

CONAMET/SAM 201212º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales
22 al 26 de octubre

Influencia del “skin-pass” en el comportamiento a la corrosión de acero galvanizado por inmersión en caliente.

Tópico: 2.4

P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli

*CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CIC-CONICET).
Av. 52, 121 y 122. La Plata, Argentina. E-mail: anelpire@cidepint.gov.ar*

Abstract

The "skin-pass" or temper rolling of galvanized steel is a cold deforming process that takes place after the galvanizing and before painting processes. Deforming during the "skin pass" is low (0.5-4%). The “skin-pass” process aims are: a) to improve the surface appearance by eliminating the "flower" feature of hot-dip zinc coatings, b) to reduce the yield stress and eliminate Lüders bands characteristics of low carbon steels, and c) to improve the paint adhesion through the improvement of material roughness. In this paper, the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel deformed between 0.8 and 3.5% through the "skin-pass" process, was studied. Potentiodynamic polarization and "stripping" techniques were applied. Moreover, standardized accelerated corrosion tests were made. The coatings were characterized by optical and scanning electron microscopy.

Keywords: Galvanized, Skin-pass, Corrosion.

Resumen

La laminación superficial “skin-pass” del acero galvanizado consiste en deformar el material en frío después del proceso de galvanizado y antes del de pintado. Durante el “skin-pass”, la deformación es baja (0,5-4%). Los objetivos del proceso son: a) mejorar el aspecto superficial eliminando la “flor” característica de los recubrimientos de cinc obtenidos por inmersión en caliente, b) reducir la tensión de fluencia y eliminar las bandas de Lüders características de los aceros de bajo carbono, y c) mejorar la adhesión de la pintura al aportarle al material adecuada rugosidad. En el presente trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de acero galvanizado por inmersión en caliente deformado entre 0,8 y 3,5% por el proceso de “skin-pass”. Se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica y “stripping”. Además, se realizaron ensayos de corrosión acelerados normalizados. Los recubrimientos fueron caracterizados por microscopía óptica y electrónica de barrido.

Palabras claves: Galvanizado, Skin-pass, Corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos basados en cinc han sido ampliamente utilizados desde hace muchos años para proteger al acero de la corrosión en diversos medios agresivos [1]. Una de sus principales aplicaciones es la industria automotriz y de electrodomésticos. La cantidad de componentes galvanizados, ya sea por electrodeposición y por inmersión en caliente, ha aumentado considerablemente en los últimos años [2]. Con respecto al proceso de electrocincado, su

principal desventaja es su alto costo, en este sentido el proceso por inmersión en caliente (HDGS) es el que más se ha desarrollado [3]. El galvanizado de chapas de acero de bajo carbono caladas al aluminio presenta el fenómeno de lúders o fluencia discontinua, esto no hace a este producto apto para ser conformado, ya que la chapa al ser estampada presenta líneas de lúders que se observan como rayas a simple vista. Además, presenta una superficie de muy baja rugosidad formada por macrocristales llamados “flores” de crecimiento dendrítico cuya morfología se transparenta a través de la pintura en los espesores utilizados en la industria. Para que la chapa de acero de bajo carbono galvanizada por inmersión en caliente sea apta para formar parte de una pieza de un automóvil o electrodoméstico luego del proceso de galvanizado, se debe laminar en frío con pequeñas deformaciones para eliminar la fluencia discontinua, a este proceso se lo conoce como “skin-pass”[4]. El “skin-pass” se realiza luego del proceso de galvanizado y antes del de pintado [5]. El otro objetivo que persigue el “skin-pass” es controlar la rugosidad superficial por transferencia de la rugosidad de los rodillos de laminación a la chapa, mejorando la adhesión y evitando que se transparenten las “flores” a través de la película de pintura [5, 6]. La deformación superficial produce la rotura del recubrimiento de cinc formando polvo de cinc [5], a este fenómeno se lo conoce como “powdering”, este polvo queda sobre la chapa y afecta las operaciones de conformado generando marcas superficiales, se han reportado algunos estudios sobre como afecta el grado de deformación a la formación de polvo de cinc pero hay muy poca información sobre como influye la intensidad del “skin-pass” en el comportamiento a la corrosión de la chapa galvanizada.

