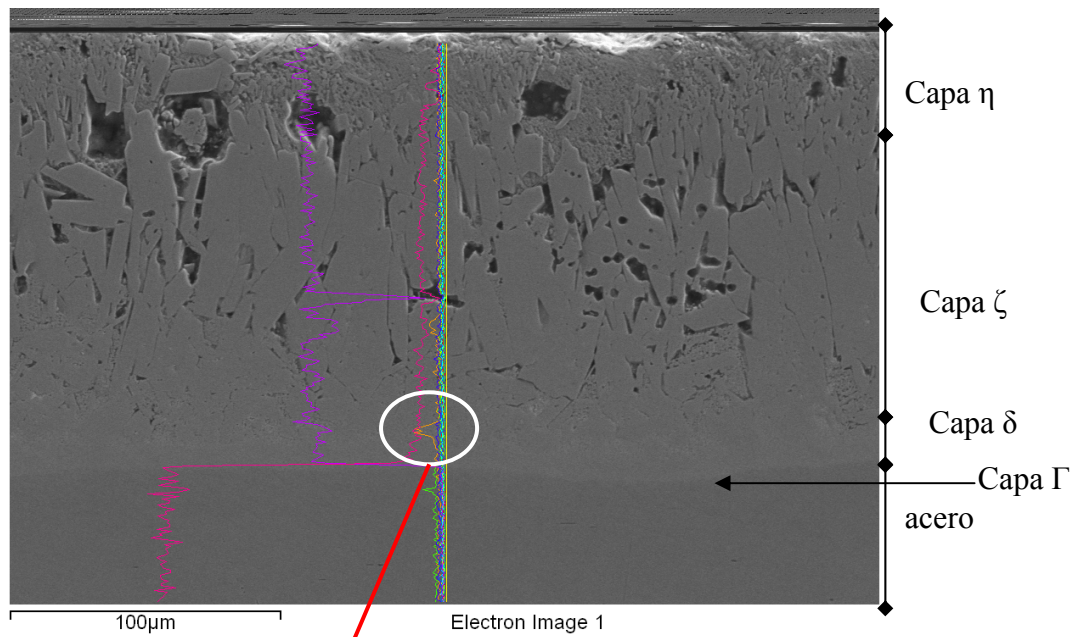


**Figura 3.55.** Recubrimiento obtenido en laboratorio para el acero S450J0, atacado con nital al 5 % durante 3 segundos a temperatura ambiente.

