

# Control de Calidad de la capa de conversión nanotecnológica en HDG

María José Gimeno  
MEDCO S. L.

## *Introducción*

El galvanizado o galvanización es el proceso electroquímico por el cual se puede cubrir un metal con otro (L. Galvani). La función del galvanizado es proteger la superficie del metal sobre el cual se realiza el proceso. El galvanizado más común consiste en depositar una capa de zinc sobre hierro; ya que, al ser el zinc más oxidable que el hierro y generar un óxido estable, protege al hierro de la oxidación. La galvanización en caliente (HDG) es la formación de un recubrimiento de zinc y/o aleaciones de zinc-hierro por inmersión de las piezas de hierro o acero en un baño de zinc fundido a 450°C. Esta actividad representa aproximadamente el 50% del consumo de zinc en el mundo y desde hace más de 150 años se ha ido afianzando como el procedimiento más fiable y económico de protección del acero contra la corrosión<sup>1</sup>.



**Figura 1.** Baño de galvanizado en caliente.

Los criterios para determinar la calidad del galvanizado por inmersión son: el espesor, la adherencia y el aspecto superficial. Asimismo, debe cumplir con las especificaciones que vienen definidas en las normas nacionales e internacionales siendo la más comúnmente utilizada la ISO 1461<sup>2</sup>. El último paso, una vez galvanizada la pieza, es donde se repasan y eliminan rebabas, gotas punzantes y adherencias superficiales de cenizas u otros restos.

Tradicionalmente, el recubrimiento galvanizado se ha venido considerando como un sistema de protección del acero eficaz y duradero y que, por lo tanto, no necesita tratamiento adicional alguno. Actualmente, sin embargo, se recurre cada vez con más frecuencia al pasivado y/o

<sup>1</sup> J.FH. Van Eijnsbergen, Duplex Systems, Hot dip Galvanizing plus Painting, Elsevier, 1994.

<sup>2</sup> ISO 1461 - Recubrimientos de galvanización en caliente sobre piezas de hierro y acero. Especificaciones y métodos de ensayo.

pintado del acero galvanizado, sobretodo, después de que los estudios de corrosión del acero galvanizado y pintado, realizados en diferentes lugares y muy especialmente en el Stichting Doelmatig Verziken (Holanda), han demostrado que la combinación de recubrimiento galvanizado más pintura proporciona protección por un periodo de tiempo que es de 1.8 a 2.2 veces superior a la suma de la duración de cada sistema de protección por separado.

Con relación al pasivado de HDG, decir que históricamente se ha utilizado el cromato basado en cromo hexavalente para dar protección temporal contra la corrosión a la chapa zincada. Los procesos, las líneas de producción y las operaciones en los clientes se habían sintonizado para su uso. Es económico y el proceso de aplicación es simple. Además es compatible con los lubricantes para el conformado, con las pinturas y con los adhesivos; la soldabilidad es buena. Pero los riesgos de salud asociados a la manipulación de cromo hexavalente han hecho que vaya eliminando de sectores como el de la automoción o el de los electrodomésticos. Diferentes empresas han desarrollado alternativas libres de cromo hexavalente basado en ácido fosfórico diluido y fosfato de cinc. Inicialmente, se han presentado problemas en algunos clientes, tales como rotura de piezas durante operaciones de embutido, por excesiva fricción, presencia de manchas negras, formación de polvo y dificultades para la soldadura y el pintado. Otra de las alternativas desarrolladas ha sido la conversión nanotecnológica. Esta se ha desarrollado por la empresa Dollmar S. p. A. mediante el producto Dollcoat SA 119<sup>3</sup>, a base de oligómeros no fluorados y exento de metales, resinas, sales o ácidos. El producto, utilizado en condiciones de trabajo neutras (pH 7) produce, como único efluente del proceso, vapor de agua. Utilizado típicamente en superficies calientes (200-450°), inmediatamente después de la salida del baño de galvanizado, promueve capas de conversión de 100 nm, incoloras y, si fuera necesario, posteriormente lacables sin problemas de incompatibilidad y de adherencia con las pinturas. La conversión permite la exposición durante prolongados periodos sin oxidación algunas en la superficie de la capa de zinc.



**Figura 2.** Sistema Soft-Rain para la aplicación de la conversión nanotecnológica en HDG.

La aplicación de la capa de conversión nanotecnológica se ha complementado con un sistema de aplicación denominado Soft-Rain<sup>4</sup> que permite consumos mínimos utilizando su sistema de

<sup>3</sup> Marca comercial registrada de Dollmar S. p. A.