El objetivo del presente trabajo, el cual forma parte de un proyecto más amplio que incluye el estudio de sistemas “dúplex” de acero/recubrimientos galvánicos/pretratamientos/esquema de pintura, es evaluar como afecta el grado de deformación del proceso de “skin-pass” en el comportamiento frente a la corrosión en distintos medios corrosivos con y sin aniones agresivos de chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente de calidad automotriz.

2. METODOLOGÍA

2.1 Deformación en frío superficial “skin-pass”

Muestras de acero galvanizado por inmersión en caliente en continuo de 0,5x30x200mm se laminaron en frío superficialmente en un laminador de laboratorio marca Stanat TA 215, la deformación se determinó realizando marcas sobre la superficie de las muestras y se calculó con la siguiente expresión:

$$\epsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \times 100$$

Donde: ϵ es la deformación porcentual, L_0 la longitud inicial y L la longitud luego de laminada la muestra.

En la tabla 1 se muestran los valores de deformación de cada una de las muestras laminadas.

Tabla 1 - deformación aplicada a cada una de las muestras

Muestra	% de deformación (ϵ)
a	0
b	0,8
c	1,5
d	3,5

Las muestras fueron mantenidas en un desecador a 25°C hasta el momento de ser ensayadas.

2.2 Ensayos electroquímicos

Se realizaron curvas de polarización desde potenciales catódicos (100mV) con respecto al potencial a circuito abierto hasta 50mV en sentido anódico a una velocidad de barrido de $0,166\text{mVs}^{-1}$. Antes de comenzar cada barrido se dejó estabilizar el potencial durante 10 min, como electrolito se utilizó una solución 0,05M de NaCl.

El stripping electroquímico se realizó aplicando una densidad de corriente anódica de $0,05\text{Acm}^{-2}$ a muestras sumergidas en una solución NaCl 10% registrando el potencial de la muestra.

En los dos casos se utilizó como referencia un electrodo de calomel saturado (ECS) y un contraelectrodo de platino de gran área.

2.3 Ensayos de corrosión

Se realizaron ensayos de inmersión en una solución 0,05M NaCl, las muestras se colocaron en forma horizontal, se cubrieron los bordes con pintura acrílica y la solución se cambió cada 24 h. Además, se llevaron a cabo ensayos normalizados de envejecimiento acelerado de Cámara de Niebla salina (CNS) según norma ASTM D-117 y Cámara de Humedad (CH) de acuerdo a la norma ASTM D-2247. En todos los casos el grado de corrosión se evaluó por relevamiento fotográfico a distintos tiempos ya sea de inmersión o de exposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los recubrimientos

La morfología superficial de los recubrimientos sin deformar y con diferentes grados de deformación se muestran en la Figura 1. La estructura dendrítica típica de recubrimientos de cinc obtenidos por inmersión en caliente (Fig. 1-a) se observa con menor claridad a medida que aumenta la deformación. Además, para deformaciones del 1,5% el recubrimiento se ve con algunas fisuras (Fig. 1-c) y muy fisurado para deformaciones del 3,5% (Fig. 1-d).

