Revista de metalurgia

Efecto de la deformación por tracción sobre la orientación cristalográfica del recubrimiento y la resistencia a la corrosión en CNS de chapas de acero con recubrimientos base cinc(•)

E.A. Sacco(*,**), J.D. Culcasi(**), C.I. Elsner(*) y A.R. Di Sarli(*)

Resumen

Se deformaron, por tracción uniaxial, chapas de acero recubiertas, por inmersión, con cinc o con aleación 55 % Al - 1,6 % Si - 43,4 % Zn (55Al-Zn), con el fin de analizar el modo de deformación y falla de los recubrimientos y su comportamiento en cámara de niebla salina (CNS). A medida que se incrementaba el grado de deformación, el recubrimiento de cinc mostró un cambio de la orientación basal hacia una prismática. Además, pudo apreciarse el desarrollo de numerosas maclas, algunas fisuras intergranulares y escasas fisuras transgranulares. Por otra parte, en las muestras recubiertas con aleación 55Al-Zn, la orientación de la fase α cambió desde {311} hacia {100} y {331}, mientras que la fase β conservó una orientación {10.1}. Para este material, el único modo de falla detectado fue la fisuración del constituyente interdendrítico. En CNS la resistencia a la corrosión de las chapas de acero/55Al-Zn fue, significativamente, mayor que en las de acero galvanizado.

Palabras clave Galvanizado. 55Al-Zn. Deformación. Orientación cristalográfica preferencial. Corrosión. Cámara de niebla salina.

Effect of tensile strain on the coating crystallographic orientation and the corrosion resistance in salt spray cabinet of Zn and Zn alloy coated steel sheet

Abstract

Hot dip Zn and 55 % Al - 1.6 % Si - 43.4 % Zn alloy (55Al-Zn) coated steel sheets were submitted to uniaxial tension with the aim of evaluating the strain and failure type as well as their corrosion performance in the salt spray cabinet test. As the degree of strain increased, the basal orientation of the Zn coating turned into a prismatic one. Furthermore, the development of many twins, some intergranular cracks and few intragranular ones could also be observed. On the other hand, in 55Al-Zn alloy coatings, the α phase crystallographic orientation changed from {311} towards {100} and {331}, whilst the β phase crystallographic orientation {10.1} did not change. In this material the only failure type observed was the cracking of the interdendritic component. In salt spray cabinet the anticorrosive performance of steel/55Al-Zn sheets was much better than that of the galvanized ones.

Keywords Galvanized steel. 55Al-Zn. Strain. Crystallographic orientation. Corrosion. Salt spray cabinet.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a su buen comportamiento frente a la corrosión, las chapas de acero recubiertas por inmersión con zinc o aleaciones base zinc se usan, ampliamente, en la industria de la construcción y, en forma creciente, en la automotriz, las de electrodomésticos, generación y transmisión de energía eléctrica, etc. Puesto que estas chapas son, frecuentemente, sometidas a procesos de deformación, el estudio de su conformabilidad resulta de vital importancia. A causa de las diferentes propiedades mecánicas del acero base, del recubrimiento y de los compuestos intermetálicos que pudieran

(•) Trabajo recibido el día 1 de octubre de 2001 y aceptado en su forma final el día 22 de julio de 2002.

(*) CIDEPINT-Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIC-CONICET). Avda. 52, 121 y 122. B1900AYB La Plata. Argentina. Fax. 54 221 427 1537. E-mail: direccion@cidepint.gov.ar; cielsner@volta.ing.unlp.edu.ar

(**) LIMF-Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física "Ing. Gregorio Cusminski". Facultad de Ingeniería-Universidad Nacional de La Plata. Calle 48 y 116. B1900CJB La Plata. Argentina. Fax: 54 221 425 9471. E-mail: jculcasi@volta.ing.unlp.edu.ar

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

estar presentes, los mecanismos de deformación son complejos. En particular, la deformabilidad del recubrimiento depende de factores tales como el tamaño y la orientación cristalográfica de sus granos, el espesor y continuidad de la película, la temperatura a la que tiene lugar la operación, etc.[1 y 2].

