

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PASIVADO CON CROMO Y DURABILIDAD  
EN CÁMARA SALINA DEL RECUBRIMIENTO DE Zn OBTENIDO EN UNA LÍNEA  
DE GALVANIZACIÓN EN CONTINUO A ESCALA INDUSTRIAL.

JUAN DAVID APARICIO VALDES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2020

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PASIVADO CON CROMO Y DURABILIDAD  
EN CÁMARA SALINA DEL RECUBRIMIENTO DE Zn OBTENIDO EN UNA LÍNEA  
DE GALVANIZACIÓN EN CONTINUO A ESCALA INDUSTRIAL.

JUAN DAVID APARICIO VALDES

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO  
METALÚRGICO

Director:

PROFESOR PEDRO LUIS DELVASTO ANGARITA  
Dr. CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2020

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, agradezco a ACESCO S.A. por permitirme realizar mis practicas que por medio de estas logre realizar el siguiente trabajo.

Agradecimiento y dedicación del siguiente trabajo a mi familia por todo el apoyo incondicional que me han brindado durante mis años de estudio universitario.

Al profesor Pedro Delvasto, que ha sido una guía para realizar este, muchos y otros proyectos a lo largo de toda mi carrera universitaria. A los ingenieros Rodrigo Plata, Jairo Gómez y Kevin Hernández que gracias a su ayuda y orientación se logró realizar este proyecto.

A David Tapias junto con el equipo del laboratorio de calidad que gracias a su apoyo incondicional en el laboratorio se pudieron realizar la gran mayoría de las pruebas para el desarrollo de este proyecto.

Agradecimiento a Paula Ardila que gracias a su apoyo y motivación se logró culminar el siguiente proyecto

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	14
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. MARCO REFERENCIAL .....	17
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS. ....	20
3.2 RECOLECCIÓN DE DATOS OPERACIONALES .....	20
3.3 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN. ....	22
3.3.1 Ensayos en cámara salina.....	22
3.3.2. Determinación de cromo total. ....	24
3.3.3. Espesor del recubrimiento .....	25
3.3.4. Caracterización electroquímica.....	26
4. RESULTADOS.....	27
4.1 CORROSIÓN EN CÁMARA SALINA.....	27
4.2 DETERMINACIÓN DE CROMO .....	28
4.3. ESPESOR DE RECUBRIMIENTO.....	30
4.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA. ....	31

4.5. TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DEL PASIVANTE.....	33
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
6. CONCLUSIONES .....	37
7. RECOMENDACIONES.....	38
REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA .....	39
ANEXOS.....	42

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados del ensayo de cámara salina .....	27
Tabla 2. Resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas en relación con el cromo total luego de la lixiviación y la velocidad de la línea de galvanización...	31

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general del proceso experimental.....	19
Figura 2. a) Diagrama del proceso de pasivación. b) fotografía ingreso de la lámina al horno de curado. ....	21
Figura 3. Cortes sobre la lámina galvanizada para realizar ensayos de cámara salina (Cs), electroquímicos (Eq), cromo total (Cr) y recubrimiento (R).....	22
Figura 4. Cámara salina. a) muestra de cámara salina según la norma ASTM B117. b) muestras de la cara superior dentro de la cámara salina a 0 horas del ensayo. ....	23
Figura 5. a) Muestra de material galvanizado para medición de cromo total. b) Espectrógrafo de fluorescencia rayos x tipo Portaspec 2501X.....	24
Figura 6. a) Muestra de acero galvanizado sin decapar. b) Muestra de acero galvanizado decapada. ....	25
Figura 7. Montaje experimental para pruebas de polarización electroquímica sobre las muestras de material galvanizado con tratamiento de pasivación con cromo.....	26
Figura 8. Muestras sometidas al ensayo de cámara salina. a) 5% de óxido blando al cabo de 24horas b) 5% de óxido rojo al cabo de 208 horas. ....	27
Figura 9. Grafica donde se relaciona la perdida de Cr de la capa pasivante vs la velocidad de la línea de galvanización.....	28
Figura 10. Grafica donde se relaciona el espesor de lámina y la velocidad de la línea de galvanización. ....	29

Figura 11. efecto de la velocidad de la línea de galvanización en las curvas potenciodinámicas en dos muestras tratadas con el líquido pasivante.....	32
Figura 12. Efecto de la cantidad de cromo sobre la impedancia electroquímica en el material galvanizado. ....	33

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. tabla de registro de datos operacionales.....	42
Anexo B. Determinación de la concentración de pasivante.....	42
Anexo C. Aspectos generales del líquido pasivante utilizado en las láminas galvanizadas.....	43

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PASIVADO CON CROMO Y DURABILIDAD EN CÁMARA SALINA DEL RECUBRIMIENTO DE Zn OBTENIDO EN UNA LÍNEA DE GALVANIZACIÓN EN CONTINUO A ESCALA INDUSTRIAL. \*

**AUTOR:** Aparicio Valdes Juan David\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Galvanización en continuo, Horno de curado, Cromatos, Resistencia a la corrosión

**DESCRIPCIÓN:** El siguiente trabajo se realizó con el objetivo de determinar los efectos que tiene la velocidad de la línea y la temperatura en el proceso de pasivación en base a la concentración de cromo que contienen las láminas y la resistencia a la corrosión que esta provee por medio del cual se evalúa la eficacia del proceso de pasivación con cromatos durante la galvanización en caliente por inmersión en continuo. Se realizó un muestreo de láminas galvanizadas en las cuales se registraban variables operaciones como lo son la velocidad de la línea, la temperatura del horno de curado y la concentración del líquido pasivante. A fin de evaluar la protección del tratamiento con cromo sobre el sustrato, se realizaron una serie de ensayos con el objetivo de determinar el efecto de las variables operacionales sobre la resistencia de la capa pasiva. Estos fueron: ensayo de niebla salina basado en la norma ASTM B117, determinación de la velocidad y resistencia a la corrosión por medio de técnicas electroquímicas. la medición de cromo total sobre la superficie del material galvanizado antes y después de un lixiviado con agua por medio de espectrografía de fluorescencia rayos x, a fin de determinar el porcentaje de cromo adherido superficialmente. Se determinó que la velocidad de la línea de galvanización cuando se mantiene un mínimo de temperatura tiene una relación inversa en el curado del líquido pasivante, disminuyendo así la con concentración de pasivante.

---

\*Proyecto de grado, modalidad investigación

\*\*Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita

## ABSTRACT

**TITLE:** ASSESSMENT OF THE PROCESS OF CHROMIUM PASSIVATION AND DURABILITY IN SALINE CHAMBER OF THE ZN COATING OBTAINED IN A GALVANIZATION LINE CONTINUED AT INDUSTRIAL SCALE\*

**AUTHORS:** Aparicio Valdes Juan David\*\*

**KEYWORDS:** Continuous galvanization, curing oven chromates, corrosion resistance.

**DESCRIPTION:** The following work was carried out with the objective of determining the effects of line speed and temperature in the passivation process based on the concentration of chromium contained in the sheets and the corrosion resistance it provides through of which the effectiveness of the passivation process with chromates is evaluated during hot-dip galvanization by continuous immersion. Galvanized sheets were sampled in which operations were recorded such as the speed of the line, the temperature of the curing oven and the concentration of the passivating liquid. In order to evaluate the protection of the chromium treatment on the substrate, it was tested in order to finish the effect of the operational variables on the resistance of the passive layer. These were: salt spray test based on ASTM B117, determination of the speed and corrosion resistance by means of electrochemical techniques, the measurement of total chromium on the surface of the galvanized material before and after a leaching with water by means of x-ray fluorescence spectrography. In order to determine the percentage of chromium adhered superficially. It was determined that the speed of the galvanizing line when maintaining a minimum temperature has an inverse relationship in the curing of the passivating liquid, thus decreasing the concentration of passivating.