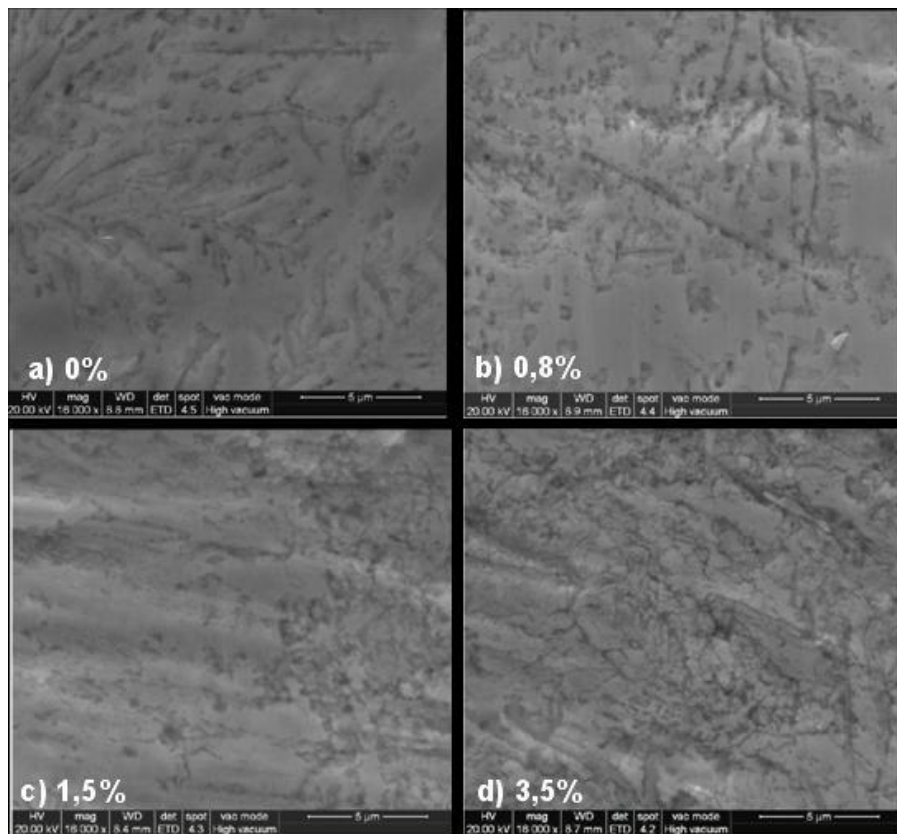


Figura 1. Fotografías MEB de la superficie de los recubrimientos; a) sin laminar, b) 0,8% de deformación, c) 1,5% de deformación y d) 3,5% de deformación

El grado de deformación transversal que sufrieron los recubrimientos fue mayor a la deformación longitudinal medida sobre la superficie de las muestras. En la Figura 2 se muestran los espesores de los mismos luego del proceso de “skin-pass”, la deformación de cada uno calculada como reducción de espesor se muestra en la Tabla 2.

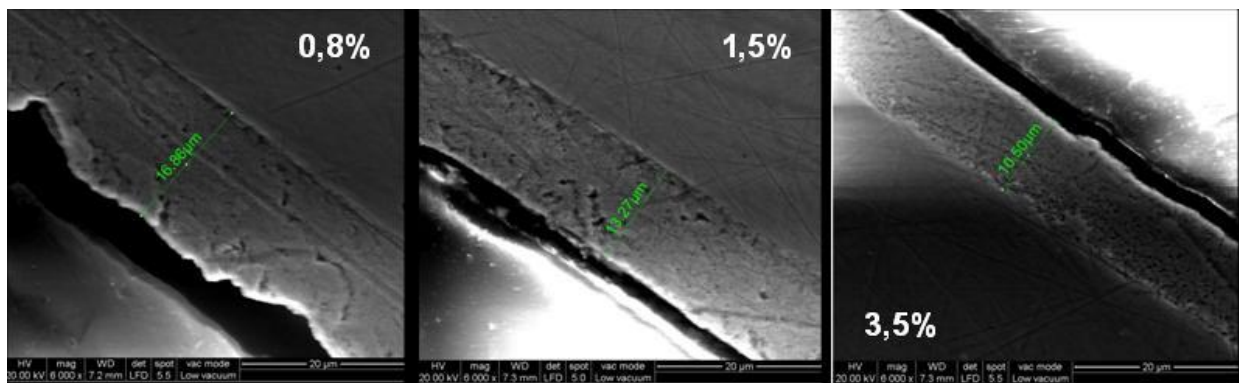


Figura 2. Fotografía SEM en corte de los recubrimientos luego de ser laminados superficialmente; a) 0,8% de deformación, b) 1,5% de deformación y c) 3,5% de deformación.