En el caso de los metales de estructura cristalina hexagonal compacta (por ej., cinc), su mecanismo de deformación ha sido ampliamente estudiado[1-3]. El deslizamiento ocurre sobre el plano basal (00.2) y en la dirección <11.0>; la deformación plástica tiene lugar, además, por deslizamiento sobre planos piramidales y/o por maclado. Este último constituye el modo de deformación más importante cuando no se dan las condiciones (temperatura elevada) para el deslizamiento piramidal o cuando los planos basales no están favorablemente orientados para deslizar. El maclado contribuye a la deformación plástica reorientando planos hacia una posición más favorable para deslizar. El modo de fractura del recubrimiento es el clivaje sobre planos basales primarios o bien planos de clivaje secundario, que son los planos basales reorientados por el maclado. Otra forma de fractura es la separación de los límites de grano.

Por su parte, los recubrimientos de aleación 55Al-Zn están constituidos por dos regiones bien diferenciadas: aproximadamente, un 80 % de una fase α dendrítica (solución sólida rica en aluminio) que solidifica primero, y un 20 % de un constituyente rico en cinc (principalmente un eutéctico Al-Zn) que solidifica en los espacios interdendríticos de la fase α; dentro de este último aparecen huecos de contracción y placas de silicio. Se ha determinado[4 y 5] que la nucleación de fisuras en recubrimientos de 55Al-Zn puede ocurrir en tres sitios diferentes: las regiones interdendríticas ricas en cinc, los huecos esféricos de contracción y las placas de silicio. Para grandes deformaciones también se han detectado fisuras dentro de las dendritas de fase α.

Los procesos de corrosión están fuertemente influenciados por las características superficiales del metal. En consecuencia, la deformación plástica sufrida por el recubrimiento protector afecta su posterior comportamiento en un medio corrosivo. La realización de ensayos acelerados de corrosión como, por ejemplo, la exposición en cámara de niebla salina, y la caracterización de los productos de corrosión por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) resultan herramientas sencillas y útiles para la evaluación cuali-cuantitativa de dicha influencia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se deformaron, por tracción uniaxial, flejes de 150 × 30 × 1mm y una longitud de referencia de 40 mm, de acero comercial de bajo carbono recubierto con cinc o con aleación 55 % Al - 1,6 % Si - 43,4 % Zn en línea continua y sin ningún tipo de tratamiento posterior. Las deformaciones se efectuaron a una velocidad de 2 $cm \cdot min^{-1}$ hasta alcanzar alargamientos de 1,3 %, 3,75 %, 6,25 %, 7,5 % y 12,5 %. Los espesores de recubrimiento se midieron con un instrumento marca Elcometer mod. 300, siendo de 16,9 µm para el galvanizado, y 15,0 µm para la aleación 55Al-Zn.

Para identificar el tipo de deformación y/o falla del recubrimiento, la superficie de las chapas deformadas, así como cortes transversales de las mismas, se analizaron mediante microscopia óptica y electrónica de barrido.

La orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento, sometido o no a deformación, se evaluó utilizando la técnica de DRX, según el método propuesto por Bérubé *et al.*[6], Xingpu *et al.*[7] y Shaffer *et al.*[8]. Estos determinan la intensidad normalizada ($I_{n(hkl)}$) de cada reflexión, como la relación entre las intensidades relativas ($I_{(hkl)}$) de la muestra analizada y las correspondientes a una muestra patrón de polvos ($I_{p(hkl)}$):

$$I_{n(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{p(hkl)}}$$

Finalmente, se calcula el coeficiente de orientación ($CO_{(hkl)}$) como el cociente entre la intensidad normalizada del plano considerado y la intensidad normalizada promedio:

$$CO_{(hkl)} = \frac{I_{n(hkl)}}{\frac{1}{m}\sum^{m} I_{n(hkl)}}$$

donde, m, es el número de planos que difractan.