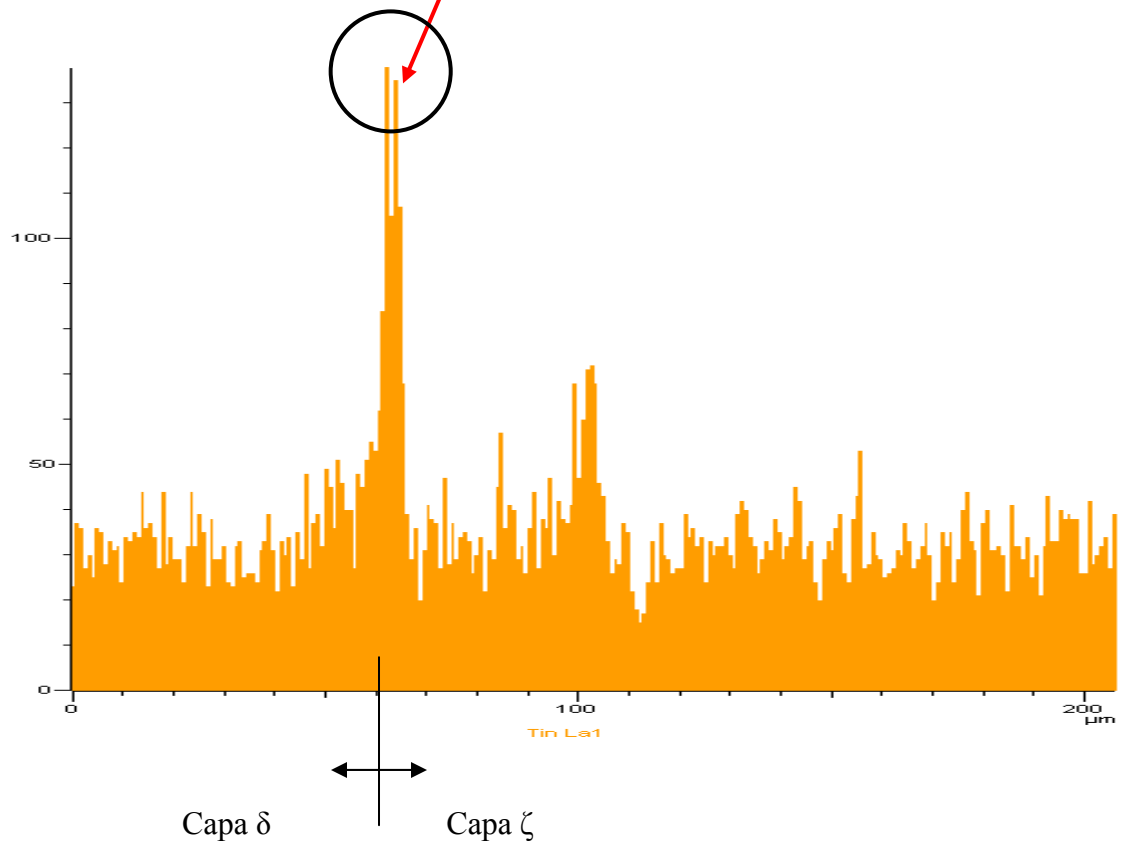
Una vez comprobado que los recubrimientos industriales suministrados se corresponden con los experimentales obtenidos en laboratorio a pequeña escala, se procedió al examen en el microscopio electrónico y espectrómetro EDS de los recubrimientos obtenidos industrialmente con baños Zn-Pb-Sn-Bi sobre los aceros S460N y S355ML suministrados por Arcelor-Mittal.

Como observación interesante se detectó un aumento de la concentración de Sn y en ocasiones de Pb en determinados puntos del recubrimiento, en especial justo en el límite entre las capas  $\delta$  y  $\zeta$ . Se pueden ver ejemplos en las Figuras 3.56 y 3.57.



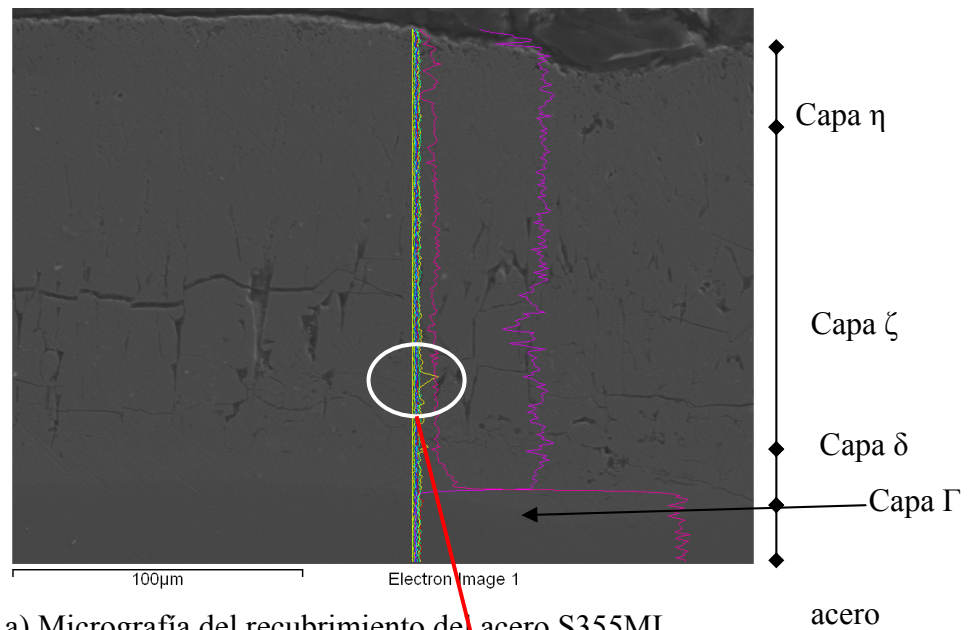


a) Micrografía del recubrimiento del acero S460N.