---

\*Proyecto de grado, modalidad investigación

\*\*Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales

Director: Pedro Luis Delvasto Angarita

## INTRODUCCIÓN

El acero galvanizado es de vital importancia para un gran número de industrias. Desde la automotriz, pasando por la construcción hasta la agricultura, su versatilidad radica en la resistencia a la corrosión que este material provee y a su economía. Al igual que la gran mayoría de los materiales metálicos, es susceptible al deterioro por el medio ambiente. Debido a esto, es de vital importancia encontrar formas de mejorar la producción, el tiempo de vida útil y disminuir costos de producción y mantenimiento.

El proceso de galvanización en continuo en Colombia tiene alrededor de 50 años de existencia. Desde entonces, la industria de la galvanización en el país se ha enfrentado múltiples problemas que van desde la incertidumbre en la continuación con los controles antidumping para materiales galvanizado que llevan vigencia desde los años 70s, hasta los controles más ingenieriles como lo son la temperatura de la cuba, velocidad de la banda de acero y la temperatura del horno de precalentamiento.

Teniendo en cuenta lo mencionado en el párrafo anterior, los esfuerzos ingenieriles para mejorar las variables operacionales del proceso de galvanización en continuo son de vital importancia a la hora de disminuir los costos de producción. Desde la incorporación de elementos en el baño de Zn para mejorar la resistencia del material, hasta las diferencias entre el espesor del recubrimiento

debido a la eliminación del exceso de revestimiento en los bordes de la lámina galvanizada.

En una línea de galvanizado en continuo a escala industrial existen diferentes procesos unitarios dentro de la misma línea de galvanización. Estos van desde el decapado del acero base, pasando por el horno de recocido, hasta la inmersión de la lámina en el baño de Zn fundido. Cada uno de estos procesos puede ser optimizado con el fin de disminuir los costos de producción. He aquí donde radica el fin de este trabajo.

El pasivado con cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) es uno de los postratamientos realizados al acero galvanizado, con el fin de brindar una capa extra de protección al material. El objetivo principal de este tratamiento es evitar la aparición de óxido de zinc durante las primeras semanas posteriores a la finalización del proceso de galvanización.

Partiendo de esto, en este trabajo se examinará el proceso de pasivado con cromo de una línea de galvanización en continuo a escala industrial, evaluando su curado en función de la velocidad de movimiento de la banda transportada conjunto con la temperatura del horno y su efecto en la vida útil de las láminas galvanizadas.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar los efectos que tienen la velocidad y la temperatura del horno de curado en la sección de pasivado con cromo para una galvanizadora en continuo de tipo industrial, con el fin de establecer las fluctuaciones en la durabilidad del recubrimiento de zinc.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Examinar la influencia de la velocidad y temperatura del horno de pasivado en términos de la cantidad de Cr total que contienen las láminas galvanizadas.
- Caracterizar un grupo de muestras de material galvanizado por medio de ensayos de cámara salina, cromo total, lixiviación por agua, pruebas electroquímicas, con el fin de verificar la eficacia del pasivado en el material galvanizado

## 2. MARCO REFERENCIAL

La galvanización en caliente por inmersión en continuo como proceso industrial presenta una serie de retos ingenieriles con el fin de mejorar y optimizar la producción de forma que se conserve la resistencia a la corrosión y se bajen los costos de elaborar materiales galvanizados. Para cumplir el objetivo anterior, se han realizado múltiples estudios desde definir el rango de temperatura en la cual se debe realizar el recocido en continuo que ronda entre los 750 °C, ya que se alcanzan las mejores condiciones para llevar acabo la inmersión del acero en el baño de Zn.

Otros esfuerzos ingenieriles se enfocan en la composición del baño metálico con que se realizará el recubrimiento. Añadiendo suficiente Mg, se puede aumentar la resistencia a la corrosión en atmósferas con alto contenido de NaCl. Por otra parte, el control de variables dentro del proceso ha significado una disminución significativa en los costos de producción, como lo viene a ser la combinación de temperatura del baño metálico y la velocidad de inyección en las cuchillas de aire, con el fin de evitar que se añada más Zn del que se requiere sobre las láminas galvanizadas.

Las láminas galvanizadas pueden tener un post tratamiento basado en añadir sobre la superficie del material una capa de Cr, con el propósito de ayudar en la adhesión subsecuente de pinturas orgánicas y evitar daños estéticos durante el almacenamiento, En la actualidad los estudios en este proceso se enfocan en la

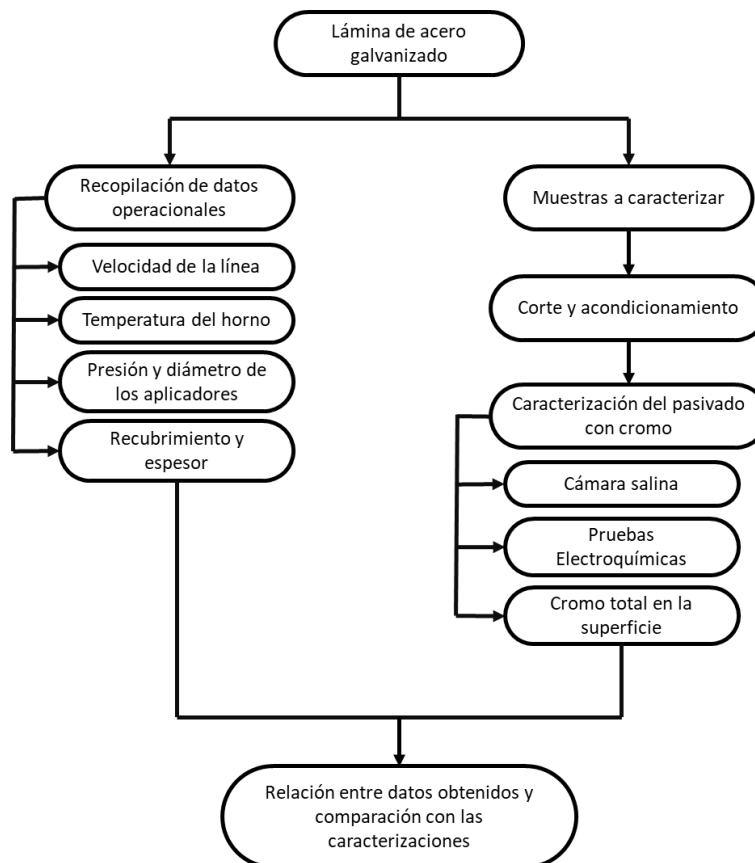
mitigación del uso de Cr VI, debido a los efectos cancerígenos y tóxicos que este tiene en la vida por consiguiente el desarrollo de inhibidores de corrosión libres de cromo que cumplan con requisitos medio ambientales, económicos y que conserven las mismas capacidades de protección.