Tabla 2 – Reducción de espesor de los recubrimientos de cinc

Muestra	Espesor del recubrimiento sin deformar (μm)	Espesor del recubrimiento luego del “skin-pass” (μm)	Reducción de espesor (%)
b	17,5	16,86	3,6
c	17,5	13,27	24,1
d	17,5	10,50	40

3.2 Ensayos electroquímicos

En la figura 3 se muestran las curvas de polarización de las muestras con distinto grado de deformación, se puede observar que a medida que aumenta el grado de deformación el potencial de corrosión evoluciona a potenciales más anódicos que el de la muestra de acero galvanizado sin deformar (tabla 3), esto indica que la superficie a medida que se deforma se hace termodinámicamente menos activa. Las velocidades de corrosión calculadas por el método de la resistencia a la polarización fueron muy similares en todos los casos (tabla 3).

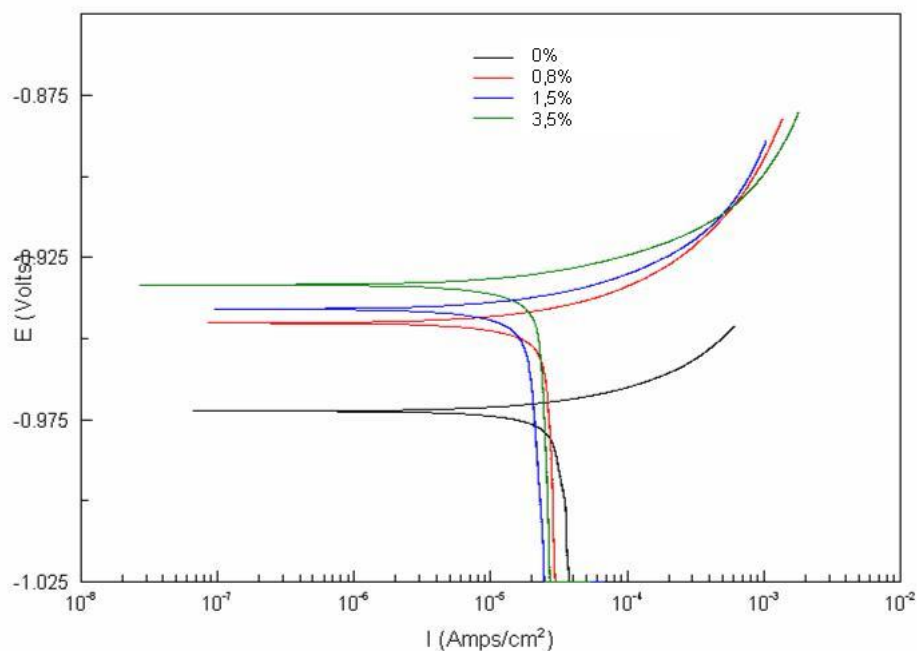


Figura 3 curvas de polarización en 0,05M NaCl de acero galvanizado con distintos grados de deformación en frío.

Tabla 3 – Valores de densidades de corriente de corrosión y potenciales

Deformación (%)	J (A/cm^2)	Potencial (V)
0	0,00034	-0,974
0,8	0,00019	-0,945
1,5	0,00021	-0,938
3,5	0,00032	-0,928

El stripping electroquímico en NaCl 10% mostró que la cantidad de cinc electroquímicamente activo disminuye conforme aumenta el grado de deformación, esto se observa en la Figura 4, ya que el tiempo que la muestra permanece al potencial de disolución de cinc (-1V) es mayor para el recubrimiento sin deformar (410 s), que para el recubrimiento deformado (360 s). La reducción en el tiempo de stripping es:

$$\Delta t\% = (360s - 410s) \times 100 / 410s = 12.19\%$$

De acuerdo a [7,8] si la densidad del cinc y la eficiencia anódica del proceso de disolución en los dos casos fueran iguales, el $\Delta t\%$ debería ser igual a la relación de espesores encontrada entre la muestra sin deformar y la deformada 3,5%. Pero la reducción de espesor del recubrimiento es del 40%, valor mucho mayor a $\Delta t\%$ (12,19%), esto indica que el recubrimiento cuando se deforma responde electroquímicamente diferente debido a que quizás varíe la densidad del mismo haciéndose más compacto (fig. 5), ya que no es esperable que varíe la eficiencia anódica. La densidad afecta directamente el método de stripping electroquímico.