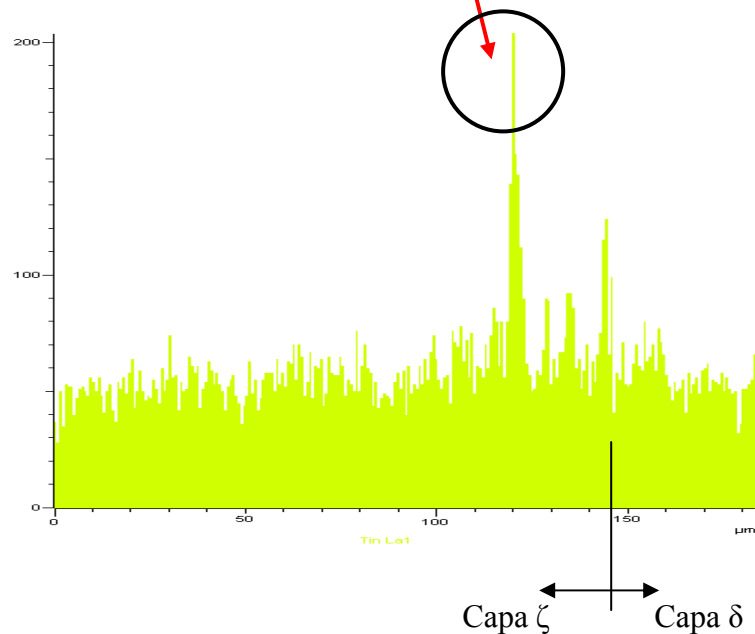


b) Perfil de composición de Sn a lo largo de la línea marcada en a).

**Figura 3.56.** Micrografía y microanálisis semicuantitativo del Sn a lo largo del recubrimiento de Zn sobre el acero S460N.



a) Micrografía del recubrimiento del acero S355ML

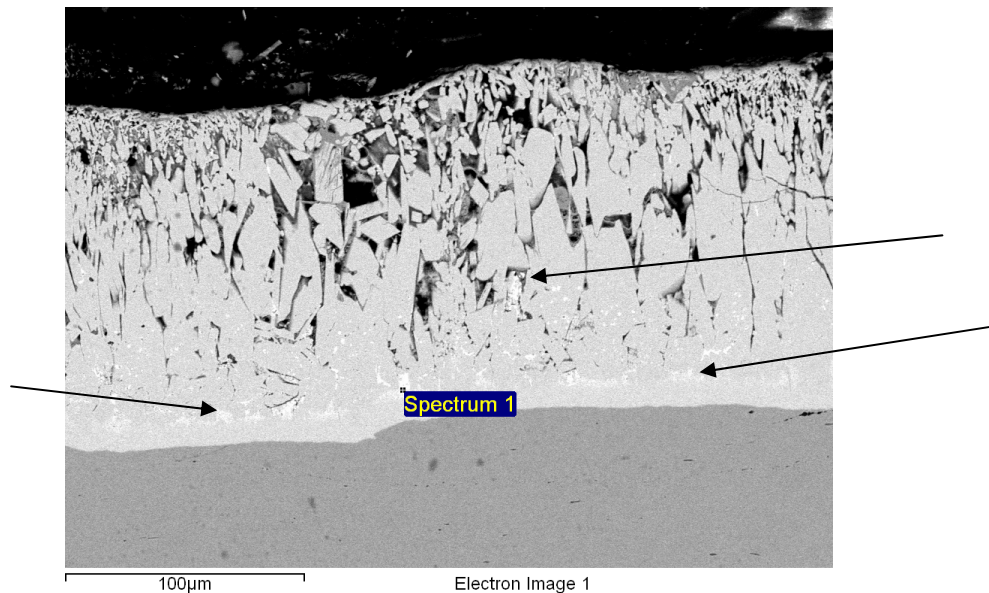


b) Perfil de composición de Sn a lo largo de la línea marcada en a).