Una de las principales ventajas al usar materiales galvanizados con un tratamiento de cromo en vigas de refuerzo dentro de concreto es la mitigación de la evolución de hidrógeno dentro del medio durante el fraguado. Una de las formas en que se pueden abordar los problemas técnicos en el proceso de galvanización en caliente por inmersión en continuo es la selección de datos operacionales para llegar las mejores variables de temperatura, tensión en los rodillos, velocidad.

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proceso experimental se dividió en dos secciones: la recopilación de datos operacionales en la empresa ACESCO S.A. (Barranquilla – Colombia), que fueron directamente obtenidos de los sensores en la sección de pasivado de la línea de galvanización en caliente por inmersión en continuo y la segunda es la caracterización que se realizó al tratamiento con cromo sobre las láminas galvanizadas, lo anterior se describe en la figura 1.

Figura 1. Esquema general del proceso experimental.



### **3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS.**

Para efectos de establecer la influencia de la velocidad y la temperatura del horno de curado sobre la capa de pasivado con cromo, se seleccionaron un conjunto de muestras de la línea de galvanización en continuo por inmersión en caliente de forma industrial donde se lograrán abarcar el esquema de trabajo del proceso. Se definieron los rangos de velocidades desde 15 m/s hasta 83 m/s. Por otra parte, la temperatura del horno permanecía como mínimo sobre los 165 °C. En el anexo A se muestra el reporte de las variables en línea del proceso.

Las muestras fueron extraídas directamente de la línea industrial y cabe resaltar que para el manejo de estas era necesario el uso de guantes industriales con el fin de prevenir el daño causado por grasa, agua, aceites, sobre la superficie a examinar. Posterior a esto, se identificaba la muestra de tal forma que se conocieran los siguientes datos lote, lado y dirección en la cual se galvanizó el material.

### **3.2 RECOLECCIÓN DE DATOS OPERACIONALES**

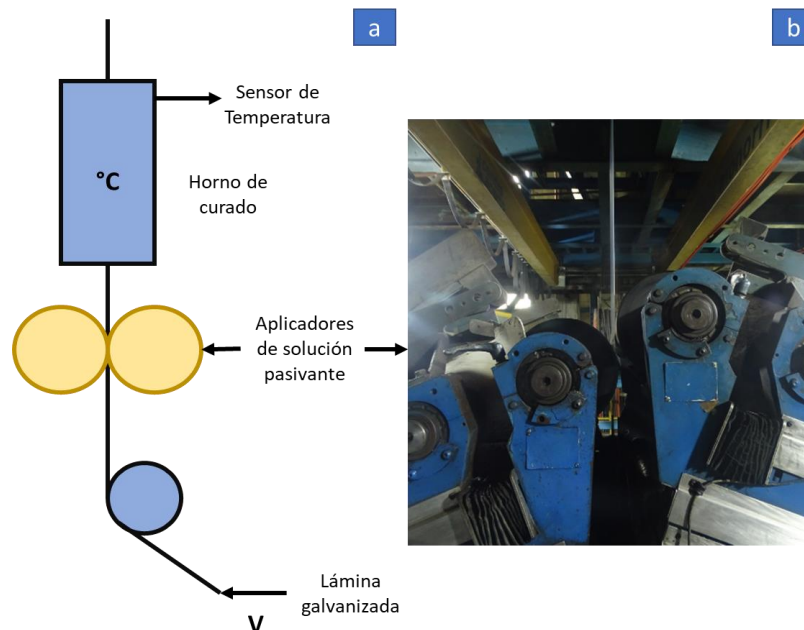
Una vez obtenida y identificada la muestra, se prosiguió a recopilar los siguientes datos obtenidos directamente de los sensores de la línea de galvanización o del laboratorio químico industrial de la planta. A continuación, se enlistan los datos necesarios para cada muestra:

- Temperatura de curado.
- Concentración del pasivante

- Velocidad de trabajo.
- Espesor del recubrimiento y ancho de banda.
- Diámetro y presión de los aplicadores de pasivante.

Los datos de velocidad, temperatura y ancho de banda fueron recolectados directamente de los sensores ubicados en la sección de pasivado de la línea de galvanización, tal como lo muestra la figura 2. La concentración del pasivante para fines operacionales se mantenía en una concentración superior a 14% y no mayor a 18%. Esto se determinaba por medio de un análisis químico como se explica en el anexo B y los aspectos generales de la ficha técnica del producto se encuentran en el anexo C

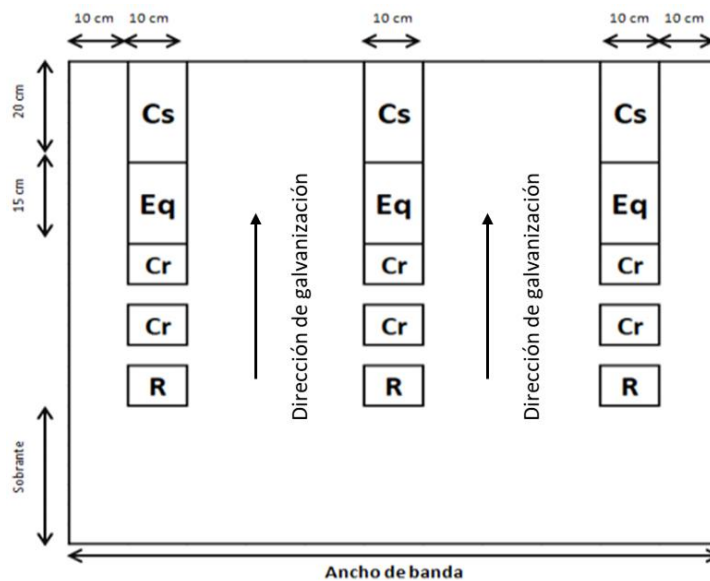
Figura 2. a) Diagrama del proceso de pasivación. b) fotografía ingreso de la lámina al horno de curado.



### 3.3 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.

La muestra de material galvanizado contaba con unas dimensiones iniciales de alrededor de 1,2m de largo por 1m de ancho. Por esta razón, fue necesario realizar una serie de cortes de tal forma que se adecuaron a los ensayos de caracterización como se explica en la figura 3.

Figura 3. Cortes sobre la lámina galvanizada para realizar ensayos de cámara salina (Cs), electroquímicos (Eq), cromo total (Cr) y recubrimiento (R).



#### 3.3.1 Ensayos en cámara salina

El ensayo se realizó en base a la norma ASTM B177 *standard practice for operation salt spray apparatus*. Las muestras fueron preparadas según la norma, se realizaron 3 ensayos de la cara superior y 3 de la cara inferior, esto último con el fin de tener un control estadístico de los resultados en este ensayo y

verificar el curado en ambas superficies. en la figura 4 a) se observan como fueron designadas las muestras con su número de lote, la superficie correspondiente y el lado del cual fue tomada, la figura 4 b) es la disposición final dentro de la cámara salina tipo ASCOT CC 2000ip.

Figura 4. Cámara salina. a) muestra de cámara salina según la norma ASTM B117. b) muestras de la cara superior dentro de la cámara salina a 0 horas del ensayo.