Un $CO_{hkl} > 1$ indica una orientación preferencial del plano correspondiente (hkl) con respecto a la exhibida por la muestra patrón.

Las determinaciones se hicieron en un difractómetro PW3710, en el modo de reflexión "θ-2θ", utilizando radiación Cu-K_α. El rango de 2θ fue de 30° a 100°, con un paso de 0,02° y tiempo de conteo de 1s. En cada muestra, se efectuaron cuatro mediciones sobre diferentes campos y se promediaron las intensidades.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

La observación de la superficie de las chapas deformadas se realizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido sin ningún tipo de preparación, mientras que la observación con MEB de cortes transversales de las muestras tuvo lugar previo pulido con pasta de diamante de 6 μm.

Una vez caracterizada la superficie, chapas deformadas y sin deformar de ambos materiales, se colocaron en cámara de niebla salina CNS (norma ASTM B-117/90), donde permanecieron hasta la detección visual de los primeros indicios de corrosión del acero base, considerando éste, como tiempo de falla. A lo largo del ensayo, el estado de las muestras se evaluó periódicamente y, en cada instancia, se fotografiaron las probetas. Durante los primeros 15 d la observación fue diaria mientras que, a tiempos mayores, la periodicidad de evaluación se extendió a una semana. Los productos de corrosión formados se caracterizaron mediante DRX y MEB.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la superficie

En el recubrimiento de cinc se observa un cambio desde la orientación basal (00.2) a la prismática {10.0} a medida que progresa la deformación (Fig. 1). Sin embargo, al comparar con la orientación preferencial de la muestra sin deformar se encontró que, en aquellas con pequeños valores de deformación, hay un ligero incremento de la orientación basal. Este efecto puede atribuirse a que, granos con una orientación próxima a la basal deforman por deslizamiento sobre el sistema (00.2)<11.0>, con la consecuente rotación hacia la basal. Los cristales con esta última orientación no pueden deformar por deslizamiento sobre su sistema principal puesto que, de acuerdo al criterio de Schmid, la tensión cizallante resuelta sobre este sistema es nula. Si bien puede ser activado térmicamente, el sistema de deslizamiento secundario {11.2}<11.3> permanece inactivo a temperatura ambiente, por tanto, la deformación de los cristales con orientación basal tiene lugar, únicamente, por maclado. El ángulo entre el plano basal original y el maclado, según planos {10.2} es de 94°. En consecuencia, al diferir tan solo 4° de los planos prismáticos {10.0}, justifica el incremento de la intensidad relativa de estos últimos. Otro mecanismo por el cual el recubrimiento acompaña la deformación del sustrato base es la separación de bordes de grano y el clivaje primario o secundario (en el interior de las maclas), según el plano basal. Estos mecanismos son activados a medida que se incrementa el grado de deformación.

En la figura 2 se exhibe una vista de la superficie de una muestra de acero galvanizado, con 3,75 % de alargamiento, donde pueden observarse numerosas maclas y la separación en el límite de grano. Las figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, un corte transversal y una vista de la superficie de chapas deformadas en los que se observan diferentes tipos de falla. La fisura visible en la figura 3 aparenta estar producida por clivaje, mientras que la de la figura 4 evidencia la separación en límites de grano.

En las muestras recubiertas con aleación 55Al-Zn, el análisis por DRX determinó que la fase α (solución sólida rica en aluminio) presentaba una orientación preferencial según los planos {311}, la

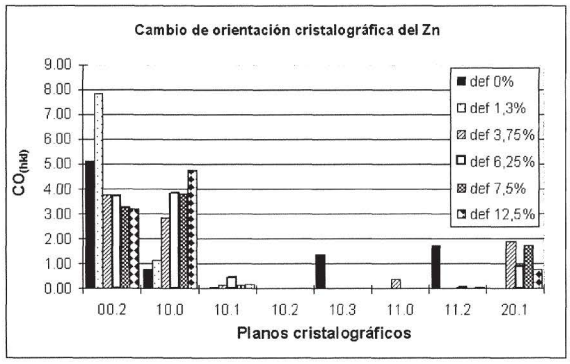

Figura 1. Variación del coeficiente de orientación cristalográfica del recubrimiento de cinc con el grado de deformación.