**Figura 3.57.** Micrografía y microanálisis semicuantitativo del Sn a lo largo del recubrimiento de Zn sobre el acero S355ML.

A la vista de estos resultados se decidió cambiar de técnica de adquisición de imágenes en el microscopio electrónico de barrido, y en lugar de analizar imágenes obtenidas por electrones secundarios se optó por estudiar imágenes captadas por electrones retrodispersados [95]. Con esta técnica se obtiene un mejor contraste composicional del material estudiado, aunque la calidad del relieve topográfico disminuya.

Con la técnica de electrones retrodispersados se examinaron los recubrimientos de los aceros galvanizados S460N, S355ML y S460ML suministrados por Arcelor-Mittal, observándose numerosas manchas blancas en los recubrimientos en el límite entre las capa  $\delta$  y  $\zeta$ , como se había puesto de manifiesto con la técnica de observación anterior y, además, a lo largo del espesor de la capa  $\zeta$ . Los microanálisis de esas manchas blancas revelaron concentraciones de Sn y Pb considerablemente más altas que en el baño original (1,1 y 1,3 % en peso, respectivamente). Las microfotografías y los correspondientes microanálisis se muestran en las Figuras 3.58 a 3.60, donde se señalan con flechas algunos ejemplos de manchas blancas.

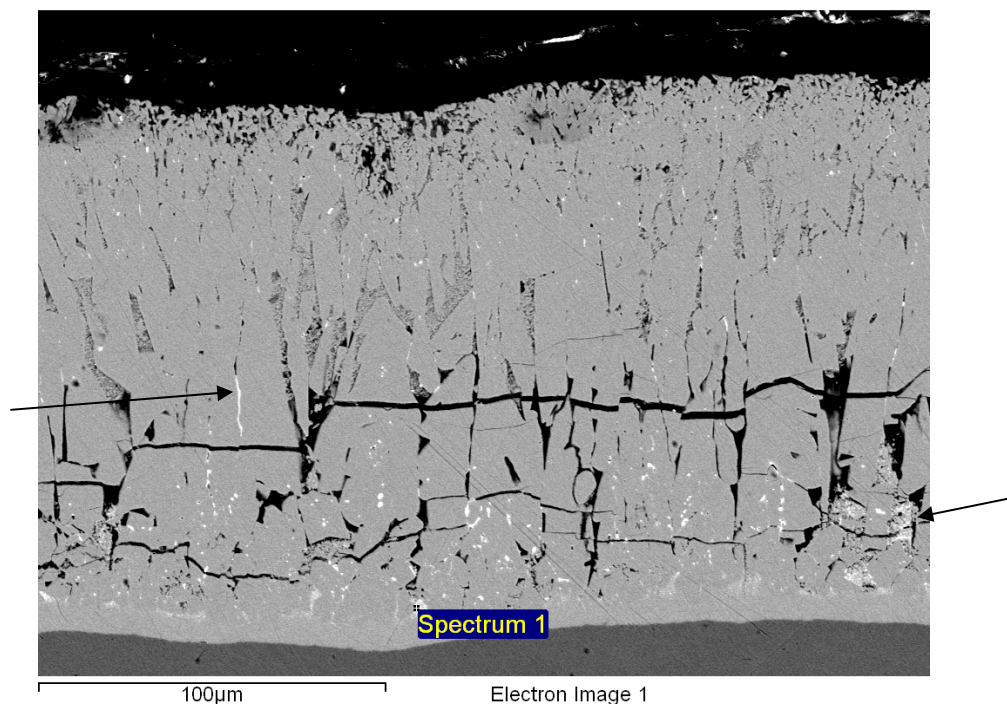


a) Micrografía del recubrimiento

Elemento	% en peso	% atómico
Al	0,18	0,49
Fe	6,24	8,28
Cu	0,66	0,77
Zn	70,55	79,84
<b>Sn</b>	<b>8,87</b>	<b>5,53</b>
<b>Pb</b>	<b>14,7</b>	<b>5,08</b>
Bi	---	---

b) Resultados del microanálisis EDS del punto señalado en el apartado a).

