

## Concluye tesis de grado de la USB

### EL GALVANIZADO RETARDA EL DAÑO POR HIDRÓGENO EN EL ACERO

El uso del galvanizado en la industria pudiera expandirse si se conociera su comportamiento frente a la permeación de hidrógeno.

A este resultado llega el proyecto de investigación realizado por el Br. Miguel Angel Rojas, para optar al título de Ingeniero de Materiales. La tesis de grado, realizada en el Laboratorio de Corrosión de la USB, fue supervisada por los Profesores Roberto Réquíz y Adalberto Rosales, del Departamento de Ciencias de los Materiales de esta importante universidad venezolana.

#### Daño por hidrógeno

La permeación de hidrógeno en el acero es un fenómeno muy estudiado en electroquímica, ya que puede causar la degradación de sus propiedades mecánicas, generando considerables pérdidas para la industria. Ocurre cuando el hidrógeno queda atrapado en algunos defectos del acero, tales como porosidades e inclusiones. La recombinación del hidrógeno atómico para formar moléculas en estos sitios podría deformar plásticamente el acero produciéndose ampollas a nivel superficial o grietas internas, causando lo que se conoce como daño por hidrógeno. Algunos investigadores han enfocado su estudio en el uso de inhibidores orgánicos, mientras que otros recurren al empleo de recubrimientos metálicos y óxidos como barreras contra el ingreso del hidrógeno <sup>(1-10)</sup>.

[Más detalles](#)

## CURSOS Y EVENTOS

- Estructuras de Concreto durables con refuerzos galvanizados. Centro de Ingenieros del Area Metropolitana (CIAM), 25 de julio, 5:30 p.m. Caracas.  
- Organizado por AVGAL y CIAM.
- VII Conferencia ASIA-PACIFICO de Galvanizado General. Beijing, China. 14 al 17 de septiembre de 2007.  
- Organizada por la Asociación China de Galvanizadores y la Sociedad China de Corrosión, con el auspicio de IZA.
- Primer Congreso Internacional de Materiales Energía y Ambiente. Barranquilla, Colombia, 26 al 29 de septiembre, 2007.  
- Organizada por la Universidad Autónoma del Caribe.
- LATINGALVA 2007. Conferencia Internacional. Noviembre, Sao Paulo, Brasil.  
- Organizada por LATIZA

## EL DESARROLLO DEL GALVANIZADO GENERAL EN CHINA

R T White and J van Wesemael and Chen Dong

Este artículo constituye un resumen del trabajo presentado por los autores en la Conferencia INTERGALVA 2006 en Nápoles. Decidimos incluirlo en esta edición para ofrecer la oportunidad de evaluar los resultados del Proyecto de IZA, patrocinado por el Fondo Común para las Materias Primas de las Naciones Unidas. Se refiere a la evolución de la industria de la galvanización general en China, cuyos resultados se presentarán en la VII Conferencia Asia-Pacífico de Galvanización General, en Beijing (China) del 14 al 17 de Septiembre. [Más detalles](#)

## LA METALURGIA DEL ZINC

El zinc constituye la materia prima fundamental en la industria de la galvanización en caliente. El cuadro de LATIZA muestra que Venezuela no tiene producción propia de este elemento sino que debe importarlo, principalmente de Perú y México. Por ello no hay un conocimiento generalizado de su metalurgia.

Los procesos de producción del zinc que se utilizan en nuestros días tienen su origen en 1980 cuando se dieron los primeros pasos en su obtención por hidrometalurgia. Este artículo se basa en la visita técnica de AVGAL a la planta de MET-MEX Peñoles en Torreón, México. [Más detalles](#)

Zinc en Latinoamérica				
www.zincvz.com				
	Pais	Nº de Minas	2005	2006
Paises con Producción Minera	Argentina	1	30	35
	Bolivia	4	167	165
	Brasil	2	171	180
	Chile	1	29	31
	Honduras	1	43	38
	México	15	476	466
	Perú	40	1.020	1.197
			(2108 mil TMF)	(2112 mil TMF)
	Pais	Nº de Refinerías	2005	2006
Paises con Producción Metálica	Argentina	1	41	40
	Brasil	2	267	271
	México	2	336	288
	Perú	2	164	171
				(808 mil TMF)
www.latiza.com				