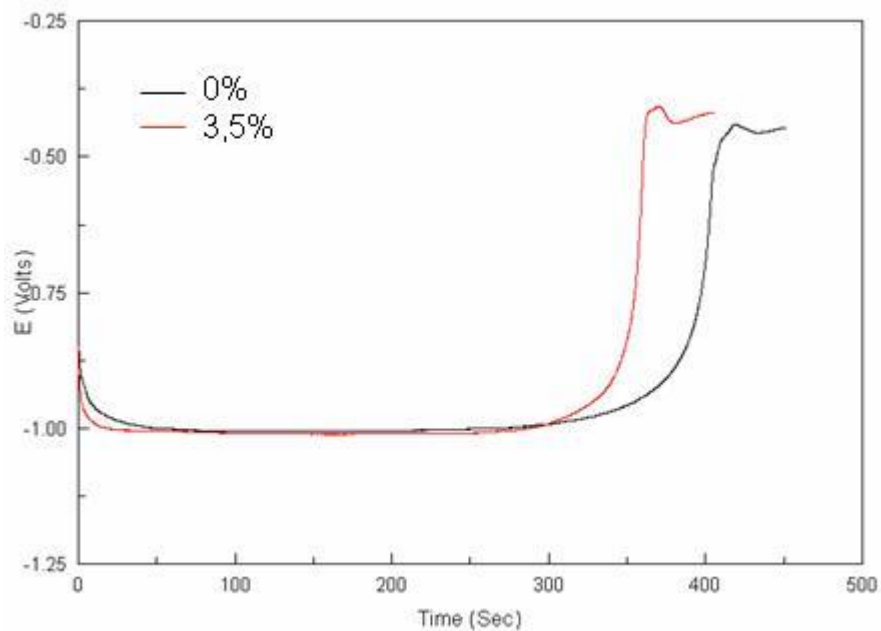


Figura 4. Evolución del potencial en muestras inmersas en 10% P/V NaCl, Densidad de corriente: 0,05 Acm⁻².

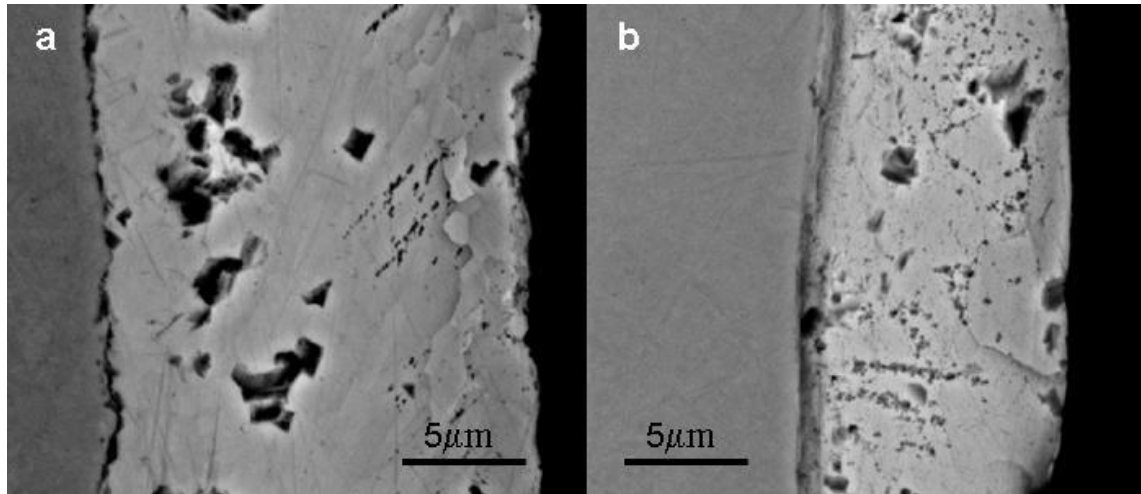


Figura 5. Fotografía SEM de recubrimientos de cinc; a) sin deformar, b) deformada 3,5%.