**Figura 3.58.** Micrografía del recubrimiento y microanálisis de una “mancha blanca” del mismo para el acero S460N galvanizado industrialmente en un baño Zn-Pb-Sn-Bi.

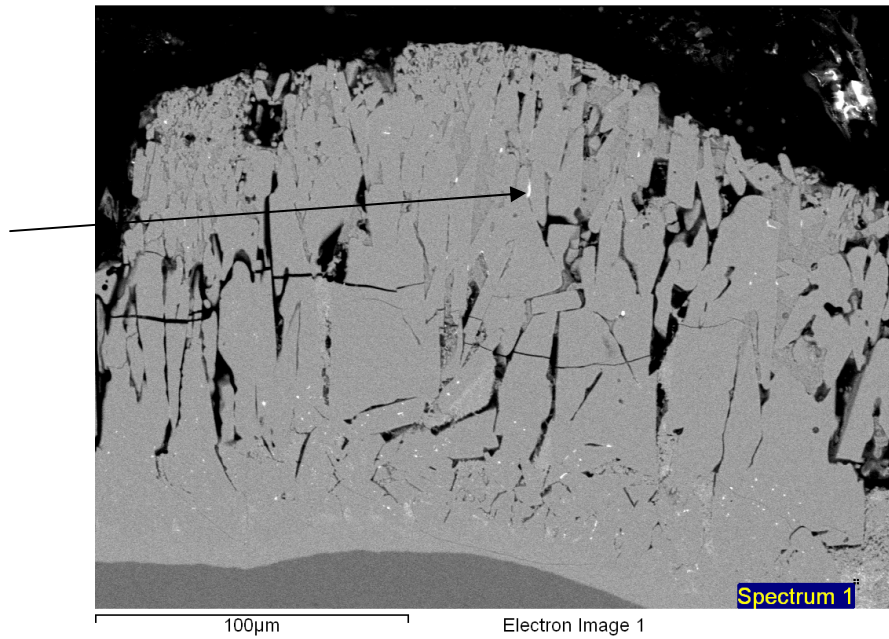


a) Micrografía del recubrimiento

Elemento	% en peso	% atómico
Al	0,12	0,30
Fe	7,77	10,06
Ni	0,75	0,90
Zn	74,73	81,54
<b>Sn</b>	<b>2,26</b>	<b>1,39</b>
<b>Pb</b>	<b>16,63</b>	<b>5,81</b>
Bi	---	---

b) Resultados del microanálisis EDS del punto señalado en el apartado a).

**Figura 3.59.** Micrografía del recubrimiento y microanálisis de una “mancha blanca” del mismo para el acero S355ML galvanizado industrialmente en un baño Zn-Pb-Sn-Bi.



a) Micrografía del recubrimiento.

Elemento	% en peso	% atómico
Al	0.06	0.15
Mn	0.64	0.81
Fe	6.22	7.73
Ni	0.28	0.33
Zn	80.2	85.87
<b>Sn</b>	<b>3.51</b>	<b>2.05</b>
<b>Pb</b>	<b>9.14</b>	<b>3.06</b>
Bi	---	----

b) Resultados del microanálisis EDS realizado en el punto señalado en el apartado a).

**Figura 3.60.** Micrografía del recubrimiento y microanálisis de una “mancha blanca” del mismo para el acero S460ML galvanizado industrialmente en un baño Zn-Pb-Sn-Bi.

