

# CAPITULO I

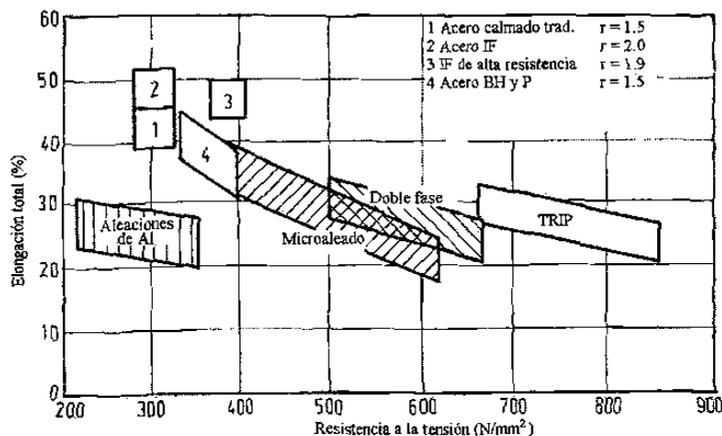
## ACEROS HSLA MICROALEADOS

### 1.1 Introducción

Una gran cantidad de investigación empezó a ser dirigida hacia el mejoramiento de las características de los aceros HSLA en hoja durante los años 80's. El principal motivador de esta actividad fue la necesidad de la industria automotriz de reducir el consumo de combustible mientras se incrementaba la seguridad de los vehículos<sup>(1)</sup>.

Los aceros de alta resistencia baja aleación HSLA, por sus siglas en inglés, microaleados están diseñados para proveer mejores propiedades mecánicas que los aceros al carbón convencionales. Estos no son considerados como aceros de aleación en el sentido normal debido a que están diseñados para cumplir propiedades mecánicas específicas en vez de una composición química. La composición química de un acero HSLA específico puede variar para diferentes espesores para cumplir las propiedades mecánicas requeridas. Estos aceros tienen bajos contenidos de carbono (0.05 a 0.25%C) para asegurar la formabilidad y la soldabilidad<sup>(2, 3)</sup>.

Comparados con otros materiales como las aleaciones ligeras de aluminio y magnesio, o plásticos y materiales compósitos, la alta resistencia aunada a la reducción de peso poseen la ventaja adicional de tener un procesamiento similar al del acero de bajo carbono convencional, por lo tanto los costos totales de fabricación no se ven incrementados con el beneficio del ahorro de peso, exactamente lo opuesto a lo que sucede con los demás materiales competidores, actualmente y dependiendo de los requerimientos de resistencia y formabilidad hay una variedad de aceros disponibles como se muestra en la Figura 1.1<sup>(4)</sup>.



**Figura 1.1.** Propiedades de resistencia y formado en frío de varios materiales automotrices en hoja<sup>(4)</sup>.

## 1.2 Clasificación de aceros HSLA

Los aceros de alta resistencia baja aleación incluyen muchos grados estándar designados para proveer combinaciones de propiedades deseadas tales como resistencia, tenacidad, formabilidad y soldabilidad. Los aceros HSLA son clasificados como una categoría separada de los aceros de aleación, la cual es similar a los aceros de bajo carbono en su condición de laminado, con propiedades mecánicas mejoradas obtenidas por la adición de pequeñas cantidades de elementos de aleación y técnicas de procesamiento especiales como laminado controlado y métodos de enfriamiento acelerado. Todo esto se refleja en que estos aceros son vendidos sobre la base de aceros al carbono y no sobre la base de los aceros de aleación, generalmente basados en un mínimo de propiedades mecánicas, con el contenido de elementos de aleación dejado a discreción del productor<sup>(2, 5)</sup>.

Los tipos de aceros HSLA comúnmente usados incluyen:

- *Aceros microaleados ferrítico-perlíticos*, los cuales contienen muy pequeñas adiciones (generalmente menos de 0.10%) de elementos formadores de carburos o carbonitruros como niobio, vanadio o titanio para endurecimiento por precipitación, refinamiento de grano y posible control de la temperatura de transformación.
- *Aceros perlíticos en su condición de laminado*, los cuales pueden incluir aceros al carbono-manganeso, pueden tener también pequeñas adiciones de aleantes para mejorar la resistencia, tenacidad, formabilidad, y soldabilidad.

- *Aceros de ferrita acicular*, los cuales son aceros de bajo carbono (menos de 0.05% C) con una excelente combinación de esfuerzo de cedencia (690MPa o 100ksi), soldabilidad, formabilidad, y buena tenacidad.
- *Aceros doble fase*, los cuales tienen una microestructura de martensita dispersa en una matriz de ferrita la cual provee una buena combinación de ductilidad y alta resistencia a la tensión.
- *Aceros con inclusión de forma controlada*, los cuales proveen ductilidad y tenacidad a través del espesor mejoradas por las pequeñas adiciones de calcio, zirconio, titanio o elementos de las tierras raras para que la forma de las inclusiones de azufre sea cambiada de tiras alargadas, a pequeños y dispersos glóbulos casi esféricos.
- *Aceros resistentes a agrietamiento inducido por hidrogeno*, con bajo contenido de carbono y azufre, inclusión y segregación de manganeso controlada, además de contenidos de cobre mayores a 0.26%.

Estas categorías no son necesariamente grupos distintos, así que un acero HSLA puede tener características de más de un grupo, es decir, todos los tipos de aceros antes mencionados pueden tener inclusiones de forma controlada<sup>(2)</sup>.

### 1.3 Designación de los aceros HSLA

De acuerdo a la Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE), los grados específicos de estos aceros son identificados en una nomenclatura de seis dígitos que describen el nivel de resistencia, composición química general, nivel general de carbono y desoxidación o control de inclusión de sulfuros como sigue<sup>(5)</sup>:

- Primero, segundo y tercer caracter. Mínimo esfuerzo de cedencia expresado en miles de libras por pulgada cuadrada (ksi): 35, 40, 45, 50, 60, 70, y 80 expresados como 035, 040, 045, 050, 060, 070, y 080 respectivamente.
- Cuarto caracter. Composición química general:
  - X – Alta resistencia baja aleación, que puede ser, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, Zr cualquiera ligeramente o en combinación, con 10ksi (70 MPa) de diferencia entre la especificación mínima de cedencia y resistencia a la tensión. N y P pueden ser usados en combinación con cualquier otro de los elementos antes mencionados.

Y – Con el mismo significado de X pero con 15 ksi (100 Mpa) de diferencia entre la especificación mínima de cedencia y la resistencia a la tensión.

Z – Con el mismo significado de X pero con 20 ksi (140 Mpa) de diferencia entre la especificación mínima de cedencia y la resistencia a la tensión.

- Quinto caracter. Nivel general de carbono.

H – Máximo nivel de carbono 0.23%

L – Máximo nivel de carbono 0.13%

- Sexto caracter. Práctica de desoxidación o de control de inclusión de sulfuros:

K – Calmado con práctica de grano fino.

F – Calmado con práctica de grano fino y control de inclusiones de sulfuros<sup>(5)</sup>.

#### **1.4 Control de propiedades**

La mayoría de los aceros HSLA son entregados en su condición de laminación en caliente con microestructura de ferrita y perlita. Las excepciones son aquellos aceros con microestructura de ferrita acicular y los de doble fase los cuales utilizan la formación de una estructura mixta para su endurecimiento, mientras que los aceros ferrítico perlíticos generalmente requieren del endurecimiento de ferrita. La perlita es generalmente un agente de endurecimiento indeseable en aceros estructurales debido a que reduce la tenacidad al impacto y requiere altos contenidos de carbono<sup>(2)</sup>.

##### **1.4.1 Mecanismos de endurecimiento de ferrita**

La ferrita en aceros HSLA es típicamente endurecida por refinamiento de grano, endurecimiento por precipitación y en menor medida por solución sólida. El refinamiento de grano es el mecanismo de endurecimiento más deseable ya que no sólo mejora la resistencia, sino que también lo hace con la tenacidad<sup>(2)</sup>.

#### 1.4.1.1 Refinamiento de grano

Este es afectado por los efectos del diseño de aleación y los métodos de procesamiento utilizados en las diferentes etapas del laminado en caliente, los cuales incluyen:

- La adición de titanio o aluminio para retardar el crecimiento de grano austenítico cuando el acero es recalentado para deformación en caliente o subsecuente tratamiento térmico.
- El laminado controlado de aceros microaleados para condicionar la austenita para que transforme a ferrita de grano fino.
- El uso de aleantes o rápidas velocidades de enfriamiento para reducir la temperatura de transformación de austenita a ferrita.

El uso de altas velocidades de enfriamiento para refinamiento de grano puede requerir consideraciones de su efecto en el endurecimiento por precipitación y la posibilidad de productos indeseables de transformación<sup>(2)</sup>.

#### 1.4.1.2 Endurecimiento por precipitación

Ocurre de la formación de partículas finamente dispersas desarrolladas durante el calentamiento y enfriamiento. Debido a que el endurecimiento por precipitación es generalmente asociado con una reducción en tenacidad, el refinamiento de grano es a menudo utilizado en conjunto con el endurecimiento por precipitación para mejorar la tenacidad<sup>(2)</sup>.

El endurecimiento por precipitación está influenciado por el tipo de carbonitruro, su tamaño de grano y por el número de carbonitruros precipitados, la formación de carburos (MC) resulta ser más efectivo en el endurecimiento por precipitación de los aceros microaleados con niobio o titanio. Para obtener el mismo incremento en la resistencia, mayor cantidad de titanio es necesario comparado con el niobio (Figura 1.2)<sup>(4)</sup>. El número de partículas finas de MC formadas durante el calentamiento y enfriamiento está determinado por la solubilidad de los carburos en la austenita<sup>(2)</sup>.