# EL GALVANIZADO RETARDA EL DAÑO POR HIDRÓGENO EN EL ACERO

Un recubrimiento actúa como una barrera cuando la velocidad con la que difunde el hidrógeno es mucho menor a su velocidad de difusión en el sustrato (acero). En este caso, deberá transcurrir un lapso de tiempo apreciable, incluso en películas delgadas, antes que la concentración de hidrógeno en la interfase metal-recubrimiento (superficie de contacto de ambos materiales) alcance un valor considerable que impulse la difusión<sup>(4,6)</sup>. Para que un recubrimiento sea una efectiva barrera contra la permeación de hidrógeno debe ser continuo, relativamente grueso, impermeable y estable en el ambiente al que estará expuesto<sup>(4,5)</sup>

## Acero galvanizado

El zinc se perfila como un candidato potencial para emplearlo como recubrimiento en el acero, no sólo por su bajo costo, sino por su efecto barrera. Adicionalmente, cuando el acero entra en contacto con el medio corrosivo, debido a la presencia de defectos en el recubrimiento o a la ruptura del galvanizado, el zinc actúa como un ánodo de sacrificio y se corroe selectivamente por ser más activo que el acero<sup>(5)</sup>.

En 1996 Coleman et al. estudiaron la cinética en la permeación de hidrógeno en multicapas de zinc y, más adelante, en el año 2003, trabajaron con recubrimientos de Cd, Zn-Ni y Zn-Ni-Cd. Sus investigaciones demostraron que estos recubrimientos inhibían la absorción de átomos de hidrógeno en el acero disminuyendo la permeación<sup>(8,9)</sup>.

Zamanzadeh M et al. realizaron estudios en 1982 sobre el ingreso y la difusión del hidrógeno en aceros recubiertos con estaño y cadmio, encontrando que estos metales tenían un efecto barrera similar al del zinc<sup>(5)</sup>.

## Ensayos de permeación

El transporte de hidrógeno en un recubrimiento puede estudiarse utilizando la celda de permeación horizontal de Devanathan-Stachurski. Esta celda es presentada

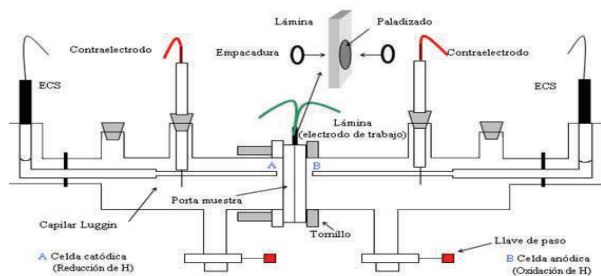


Figura 1. Celda de permeación horizontal de Devanathan Stachurski<sup>(3)</sup>.

Consta de dos compartimientos de vidrio de tres entradas cada uno, unidos por la lámina metálica en estudio.

En el compartimiento conocido como celda catódica se genera el hidrógeno que será absorbido por el metal. Cuando el hidrógeno llega al otro extremo de la lámina, inmediatamente es oxidado en el otro compartimiento a un potencial que garantice que la única corriente registrada, denominada corriente de permeación, corresponda a los átomos de hidrógeno oxidados. Para facilitar esta oxidación la superficie del metal es recubierta con una película de paladio. Pasado un tiempo, la corriente de permeación alcanza el estado estacionario, es decir, se hace estable en el tiempo<sup>(1,3)</sup>.

Existen ciertos métodos que permiten cuantificar la velocidad con la que el hidrógeno difunde a través de la sección transversal de la lámina en estudio. Uno de ellos es el método del *time-lag*, parámetro que se define como el tiempo en el que la corriente de permeación alcanza el 63% de su estado estacionario<sup>(3)</sup>.

La figura 2 permite visualizar la difusión del hidrógeno en una lámina galvanizada. Luego que el hidrógeno ha ingresado al recubrimiento tarda un tiempo en difundir y llegar a la interfase recubrimiento-sustrato ( $X = L_1$ ). Prueba de ello es que hay una mayor concentración de átomos de hidrógeno en el recubrimiento si se le compara con la del acero.