Figure 1. Change of the Zn coating crystallographic orientation coefficient with the amount of strain.

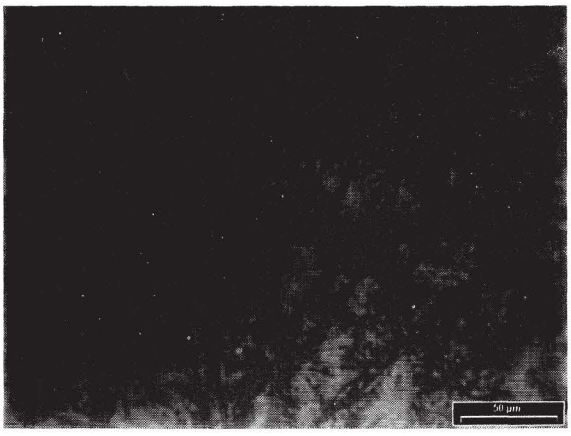

Figura 2. Maclas y fisuras en muestra de acero galzanizado con 3,75 % de alargamiento.

Figure 2. Twins and cracks in a galvanized sample at 3.75 % strain.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

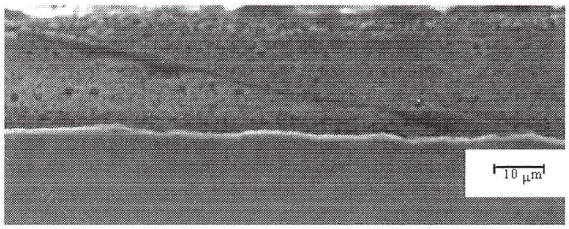

Figura 3. Fisura por clivaje en muestra de acero galvanizado con 12,5 % de alargamiento.

Figure 3. Cleavage crack in galvanized steel sample at 12.5 % strain.

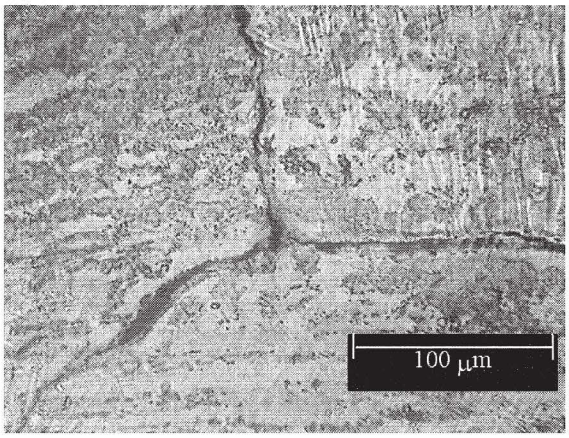

Figura 4. Separación de límite de grano en muestra de acero galvanizado con 12,5 % de alargamiento.

Figure 4. Crack at grain boundary in a galvanized steel sample at 12.5 % strain.

cual, a medida que aumentaba la deformación, evolucionaba hacia las orientaciones {100} y {331} (Fig. 5). Por otra parte, la fase β (componente rico en cinc, del compuesto interdendrítico) presentaba una ligera orientación preferencial, según los planos {10.1}, que no se modificó con la deformación (Fig. 6); tal hecho sugiere que dicha fase no sufrió deformación plástica apreciable antes de fallar. Para este material y para el intervalo de deformaciones estudiado, el único modo de falla detectado fue la fisuración del componente interdendrítico rico en cinc, lo que se ilustra en la figura 7 para una chapa con 6,25 % de deformación. Estos resultados son coincidentes con los encontrados por Shah *et al.*[4] para bajas deformaciones.