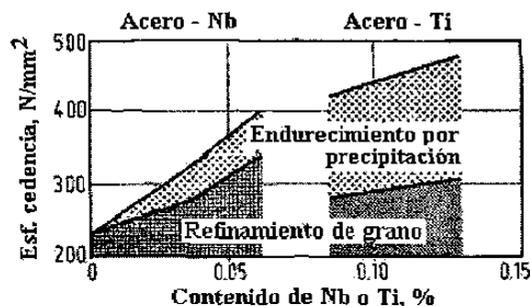


Figura 1.2. Mecanismos de endurecimiento en hojas de acero HSLA microaleado<sup>(4)</sup>.

#### 1.4.2 Elementos de aleación

La principal función de los elementos aleantes es el endurecimiento de ferrita por refinamiento de grano, endurecimiento por precipitación y endurecimiento por solución sólida, el cual está relacionado con el contenido de aleación como lo muestra la Figura 1.3, mientras que el refinamiento de grano y endurecimiento por precipitación dependen de los complejos efectos del diseño de aleación y tratamiento termomecánico<sup>(2)</sup>.

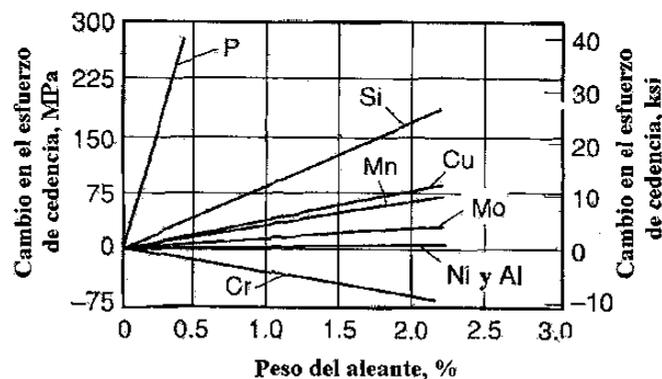


Figura 1.3. Endurecimiento por solución sólida de ferrita<sup>(2)</sup>.

Estos elementos son seleccionados para influir en la temperatura de transformación de austenita a ferrita cuyos productos de transformación son de grano muy fino, que es la mayor fuente de endurecimiento<sup>(2)</sup>.

**Carbono.** Incrementa notablemente la cantidad de perlita en la microestructura y es uno de los más potentes y económicos elementos endurecedores, sin embargo, el alto contenido de este elemento reduce considerablemente la soldabilidad y la tenacidad al impacto del acero. El contenido máximo de carbono en los aceros HSLA en su condición de laminado es aproximadamente 0.20%.

**Nitrógeno.** Es utilizado en cantidades de hasta 0.02% para obtener la resistencia típica de los aceros HSLA a un bajo costo, su adición a aceros con contenido de vanadio mejora el endurecimiento por precipitación, la precipitación del nitruro de vanadio mejora el refinamiento de grano debido a su menor solubilidad en la austenita que el carburo de vanadio.

**Manganeso.** Principal elemento endurecedor en aceros de alta resistencia al carbono presente en cantidades de más de 1%, su función es como un endurecedor por solución sólida en ferrita, además de reducir la temperatura de transformación austenita-ferrita y mejorar el endurecimiento por precipitación de los aceros con contenido de vanadio.

**Silicio.** Utilizado como desoxidante en metal líquido, tiene un efecto significativo en el mejoramiento del esfuerzo de cedencia por endurecimiento por solución sólida, en cantidades superiores a 0.30% produce un deterioro en tenacidad y soldabilidad.

**Cobre.** Es agregado en cantidades de 0.20% para proveer resistencia a la corrosión atmosférica, la cual es mejorada cuando el fósforo está presente en cantidades de 0.05%. El cobre en cantidades de 0.50% mejora la resistencia del acero por endurecimiento de ferrita, acompañado con un ligero decremento en su ductilidad. En cantidades por encima de 0.60% precipita en cobre  $\epsilon$ , que endurece la ferrita. Con alrededor de un 1% de cobre el esfuerzo de cedencia tiene un incremento de 70 a 140 MPa (10 a 20 ksi), sin embargo por encima de 0.75% presenta efectos adversos en su tenacidad y soldabilidad. El endurecimiento por precipitación de cobre le da al acero una mejor capacidad de ser formado.

**Fósforo.** Es un efectivo endurecedor por solución sólida en la ferrita, también mejora la resistencia a la corrosión, pero con un decremento en la ductilidad, a bajos niveles (<0.005%) pueden causar fragilización por segregación a las fronteras primarias de grano austenítico.

**Cromo.** Es a menudo agregado con el cobre para mejorar su resistencia a la corrosión

**Níquel.** Puede ser agregado en cantidades de hasta un 1%, incrementa moderadamente la resistencia por endurecimiento por solución en la ferrita, incrementa la resistencia a la corrosión atmosférica y en combinación con cobre y fósforo, también mejora la resistencia al agua marina.

**Molibdeno.** Es utilizado en aceros laminados en caliente para mejorar el endurecimiento cuando se desean productos de transformación diferentes a la ferrita y perlita, además, incrementa la solubilidad del niobio en la austenita, por lo tanto mejora la precipitación de NbC(N) en la ferrita, esto incrementa el efecto de endurecimiento por precipitación de Nb(C,N)

**Niobio.** Pequeñas adiciones (hasta 0.05%) incrementan el esfuerzo de cedencia por una combinación de endurecimiento por precipitación y refinamiento de grano, el niobio es el elemento refinador de grano más efectivo debido a que el carburo de niobio es más estable en la austenita que el carburo de vanadio a las temperaturas típicas de laminación, la menor solubilidad del carburo de niobio en la austenita provee partículas de precipitado más estables que retardan el crecimiento de grano austenítico al estar presentes en sus fronteras.

**Aluminio.** Es utilizado comúnmente como desoxidante, fue el primer elemento utilizado para controlar el crecimiento de grano austenítico durante el recalentamiento.

**Vanadio.** Incrementa la resistencia de los aceros HSLA por endurecimiento por precipitación en la ferrita y refinamiento del tamaño de grano ferrítico, la precipitación del carbonitruro de vanadio en la ferrita puede desarrollar un aumento significativo en la resistencia que depende tanto del proceso de formado, como de la composición base. La presencia de carbono (0.13 – 0.15%) y manganeso (1%) mejora el endurecimiento por precipitación, mientras que el refinamiento del tamaño de grano depende de las variables térmicas del procesamiento de rolado, así como del contenido de vanadio.

**Titanio.** Este elemento de aleación además de proveer endurecimiento por precipitación, ofrece control de forma de sulfuros. Pequeñas adiciones de este elemento limitan el crecimiento de grano austenítico, mientras que el endurecimiento por carburos se ve afectado con variaciones en el contenido de oxígeno, nitrógeno y azufre.

**Zirconio.** Puede ser agregado a los aceros HSLA calmados para mejorar las características de inclusiones, particularmente de sulfuros con cambios en su forma que mejoran la ductilidad.

**Elementos de las tierras raras.** Principalmente cerio, lantano y praseodimio pueden ser utilizados para el control de forma de inclusiones de sulfuros, el papel principal

de éstos es el de formar inclusiones de sulfuros y además inclusiones de oxisulfuros que no afectan la ductilidad al momento de formado. Estos elementos sin embargo se están dejando de utilizar debido a que producen aceros relativamente sucios y se prefiere al calcio para controlar la forma de inclusión<sup>(2)</sup>.

#### 1.4.2.1 Titanio, vanadio y niobio como microaleantes en aceros HSLA

La influencia potencial de varios elementos se puede observar por su posición en la tabla periódica. La Figura 1.4 muestra los elementos de los períodos 4 a 6 de los grupos IVB a VIB. Estos elementos conocidos como materiales refractarios por su alto punto de fusión, tienen el potencial de formar carburos y nitruros el cual aumenta de la parte superior derecha a la parte inferior izquierda, además de que la tendencia a formar nitruros es más fuerte que la tendencia de formar carburos. Se muestra además la mayor tendencia de los elementos del grupo IVB de formar óxidos y sulfuros<sup>(6)</sup>.

Número Atómico		Grupo: IV B	V B	VI B	
Sulfuros Óxidos	Elemento	4	Ti	V	Cr
		5	Zr	Nb	Mo
		6	Hf	Ta	W
Peso Atómico					
		47.88	50.94	52.00	
		91.22	92.91	95.94	
		178.49	180.95	183.85	

Período: 4, 5, 6

Diagrama de tendencia:  $\Delta\delta$  con una flecha que apunta hacia abajo y a la izquierda, indicando un aumento de la tendencia.

Figura 1.4. Parte de la tabla periódica con el potencial de formar compuestos no metálicos<sup>(6)</sup>.

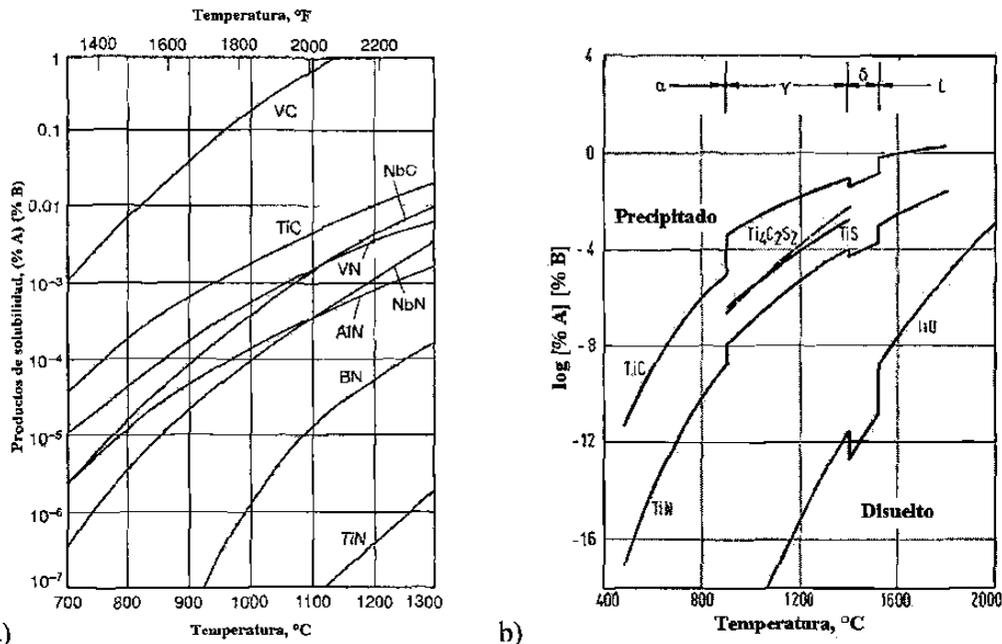
Por otro lado, los elementos del grupo VI B tienen menos afinidad de formar compuestos no metálicos y sus carburos de estructura ortorrómbica y hexagonal son menos favorables que los carburos cúbicos centrados en las caras de los elementos de los grupos IV B y V B<sup>(6)</sup>.