<sup>4</sup> Marca registrada de Soft-Rain S. r. l.

nebulización y emitiendo cantidades mínimas de efluente que, en este caso, sólo contiene agua.

Con relación al control de calidad de la capa de conversión decir que hasta el momento el único método online que permite el mismo es la pistola de fluorescencia de rayos X (EDXRF) por dispersión del exceso energético resultante de la excitación electrónica que se disipa en forma de radiación X fluorescente o secundaria. Esta técnica, provee de la información de la naturaleza química de los elementos presentes en la capa de conversión pero en ningún caso realiza un análisis funcional de la misma, que es finalmente el objetivo del control. Además, es necesario añadir que la fluorescencia implica una dosis y longitud de onda de la radiación que hace necesario una vestimenta protectora para los operarios implicados para evitar su contaminación.



**Figura 3.** Pistola EDXRF para el control de calidad.

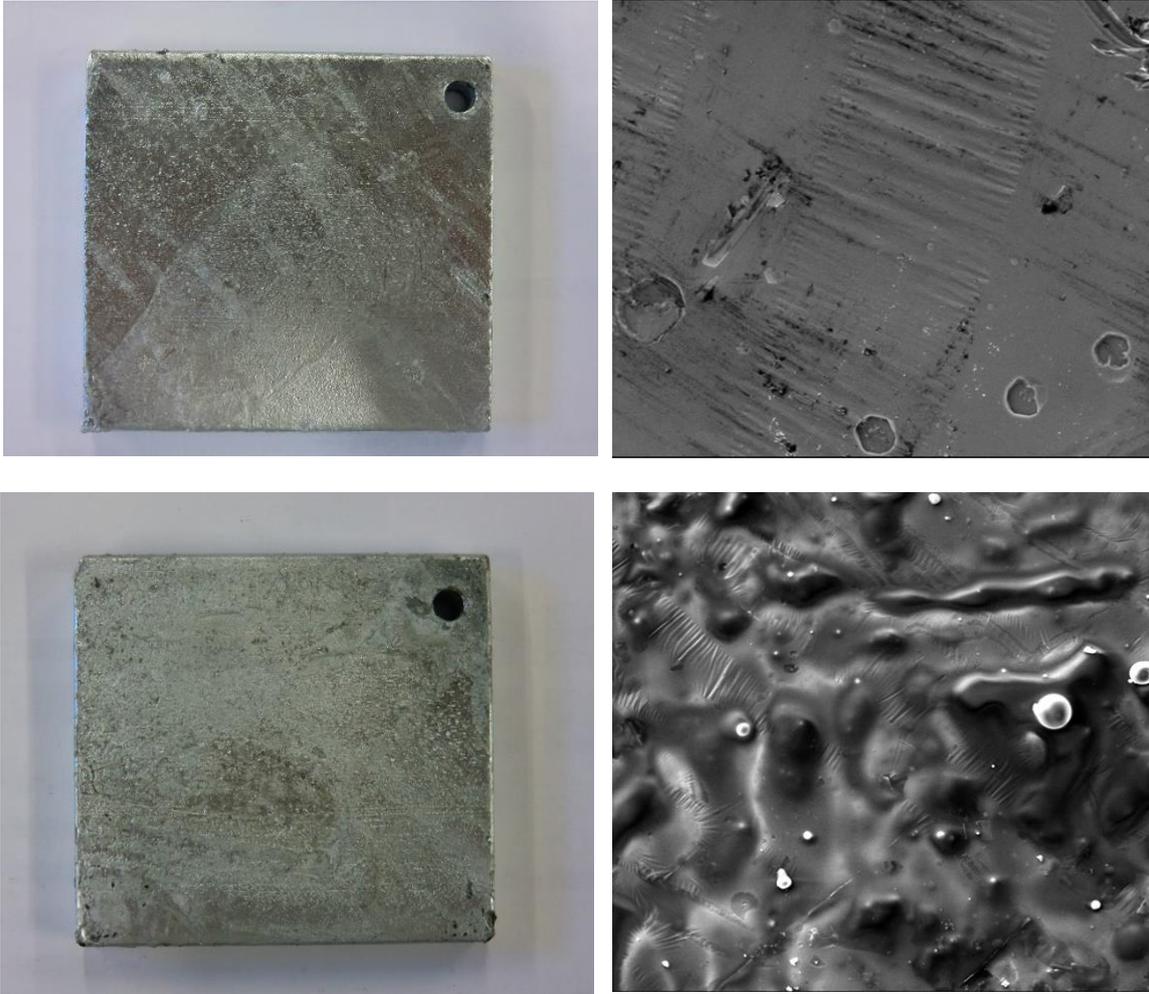
*Estudio realizado sobre las muestras de HDG tratadas y no tratadas*