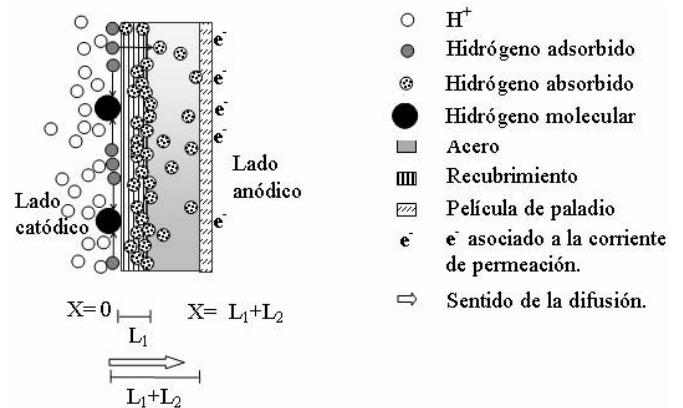


Figura 2 Modelo de difusión del hidrógeno en un acero con recubrimiento metálico<sup>(3,7)</sup>

Cuando las láminas están recubiertas por otro metal, es necesario tomar en cuenta algunas condiciones de borde en los cálculos efectuados. Rak-Hyun Song y Su Pyun obtuvieron el coeficiente de difusión de hidrógeno (proporcional a la velocidad de difusión en el metal) en láminas de acero recubiertas con níquel empleando dos condiciones de borde.

. /...

La primera de ellas fue considerar que el flujo de hidrógeno en la interfase recubrimiento-sustrato era continuo (véase figura 2) y la segunda suponer que el cociente entre las concentraciones de hidrógeno en esta interfase era igual a la concentración de sus solubilidades en el equilibrio.

J. Cao et al. emplearon el mismo método para hallar el coeficiente de difusión de hidrógeno en láminas galvanizadas por electrodeposición encontrando que este recubrimiento retarda considerablemente la difusión del hidrógeno en relación al acero<sup>(1,6,11)</sup>.

Los estudios de permeación de hidrógeno en láminas galvanizadas en caliente son escasos. Sin embargo, Besseyrias et al. han analizado la corrosión de estos materiales<sup>(12)</sup>. El galvanizado en caliente está constituido por compuestos intermetálicos hierro-zinc con algunas fases ricas en zinc y otras ricas en hierro. Si el recubrimiento no es termodinámicamente estable en el medio al cual es expuesto, es probable que durante la permeación de hidrógeno ocurra simultáneamente su corrosión. Por ello es importante conocer los resultados de estos investigadores, quienes proponen que la disolución de las fases ricas en zinc ocurre de manera selectiva, consumiéndose primero el zinc, por ser anódico frente al hierro. Estos investigadores encontraron que la co-disolución de ambos elementos es el mecanismo de corrosión que opera en las fases ricas en hierro<sup>(12,13)</sup>.

### **El galvanizado frente a la permeación de hidrógeno**

El uso del galvanizado en la industria podría expandirse si se conociera su comportamiento frente a la permeación de hidrógeno.

Es por ello que se ha escogido como tema de tesis el estudio de la susceptibilidad al daño por hidrógeno de láminas galvanizadas en caliente y por electrodeposición en medio ácido, considerando en el análisis el efecto que tiene la rugosidad superficial, la microestructura y el espesor de cada recubrimiento.

El estudio de la permeación de hidrógeno en estos materiales, suministrados por la industria, permitiría analizar el efecto del metal en sí y el de los compuestos intermetálicos hierro-zinc en la difusión del hidrógeno.

Los resultados obtenidos demuestran que ambos galvanizados a pesar de sus diferencias morfológicas y la disminución de su espesor en el tiempo, debido a la corrosión, retardan considerablemente la difusión del hidrógeno hacia el acero base debido a su efecto barrera, lo cual pudiera traducirse en grandes beneficios para la industria<sup>(14)</sup>. Un análisis de la naturaleza del efecto barrera en cada recubrimiento es presentado y será publicado próximamente.