3.2. Comportamiento frente a la corrosión

A las 24 h de exposición en CNS, todas las muestras de acero galvanizado presentaron la superficie

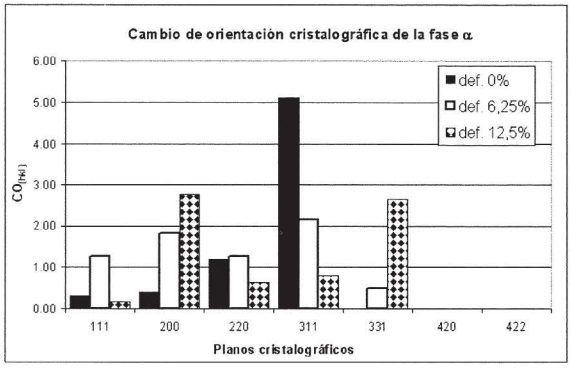

Figura 5. Variación del coeficiente de orientación cristalográfica de la fase α del recubrimiento 55Al-Zn con el grado de deformación.

Figure 5. Change of the α-phase crystallographic orientation coefficient on 55Al-Zn coating with the degree of strain.

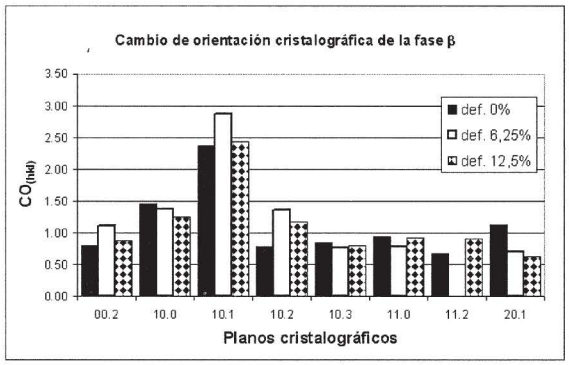

Figura 6. Variación del coeficiente de orientación cristalográfica de la fase β del recubrimiento 55Al-Zn con el grado de deformación.

Figure 6. Change of the β-phase crystallographic orientation coefficient on 55Al-Zn coating with the degree of strain.

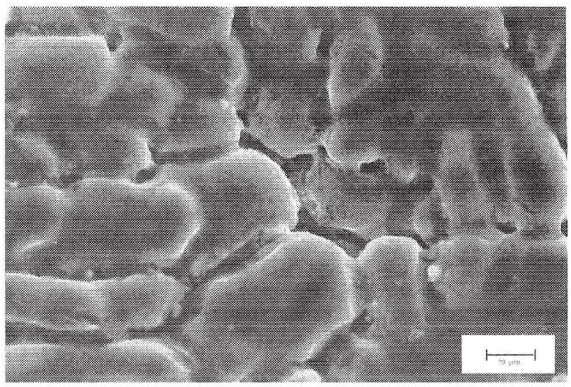

Figura 7. Fisuras en muestra de acero/55Al-Zn con 6,25 % de alargamiento.

Figure 7. Crack in a steel/55Al-Zn sample at 6.25 % strain.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

cubierta con crecientes cantidades de productos de corrosión, en función del grado de deformación aplicado. A las 72 h, estas diferencias se hicieron despreciables y la superficie de todas las probetas se encontró cubierta por igual. Finalmente, a los 7 d de exposición, todas las muestras exhibieron ataque del acero.

El comportamiento del sistema acero/55Al-Zn fue muy diferente. La presencia de productos de corrosión del recubrimiento en las probetas con mayor grado de deformación fue detectable visualmente, sólo a partir de los 28 d de exposición, y al cumplir los 80 d se observó corrosión del acero en las muestras con mayor grado de deformación. En esta instancia, las muestras sin deformar presentaban un grado de ataque leve. La figura 8 ilustra que la relación entre el tiempo de exposición al cual se detectaron productos de corrosión del acero (p.ej., el tiempo de falla) y el grado de deformación es inversa. Las muestras sin deformar exhibieron un ataque leve del recubrimiento hasta los 150 d de exposición, mientras que signos de corrosión del acero fueron detectados entre 30-40 d después.