Debido a que para influenciar la microestructura las partículas precipitadas deben de estar inicialmente en solución sólida, los elementos zirconio y hafnio son casi insolubles en el acero debido a su gran tamaño con respecto al átomo de hierro y por lo tanto no tienen relevancia práctica, mientras que la poca disponibilidad y alto precio limita el uso de tántalo. Como resultado, los elementos microaleantes formadores de carbonitruros se enfoca al titanio, vanadio y niobio<sup>(6)</sup>.

### 1.4.2.1.1 Productos de solubilidad

Las condiciones de equilibrio para la disolución y formación de compuestos no metálicos son descritas por sus productos de solubilidad<sup>(6)</sup>.

El titanio es un elemento que tiene una fuerte tendencia a formar óxidos y sulfuros, así como nitruros y carburos, la Figura 1.5b resume los productos de solubilidad de algunos componentes de titanio e indica que el óxido será formado ya en la fase líquida. Incluso el nitruro de titanio, considerando los niveles típicos de nitrógeno en el acero, será formado antes o durante la solidificación. Tales partículas formadas en el acero líquido pueden ser separadas en escoria y no tener efecto en las propiedades del acero. Si esto no es así, éstas son relativamente grandes como resultado de su alta temperatura de formación y deben de ser consideradas como inclusiones, teniendo un efecto adverso en la ductilidad del acero. Con tamaños de partícula grandes, la capacidad de refinamiento de grano es disminuida. De todas maneras, un efecto positivo en las propiedades del acero permanece de la formación de TiO y TiN, por la reducción de cualquier óxido y nitrógeno libres, los cuales son elementos dañinos para la tenacidad del acero<sup>(6)</sup>.

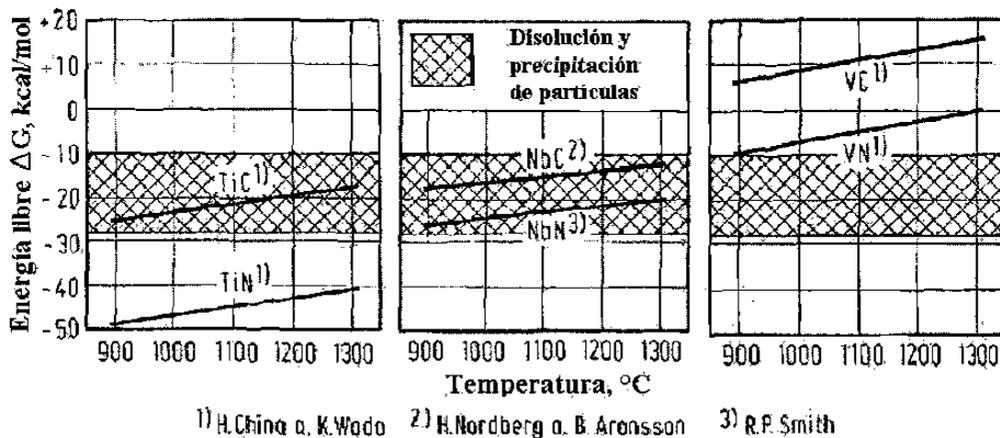


**Figura 1.5.** Productos de solubilidad de a) Compuestos de carbonitruros en austenita<sup>(2)</sup> y b) Compuestos de titanio<sup>(6)</sup>.

Tan bajo sea el contenido de oxígeno, nitrógeno o titanio, tan bajo será la temperatura para la formación de  $TiO$  o  $TiN$ , resultando en precipitados de grano más fino. Las partículas finamente distribuidas y estables son capaces de controlar el tamaño de grano de la austenita y este efecto es usado durante el recalentamiento en el laminado en caliente y en el refinamiento de granos grandes en la zona térmicamente afectada durante soldadura. Además, la formación de carburo de titanio sigue en la región de austenita inferior o después de la transformación  $\gamma / \alpha$ , si suficiente titanio está disponible<sup>(6)</sup>.

La energía libre para la formación de carburos y nitruros con vanadio, niobio y titanio en austenita está resumida en la Figura 1.6 la cual indica las diferentes posibilidades de cómo pueden ser obtenidos estos compuestos<sup>(6)</sup>.

$$\begin{array}{l} TiC^{1)} \left| -48,400 + 20.01 \cdot T \right. \\ TiN^{1)} \left| -71,333 + 19.2 \cdot T \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} NbC^{2)} \left| -34,400 + 14.2 \cdot T \right. \\ NbN^{3)} \left| -46,900 + 18.05 \cdot T \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} VC^{1)} \left| -19,400 + 22.21 \cdot T \right. \\ VN^{1)} \left| -37,133 + 23.4 \cdot T \right. \end{array}$$



**Figura 1.6.** Energías libres para la formación de carburos y nitruros<sup>(6)</sup>.

El nitruro de titanio es formado preferentemente a altas temperaturas y prácticamente no se disuelve en austenita, el efecto de tal compuesto estable es el de controlar el tamaño de grano a altas temperaturas, como ya se ha descrito<sup>(6)</sup>.

Por otro lado, el nitruro y carburo de vanadio son casi completamente disueltos en la región de austenita y por lo tanto no tienen influencia en el control de grano de austenita. Los compuestos de vanadio son precipitados solamente después de la transformación de  $\gamma$  a  $\alpha$ . Los precipitados formados a tales bajas temperaturas son

muy finos y por lo tanto se suman al incremento de resistencia por endurecimiento por precipitación<sup>(6)</sup>.

La Figura 1.7 muestra las isotermas de solubilidad del NbC y TiC para las temperaturas correspondientes a las regiones de austenita superior e inferior y las compara con las dos isotermas de solubilidad del VN en la región de austenita inferior. La temperatura de 900 °C representa la situación obtenida durante el normalizado o un tratamiento térmico similar y la isoterma de 1200 °C representa la condición típica obtenida durante el recalentamiento antes de deformación en caliente<sup>(6)</sup>.

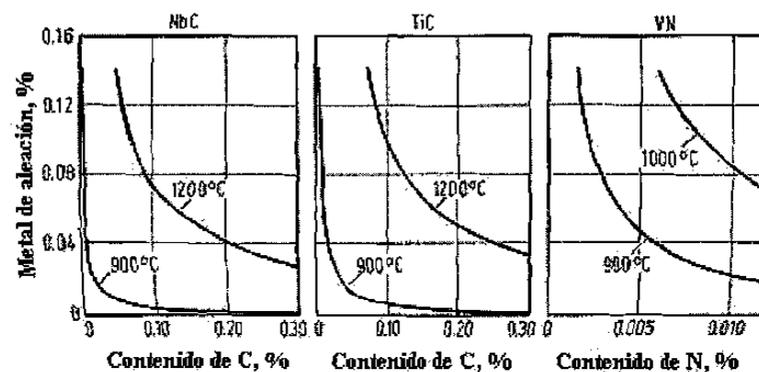


Figura 1.7. Isotermas de solubilidad del NbN, TiC y VN en austenita<sup>(6)</sup>.

Considerando una temperatura de normalizado de 900 °C y un contenido de carbono de 0.15%, casi todo el niobio existe en forma de precipitados de NbC, lo mismo ocurre para el TiC, el cual exhibe una solubilidad en la austenita ligeramente más alta. El rol de tales precipitados es el de anclar las fronteras de grano de austenita resultando en una microestructura de grano fino después de la transformación de  $\gamma$  a  $\alpha$ <sup>(6)</sup>.

La isoterma de 1200 °C confirma que un acero con contenido de carbono de 0.08% típico para un acero HSLA termomecánicamente laminado, permite la disolución de niobio tan alto como del 0.08% o del titanio de 0.11%. Tal contenido de microaleante, inicialmente en solución sólida en austenita es la base del tratamiento termomecánico por retardamiento de la recristalización de la austenita durante el formado<sup>(6)</sup>.

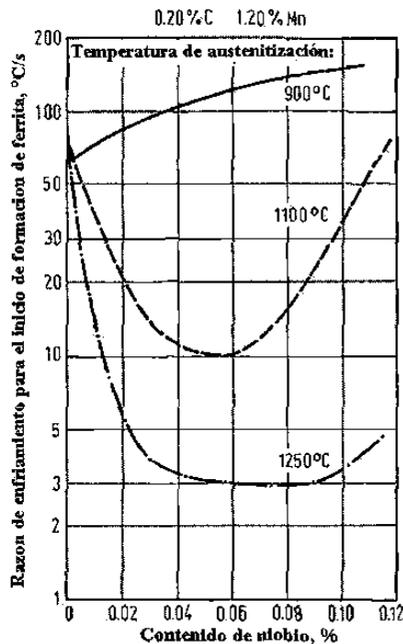
La isoterma de solubilidad del VN indica que cualquier contenido de vanadio estará completamente en solución sólida incluso en la región de austenita inferior<sup>(6)</sup>.

#### 1.4.2.1.2 Efecto de retardo por anclaje del soluto

Como con otros elementos, los microaleantes en solución sólida en el acero retardan todos los procesos controlados por difusión. Este retardo es más fuerte con una mayor diferencia en el tamaño atómico de cualquier elemento comparado con el átomo de hierro, el niobio es el elemento microaleante más efectivo en este contexto<sup>(6)</sup>.