#### **Comentario:**

*Publicamos esta referencia al estudio del Br. Miguel Ángel Rojas, por considerarlo un aporte a la búsqueda de soluciones al problema del daño por hidrógeno en el acero. Esta investigación abre posibilidades en un área de investigaciones futuras para el uso del galvanizado en una nueva aplicación.*

*Para mayor información contactar directamente a los autores por el correo electrónico :*

*rrequiz@usb.ve*

*miguelangelrojas165@gmail.com*

---

---

## EL DESARROLLO DEL GALVANIZADO GENERAL EN CHINA

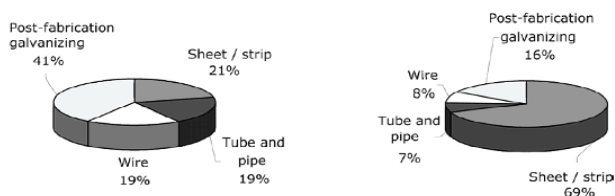
El consumo del zinc en China ha mostrado un crecimiento significativo en muchos años, elevándose de unas 280.000t en 1980 a más de 1,6 Mt para el 2004. Sólo recientemente ha habido un verdadero crecimiento en el consumo del zinc en la galvanización. Gran preocupación genera la velocidad de crecimiento relativamente baja en la capacidad instalada en la galvanización general. Se estima que en China hay cerca de 1.200 a 1.500 plantas de galvanización por inmersión en caliente para piezas fabricadas. Sin embargo, la mayoría de estas plantas son pequeñas y usan tecnología vieja.

La Asociación Internacional del Zinc (IZA) ha lanzado recientemente un proyecto patrocinado en gran parte por el Fondo Común para las Materias Primas de las Naciones Unidas. El proyecto busca modernizar la industria a través de la intervención e inversión en plantas seleccionadas. La modernización incluye la introducción de nueva tecnología en las nuevas plantas y nuevas prácticas de trabajo. Este apoyo abarca la gerencia de productividad, energía y ambiente.

### El galvanizado general en China

El rápido crecimiento de la economía china constituyó un boom para la industria de la galvanización. La galvanización en caliente en China representa sólo el 29 por ciento de consumo del zinc dentro del país. El consumo del zinc para la galvanización en caliente pos-fabricación se ha estimado en 20 por ciento del zinc total usado para galvanizar.

China está emergiendo rápidamente a partir de un período del aislamiento comercial y está asumiendo el estatus de un país dominante del comercio mundial.



*Variación en porcentaje del consumo de acero galvanizado en China en 1995 (izquierda) y en 2005 (derecha).*

### Mercado actual y oportunidades

Las estimaciones varían, pero se considera que de las 1.200 a 1.500 plantas de galvanización en calientes de piezas fabricadas (galvanizado general) en China Continental (Hong-Kong, Taiwán y Macao excluidos), 90 a 100 plantas galvanizan tuberías de acero, 600 a 700 plantas galvanizan alambre de acero y mallas de acero, 150 a 200 plantas galvanizan piezas generales de la construcción y 200 a 300 plantas galvanizan tuercas, tornillos y otros componentes pequeños.

Las primeras plantas creadas constituían a menudo una unidad de trabajo en una fábrica ligada a un mercado específico, tal como la de torres de transmisión. Sin embargo, la aprobación de empresas privadas ha dado lugar al establecimiento de plantas con servicio de galvanizado, más afines con las encontradas en otras partes del mundo.

China maneja un sistema de planificación central. Antes de 1990, las principales estructuras de acero galvanizado en China eran torres, existían 30 a 35 fabricantes de torres, pero con una capacidad total menor a 350.000 toneladas anuales. Durante el Octavo Plan Quinquenal (1990-95), China invirtió mucho en la industria del transporte. Aumentaron los proyectos emprendidos de construcción de autopistas y carreteras. La culminación de estos proyectos en el Este de China ha generado la necesidad de diversificación del mercado para los fabricantes de torres.

Así, los principales proveedores del mercado son aquellos relacionados con el desarrollo de la infraestructura, tal como transmisión de electricidad, carreteras y el mercado general de acero estructural. Todos estos mercados son relativamente fáciles de satisfacer y la simplicidad del producto ha dado lugar a un número de plantas con pocos conocimientos técnicos generales. El desarrollo del área Occidental del país y la necesidad de mejorar el sistema ferroviario continuarán requiriendo el uso intensivo de los productos de acero. En consecuencia, el mercado de galvanización continuará existiendo.