3.3. Caracterización de los productos de corrosión

Luego de 24 h de exposición en CNS, los espectros de difracción de muestras de acero galvanizado sin deformar señalan la presencia de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6H_2O$ (hidrocincita) como único producto de corrosión. A partir de las 72 h, se detectó también la presencia de carbonatos ($ZnCO_3$ y $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6H_2O$), hidróxido $Zn(OH)_2$ y cloruro básico de cinc $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (simoncoleita). En las muestras con el máximo grado de deformación, los productos de corrosión encontrados, tras sólo 24 h de exposición, fueron idénticos a los de las muestras sin deformar, expuestas durante 72 h al mismo ambiente. La figura 9 corresponde al espectro de difracción de una muestra con 12,5 % de alargamiento y 72 h de exposición.

El análisis de los espectros de difracción correspondientes a las muestras de acero/55Al-Zn sin deformar determinó la presencia de AlO(OH) como único producto de corrosión, a partir del cuarto día de exposición. Transcurridos 120 d se detectó, también, Al_2O_3ZnO (Fig. 10). En cambio, en las muestras con 12,5 % de alargamiento se hallaron productos de corrosión constituidos por AlO(OH), Al_2O_3ZnO, $Al_5(CO_3)_3(OH)_{12}$ (Fig. 11), a los 4 d de exposición, y por $Al_5(CO_3)_3(OH)_{12}$, $Zn_3Al_{94}O_{144}$, Al_2O_3ZnO y FeOOH a los 80 d, momento en que se interrumpe el ensayo por visualizarse corrosión del sustrato (Fig. 12).

Cabe destacar que, si bien los productos de corrosión identificados en cada tipo de recubrimiento fueron idénticos para todos los grados de deformación considerados, la cinética de formación de estos guardó una relación directa con dicha deformación. En tal sentido, la relación mencionada es factible de ser atribuida al incremento de la superficie específica y de la actividad electroquímica de los recubrimientos causados por la aparición de fisuras, separación de limites de grano y maclas.

La protección brindada por ambos tipos de recubrimiento es básicamente catódica pero, en el sistema acero/55Al-Zn, los compactos e insolubles productos de corrosión del aluminio contribuyen a un efecto barrera adicional que mejora su capacidad protectora.

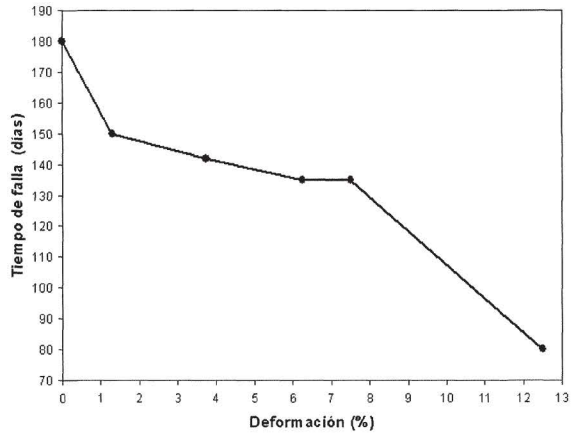

Figura 8. Relación entre el tiempo de falla y el grado de deformación en aceros recubiertos con 55Al-Zn.

Figure 8. Relationship between failure time and degree of strain for steel/55Al-Zn samples.

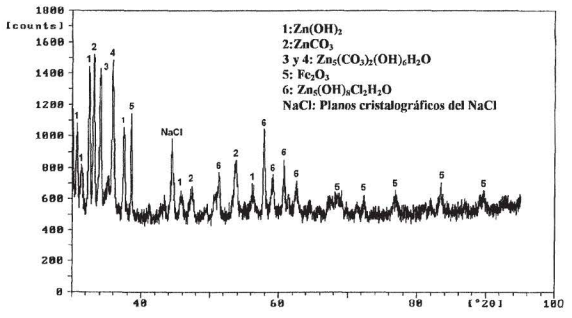

Figura 9. Espectro de difracción correspondiente a muestra de acero galvanizado con 12,5 % de alargamiento expuesta en CNS durante 72 h.