El efecto de anclaje del soluto ayuda en el refinamiento de grano durante el formado termomecánico de dos maneras:

1. Previene crecimiento de grano secundario durante el tiempo entre pases de laminación.
2. Retarda el comienzo de la recristalización como paso inicial del completo retardamiento por precipitación de carburo de niobio, como se muestra en la Figura 1.8<sup>(6)</sup>.



**Figura 1.8.** Influencia del niobio disuelto y precipitado en el retardo de la recristalización de austenita<sup>(6)</sup>.

Otro proceso controlado por difusión, el cual es retrasado por el efecto de anclaje del soluto microaleado es la transformación de  $\gamma$  a  $\alpha$ . Este retardo resulta en un efecto

positivo o negativo en las propiedades mecánicas dependiendo de la composición química en general del acero<sup>(6)</sup>.

#### 1.4.2.1.3 Carbonitruros

Todos los nitruros y carburos de titanio, vanadio y niobio exhiben una estructura cúbica centrada en las caras y son completamente solubles unos en otros. Consecuentemente sus carbonitruros pueden aparecer en forma compleja.

La nucleación de precipitados depende de su supersaturación, la cual se incrementa a bajas temperaturas y en la velocidad de difusión de sus compañeros de reacción, la cual se reduce a bajas temperaturas. Como resultado, el diagrama del tiempo de nucleación con respecto a la temperatura usualmente sigue una ley parabólica. En este contexto, la nucleación en las fronteras de grano ocurre antes de la nucleación en dislocaciones y especialmente antes de la nucleación homogénea en la matriz por sí misma.

El incremento en la resistencia depende tanto en la cantidad de precipitados, como en el tamaño de partícula como se muestra en la Figura 1.9. Las partículas de alrededor de 1 a 2 nm en diámetro son muy efectivas en el endurecimiento por precipitación, la interfase de tales precipitados es coherente con la matriz de acero, estas partículas son típicamente formadas durante o después de la transformación de  $\gamma$  a  $\alpha$ . Con altas temperaturas de formación y bajas velocidades de enfriamiento los carbonitruros tienden a crecer y a convertirse en incoherentes con la matriz, estas partículas al ser más grandes e incoherentes son menos efectivas en el incremento de la resistencia<sup>(6)</sup>.

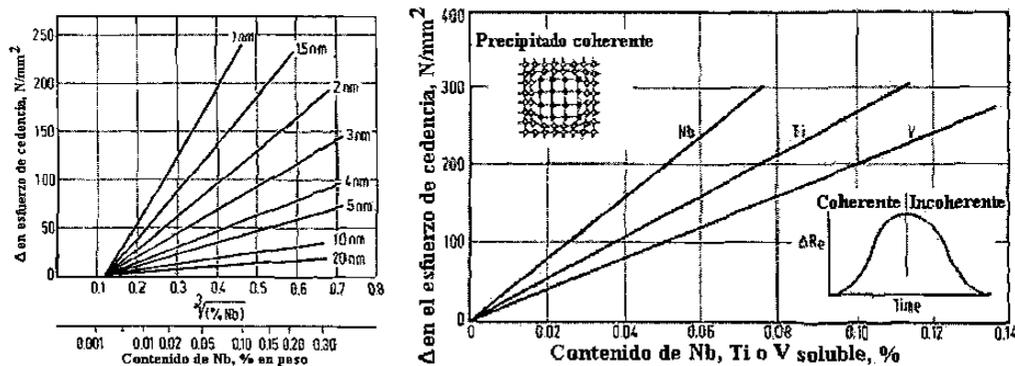


Figura 1.9. Efecto de la fracción volumen y el tamaño de la partícula de NbC en el incremento de la resistencia por endurecimiento por precipitación<sup>(6)</sup>.

### 1.4.3 Control de laminación

El proceso de laminación en caliente ha sido gradualmente un proceso que se ha convertido en una operación mucho más controlada y esto ha incrementado su aplicación a aceros microaleados con composiciones cuidadosamente seleccionadas para proveer condiciones mecánicas óptimas. El laminado controlado es un procedimiento en donde los pasos se efectúan a temperatura controlada, con una cantidad de reducción por pase predeterminada y una temperatura de acabado definida, resultando en una combinación mejorada de resistencia y tenacidad reduciendo el contenido de carbono que a su vez mejora su soldabilidad<sup>(2)</sup>.

El objetivo básico del laminado controlado es refinar y deformar los granos de austenita durante el proceso de formado para que finos granos de ferrita se generen durante el enfriamiento (ver Figura 1.10), esta práctica resulta más benéfica en aceros con contenidos de vanadio y niobio ya que sus carbonitruros no disueltos durante el proceso en caliente se alojan en las fronteras austeníticas de grano, retardando su crecimiento<sup>(2)</sup>.

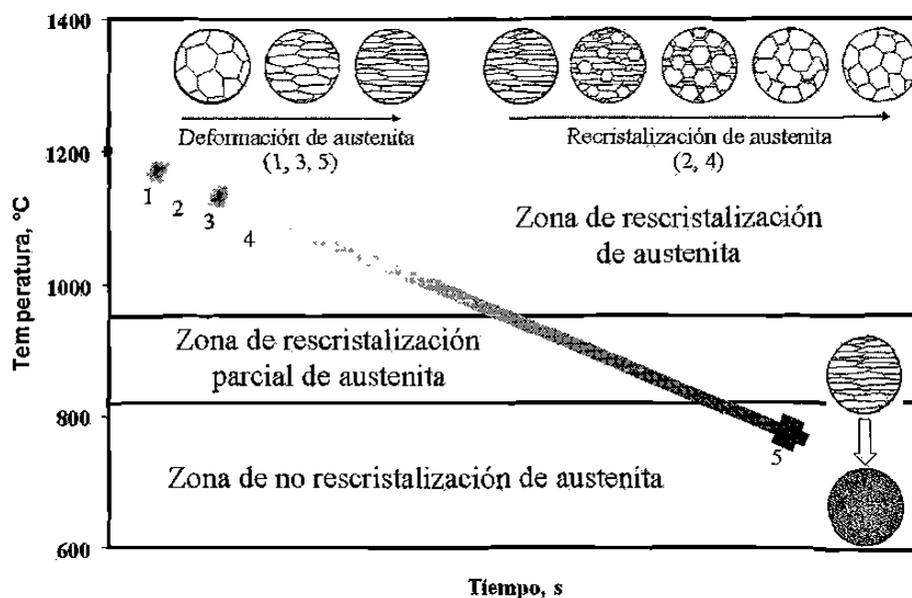


Figura 1.10. Grafica simplificada del proceso de laminación controlada<sup>(modificada de 7)</sup>.

Tres métodos de laminado controlado incluyen:

- Laminado controlado convencional.
- Laminado controlado por recristalización.
- Laminado controlado por recristalización dinámica.

Estas tres técnicas utilizan diferentes métodos para refinamiento de grano, pero son precedidas por una operación de refinamiento del tamaño de grano por recristalización repetida, en este paso precipitados estables de carbonitruros son deseables, el niobio es más eficaz que el vanadio en prevenir el crecimiento de grano austenítico debido a que sus precipitados son menos solubles en la austenita que los del vanadio<sup>(2)</sup>.

#### **1.4.3.1 Laminado controlado convencional**

Está basado en la deformación, o aplanamiento de los granos de austenita para que un gran número de sitios de nucleación existan en las fronteras de grano austenítico deformadas, así como en las bandas de deformación en los granos de austenita. Estos sitios de nucleación permiten la formación de granos de ferrita muy finos al transformar durante el enfriamiento. Este proceso requiere de una reducción total de hasta un 80% a temperaturas en que la austenita se deforma, pero no recristaliza<sup>(2)</sup>.

Durante las reducciones a temperaturas por debajo de los 1040 °C, el niobio en solución *suprime* la recristalización al ser un obstáculo, o por deformación inducida de la precipitación de Nb(C, N) en la austenita deformada y los planos de deslizamiento, estos precipitados son muy grandes para afectar el endurecimiento, pero son útiles ya que son supresores adicionales de recristalización, previniendo la migración de las fronteras de grano austenítico, además de esto sirven de núcleos en la austenita deformada para la formación de finas partículas de ferrita durante el enfriamiento. Esta precipitación de Nb(CN) en la austenita durante el trabajado en caliente retarda la recristalización y aumenta la temperatura a la cual la recristalización de austenita cesa, los factores que influyen la recristalización durante el trabajo en caliente son los siguientes:

- Las concentraciones de niobio, titanio, vanadio, carbono y nitrógeno.
- El grado de deformación.
- El tiempo entre pases.
- La velocidad de deformación.
- La temperatura de deformación.

### 1.4.3.2 Laminado controlado por recristalización

Este proceso es utilizado cuando se están produciendo secciones gruesas, ya que si se utilizara el laminado controlado convencional se tendrían que aumentar las cargas de separación, este proceso puede resultar en finos granos de ferrita del orden de 8 a 10  $\mu\text{m}$ , al involucrar la recristalización de austenita a temperaturas sucesivamente más bajas, pero aún por encima de los 900 °C. La recristalización no debe de ser retardada para obtener éxito con este método, por lo tanto el vanadio es benéfico, ya que a esta temperatura no suprime la recristalización, sin embargo, estos aceros requieren carbonitruros, tal como el nitruro de titanio, para retardar el crecimiento de grano después de la recristalización<sup>(2)</sup>.

Durante este proceso de laminación controlada la recristalización de la austenita es retardada en los últimos pases de laminación debido a las formaciones subestructurales en la austenita deformada que proporcionan los sitios de nucleación para la precipitación de carbonitruros logrando que los granos de austenita permanezcan aplanados al ser anclados por estos. Siendo así, el espesor de estos granos determina el tamaño de grano de la ferrita<sup>(8)</sup>.