Sin embargo, muchos adelantos técnicos, incluso a este nivel, podrían mejorar la calidad del producto y los márgenes de rentabilidad del operador. Las Olimpiadas del 2008, la Exposición Mundial del 2010 en Shangai y otros eventos similares, proporcionan oportunidades para un alto perfil en el uso del acero,

con un consecuente desarrollo del mercado del galvanizado. Las aplicaciones en el mercado automotriz, que exigen especificaciones estrictas para el espesor y el aspecto del revestimiento, están actualmente restringidas a una porción de galvanizadores.



La figura muestra la densidad de los servicios de galvanización disponibles en el país. Como en otras regiones del mundo, la aceptación de la galvanización requiere la proximidad de la planta al cliente. Obviamente, donde no existe planta alguna es improbable que la galvanización sea fácilmente utilizada.

### Proyecto del Fondo Común de Materias Primas

En 1993 el Fondo Común para las Materias Primas (CFC) de la ONU encargó un estudio para evaluar el estado de la industria de la galvanización general en seis países en vías de desarrollo. Los países elegidos fueron China, India, Marruecos, Perú, Corea del Sur y Túnez.

Los objetivos claves del proyecto son:

- Conocer la estructura económica del país y de su potencial de desarrollo.
- Determinar las capacidades de las plantas de galvanización en caliente existentes.
- Investigar la conveniencia del país para ubicar una planta de demostración según lo considerado en la fase III del Proyecto.

En los países identificados con una producción industrial substancial - China, la India y Corea - solamente 15 por ciento del zinc usado en revestimientos corresponde a la galvanización general, comparada con el 25 a 35 por ciento en la mayoría de los países industrializados. En 1997 se realizaron talleres de transferencia tecnológica, que incluían visitas de planta, con delegados elegidos de las organizaciones claves

dentro de seis países: China, la India, Corea, Marruecos, Perú y Rusia. Al concluir el programa del taller llegó a estar claro que China ofrecía mayor oportunidad para mejorar la tecnología y alcance del mercado.

La mayoría del mundo desarrollado ya ha pasado por el proceso del desarrollo de la industria, y tiene sentido ayudar a China para promover el desarrollo de un mercado adicional para la galvanización en caliente. Esta es la motivación del proyecto de CFC que fomenta la cooperación industrial en un mayor nivel, para prever el desarrollo coordinado del mercado.

El proyecto conlleva la identificación y la mejora de un número tal de plantas, que se conviertan en modelo o estándar de evaluación (benchmark) para las operaciones en China. Así, los productos principales del proyecto son:

- Identificación de un número limitado de plantas y colaboración para su perfeccionamiento, para convertirlas en plantas de demostración.
- El perfeccionamiento de la planta incluye la modificación del proceso, prácticas mejoradas de trabajo y uso de nueva tecnología
- Adopción de tecnología para mejorar el rendimiento del personal, la productividad, la gerencia de energía, la gerencia ambiental y el servicio al cliente.
- Identificación y formación de personal clave de la industria local para el cambio.
- Desarrollo de una herramienta de capacitación industrial para permitir la continuidad sostenible del programa en China y otros lugares.

Se estimulará que las plantas seleccionadas se conviertan en líderes del desarrollo para la industria.

### Los socios

La Asociación de Galvanizadores de China es el socio para la puesta en práctica del proyecto en ese país y responsable de la gerencia del proyecto en aspectos como:

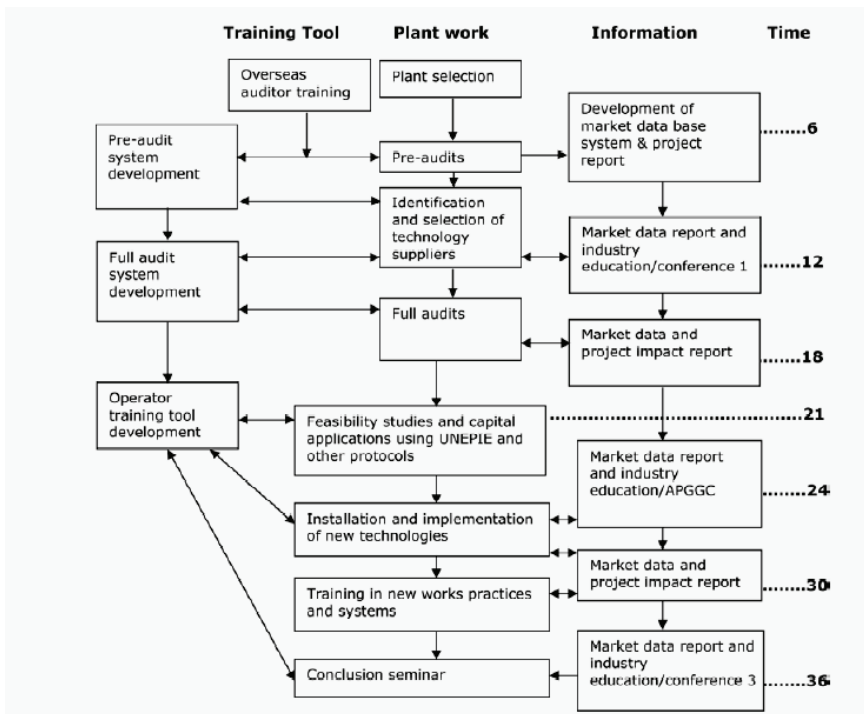
- Designar y dirigir los auditores o interventores de planta.
- Gerenciar el protocolo de evaluación de la planta.
- Organizar y administrar programas de capacitación para la industria.
- Crear una base de datos de la industria e indicadores de progreso del proyecto.
- Facilitar la transferencia de tecnología

El proyecto se realiza con la autorización de la industria del zinc, y en consecuencia, esta industria es un socio financiero.

### PROGRESO

Para el momento de preparación de este documento (primer semestre 2006) el proyecto aun estaba en sus fases iniciales. Sin embargo, las siguientes actividades estaban en progreso:

- Se había seleccionado los auditores.
- El programa de capacitación de los auditores se estaba desarrollando.
- Se habían identificado las plantas asociadas al proyecto.
- Se habían completado las evaluaciones iniciales.
- Se estaba realizando el sondeo inicial del mercado.
- Se estaba seleccionando el proveedor de servicio para el desarrollo de la herramienta de capacitación.
- Se estaba preparando la primera conferencia para la industria.



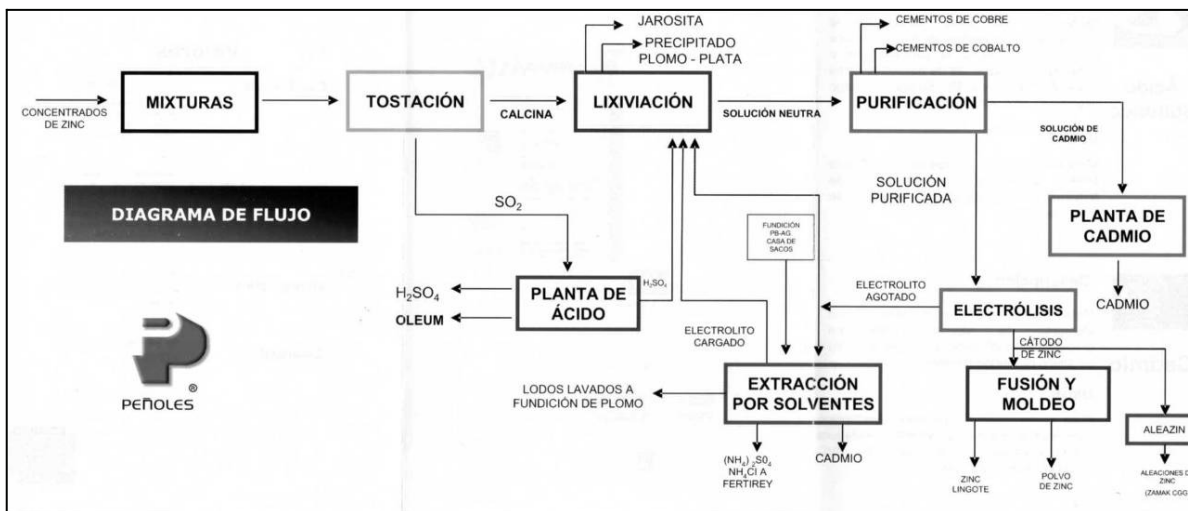
*Transferencia de tecnología y promoción de la demanda: galvanización general en caliente en China.*

## LA METALURGIA DEL ZINC

MET-MEX Peñoles, empresa socio de AVGAL (Asociación Venezolana de Galvanizadores), es una de las principales proveedoras de zinc de la industria del galvanizado en caliente en el país. Así mismo suministra este insumo a otros sectores de la industria nacional.