Figure 9. XRD spectrum of a galvanized steel sample at 12.5 % strain after 72 h exposure in salt spray cabinet.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

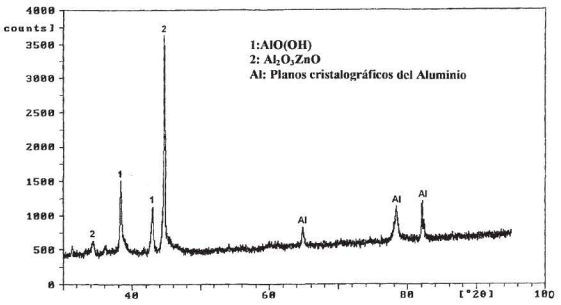

Figura 10. Espectro de difracción correspondiente a muestra de acero/55Al-Zn sin deformar expuesta en CNS durante 120 d.

Figure 10. XRD spectrum of a steel/55Al-Zn sample after 120 d exposure in salt spray cabinet.

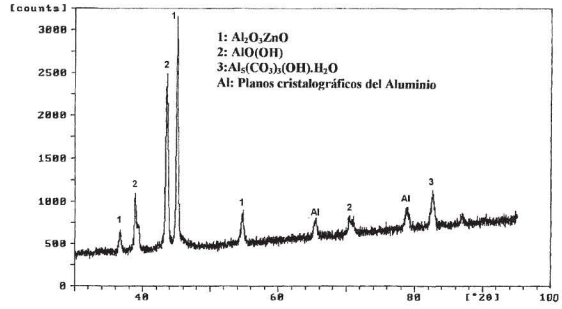

Figura 11. Espectro de difracción correspondiente a muestra de acero/55Al-Zn con 12,5 % de alargamiento expuesta en CNS durante 4 d.

Figure 11. XRD spectrum of a steel/55Al-Zn sample at 12.5 % strain after 4 d exposure in salt spray cabinet.

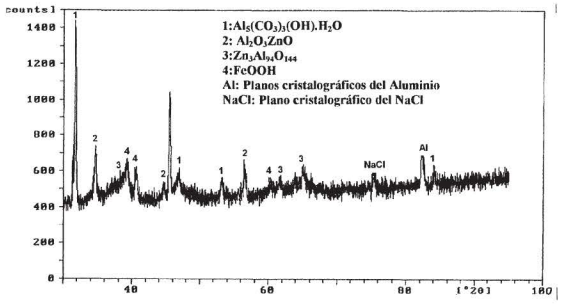

Figura 12. Espectro de difracción de muestra de acero/55Al-Zn con 0 % de alargamiento expuesta en CNS durante 120 d.

Figure 12. XRD spectrum of steel/55Al-Zn sample at 0 % strain after 120 d exposure in salt spray cabinet.

En la figura 13 se observan productos de corrosión de cinc, los cuales presentan una morfología poco compacta, mientras que en la figura 14 puede apreciarse que los productos de corrosión de la aleación 55 % Al-Zn (principalmente óxidos de aluminio), se disponen en forma de grandes placas compactas sobre la superficie.

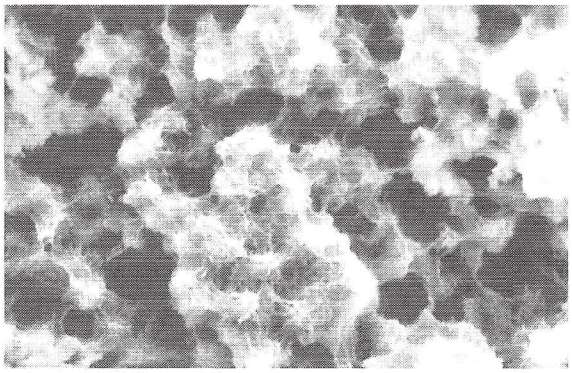

Figura 13. Productos de corrosión de recubrimientos de cinc.

Figure 13. Corrosion products of Zn coatings.