El escenario que se plantea es un producto y una tecnología de aplicación sin un control de calidad funcional del producto final HDG. Además, se parte con los siguientes condicionantes en el proceso:

**Tabla 1.** Condiciones de partida en el estudio.

<b>Condiciones de partida en el estudio</b>	
<b>Producto/Proceso</b>	<b>Medida/sistema de medición</b>
Alta rugosidad HDG Presencia capa oxido/carbonato de zinc Espesores nanométricos Concentración variable Dollcoat 119 variable	Celda de medida adecuada Sensibilidad a la capa oxido/carbonato de zinc Tiempo de medida online Necesidad de una medida consistente

Estas limitaciones hacen necesario un estudio estadístico que diferencie poblaciones de muestras no tratadas de poblaciones de muestras tratadas con la conversión nanotecnológica.



**Figura 4.** Probeta no tratada y su estudio SEM (arriba). Probeta tratada y su imagen SEM (abajo).

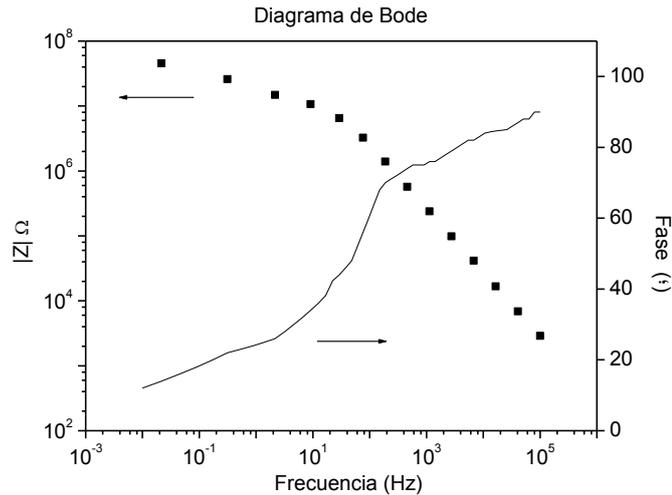
#### *La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, ISO 16773)<sup>5</sup>*

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se puede considerar como una poderosa herramienta para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces. Esta técnica permite conocer los procesos químicos y/o físicos que se producen en los fenómenos de degradación y corrosión de sistemas metálicos. El objetivo principal de esta técnica con sistemas recubrimientos/metal es obtener información acerca de las propiedades de los mismos a través del conocimiento del mecanismo de reacción, como por ejemplo la adherencia metal-pintura, las propiedades barrera del recubrimiento o la presencia de defectos.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias, construyendo lo que se denomina “espectro de impedancias”. La impedancia compleja  $Z$  es la relación existente entre potencial e intensidad (ambas magnitudes también complejas). Los datos de impedancia pueden ser representados en gráficos de Bode y de Nyquist, siendo los más habituales los primeros.

---

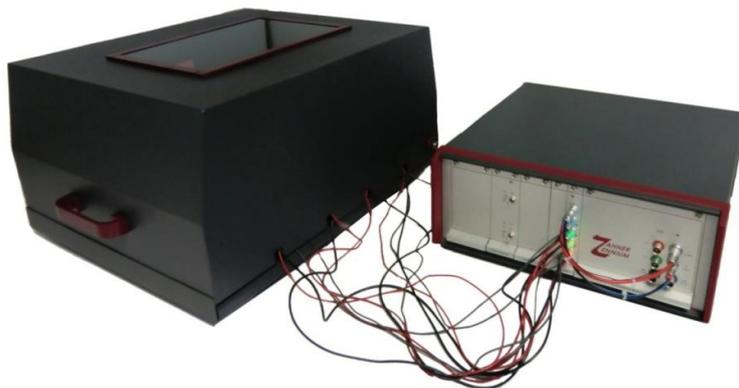
<sup>5</sup> UNE-EN ISO 16773. Pinturas y barnices. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sobre probetas con recubrimientos de alta impedancia