### 1.4.3.3 Laminado controlado por recristalización dinámica

Largos tiempos entre pases de laminación favorecen la recristalización estática y la precipitación inducida por deformación, mientras que cortos tiempos entre pases favorecen la acumulación de deformación, llevando la iniciación de la recristalización dinámica seguida de la recristalización metadinámica. La acumulación de deformación toma lugar cuando el tiempo entre pases es muy corto como para permitir dicha recristalización estática. Generalmente, tiempos entre pases de 15ms a 1s son insuficientes para que ocurra la recristalización estática, especialmente a bajas temperaturas de acabado y cuando elementos de soluto como Nb están presentes. Bajo estas condiciones ocurre una acumulación de deformación es en el grano de austenita<sup>(9)</sup>.

La deformación crítica para la recristalización dinámica depende de su razón de deformación<sup>(10)</sup>. En este proceso la recristalización inicia durante la deformación y requiere reducciones considerables (del 100%, por ejemplo) para lograr un tamaño

de grano austenítico de 10  $\mu\text{m}$ . con bajas temperaturas de acabado, la recristalización dinámica puede resultar con granos tan finos de 3 a 6  $\mu\text{m}^{(2)}$ .

# CAPITULO II

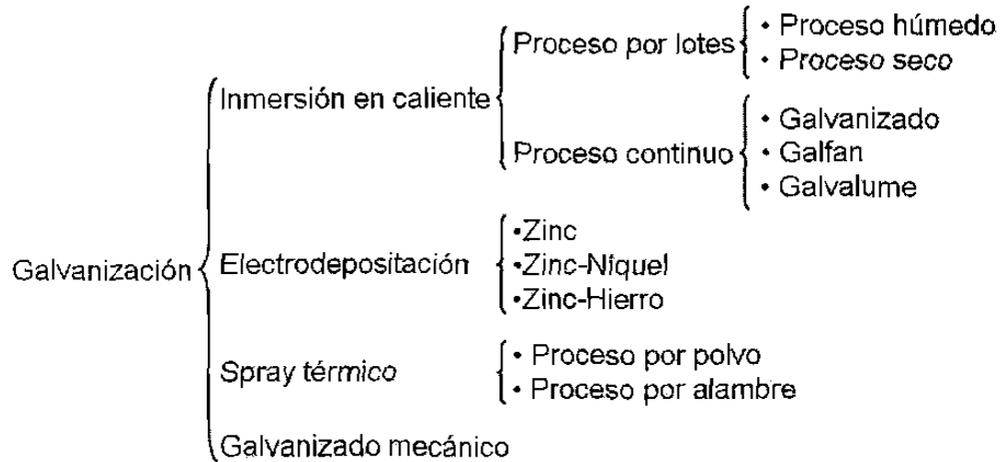
## PROCESO DE GALVANIZADO

### 2.1 Introducción

Las líneas de desarrollo tecnológico en la industria automotriz están caracterizadas por sus tendencias a larga vida, mejor rendimiento, reducción de peso, compatibilidad con el medio ambiente y seguridad<sup>(11)</sup>.

Los recubrimientos de zinc y sus aleaciones son una de las más importantes técnicas de procesamiento comercialmente usadas para proteger componentes de acero expuesto al medio ambiente corrosivo. Desde un punto de vista tecnológico, los principios del galvanizado han permanecido sin cambio desde hace más de 200 años al ser introducido por Melouin y Sorel. Sin embargo, muchas mejoras y desarrollos han sido implementados para satisfacer las necesidades de la industria automotriz y de la construcción durante la última década en todos los aspectos del proceso de galvanizado y en nuevos tipos de recubrimientos de zinc<sup>(12)</sup>.

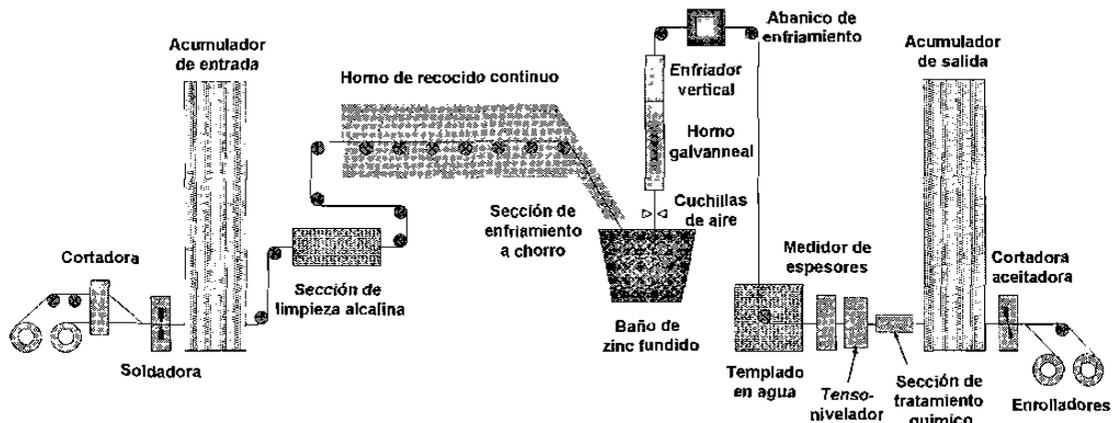
Los procesos de recubrimiento con zinc son variados (Figura 2.1) y su aplicación práctica también varía con ventajas y limitaciones, el presente Capítulo será enfocado al proceso continuo de galvanizado por inmersión en caliente de láminas, el cual presenta más complejidad que el de electrogalvanizado, pero tiene como ventaja un menor costo<sup>(13)</sup>.



**Figura 2.1.** Procesos típicos de recubrimiento con zinc.

**2.2 Proceso continuo de galvanizado por inmersión en caliente**

El proceso continuo de galvanizado por inmersión en caliente es aplicado predominantemente a hojas de acero y a alambre en un procesamiento continuo altamente automatizado y mecanizado. Los dos procesos comercialmente usados en hojas de acero son el proceso Cook-Norteman el cual es llamado como método de línea fría ya que no cuenta con el paso de recocido; solo cuenta con precalentamiento a una temperatura de alrededor de 260°C antes de inmersión y es similar al proceso por lotes, y el proceso Sendzimir con el cual la mayor parte de los productos en hoja es procesada, es por eso que las líneas calientes superan por mucho el número de líneas frías<sup>(14)</sup>.



**Figura 2.2.** Esquema de una línea de galvanizado por inmersión en caliente.

### **2.2.1 Alimentación de acero**

El acero de entrada es a menudo hoja de acero “full hard” proveniente directamente de un molino de reducción en frío. El molino de reducción en frío es utilizado para reducir el espesor de la lámina decapada fabricada en caliente al espesor deseado. El proceso en frío hace al acero muy duro y con formabilidad limitada. En espesores de hasta 4.30 mm de espesor la lámina de acero puede entrar en la línea directamente después del proceso en caliente y decapado. En cualquier caso la lámina es inicialmente desenrollada y soldada al extremo final del rollo al que precede en la línea de procesamiento, lo que permite continuidad en el proceso<sup>(15)</sup>. En este procedimiento se obtienen soldaduras confiables inclusive en aceros de alto C y Mn equivalente minimizando fracturas frágiles en las costuras de la soldadura en forma de martensita en el enfriamiento, así como granos alargados en la zona afectada térmicamente. Se pueden emplear además soldaduras de resistencia o láser en este procedimiento<sup>(16)</sup>.

### **2.2.2 Procesos de pre-limpieza y acondicionamiento de la lámina**

Las imperfecciones en el substrato de acero han mostrado ser la principal causa de defectos cosméticos en partes expuestas de láminas galvanizadas y son evitadas por medio de los procedimientos de limpieza a los cuales está sujeta la lámina antes de ser recubierta<sup>(16)</sup>. La lámina ya en la línea experimenta un tratamiento de pre-limpieza en el cual aceites, tierra liberada, carbón superficial y finos de hierro son removidos de la superficie del acero para mejorar la adherencia del recubrimiento y evitar que contaminantes entren al baño de metal fundido<sup>(12)</sup>.

Las líneas modernas utilizan un sistema de cepillado alcalino y una etapa de limpieza electrolítica, junto con las ventajas de un tratamiento de reducción por fuego directo. Una sección de spray alcalino y cepillado utiliza hidróxido de sodio en concentraciones que varían de 1.5 a 2.5% para remover contaminantes, lavando y cepillando la superficie del acero. Esta limpieza mejora la mojabilidad de la superficie del acero, reduce finos de hierro y evita que recoja escorias, además de permitir una composición estable en la paila de metal fundido.

Los factores que afectan la mojabilidad como tipo y densidad de cobertura de contaminantes, tamaño y química de óxidos, micro-topografía superficial del acero, tipo y tamaño de precipitados en la superficie del acero, así como la orientación de granos y fases en la superficie del acero siguen aún en investigación para su completo entendimiento<sup>(13)</sup>.

El cepillado se realiza en ocasiones con sistemas abrasivos impregnados de SiC y un cepillado adicional de enjuague que ha demostrado también ser efectivo, así como el monitoreo de la alcalinidad de la solución y el arrastre de tierras. Incluso con separación magnética, el reabastecimiento de la solución cada tres meses es requerido, para reemplazar aditivos agotados y evitar así la re-depositación de contaminantes en la lámina<sup>(16)</sup>.

Después de esto, una etapa de pre-limpieza electrolítica remueve contaminantes fuertemente adheridos a la superficie del acero, las unidades electrolíticas de alta densidad de corriente logran hasta tres veces menos residuos superficiales que los limpiadores de baja densidad de corriente<sup>(16)</sup>. La eficiencia en la limpieza es significativamente influenciada por la polaridad del proceso de limpieza electrolítico, en donde existe una gran diferencia dependiendo de si la lámina es polarizada ya sea anódica o catódicamente y se ha demostrado que la polarización anódica resulta más eficiente en la limpieza de la lámina, lo que también influencia el tamaño de grano del recubrimiento<sup>(13)</sup>.