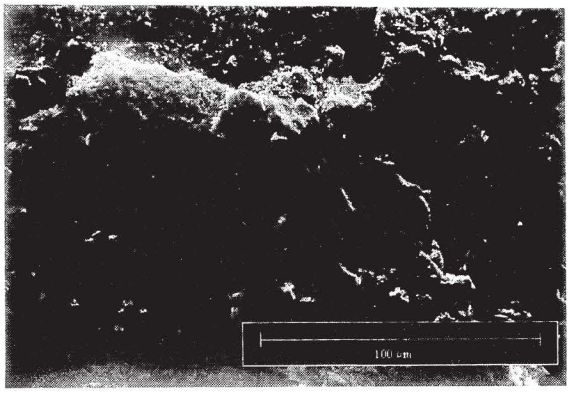

Figura 14. Productos de corrosión de recubrimientos de 55Al-Zn.

Figure 14. Corrosion products of 55Al-Zn alloy coatings.

4. CONCLUSIONES

- Los resultados de los estudios de difracción en el recubrimiento de cinc muestran un cambio desde la orientación basal (00.2) a la prismática {10.0}, a medida que progresa la deformación. Sin embargo, cuando esa deformación es pequeña, la orientación basal aumenta respecto a la de la muestra sin deformar.
- El mecanismo de deformación de los cristales de cinc es el maclado, mientras que los de falla son la separación de bordes de grano y/o el clivaje primario o secundario, según el plano basal.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

- En el intervalo de deformaciones estudiado y para el recubrimiento de 55Al-Zn, el único modo de falla encontrado fue la fisuración del componente interdendrítico rico en cinc.
- En las probetas de acero/55Al-Zn, la influencia del grado de deformación sobre el comportamiento del sistema frente a la corrosión es factible de detectar y ponderar. En cambio, en las de acero galvanizado las diferencias de comportamiento observadas con la deformación no pudieron ser cuantificadas debido a que la fuerte actividad electroquímica del recubrimiento en el medio considerado produjo un rápido deterioro del sistema protector.
- En todas las deformaciones analizadas, el recubrimiento de 55Al-Zn presentó propiedades anticorrosivas superlativas, con respecto a las del cinc solo.

Agradecimientos

Los autores del trabajo agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el apoyo económico brindado para su ejecución. Un agradecimiento especial para los integrantes del Departamento de Aeronáutica de la Facultad de Ingeniería de la UNLP por su constante y desinteresada colaboración en la realización de los ensayos de tracción.

REFERENCIAS

[1] J. Idris, S.R.H. Shah, J.A. Spittle y R.D. Jones, 2nd. *Int. Conf. Zinc-Coated Sheet*, Roma, 1988, SC3/1.

[2] S.R.H. Shah, J.A. Dilewijns y R.D. Jones, Proc. 2nd. *Int. Conf. Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'92)*, Amsterdam, 1992, Centre de Recherches Mëtallurgiques (Ed.), pp. 105-111.

[3] H. Numakura y M. Koiwa, *Metal. Sci. Tech.* 16 (1-2) (1998) 4-20.

[4] S.R. Shah, J.A. Dilewijns y R.D. Jones, *J. Mat. Eng. Perf.* 5 (1996) 601-608

[5] D.J. Willis, *Proc. 1st. Int. Conf. Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet* (Galvatech'89), Yoshihiro Hisamatsu (Ed.), Iron and Steel,Institute of Japan, Tokyo, 1989, pp. 351-358.

[6] L. Ph. Bérubé y G. L'Espérance, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2.314.

[7] X. Ye, J.P. Celis, M. de Bonte y J.R. Roos, *J. Electrochem. Soc.*141 (1994) 2.698-2.708.

[8] S.J. Shaffer, J.W. Morris y H.R. Wenk, *Proc. Zinc-Based Steel Coating Systrems, Metallurgy and Performance*, Detroit, MI, 1990, G. Kraus and D. K. Matlock (Ed.), Minerals, Metals & Materials Society, pp. 129-140.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es