**Figura 5.** Grafico de Bode.

Altos módulos de impedancia ( $|Z|$ ) indican que el sistema se comporta mejor frente a ambientes corrosivos. El ángulo de fase ( $\theta$ ) (ángulo formado entre el vector de impedancia en el campo complejo y el eje real) tiene relación con el comportamiento más capacitivo o resistivo de un recubrimiento, así, cuanto más se acerque a  $90^\circ$  más capacitivo será el sistema, mientras que a menor ángulo (tienda a 0) más resistivo será. Además, estos espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante “circuitos eléctricos equivalentes”, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C) e inductancias (L), obteniéndose información, tanto de las velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. La información que se obtiene resulta clave para poder predecir las características anticorrosivas de los sistemas durante su vida de servicio. Los ensayos de EIS al ser no destructivos, rápidos y sencillos se convierten en una vía alternativa en la predicción aproximada del comportamiento en servicio de los sistemas de protección.

Los ensayos EIS se realizan con un potencióstato-galvanostato IM6x de la casa alemana Zahner Elektrik GmbH & CO. KG en control potenciodinámico y al potencial libre de corrosión. Las medidas se llevan a cabo en un rango frecuencia de 100 kHz a 1mHz con un voltaje sinusoidal de amplitud pequeña y en el interior de una jaula de Faraday para minimizar las interferencias externas al sistema. Como electrolito se utilizó una disolución de agua destilada al 3.5% de NaCl en peso. La celda electroquímica se compone de tres electrodos: el de trabajo (el sustrato a ensayar), el de referencia (Ag/AgCl) y el contra-electrodo (Platino). Para la adquisición de los datos electroquímicos se utiliza el software Thales 3.15.



**Figura 6.** Módulo de medición y potencióstato.

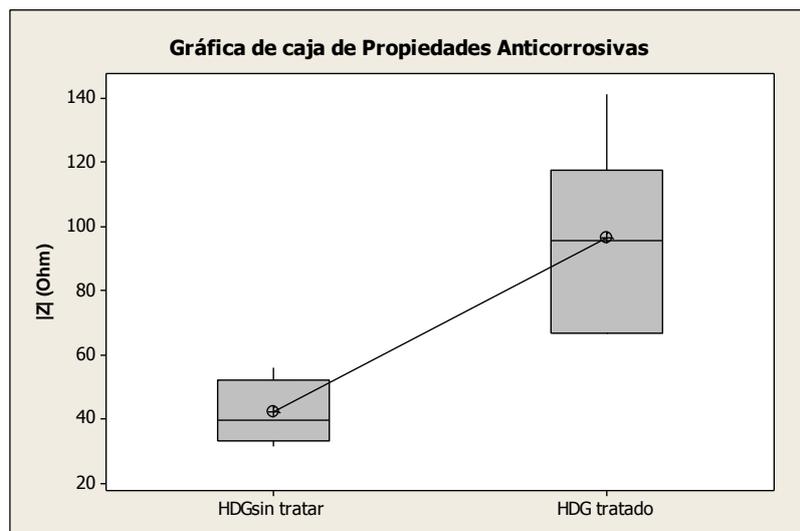
Para obtener la impedancia del sistema recubrimiento/substrato habitualmente se emplea un barrido sinusoidal potencioestático de amplitud 0.01V y de  $10^5$ Hz a 0.01Hz de rango de frecuencia durante 25 minutos.