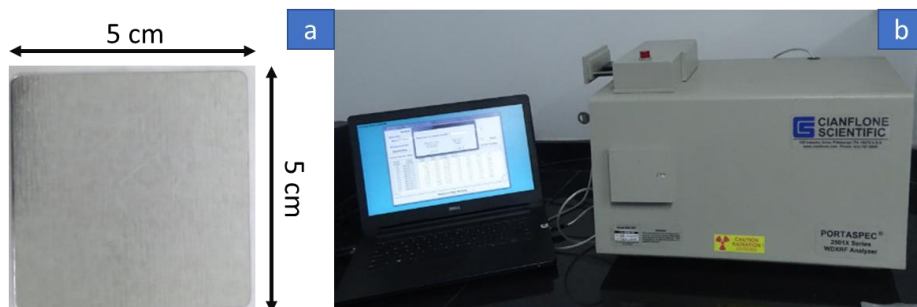


El control del pH registró un mínimo de 6.9 y un máximo de 7.0, lo cual están dentro del rango establecido. La concentración de NaCl se mantuvo al 5% en peso. Las valoraciones se realizaron cada 24 horas y se tomaba registro fotográfico cuando la muestra llegaba a 5% de óxido blanco y 5% de óxido rojo. A partir de ese momento, se finalizaba la prueba.

### 3.3.2. Determinación de cromo total.

El Okemcoat F-2 es el producto que se utilizó para realizar el tratamiento de pasivado con cromatos sobre las láminas galvanizadas, con el fin de determinar la cantidad de cromo total sobre las muestras. Se utilizó un espectrógrafo de fluorescencia de rayos x de tipo industrial y las muestras para este procedimiento y el equipo se observan en la figura 5. Una de las características del pasivante es que es fácilmente removible por agua cuando no se ha sometido a una temperatura en la superficie del metal de 65°C, con el fin de que se efectuó el curado de acuerdo con su ficha técnica (anexo c). Por este motivo, se realizaron dos mediciones de la capa de cromo inicial y una donde se sumergía la muestra durante 30s en agua destilada a una temperatura de 50 °C a causa de que los iones de cromo que se encuentran expuestos entren el solución, de tal forma que se obtuvo una relación entre el total de cromo inicial y el cromo restante en las láminas examinadas.

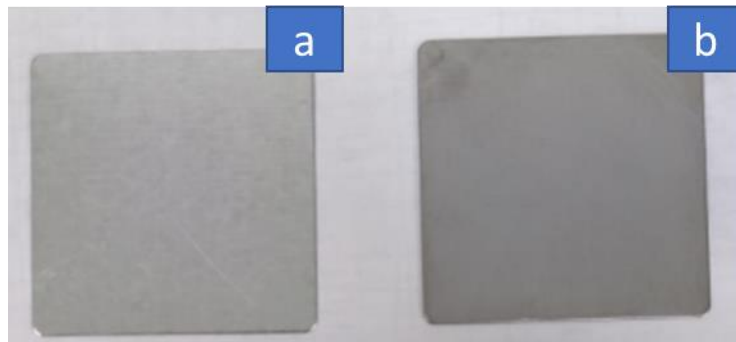
Figura 5. a) Muestra de material galvanizado para medición de cromo total. b) Espectrógrafo de fluorescencia rayos x tipo Portaspec 2501X.



### 3.3.3. Espesor del recubrimiento

Uno de los inconvenientes a la hora de calcular el espesor del recubrimiento de Zn en las láminas galvanizadas es la diferencia que existen entre el centro y el borde de la placa, debido a que cuando el material sale del baño metálico unas cuchillas de aire eliminan el exceso lo cual hace que los bordes tengan un espesor mayor que el del centro, por esta razón, se determinó esta propiedad de forma gravimétrica utilizando como base la norma NTC 4011, tomando medidas del peso y del área de las muestras antes y después de un decapado en ácido sulfúrico como se observa en la figura 6.

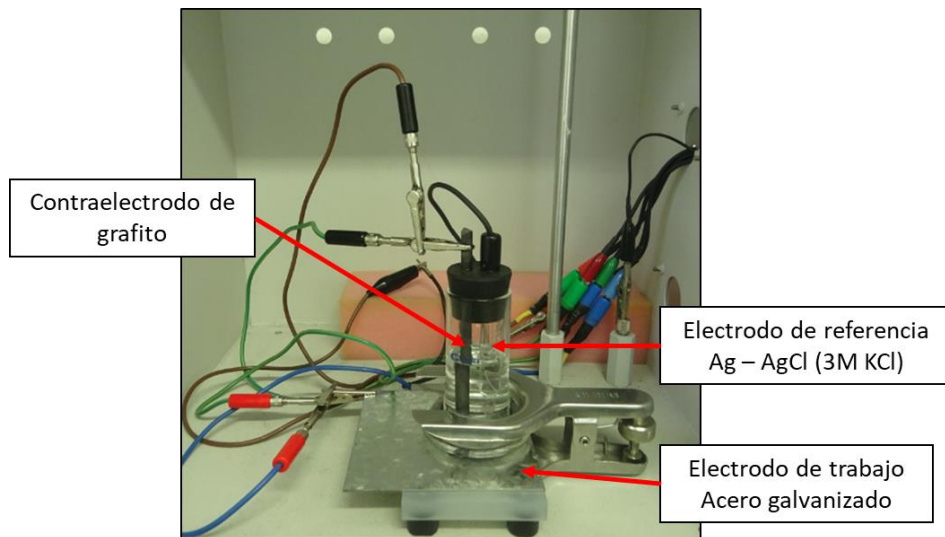
Figura 6. a) Muestra de acero galvanizado sin decapar. b) Muestra de acero galvanizado decapada.



### 3.3.4. Caracterización electroquímica

Para evaluar el tratamiento de Cromo en el material galvanizado, se utilizó la técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la curva de polarización electroquímica para las diferentes muestras a evaluar. Los ensayos se realizaron en una celda tipo PTC en una solución 0,6 M de NaCl, usando 50 ml de solución con un pH de 7, se utilizó un electrodo de plata – cloruro de plata como electrodo de referencia y un contraelectrodo de grafito, el área expuesta a la solución fue de 14,6 cm<sup>2</sup> como lo muestra la figura 7. Las medidas fueron registradas utilizando un potenciostato Gamry 1000E con un rango para la impedancia electroquímica de 100000 - 0.01 Hz y para la polarización electroquímica de voltaje entre  $\pm 0,3$  volts al  $E_{\text{corr}}$  con una velocidad de 0,17 mV/s.

Figura 7. Montaje experimental para pruebas de polarización electroquímica sobre las muestras de material galvanizado con tratamiento de pasivación con cromo.