### Etapas del proceso de producción del zinc

La planta situada en Torreón, México, refina zinc por vía húmeda por un proceso llamado hidrometalurgia o electrólisis. La hidrometalurgia consiste en la producción, purificación o la eliminación de metales a través de reacciones químicas.



## DESCRIPCION DEL PROCESO

### Recepción del mineral:

Los camiones cargados con el mineral concentrado previamente en las minas al llegar a las planta son pesados y luego se toman muestras de la carga para determinar por análisis químico la cantidad de humedad y de mineral.

### Tostación:

El tueste transforma el sulfuro de zinc en óxido. El dióxido de azufre obtenido permitirá obtener ácido sulfúrico que, por una parte entrará en el proceso de fabricación de agentes fertilizantes, y por otra parte continuará su proceso hacia la etapa siguiente denominada lixiviación.

Peñoles utiliza un tostador Lurgi, que opera a 900°C. los sulfuros de metales son transformados en óxidos y el azufre liberado se transforma en el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) que posteriormente es transformado en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El mineral de zinc, después de la tostación, es llamado **calcina**.

La calcina se retira por la parte inferior del tostador y enfriada de 900°C a 300°C con agua precalentada y se lleva a un molino de bolas para preparar la carga del próximo paso del proceso.

El SO<sub>2</sub> caliente sale por la parte superior del tostador y pasa a una caldera de recuperación de calor para generar vapor de agua y luego entra en una serie de ciclones para recuperar los finos de calcina de manera electrostática.

### Lixiviación:

Durante la fase de lixiviación, la calcina es tratada mediante una solución diluida de ácido sulfúrico, (180-190 g/l). Esta operación se realiza a una temperatura de aproximadamente 60°C y dura entre unas tres horas. En esta fase, queda todavía un porcentaje que varía entre 10 y 25% de zinc insoluble que será recuperado en una operación complementaria.

### Purificación:

Después de la lixiviación, algunos elementos externos están todavía presentes en la solución. Su eliminación se realizará con la ayuda de polvo de zinc. La cantidad necesaria de polvo de zinc depende del porcentaje de impurezas que contiene

la solución. Esta purificación dura entre una y ocho horas. Al final del proceso, se recuperan las partículas de zinc por filtración.

En primer lugar se realiza el decobrizado en donde los polvos de zinc puro se transforman en sulfatos de zinc y se obtiene el cobre.

Luego se recupera el cobalto en tanques de purificación en caliente (85°C). En esta operación se agrega unos 50 ppm de antimonio y cobre como catalizadores para que al agregar el polvo de zinc precipite el cobalto. Este precipitado pasa a unos filtros-prensa.

La solución recuperada del filtrado es nuevamente purificada para recuperar el cadmio (descadmiado).

### Electrolisis:

La solución purificada que contiene 15 gr/l de zinc, se lleva a las celdas de electrolisis (tanques de cemento revestidos de PVC, de 11 m<sup>3</sup>), constituidos por ánodos de plomo y cátodos de aluminio; la densidad de corriente de la celda es de 450 Amp/m<sup>2</sup>. La solución se mantiene entre 30 y 40°C por 36 horas para permitir al zinc depositarse en el cátodo.

Luego de este tiempo se extraen los cátodos para despegar mecánicamente el zinc depositado, que sale en forma de planchas delgadas de 1,5m<sup>2</sup>. El cátodo se prepara para su re-uso.

En este proceso se obtiene como producto el zinc en forma de cátodo con una pureza de 99.99 %

### Fusión y moldeo:

Finalmente el zinc obtenido es fundido a 500 °C en dos hornos de inducción y moldeado en lingotes o jumbos, para ser comercializado en el mercado industrial.

La presentación que se tiene es de estibas de lingotes o en jumbos (superlingotes) ambos con un peso de una tonelada.

---