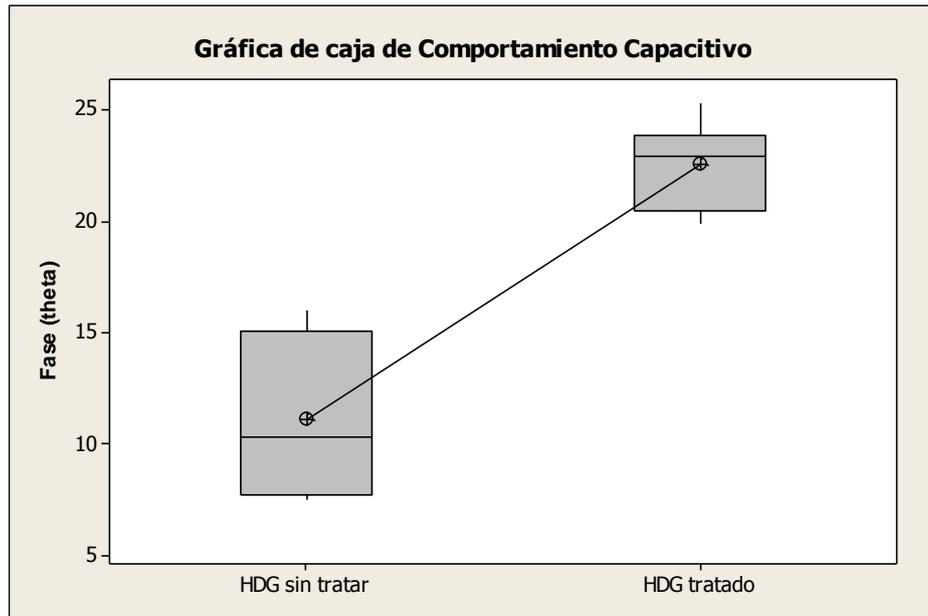


Figura 7. Módulo de medición incorporando las celdas y electrodos correspondientes.

#### *Análisis exploratorio de datos (EDA)*

Para tener una idea de la respuesta del ensayo EIS se ha utilizado el análisis de datos EDA estudiando, por una parte, los valores de la impedancia del recubrimiento nanotecnológico y, por otra, los generados por el óxido/carbonato de zinc; complementariamente, también se ha estudiado el comportamiento capacitivo de los recubrimientos anteriormente descritos. Los valores obtenidos para las poblaciones de muestras tratadas y no tratadas se representan mediante gráficas de caja.





**Figura 8.** Diagramas de caja para el comportamiento anticorrosivo y capacitivo.

La presentación de la gráfica de caja consta de los datos de la variable de respuesta en el eje Y y grupos basados en variables de agrupación categórica a lo largo del eje X. Una caja rectangular para cada grupo que representa el 50% central (rango intercuartil) de los datos. El valor de la mediana indicado por la línea horizontal dentro de la caja; líneas (denominadas "bigotes") que se extienden desde la caja y representan el 25% superior e inferior de la distribución (sin incluir valores atípicos); por último, valores atípicos indicados por asteriscos más allá de los bigotes. La gráfica de caja se utiliza para examinar y comparar la tendencia central y la variabilidad de una o más distribuciones y para identificar cualquier valor atípico. La ubicación de la mediana, la altura de la caja rectangular y la longitud de los bigotes da una idea general de las características de cada distribución.

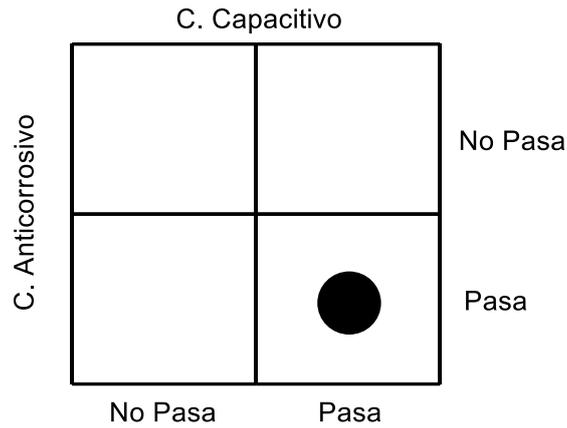
**Tabla 2.** Valores obtenidos en el diagrama de caja para el HDG tratado y no tratado.

	HDG sin tratar					HDG tratado				
	Mediana	Q <sub>1</sub>	Q <sub>3</sub>	Min.	Max.	Mediana	Q <sub>1</sub>	Q <sub>3</sub>	Min.	Max.
C. Capacitivo	10,34	7,74	15,10	7,52	16,01	22,95	20,45	23,82	19,87	25,30
C. Anticorrosivo	33,45	39,64	52,26	31,69	52,02	95,59	67,01	117,48	67,01	141,14

La gráfica de caja correspondiente a los datos sobre los dos comportamientos demuestra que nos encontramos ante poblaciones de respuesta con una distribución asimétrica. La variabilidad es mayor para el HDG tratado en lo que al comportamiento anticorrosivo se refiere y menor en el comportamiento capacitivo. En ambos casos no hay solapamiento entre los valores máximo y mínimo (16,01-19,87; 52,02-67,01).