## 4. RESULTADOS

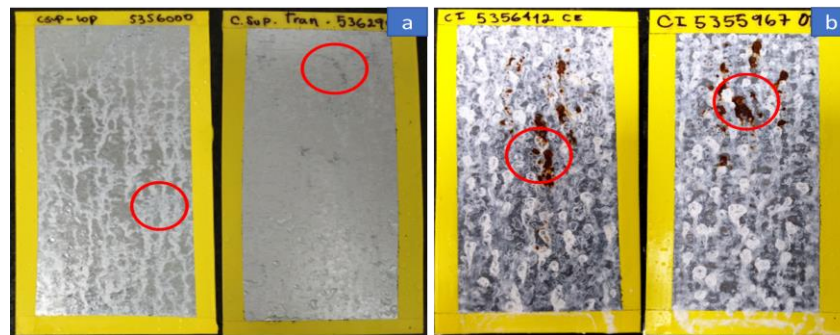
### 4.1 CORROSIÓN EN CÁMARA SALINA

La valorización y registro del avance de la corrosión de las muestras sometidas al ensayo de cámara salina se realizó cada 24h, tal como lo indica la ASTM B117. Estos resultados se observan en la tabla 1 y en la imagen 8. En la primera revisión, se registró que todas las muestras presentaban un porcentaje superior al 5% de herrumbe blanco sobre la superficie, lo que indica una disminución en las propiedades protectivas del tratamiento con cromo, el cual indica un mínimo de 5 días sin presentar más del 5% de óxido blanco en cámara salina, según la ficha técnica del producto pasivante.

Tabla 1. Resultados del ensayo de cámara salina

Z180 - NTC4011 Rango de velocidades de línea [m/s]	Promedio de Horas	
	5% de óxido blanco superficial	5% de óxido rojo superficial
15 - 30	24	235,2
31 - 50	24	203,2
51 - 83	24	194

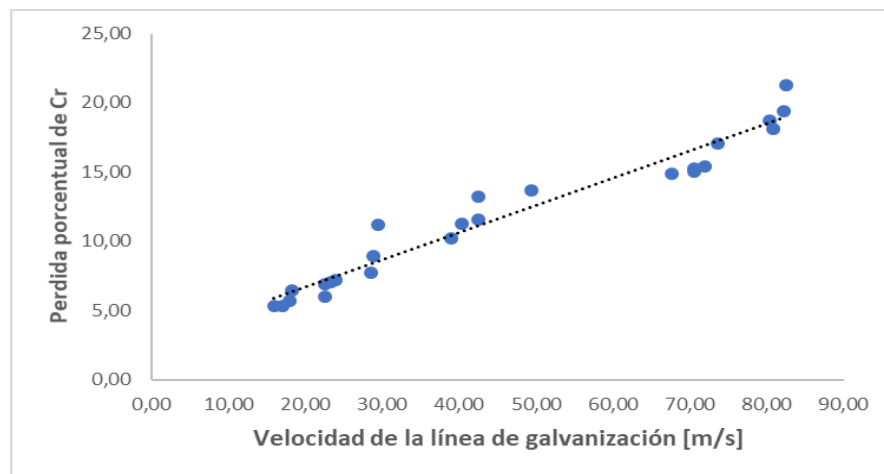
Figura 8. Muestras sometidas al ensayo de cámara salina. a) 5% de óxido blanco al cabo de 24horas b) 5% de óxido rojo al cabo de 208 horas.



## 4.2 DETERMINACIÓN DE CROMO

Los datos suministrados por el Espectrógrafo de fluorescencia de rayos x ajustado para medir cromo sobre el material galvanizado se daban en  $\text{mg}/\text{m}^2$  y se especifica que debe tener un mínimo de  $12 \text{ mg}/\text{m}^2$  en ambas superficies. Todas las muestras cumplieron con este requisito. En la imagen 9 se observa la relación porcentual en pérdida del Cr inicial que tenían las muestras y el Cr que obtuvieron luego de la lixiviación con agua destilada, esto último, con el objetivo de remover el líquido pasivante que no reaccionó con el Zn del sustrato metálico.

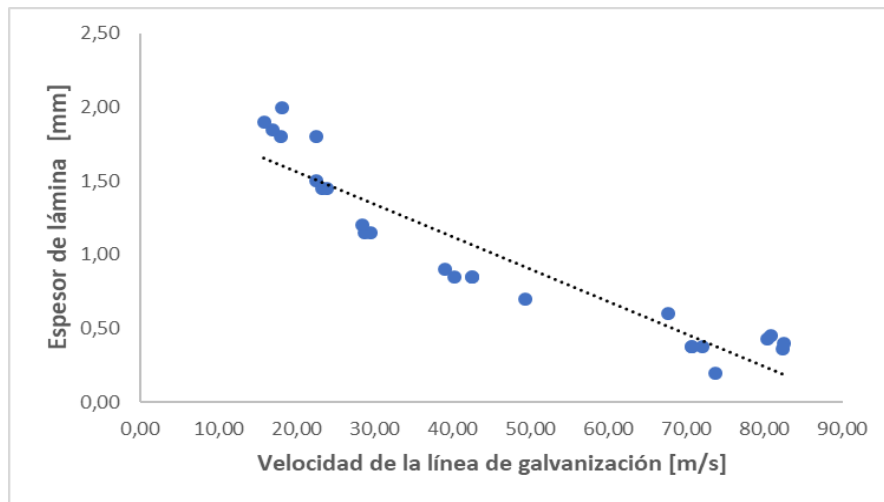
Figura 9. Grafica donde se relaciona la pérdida de Cr de la capa pasivante vs la velocidad de la línea de galvanización



La velocidad de la línea de galvanización está directamente relacionada con el tiempo que las láminas atraviesan el horno de curado del líquido pasivante, para que este proceso tenga un éxito superior al 90% el sustrato debe tener un PMT (*Part Metal Temperature*) de mínimo  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual es crucial para que el tratamiento con cromo tenga una adherencia adecuada sobre el sustrato.

Por otra parte, existe una relación inversamente proporcional entre la velocidad y el espesor de lámina, tal como lo muestra la figura 10. Esto genera una afinidad entre la temperatura a la que se realiza el recocido del acero previo a la galvanización y la temperatura a la cual entra la banda a la sección de pasivación. Por consiguiente, las láminas con un espesor del sustrato superior a 1.5 mm tendrán una eficacia superior al 90% en el proceso de curado del líquido pasivante.

Figura 10. Grafica donde se relaciona el espesor de lámina y la velocidad de la línea de galvanización.



Para llevar a cabo el tratamiento con cromo, el líquido pasivante se encuentra en una solución que tiene un pH que entre 2 – 3, lo cual hace que sea lo suficientemente ácida como para disolver por oxidación la capa de Zn del galvanizado en iones  $Zn^{+2}$ , con el fin de que los iones  $Cr^{+6}$  se reduzcan a  $Cr^{+3}$  y se incorporen en el recubrimiento. Una de las variables que fomenta las reacciones descritas es la temperatura de por lo menos 65 °C sobre la superficie del metal

base, de tal forma que ayuda a las reacciones de reducción de los iones de cromo, Pese a que el  $\text{Cr}^{+6}$  tiene una mejor resistencia a la corrosión, su reducción se efectúa debido a las políticas ambientales y de cuidado sobre la salud que existen sobre este ion de cromo.

#### **4.3. ESPESOR DE RECUBRIMIENTO.**

Este punto se basa en la norma NTC 4011 del 2019, la cual establece que el recubrimiento de Zn se medirá de forma gravimétrica. Debido a las diferencias de espesor a lo largo de la pieza, durante la realización del ensayo se determinó que una lámina no se encontraba dentro del parámetro establecido de  $180 \text{ g/m}^2$ , la cual tenía un recubrimiento base de  $60 \text{ g/m}^2$  debido a que en la línea de galvanización no se producen materiales con ese espesor de capa de Zn.