Las moléculas de hidrógeno y oxígeno son liberadas por medio de agua hidrolizada a la superficie de la lámina creando una acción burbujeante que remueve los contaminantes restantes de la superficie de la lámina. Enseguida, la lámina limpia pasa a través de un soplador de aire de alto volumen y baja presión para remover la humedad de la lámina y prevenir oxidación<sup>(12)</sup>.

### **2.2.3 Proceso de limpieza**

La lámina de acero entra a la sección de limpieza Sendzimir a una temperatura de 500 a 760°C en una atmósfera reductora de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, la cual reducirá los contaminantes orgánicos residuales y óxidos superficiales<sup>(12)</sup>.

### 2.2.3.1 Etapa de oxidación

La nueva superficie es oxidada espontáneamente a óxido de hierro e hidróxido de hierro, aquí la composición química en la atmósfera del horno de fuego directo (especies de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) junto con el ciclo de temperaturas determinan la oxidación de la superficie de la lámina. El hidrógeno reacciona inmediatamente con el oxígeno formando vapor de agua, el H<sub>2</sub> tiene una afinidad más fuerte con el oxígeno que con el CO, por lo tanto primero se formara H<sub>2</sub>O y el CO<sub>2</sub> será formado con el resto del oxígeno disponible.

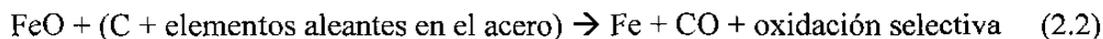
La cinética de oxidación es afectada por los elementos aleantes en los diferentes grados de acero. Si, Cr, P y Al segregan a la interfase óxido-acero durante el calentamiento, lo que reduce significativamente la difusión de hierro hacia la superficie y reduce la cinética de oxidación<sup>(17)</sup>.

### 2.2.3.2 Etapa de reducción

El óxido de hierro es reducido por hidrógeno en el horno de tubos radiantes de acuerdo a la reacción:



El contenido de hidrógeno en la atmósfera es un parámetro que puede ser modificado para mejorar la cinética de reducción, dado que ésta se reduce cuando aumenta el contenido de hidrógeno. Esta cinética es fuertemente afectada por la química del acero. La reacción de reducción que toma lugar en el horno de tubos radiantes es:



La oxidación superficial selectiva de elementos de aleación formadores de fuertes óxidos (Mn, Si, Al, V y Ti) ocurrirá en forma proporcional con su presencia en la lámina, estos óxidos no forman una capa continua en la superficie sino que están presentes en forma de islas. Esta distribución no uniforme es debida a la disponibilidad de los caminos de difusión para estos elementos en forma de fronteras de grano y subgrano, que son los más favorecidos para presentar oxidación de estos elementos.

El óxido de hierro es fuertemente reducido por los elementos aleantes en la interfase del acero y óxido de hierro, los cuales son menos estables que el hierro. La segregación de estos elementos puede ser suficientemente importante para crear un efecto de pantalla para la difusión de hierro a la superficie, lo que reducirá el crecimiento del óxido, sin embargo, una capa de óxido de hierro muy gruesa no será reducida completamente en condiciones normales de recocido y será parcialmente retenida en la interfase entre el acero y el recubrimiento de zinc.

En algunas ocasiones se utiliza un recubrimiento previo, aplicando una delgada capa metálica de Fe de 1  $\mu\text{m}$  o menor, a la superficie de acero para así evitar la oxidación selectiva externa, sin embargo este procedimiento no resulta económico de producir<sup>(13, 17)</sup>.

El proceso de oxidación-reducción permite transformar la oxidación superficial selectiva en oxidación interna, lo cual mejora la reactividad durante la inmersión en caliente y la mojabilidad de la lámina<sup>(17)</sup>.

### **2.2.3.3 Método de limpieza por fundentes**

Existe otro método común que provee una superficie limpia libre de óxidos al baño de galvanizado, que es el uso de fundentes químicos, el cual es un método aceptable para obtener buena adhesión del recubrimiento. En este proceso, en lugar de la limpieza por hidrógeno, se utilizan químicos para disolver cualquier vestigio de óxido presente, removiéndolo de la superficie de la lámina. Estos químicos son los fundentes, el más común en uso comercial es el cloruro de amonio de zinc. Estas soluciones contienen agentes de empape, agentes anti-espuma y otras adiciones de ajuste de viscosidad. Sin embargo, como el fundente es un químico inorgánico de bajo punto de fusión, el acero no puede ser calentado a altas temperaturas antes de su inmersión, lo que significa que la lámina entra al baño a una temperatura inferior a la del zinc fundido, ocasionando una baja eficiencia en el proceso. Aunque también pueden ser utilizados fundentes de sales líquidas flotando en el baño de galvanizado, o en algunos casos ambos, esto puede ocasionar la formación de humos o cenizas del fundente<sup>(24)</sup>.

#### 2.2.4 Sección de recocido

Después de la limpieza, la lámina entra en las zonas de calentamiento y sostenimiento del horno donde es recocida por encima de la temperatura de recristalización, en exceso de 700°C, sin embargo esta temperatura dependerá de la cinética de recristalización del acero empleado para ser recubierto. Con altas velocidades de línea, las temperaturas de recocido tendrán que ser más altas para producir la misma cantidad de recristalización. Como resultado, en esta etapa la lámina es calentada lo suficiente como para entrar en el baño sin afectar su temperatura<sup>(12)</sup>.

La lámina pasa a través de una sección de chorro de gas capaz de enfriar la lámina a razón de 50°C/s hasta 460°C a la salida del horno y así evitar su re-oxidación antes del recubrimiento por inmersión en el baño de zinc fundido<sup>(12)</sup>. Se utiliza un conducto calentado y aislado, aunado con la utilización de gas HNX precalentado a la temperatura de la lámina que impide la condensación de polvos o cenizas de zinc en esta sección<sup>(16)</sup>.

#### 2.2.5 Recubrimiento por inmersión

La lámina pasa por un rodillo sumergido en el baño de galvanizado y sale de este en una dirección vertical. El tiempo de inmersión en algunos casos puede ser tan breve como un segundo, sin embargo es suficiente para que la lámina de acero reaccione metalúrgicamente con el zinc fundido para formar el recubrimiento.

##### 2.2.5.1 Adiciones de aleantes al baño

Diversos elementos de aleación se agregan al zinc fundido para diferentes propósitos. Al es agregado al baño para controlar la cinética de reacción entre el Zn fundido y el sustrato del acero, además de que mejora la apariencia y la resistencia a la corrosión, Ni es una adición importante al baño en galvanizado en general para controlar el problema de reactividad inducido por el Si y P contenidos en el acero de trabajo. Ti tiene un fuerte efecto en controlar la reactividad del Si<sup>(18)</sup>.

Los elementos de aleación existen en el baño en dos formas en solución líquida y en partículas intermetálicas sólidas formadas en el baño<sup>(18)</sup>. Pb es frecuentemente agregado ya que es capaz de reducir la tensión superficial por más de 40% y así mejorar la fluidez del Zn fundido<sup>(14, 18)</sup>.

El efecto de estos aleantes en la solubilidad del Fe tiene implicaciones prácticas en el proceso de galvanizado. La adición de Ni al baño frecuentemente induce a un nuevo tipo de defecto, que es el atrapamiento de las partículas de escorias flotantes en el recubrimiento, además de que la solubilidad del Fe decrece con el aumento en el contenido de Ni en el Zn fundido<sup>(18)</sup>.

#### **2.2.5.2 Influencia de aleantes en las características de los granos de zinc**

Cuando el recubrimiento de zinc en la hoja de acero solidifica, cristales de tipo dendrítico se forman y crecen alrededor de un núcleo de Zn solidificado. En algunos casos esto resulta en un patrón de “flores” en la superficie de la hoja galvanizada. Dependiendo de su uso, este patrón de flores es considerado deseable, tal como materiales de construcción, que contribuyen a la estética de su superficie. Contrariamente, cuando una hoja es usada en un panel automotriz, un material con flor mínima o finos tamaños de flor es necesario debido a que las irregularidades superficiales y diferencias en la orientación cristalográfica merman la apariencia después de pintado. Es sabido que el tamaño de las flores es influenciado por los contenidos de Pb y Sb en el baño de Zn y por la rapidez de solidificación de la capa de recubrimiento. Este efecto es explicado de la siguiente manera. El Pb y Sb funden en el baño de Zinc pero tienen baja solubilidad en el Zn sólido; por esta razón son desechados de la capa de zinc mientras solidifica como recubrimiento, esto reduce el punto de solidificación de las partes aún sin solidificar. La razón de solidificación influye la morfología de las flores debido a que la razón de crecimiento de núcleos de cristales solidificados se incrementa con altas tasas de solidificación<sup>(19)</sup>. Estaño y antimonio también incrementan el efecto de flores bien definidas<sup>(14)</sup>.

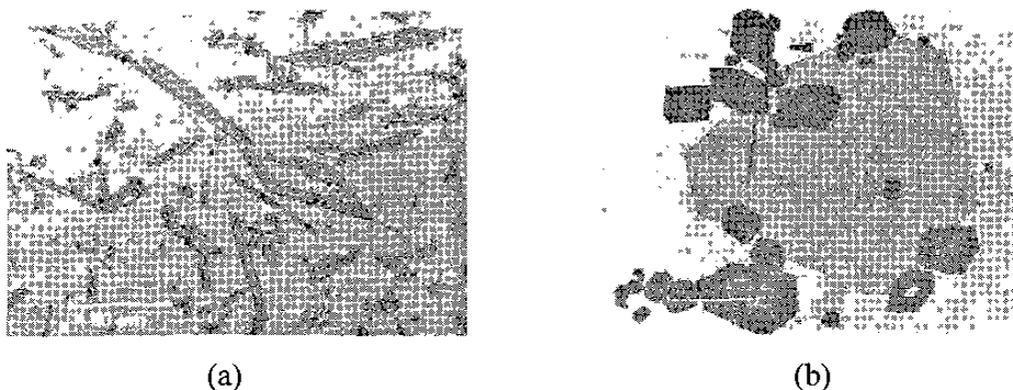
### 2.2.5.3 Formación de escoria

La escoria es formada por reacciones entre el Fe, el cual escapa de la lámina de acero hacia el baño de zinc, el Al y Zn en la paila, y es categorizada ya sea como un compuesto intermetálico de Fe-Al o Fe-Zn<sup>(19)</sup>. La escoria tiende a causar problemas y formarse en la paila de zinc cuando Al y Fe están presentes en el baño en concentraciones por encima de los límites de solubilidad. Específicamente, los compuestos intermetálicos problemáticos han sido identificados como  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$  por encima o flotando y escorias de fase  $\delta$  ( $\text{FeZn}_7$ ) saturada en el fondo<sup>(12, 19)</sup>.