3.3 Ensayos de corrosión

3.3.1 Inmersión en 0,05M NaCl

Luego de 19 días de inmersión se encontraron claras diferencias en el comportamiento de las muestras ensayadas (fig. 6). El fin del ensayo lo marco la disolución casi total del recubrimiento de cinc de la muestra con 3,5% de deformación. En este ensayo el grado de ataque aumentó conforme aumenta el grado de deformación del recubrimiento, siendo éste además, más homogéneo, esto se podría deberse a la rotura del recubrimiento por la deformación aplicada .

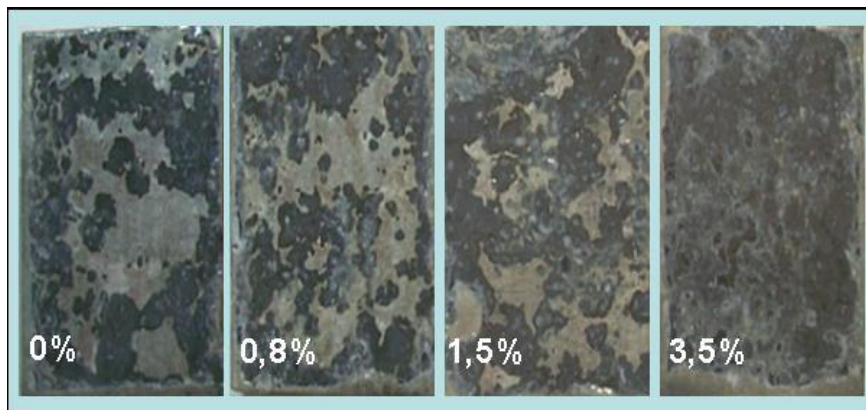


Figura 6. Grado de corrosión de las muestras inmersas en una solución de 0,05M NaCl

3.3.2. Exposición en Cámara de Niebla salina (CNS)

En la figura 7 se observan las muestras expuestas 48 h en CNS, de los ensayos acelerados normalizados, éste es uno de los más agresivos, a las 72 h se interrumpió el ensayo ya que por la gran cantidad de productos de corrosión precipitados no se podía observar diferencia entre las muestras. Como en el caso de inmersión, aquí se vio la misma tendencia, a medida que avanza el porcentaje de deformación el grado de corrosión es mayor.

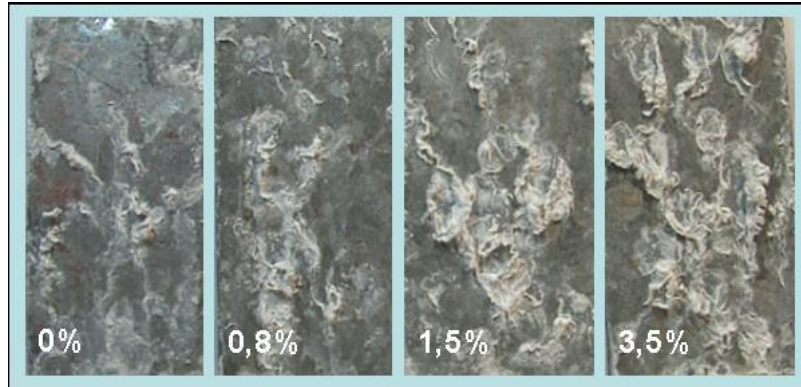


Figura 7. Muestras expuestas 48 h en CNS

3.3.3 Exposición en Cámara de Humedad (CH)

Las muestras se expusieron 72 hs en CH, luego de transcurrido el ensayo se observaron diferencias entre las muestras, en este caso menos marcadas en el caso de CNS por ser este ensayo menos agresivo. En la muestra sin laminar hay zonas donde luego del ensayo todavía se mantenía el brillo característico del galvanizado obtenido por inmersión en caliente (fig. 8).