Con el objetivo de validar los resultados de cámara salina para tener el menor número de variables dentro de dicha prueba, así se limita el ruido en la evaluación del recubrimiento tanto del tratamiento de pasivado como el de Zn. Usualmente, el rango en el que las muestras presentan los primeros indicios de corrosión varía entre  $\pm 50$  horas, como lo muestra la tabla 1. Esto debido a diferentes factores como lo son rayaduras, manipulación, poca adhesión entre el recubrimiento y el sustrato, entre otras. Por otra parte, encontrar el espesor de sustrato base ayudó a verificar la relación que se menciona en la figura 10 respecto a la velocidad de la línea de galvanización.

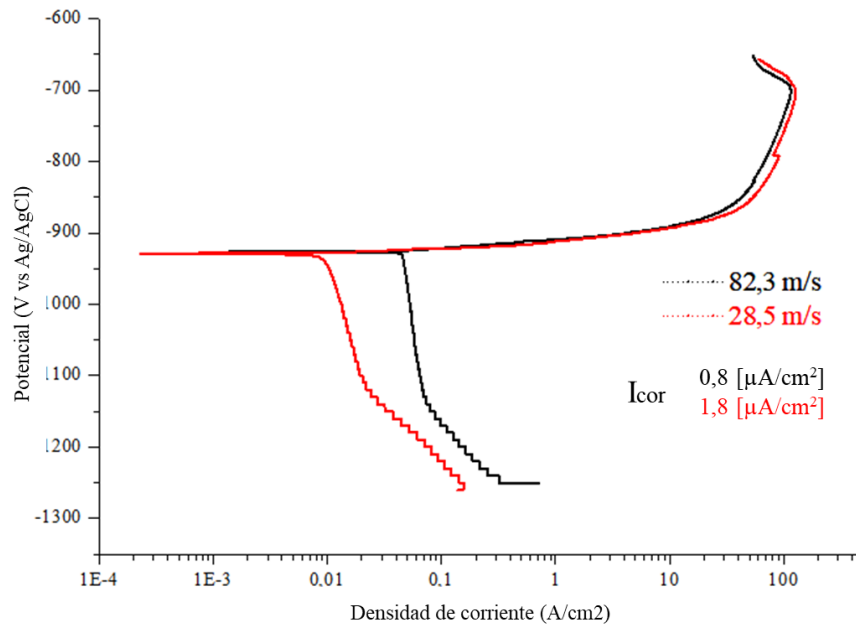
#### 4.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Los resultados de las curvas potenciodinámicas se observan en la tabla 2. A partir del estudio de los resultados de esta tabla se obtienen las siguientes conjeturas, conociendo la relación que existe entre la velocidad a la cual se desplaza la línea de galvanización y el curado del líquido pasivante sobre la superficie de las muestras, se obtiene que a menor movimiento de la banda galvanizada se obtendrá una mejor adhesión del Cr sobre el sustrato metálico de Zn llegando a presentar menores  $I_{corr}$  y por consiguiente aumentando la resistencia a la corrosión del material. Esto se puede evidenciar en la figura 11, que muestra la curvas potenciodinámicas de dos muestras con velocidades con una diferencia de Cr total menor al 20% respecto a cada muestra.

Tabla 2. Resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas en relación con el cromo total luego de la lixiviación y la velocidad de la línea de galvanización

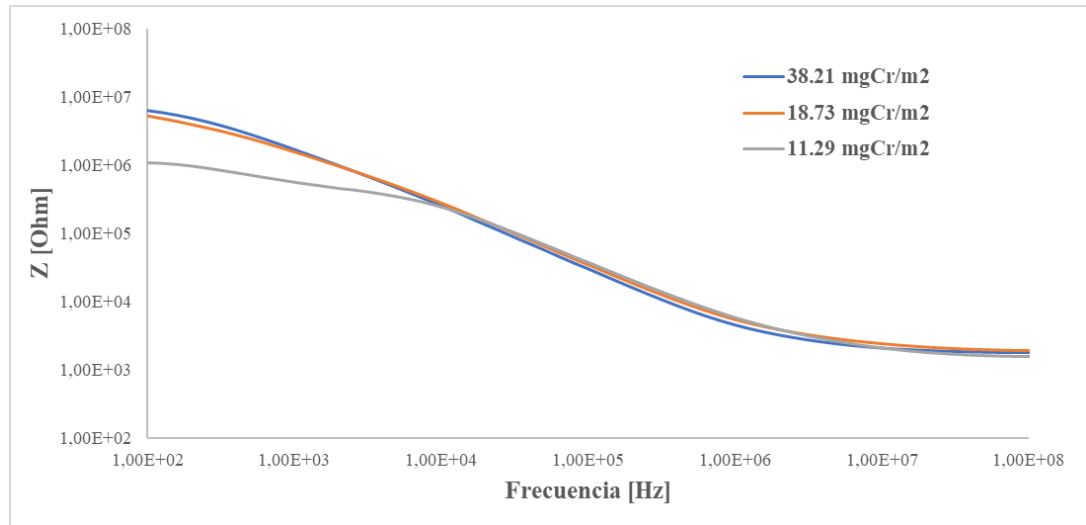
VELOCIDAD [m/s]	CR TOTAL FINAL [mgCr/m <sup>2</sup> ]	% PERDIDA DE Cr	E <sub>CORR</sub> [ V vs Ag/AgCl]	I <sub>CORR</sub> [μA/cm <sup>2</sup> ]
15,9	15,60	5,32	-926,2	1,2
18,2	15,61	6,41	-957,3	2,1
28,5	11,29	7,73	-926,6	0,8
28,8	13,05	8,94	-934,0	12,3
29,5	14,45	11,18	-922,6	2,2
42,5	13,18	13,24	-951,5	1,3
67,7	17,24	14,88	-932,0	3,4
70,6	23,69	15,03	-926,3	1,4
73,7	38,21	17,07	-918,5	0,9
82,3	18,73	19,41	-930,1	1,8

Figura 11. efecto de la velocidad de la línea de galvanización en las curvas potenciodinámicas en dos muestras tratadas con el líquido pasivante.



Otro efecto que se puede apreciar en la resistencia a la corrosión electroquímica de los materiales examinados es el aumento del módulo de la impedancia en relación con el aumento de Cr sobre la superficie del material, como se observa en la figura 12. Pese a que en el ensayo de cámara salina no se logró evidenciar las diferencias entre las distintas concentraciones de pasivante, en el ensayo de impedancia electroquímica se lograron encontrar sutiles variedades en las muestras analizadas brindando información adicional a la que ya se tenía sobre el comportamiento del tratamiento con cromo sobre las láminas galvanizadas.

Figura 12. Efecto de la cantidad de cromo sobre la impedancia electroquímica en el material galvanizado.



Para concluir, los  $I_{corr}$  que se encuentran en la tabla 2 en su mayoría superan  $1 \mu A/cm^2$  lo que indica que se tiene una tasa de corrosión severa según Durar Network Specifications. Sin embargo, estudios electroquímicos de tratamientos post galvanización han encontrado que las densidades de corriente usuales para aceros galvanizados con un tratamiento a base de cromo se encuentran entre  $1-5 \mu A/cm^2$ .