La generación de partículas de escoria y su movimiento está directamente relacionado con las variaciones locales en la temperatura y el flujo, así como insuficiente uniformidad en la homogeneidad química del baño de zinc, estas variaciones son indicadores de la tendencia a formar partículas de escoria. Dado que las solubilidades del Al y del Fe en el baño son muy sensibles a la temperatura, las regiones más frías tenderán a precipitar partículas de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  o  $\text{FeZn}_7$  dependiendo de los niveles de concentración del Al y Fe. Incluso si la química del baño de zinc es mantenida, la cristalización de escorias es inevitable<sup>(12,20)</sup>.

La limpieza del baño de galvanizado depende en gran medida de la química del baño, la fluctuación de temperaturas así como variables de operación específicas como la adición de lingotes, procedimientos de remoción de escoria flotante, velocidad de la línea y características del acero, así como los periodos de transición entre diferentes tipos de operación, especialmente en pailas de gran tamaño<sup>(21)</sup>.

El número y tamaño de las partículas de escoria se incrementa con el decremento de la temperatura del baño y un incremento en su contenido de aluminio. Al momento de la adición de lingotes se presentan estas dos condiciones y las partículas de escoria tenderán a formarse y a aglomerarse en las regiones que rodean al lingote que se está fundiendo y tenderán a disolverse si entran en las regiones más calientes de la pila. Estas partículas son intermetálicos ternarios<sup>(20, 21)</sup>.



**Figura 2.3.** Partículas intermetálicas típicas del sistema de aleación Zn-Al-Fe (a) partículas fase  $\zeta$  (b) partículas coexistentes de fases  $\text{FeZn}_7$  ( $\delta$ , gris claro) y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ( $\eta$ , gris oscuro)<sup>(18)</sup>.

Cuando lámina galvanizada y termogalvanizada se producen usando la misma paila, la química del baño cambia rápidamente durante las transiciones de productos de uno a otro proceso<sup>(19, 22)</sup>.

El levantamiento de escoria es a menudo citado como la mayor causa de defectos del recubrimiento durante estas transiciones, esto es debido a que la escoria acumulada en el fondo se transforma en escoria flotante y asciende a la superficie del baño<sup>(22)</sup>. El contenido de Al incrementa rápidamente durante esta transición y dado que la solubilidad del Fe decrece ligeramente con el incremento del contenido de Al en las regiones donde  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ) o  $\delta$  ( $\text{FeZn}_7$ ) son los compuestos en equilibrio y rápidamente en donde la fase  $\eta$  ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ ) es el compuesto de equilibrio, da como resultado un gran número de pequeñas partículas de escoria. De aquí, una gran cantidad de escoria flotante es formada por la reacción<sup>(18, 19)</sup>:



El acarreamiento o levantamiento de la escoria flotante por la superficie de la hoja ocurre cuando la fluidez del Zn se reduce, lo cual causa defectos superficiales<sup>(22)</sup>.

La cantidad y tamaño de estas partículas depende de la cantidad y tamaño de partículas de escoria en el fondo, de la adición de Al y del control de la temperatura

durante esta transición, es por esto que las grandes partículas de escoria en la superficie no se forman por su crecimiento, sino por la transformación de grandes partículas del fondo. Las partículas significativamente más grandes que el espesor del recubrimiento caen junto con el flujo descendiente a la salida del baño antes de que se aproximen a las cuchillas de aire<sup>(22)</sup>.

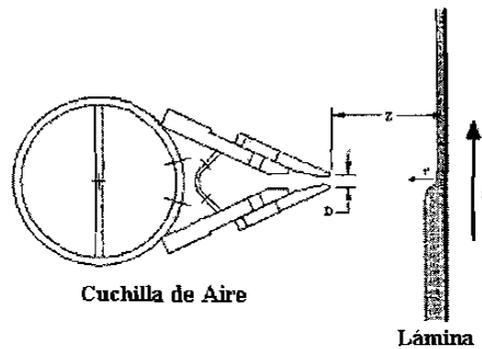
### 2.2.6 Control del espesor del recubrimiento

Cuando la lámina sale de la paila arrastra un exceso de Zn, el espesor de la película de metal líquido es controlado por medio de unas cuchillas de aire que proporcionan aire o nitrógeno a chorro por encima de la paila de Zn removiendo el exceso de metal del recubrimiento<sup>(12, 19, 25)</sup>.

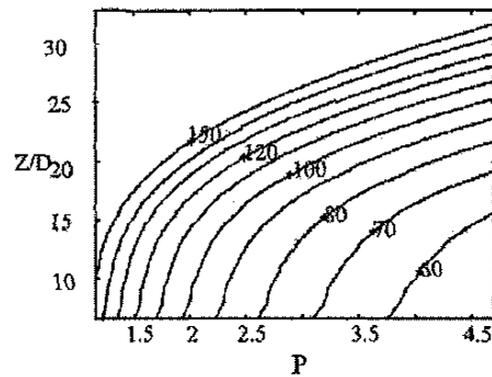
La estructura del recubrimiento y su espesor dependen de la composición y condición física del acero que está siendo tratado. Los recubrimientos más pesados se depositan en láminas de superficies más rugosas y de granos grandes como los producidos por laminación en caliente<sup>(14)</sup>.

El espesor total del recubrimiento varía de acuerdo al tiempo de inmersión y la velocidad con que sale del baño, así como de la presión, altura de la boquilla, su distancia a la lámina, la apertura y perfil de la boquilla<sup>(23)</sup>. La razón de enfriamiento de la lámina después de ser retirada del baño es otro factor a considerar. La temperatura del baño tiene un pequeño efecto en la naturaleza del recubrimiento dentro del intervalo de 430-470°C. Todos estos factores a menudo son utilizados para predecir dicho espesor en base a modelos con retroalimentación de la línea en tiempo real<sup>(14)</sup>.

Las cuchillas de aire a chorro afectan el espesor del recubrimiento a través de la presión de aire y distribución de esfuerzos de corte en la lámina. El peso del recubrimiento aumenta conforme la distancia de la boquilla a la lámina aumenta, de acuerdo al aumento en la posición vertical de la boquilla y conforme la presión disminuye, como se muestra en la Figura 2.5<sup>(23)</sup>.



**Figura 2.4.** Diagrama esquemático del control del espesor del recubrimiento por medio del empleo de cuchillas de aire<sup>(23)</sup>.



**Figura 2.5.** Mapas del perfil del peso del recubrimiento para una velocidad de la línea de 1.6 m/s, peso del recubrimiento en  $\text{g/m}^2$ , presiones en  $\text{psi}$ <sup>(23)</sup>.

En este proceso, el flujo de gas a chorro puede causar que la lámina de acero vibre y la capa de Zn líquido en la capa del recubrimiento sea irregular. Como resultado, un patrón en forma ondulada, llamado patrón de arrugas, ocurre frecuentemente. En particular este patrón de arrugas debe de ser prevenido en materiales que serán usados en paneles exteriores de automóviles porque deteriora las propiedades superficiales de la película de pintura y, específicamente, lo liso de la lámina a ser pintada. Sin embargo el control de las condiciones de enjuague previene en los casos que esto ocurra<sup>(19)</sup>.

### 2.2.7 Tratamientos posteriores

Después de que la lámina pasa por las cuchillas de aire que controlan el espesor de Zn, el recubrimiento se enfría para permitir que el metal solidifique en la superficie del acero. La solidificación tiene que concluir antes de que la lámina toque cualquier otro rodillo para evitar la transferencia del recubrimiento al rodillo. Por lo tanto, estas líneas de procesamiento usualmente tienen una alta torre de enfriamiento por encima del baño de galvanizado<sup>(15)</sup>. Sistemas de enfriamiento acelerado son usados cada vez más, el objetivo es solidificar el Zn fundido después del flujo de aire tan rápido como sea posible para mejorar la superficie del Zn y la calidad del recubrimiento<sup>(13)</sup>.

La lámina se sumerge en agua al salir de la torre de enfriamiento. Pasos subsecuentes de procesamiento y acabado como tensonivelado, laminación superficial, cromado y aceitado, además de corte completan el proceso de manufactura, esto significa que la lámina pasa a través de<sup>(12, 15)</sup>:

- Un molino de laminación superficial que imparte el acabado superficial deseado a la lámina.
- Un tensonivelador para impartir los requerimientos de planeza que tiene que cumplir la lámina para su uso.
- Una sección de pasivado para aplicar un tratamiento base agua al recubrimiento para prevenir manchas de almacenamiento en el recubrimiento en presencia de humedad.
- Una sección de aceitado usada a menudo para aplicar aceite inhibidor de la corrosión, en ocasiones se aplica aceite para formado.
- Una sección de rebobinado del rollo terminado de acero.

A la salida de la línea de galvanizado la lámina recubierta posee<sup>(15)</sup>:

- La resistencia y formabilidad deseada,
- un recubrimiento adherente y resistente a la corrosión,
- el acabado superficial deseado,
- un alto nivel de planeza,

- un tratamiento químico o de aceite para ayudar a prevenir la degradación de la apariencia de la hoja recubierta

El tipo más común de tratamiento de pasivación es el recubrimiento de cromato base agua. Este es aplicado por el rociado de una solución base agua en la superficie, o sumergiendo la hoja en un baño líquido conteniendo la solución, el exceso es limpiado por rodillos limpiadores para posteriormente ser secada en línea. Además del uso de tratamientos de pasivación química de cromatos, existen otros tipos de tratamientos, los más comunes son los aceites inhibidores de la corrosión, los cuales contienen químicos de pasivación. Estos aceites no son aplicados con la intención de proveer buena lubricación para aplicaciones como el embutido profundo, sin embargo pueden ayudar en algunas operaciones de formado<sup>(26)</sup>.