#### *Desarrollo del software para el control de la calidad*

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto una diferencia que asegura la discriminación inequívoca de una población sobre la otra. No obstante, y con la idea de robustecer el sistema, se considerado un doble filtro (comportamiento anticorrosivo-comportamiento capacitivo) pasa/no pasa en el software.



**Figura 9.** Sistema de doble control sobre la muestra.

Este software se ha implementado como un módulo que es capaz de procesar los archivos generados con el software de adquisición de datos electroquímicos. Consta de una única pantalla donde el usuario puede introducir características de la muestra como son la fecha, el lote, el cliente y hasta diez parámetros de control de calidad diferentes a los electroquímicos que muestra el sistema por defecto.

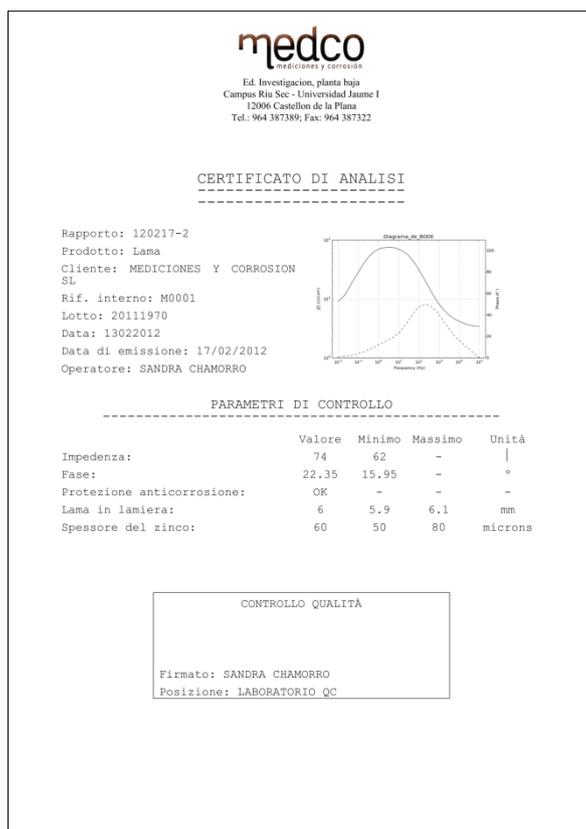
The screenshot shows a software window titled 'Sistema'. It contains several sections:

- Dati del sistema:** Fields for 'Rif. Interno' (M0001), 'Lotto' (20111970), 'Data' (13022012), 'Prodotto' (Lama), 'Cliente' (MEDICIONES Y CORROSION SL), and 'Operatore' (SANDRA CHAMORRO).
- Altri dati:** A dropdown for 'N° dati' set to 5.
- Table of control parameters:**

Descrizione	Minimo	Massimo	Ricavato	Unità	Status
Lama in lamiera	5,90	6,10	6,00	mm	✓
Spessore del zinco	50,00	80,00	60,00	microns	✓
	0,00	0,00	0,00		✓
	0,00	0,00	0,00		✓
	0,00	0,00	0,00		✓
- Osservazioni:** An empty text area for notes.
- Opzioni:** Buttons for 'Elimina EIS' and 'Rapporto'.
- Footer:** Buttons for 'Apri Cartella', 'Eliminare', 'Nuovo', 'Salvare', and 'Chiudere'. A status bar at the bottom reads 'Sistema M0001 salvato con successo'.

**Figura 10.** Pantalla de introducción de datos y parámetros de control.

El sistema, para la muestra de la cual se han introducidos los datos, genera un certificado de análisis en formato pdf donde se describe la muestra y los parámetros de control tanto electroquímicos como convencionales.



**Figura 11.** Certificado de análisis en formato pdf.

### Conclusiones

Un solución global a la conversión nanotecnológica de la capa de HDG ha sido puesta a punto introduciendo en el sistema producto-aplicación un control de calidad online que permite verificar la correcta funcionalidad de la capa nanotecnológica. Además, podemos añadir como valor añadido, y en el marco de la prevención de riesgos laborales, que este método, a diferencia de la fluorescencia de rayos X, no es radiactivo.

El estudio realizado pone, una vez más, de manifiesto la utilidad de la electroquímica para la caracterización y control de calidad de procesos industriales en los que hasta ahora se han utilizado técnicas convencionales menos eficientes, tanto a nivel de trabajo como a nivel de cantidad de información.