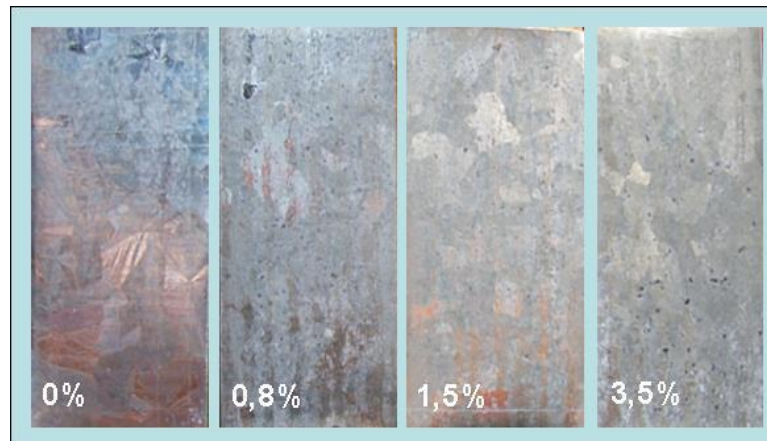


Figura 8. Muestras expuestas 72 h en CH

3.4. Análisis del mecanismo por el cual el “skin-pass” afecta la resistencia a la corrosión de recubrimientos de cinc.

Si bien la deformación del material es muy baja (0,8 al 3,5%), el recubrimiento sufre una mayor deformación, reduciendo considerablemente el espesor de cinc y cambiando su morfología. A su vez, para las mayores deformaciones estudiadas se generan fisuras, estas pueden producir el desprendimiento de parte del recubrimiento de Zn (powdering), disminuyendo de esta manera la cantidad de cinc disponible [9]. Por otro lado, la medición de stripping electroquímico indicaría que hay un compactamiento del Zn disponible en el recubrimiento, afectando los resultados de medición coulométrica del mismo. Por otra parte, algunos autores mencionan que el Al que se encuentra en el orden del 0,2-0,3% dentro del recubrimiento, además de formar el intermetálico Fe-Al en la interfase acero/cinc esta concentrado en la superficie formando una

película de óxidos que aumenta la resistencia a la corrosión, por efecto de la deformación esta película se rompe dejando Zn libre en la superficie, esto hace más activo al recubrimiento [6].

4. CONCLUSIONES

El “skin-pass” del acero galvanizado produce un importante grado de deformación en el recubrimiento de cinc cambiando su morfología superficial.

Cuando la deformación es importante (reducción en el espesor del recubrimiento del orden del 24%) se generan fisuras produciendo desprendimiento de parte del recubrimiento de cinc.

El comportamiento a la corrosión en distintos medios fue ensayado, en todos los casos se observó un aumento del grado de corrosión con el incremento de la deformación.

El comportamiento a la corrosión se ve afectado directamente por la reducción del espesor del recubrimiento, aunque en parte se ve compensado por la compactación que se produce en el mismo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), a la Comisión Nacional de Investigación en Ciencia y Tecnología (CONICET) por su ayuda económica; y al Ing. José Daniel Culcasi y al Laboratorio de Metalurgia Física (LIMF) de la UNLP por su aporte en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] C.H. Nevison. Corrosion of zinc, in: American Society for Metals-ASM (Ed.) 9th Ed., Metals Handbook, vol 13, 1987, p. 755.
- [2] Bian jun, Zhu Yun, Liu Xiang-hua, Wang Guo-dong, Journal Of Iron and Steel Research, International. 2006, 13(3), 47-50.
- [3] H.H. lee, D. Hiam, Corrosion 45 (10) (1989) 852.
- [4] O. Pawelski, W. Rasp, et. al. Journal of Material Processing Technology 45(1994) 215-222.
- [5] M. Dubar, S. Huart, et. al. Jornal of Material Processing Technology 177 (2006) 505-508.
- [6] P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, R. Sipila. J. Adhesion Sci. Technol., Vol 14, No. 4, pp. 583-600 (2000).
- [7] Coulometric Coating Thickness Measurement EN ISO 2177.
- [8] http://www.helmut-fischer.com/globalfiles/DE_CMS_EN.pdf, página consultada el 15 de marzo del 2012.
- [9] P.R. Seré, M.C. Deyá, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, proc. XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica – SIBAE 2012. Fortaleza, Ceará, Brasil, 25-30 de marzo de 2012.