Por lo tanto, se demuestra que, efectivamente, el Sn y el Pb tienden a formar una capa discontinua en el recubrimiento de galvanización, que podría actuar como barrera al crecimiento del recubrimiento. Sin embargo, al menos para los aceros estudiados, la localización de esa capa de concentrado de Sn y Pb se sitúa más bien en los límites de las capas  $\delta$  y  $\zeta$ , no por encima de la capa  $\zeta$  como sostenían Beguin y Pankert [72, 73].

### **3.7. Consideraciones finales sobre los efectos de la galvanización en la microestructura y resistencia de los aceros estructurales**

En el presente capítulo se han presentado los resultados de los siguientes ensayos:

1.- Una determinación microestructural de un caso real de fallo durante la galvanización, incluyendo ensayos de microdureza, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se han obtenido los siguientes hallazgos:

- El fallo ha originado una grieta que recorre los bordes de grano ferríticos.
- La grieta, de 13 mm de longitud, aunque comienza en la zona de cordón de soldadura, donde la microestructura es de ferrita acicular, continúa hasta 8 mm en el acero base ferrítico-perlítico, algo más blando, sin detenerse. Esta información prueba la teoría admitida en la bibliografía [27] de que el acero base también es susceptible a la fragilización durante la galvanización, no sólo las estructuras endurecidas.
- Se acumula estaño en el frente de fisura, junto con plomo y bismuto en menor cantidad.
- Se ha detectado la presencia en zonas cercanas al frente de fisura de un compuesto intermetálico, el FeSn.

2.- Tras la correspondiente selección de aceros susceptibles a fallo durante la galvanización y la elaboración de un plan de ensayos, se ha realizado una caracterización microestructural y mecánica de los materiales seleccionados, llegándose a las siguientes conclusiones:

- Todos los aceros estructurales analizados son ferrítico-perlíticos, con tamaños de grano decrecientes a medida que se aumenta el grado de tenacidad o la resistencia, y con numerosas inclusiones para los grados de tenacidad más bajos (JR y J0).
- Todos los aceros estructurales estudiados no sólo pierden resistencia mecánica a 450°C, la temperatura habitual de galvanización, como se sostiene en la bibliografía técnica [64], sino que también pierden ductilidad y resistencia a

impacto a esa temperatura. Es decir, el acero estructural sufre una degradación de sus propiedades mecánicas a 450°C.

- Las fractografías indican un modo de fractura dúctil de los aceros estructurales al aire tanto a temperatura ambiente como a 450°C, aunque el tamaño de los microhuecos es mayor a 450°C.
- Tras la galvanización, el acero recobra las propiedades originales, por lo que el proceso de galvanización no degrada permanentemente el acero.

3.- Se ha realizado una caracterización microestructural de los recubrimientos obtenidos por galvanización con baños Zn-Pb-Sn-Bi, y se han comparado con los recubrimientos obtenidos en laboratorio. Se ha determinado que ambos tienen las mismas características. Como conclusiones de esta caracterización se ha obtenido lo siguiente:

- Al examinar los recubrimientos obtenidos con baños Zn-Pb-Sn-Bi mediante la técnica de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido se observan “manchas blancas” muy abundantes en el límite de las capas  $\delta$  y  $\zeta$  de compuestos Fe-Zn y más dispersas en los poros presentes en la capa  $\zeta$ . Esas “manchas blancas” contienen altas concentraciones de los elementos pesados y de bajo punto de fusión Sn y Pb.

Una vez que se conocen las características del acero antes del proceso de galvanización, que se conoce cómo se comporta el acero a la temperatura de galvanización, y que se conoce el resultado de la galvanización, tanto en lo que se refiere a las propiedades microestructurales y mecánicas del acero como a las propiedades microestructurales del recubrimiento obtenido, se puede pasar a analizar cómo varía la microestructura y propiedades mecánicas del acero durante cada etapa del proceso de galvanización, y cómo responde ante variaciones de parámetros importantes de esas etapas. Ese será el objetivo del Capítulo 4.