#### 4.5. TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DEL PASIVANTE.

La temperatura del horno de curado como uno de los datos pertinentes a evaluar dentro del proceso de pasivación se confirmó en la recolección de datos operacionales que esta no superaba los  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , como se observa en el anexo A,

lo cual sugiere respecto a los análisis previos que a esta temperatura no se lograban un PMT adecuado para el proceso de curado del líquido pasivante. Otro de los aspectos que se debe tener en cuenta es la composición del gas natural que se utilizaba como combustible, dando como resultado los cambios de temperatura de al menos 20 °C en los casos más extremos.

Sabiendo que, a mayor cantidad de solución pasivante sobre la lámina, aumenta de manera significativa la resistencia a la corrosión, como se mostró en la figura 12. Existen varios inconvenientes en cuanto a subir la cantidad de líquido pasivante como el aumento de iones  $\text{Cr}^{+6}$  o la pérdida de tensión en los rollos de material galvanizado. Ambos problemas pueden llegar a reducir el valor comercial del producto final, por estas razones se mantiene la concentración del pasivante entre 14,5 -16% en volumen tal como se observa en el anexo A.

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El ensayo de cámara salina regido por la norma ASTM 117 que se utiliza para evaluar la protección que brindan recubrimientos metálicos y orgánicos bajo ambientes acelerados de corrosión, según la norma ISO 9227 indica que es poco común que se encuentre una relación directa entre la resistencia a la acción del agua con alto contenido de sales y la resistencia a la corrosión en otros medios, haciendo que las valoraciones por medio de este ensayo sean netamente de control calidad. Por consiguiente, la valoración por medio de esta prueba es de control de garantía del proceso de pasivación, en donde se especifica que las muestras tengan un máximo de 5% de óxido blanco al cabo de 5 días sometidas a la acción del agua con alto contenido de sales. La velocidad de la línea de galvanización en continuo determina la capa de Zn que será añadida al acero laminado y, por este motivo, resulta inviable el cambio de esta variable, operacionalmente hablando. A su vez, existe una relación con tiempo que tardan las láminas en el horno de curado, debido a que la temperatura se mantuvo como una constante (relativa, mostrando un mínimo 165 °C) verificándose, por medio de los ensayos de caracterización (cámara salina, electroquímica y contenido de Cr en el recubrimiento), que no era la adecuada para realizar el proceso de curado. Con la intención de verificar lo anteriormente mencionado, se decidió examinar el PMT por medio de una termocupla y se realizó la medición directamente en las láminas al salir del horno posterior al proceso de pasivación, lo cual evidenció que

tenían una temperatura de 65 °C en la superficie del material. De acuerdo con la ficha técnica del agente pasivante (anexo C), el PMT mínimo que deben tener las láminas galvanizadas tratadas es 70 °C, lo cual, según la medición realizada no es cierto y esto afectaría negativamente la adhesión de Cr sobre la superficie del sustrato, explicándose así los resultados obtenidos.

## 6. CONCLUSIONES

La relación que existe entre la velocidad de la línea de galvanización en continuo y la concentración de cromo sobre el recubrimiento, manteniendo un mínimo de concentración en el líquido pasivante y de temperatura en el horno de curado, radica en que, a altas velocidades, la cantidad de cromo que se incorpora en la superficie del recubrimiento de Zn disminuye, sucediendo lo contrario para bajas velocidades.

El líquido pasivante cuenta, según su ficha técnica, con un PMT óptimo, en el cual se presenta la mejor adherencia de los iones de Cr al sustrato de Zn. Sin embargo, es la temperatura dentro del horno de curado la que determinará qué tan efectivo resulta el proceso descrito, sabiendo que, a mayores temperaturas, se logrará un pasivado más estable y duradero, sobre las láminas galvanizadas.

A pesar de que las muestras de material galvanizado no superaron la prueba de calidad, basada en el ensayo de cámara salina, se lograron determinar, mediante los ensayos de espectroscopia de impedancia y polarización electroquímica, las relaciones que tenía la cantidad de cromo que tenían.

La pérdida de cromo determinada, por medio del ensayo de lixiviación con agua, proporcionó la información necesaria para determinar el efecto inverso que tiene la velocidad de la línea en la concentración de Cr sobre la superficie de los materiales ensayados.

## 7. RECOMENDACIONES

Una forma rápida de verificar la eficacia del proceso de pasivación es el uso de una termocupla que registre el PMT que se tenga al salir del horno de curado. De esta manera, se puede conocer independientemente de la velocidad de la línea de galvanización en continuo y si se están cumpliendo los requisitos necesarios para que el curado del líquido pasivante se esté llevando por lo menos con un 90% de eficacia.

Uno de los aspectos que no se evaluaron en este trabajo fue la concentración de iones  $\text{Cr}^{+6}$  y  $\text{Cr}^{+3}$  sobre las láminas galvanizadas. Esto se puede realizar por métodos analíticos descritos por S. Castillo, debido a que uno de los objetivos del aumento de temperatura en el horno de curado es ayudar en las reacción de reducción que lleva acabo el  $\text{Cr}^{+6}$ , con el fin de evitar niveles tóxicos de este ion sobre los materiales producidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

A.A. Magalhaes, I.C. Margarit O.R. Mattos. (1998) Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4281-4287.

ACESCO (2019). Comunicación laboratorio de calidad, Procedimientos internos. Departamento de calidad. ACESCO S.A. Barranquilla – Colombia.

A. Chattppadhyay, V. Subramanya, B.S. Muty, A. Haldar, D. Bhattacharjee. (2009) Studies on hot rolled galvanized steel sheets: Effect of reheating on galvanizing. Department of metallurgical and materials engineering, Indian Institute of Technology Madras. *Surface and coating technology* 203 (2009) 3465-3471.

A. D. Dayan, A. J. Paine. (2001). Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human and experimental toxicology* (2001) 20, 439 – 451.

ASTM International. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Estados Unidos: ASTM Standards, 2019 B117.

B. Gao, L. Dong, G. Zhu. (2018). Effect of Corrosion Inhibitors on Chromate-free passivation of hot dip galvanizes Steel. *Materials Science*. 2018. Vol 24. No 3. ISSN 1320-1392.

C. Andrie, B Sonntag, R Volgel. (2001). Cr(VI)-free post treatment processes for zinc and zinc alloys. National center for manufacturing sciences, publicación online. (recuperado en 20 de enero del 2020). Disponible en: [www.nmfr.org/pdf/nicr2001/nicr0110.pdf](http://www.nmfr.org/pdf/nicr2001/nicr0110.pdf).

D. Lindstrom, Y. Hedberg, I. Odnevall, (2010). Chromium (III) and chromium (VI) surface treated galvanized steel for outdoor constructions: environmental aspects. *Environ science technologic* 2010 vol 44, 4322-4327.

F. Pisón. (2003). Optimización mediante técnicas de minería de datos del ciclo de recocido de una línea de galvanizado. Universidad de la Rioja. departamento de ingeniería mecánica. Tesis doctoral.

J. Ben Nasr, A. Snoussi, C. Brandai, F. Halouani. (2008). Optimization of Hot-dip galvanizing process of reactive steels: minimizing zinc consumption without alloy additions. *Materials Letters* 62 (2008) 3328-3330.

J. Cervantes, A. Barbosa, J. Salas. (2013). Obtención y caracterización de recubrimientos Zn-Al-Cu por inmersión en caliente sobre aceros de bajo carbono. *Revista de metalurgia*. 49 (5), 351-359.

J.R. Mcdermid, M.H. Kaye, W. Thompson. (2007) Fe solubility in the Zn-Ricj corner of the Zn-Al-Fe system for use in continuous galvanizing and galvannealing. *Metallurgical and materials transactions*, volume 38B, pp.215.

L. Hernandez, S. Hernandez, S. Rodriguez. (2012). Evaluation of corrosión behavior of galvanized steel trated with conventional conversion coatings and a chromate-free organic inhibitor. *International journal of corrosion*. Volume 2012, article 368130, pp 8.

Ministerio de comercio industrial y turismo, (2018). Resolución número 260 de 2018 que modifica parcialmente la resolución 188 de 2018, respecto a las protecciones antidopaje de productos de la industria de acero. Director de comercio exterior. República de Colombia.

N. Hosking, M. Strom, P. Shipway, C. Rudd. 2007. Corrosion resistance of Zinc-Magnesium coated steel. *Corrosion Science* 49 (2007) 3669-3695.

P. Pokorny. (2012) The influence of galvanized steel on bond strength with concrete. *Koroze a ochrana materiálu* 56 (4) (2012) 119-135.

P. Pokorny, Petr Tej, M. Kouril. (2017). Evaluation of the impact of corrosion of hot – dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete – A review. *Construction and boulding materials* 132 (2017) 271-289.

Red Durar. (1997). Manual de Inspección. Evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de concreto armado. CYTED Program, Rio de Janeiro.

S. B. Lyon, G. E. Thompson, J. B. Johnson, G. C. Wood, J. M. Ferguson, Accelerated Atmospheric Corrosion Testing Using a Cyclic Wet/Dry Exposure Test: Aluminum, Galvanized Steel, and Steel, *CORROSION*. 1987;43(12):719-726.

Silvia Castillo. 2017. Evaluación del proceso de pasivación, en la fabricación de acero galvanizado utilizando distintas formaciones, para determinar la resistencia a la corrosión del producto terminado. Tesis de pregrado. Universidad Rafael Landívar.

Somenath Mitra. (2004). Sample Preparation Techniques in analytical chemistry. Wiley–Interscience a john Wiley and Sons editors. Preparation of sample for metals analysis (pp 227-270).

V. Gonzáles, E. Pabló. (1999) Modelo de control inteligente de espesor de recubrimiento en galvanizado continuo por inmersión. Universidad de Oviedo, España. Tesis de pregrado.

Yong Hee Kim, Young Whan Cho, Soon Chung. (2000). Numerical analysis of fluid flow and heat transfer in molten zinc pot of continuous hot-dip galvanizing line. ISIJ International, Vol 40, 2000, No. 7, pp. 706-7123.

Y. Takeishi, H. Morino (2000). Mechanism and prevention of edge over coating in continuous hot-dip galvanizing. ISIJ International, Vol. 40, pp. 1127-1133.

Y. Tang, F. Coady. (2006) Coating Defects: Origins and remedies. Product Technology Centre, Mississauga. Ontario, Canada.

## ANEXOS

### Anexo A. tabla de registro de datos operacionales

<i>Velocidad (m/s)</i>	<i>NTC 4011</i>	<i>Espesor mm</i>	<i>Temperatura curado (°C)</i>	<i>Concentración del pasivante (%Vol)</i>	<i>Presión de los rodillos (kgf)</i>
15,90	275,00	1,90	168,81	16,20	150,00
17,00	180,00	1,85	172,05	15,00	127,50
18,00	180,00	1,80	168,59	17,20	136,50
18,20	180,00	2,00	175,21	15,40	150,00
22,60	180,00	1,50	174,53	15,40	150,00
22,60	180,00	1,80	167,07	14,85	145,00
23,30	180,00	1,45	168,51	14,50	150,00
23,90	180,00	1,45	170,80	14,30	150,00
28,50	180,00	1,20	168,21	15,50	150,00
28,80	180,00	1,15	165,50	16,00	147,50
29,50	180,00	1,15	175,08	14,50	138,50
39,00	180,00	0,90	166,18	16,50	150,00
40,30	180,00	0,85	166,71	16,50	150,00
42,50	180,00	0,85	173,10	16,50	147,50
42,50	180,00	0,85	168,66	15,50	133,00
49,40	180,00	0,70	169,19	15,50	147,50
67,70	180,00	0,60	174,50	15,40	147,50
70,60	180,00	0,38	170,70	15,40	139,50
70,60	180,00	0,38	179,40	15,40	147,50
72,00	180,00	0,38	179,40	15,00	150,00
73,70	60,00	0,20	173,70	15,00	150,00
80,40	180,00	0,43	173,10	14,00	150,00
80,80	180,00	0,45	173,00	14,00	150,00
82,30	180,00	0,36	166,56	16,00	150,00
82,50	180,00	0,40	169,34	15,20	150,00

### Anexo B. Determinación de la concentración de pasivante.

procedimiento ACESCO S.A. Los mililitros obtenidos corresponderán al porcentaje de iones de cromo en solución.

Tomar una muestra representativa del baño pasivante (mínimo 500 ml).

Luego a partir de esta muestra y adicione una muestra del baño de 5 ml a un erlenmeyer de 250 ml.

Diluya la muestra a 100 ml con agua destilada.

Adicione 10 ml de Ácido sulfúrico al 10%.

Adicione aproximadamente 1 gramo de yoduro de potasio en cristales y agite hasta disolver.

Titule con Tiosulfato de Sodio 0.1N, hasta obtener un viraje de la muestra a un color amarillo claro.

Adicione aproximadamente 1 ml de solución de almidón al 1%. La muestra deberá obtener un color azul - negro.

Continúe titulando lentamente con tiosulfato de sodio 0.1N hasta que el color azul negro desaparezca. Registre los mililitros de esta solución utilizados.

**Anexo C.** Aspectos generales del líquido pasivante utilizado en las láminas galvanizadas.

OkemCoat F-2 es un producto líquido de cromato específicamente formulado para prevenir la herrumbre blanca y la corrosión durante almacenamiento en los aceros recubiertos con zinc o con aleaciones de zinc.

Datos Operacionales.

Concentración	5 a 50% Vol
Titulación de Cromo Hexavalente	5 a 50 ml
pH de la solución	2.0 a 2.8
Temperatura de la solución	De 30 a 38 o C
Peso del Recubrimiento del Cromo	1.0 a 3.0 miligramos/pie cuadrado, de Cr.
Tratamiento subsecuente a la aplicación	

La superficie de acero tratada debe secarse inmediatamente después de la aplicación de la solución de OkemCoat F-2, con un secado completo antes de aplicación de tintas de identificación o aplicación de aceite, o el enrollado de la tira de acero recubierto en una línea continua de galvanizado. El secado depende de la temperatura, volumen de aire y velocidad de flujo (gasto) en la instalación. El rango de temperatura de metal (PMT) típico de la tira recubierta es de 70 a 80°C.