La rugosidad de la lámina tiene una gran influencia en la formabilidad por prensado. La transferencia de rugosidad en el laminado superficial es influenciada principalmente por la rugosidad o topografía de la superficie de Zn a la entrada, el diámetro de los rodillos de trabajo, la topografía de los rodillos de trabajo (rugosidad, textura, como función del tiempo), el tipo de paso (seco, húmedo, lubricación, etc.), la fuerza y la tensión en el laminado<sup>(13, 19)</sup>.

Algunas líneas cuentan con hornos infrarrojos para la aplicación en línea de polímeros de altas temperaturas de curado (arriba de 120°C), tal como primarios automotrices. Las líneas para aplicaciones automotrices utilizan rodillos recubridores para aplicar pre-fosfatizado y cromatizado seco en línea<sup>(16)</sup>. Sin embargo, no todas las líneas de recubrimiento por inmersión en caliente tienen todas las etapas de procesamiento mencionadas ya que dependiendo de la aplicación del producto pueden ser innecesarias o incluso indeseadas<sup>(15)</sup>.

### 2.2.7.1 Fosfatizado

Es difícil lograr una buena adhesión entre una capa de pintura y una hoja recién galvanizada. Por esta razón se acostumbra aplicar algún tipo de capa intermedia con la cual se logre un desempeño de larga duración. El tratamiento más común aplicado para desarrollar una mejor unión entre la pintura y el recubrimiento galvanizado o de termogalvanizado en hojas de acero es el fosfato de zinc<sup>(27)</sup>.

El proceso de fosfatizado involucra varios pasos, el primero de ellos es el desengrase que puede involucrar la limpieza con soluciones alcalinas o con el uso de solventes, en su etapa de acondicionamiento se aplica fosfato de Ti para preparar la superficie, lo cual ayuda en el desarrollo de un recubrimiento de fosfatizado más uniforme con pequeños cristales de fosfato de Zn de tamaño inferior al micrométrico que actúan como nucleantes para el crecimiento de cristales de fosfato de Zn en la lámina galvanizada. El recubrimiento de fosfatizado se aplica por inmersión o rociado de una solución ácida de fosfato de zinc conteniendo iones de fosfato, durante ese tiempo la solución disuelve una pequeña cantidad del galvanizado lo que resulta en la precipitación y depositación de cristales insolubles de fosfato de zinc en la superficie de galvanizado que terminara siendo una capa continua y relativamente gruesa que luego es enjuagada<sup>(27)</sup>.

El fosfato de Zn terciario cristaliza en el sistema ortorrómbico  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . El ión de Zn presente se origina parcialmente por el ataque de ácido. Soluciones comerciales contienen adiciones de iones de Ni, Fe o Mn los cuales regulan la nucleación y crecimiento de los cristales<sup>(28)</sup>.

### 2.3 Sistema binario de aleación Fe-Zn

Un entendimiento de los recubrimientos de zinc por inmersión en caliente requiere el conocimiento esencial del sistema binario Fe-Zn, para determinar el equilibrio fundamental a ser esperado bajo condiciones normales. La reacción entre Fe puro y Zn es importante para el entendimiento de la unión entre el recubrimiento y el substrato<sup>(31)</sup>.

El sistema Fe-Zn ha sido el tema de numerosos artículos de revisión. El diagrama de fases ha sido modificado varias veces, especialmente la parte rica en Zn, desde que éste fue presentado en 1938 y está aún abierto a experimentación. Las fases encontradas en el actual diagrama están esquematizadas en la Tabla 2.1. Como se puede ver en la Figura 2.6,  $\alpha$  es una solución sólida de zinc en hierro, mientras que  $\eta$  es una solución sólida con solubilidad limitada de Fe en Zn. Entre estas soluciones sólidas terminales hay varios compuestos intermetálicos que varían con el incremento de Fe desde  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma_1$  y  $\Gamma$  <sup>(31)</sup>. Estos intermetálicos son frágiles y duros haciendo al material no apto para el conformado <sup>(30)</sup>. En hojas de acero galvanizado con buena adhesión del recubrimiento y buenas propiedades de formado, el espesor de las capas intermetálicas debe de ser controlada por debajo del 20% del espesor total del recubrimiento <sup>(14)</sup>.

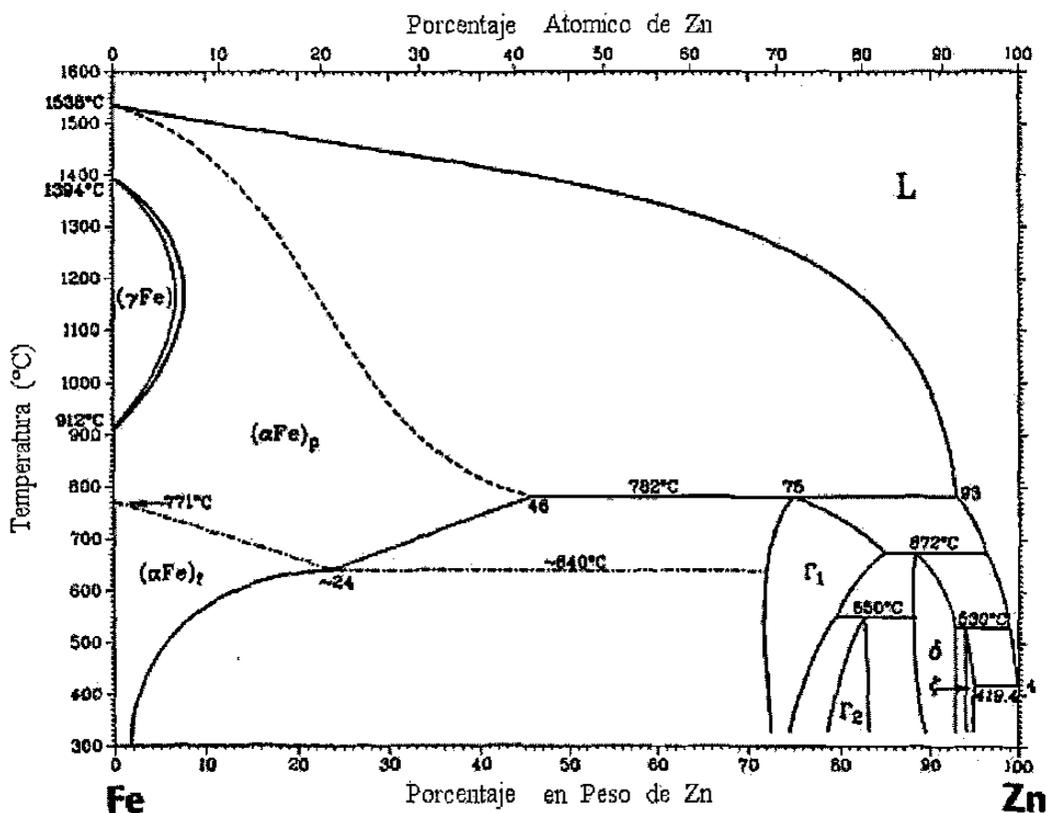


Figura 2.6. Diagrama de fase de equilibrio Fe-Zn <sup>(12)</sup>.

Fases	Formula	Estructura cristalina	VHN (25mg)
$\eta$	Zn(Fe)	HCP	52
$\zeta$	FeZn <sub>13</sub>	Monoclínica	208
$\delta$	FeZn <sub>7</sub>	Hexagonal	358
$\Gamma_1$	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	FCC	505
$\Gamma$	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	BCC	326
$\alpha$	Fe(Zn)	BCC	104

**Tabla 2.1.** Características de fases Fe-Zn<sup>(31)</sup>.

A continuación se presenta una breve descripción de cada una de las fases intermetálicas Fe-Zn que se encuentran en los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente en orden de incremento en el contenido de Fe<sup>(12)</sup>.

Fase  $\zeta$  (FeZn<sub>13</sub>), tiene un contenido de hierro aproximadamente del 5-6% en peso. Es formada de la reacción peritética entre la fase  $\delta$  y el Zn líquido a  $530 \pm 10^\circ\text{C}$ . En estudios de difusión controlada en ausencia de Al se encontró que la fase  $\zeta$  se formaba entre la fase de Zn libre  $\eta$  y la fase  $\delta$ . La fase  $\zeta$  es isomorfa con una celda unitaria monoclinica y una estructura atómica que contiene un átomo de Fe y un átomo de Zn rodeados por 12 átomos de Zn en los vértices de un icosaedro ligeramente distorsionado. El icosaedro se une para formar cadenas y las cadenas se empaquetan en un arreglo hexagonal<sup>(12)</sup>.

La fase  $\delta$  (FeZn<sub>10</sub>) tiene un rango de composición de Fe de 7.0-11.5% en peso y una celda unitaria hexagonal. Es formada por otra reacción peritética,  $\Gamma$  y líquido, a  $665^\circ\text{C}$ . Anteriormente la fase  $\delta$  había sido dividida en dos zonas de diferente morfología. La parte rica en Zn con una apariencia columnar, llamada  $\delta_{1p}$  (palisade), la cual se encontró en inmersiones de largo tiempo y alta temperatura y una parte rica en Fe con una apariencia más compacta, llamada  $\delta_{1k}$  (adherente o compacta). La fase  $\delta$  no puede ser dividida en dos diferentes fases debido a que los patrones de difracción de rayos X de ambas estructuras son idénticos, mostrando la misma

cristalografía y el parámetro de red varía continuamente sobre todo el rango de concentraciones de la fase  $\delta$ . Para inmersiones de corto tiempo encontradas en galvanizado, sólo una morfología de fase  $\delta$  ha sido reportada<sup>(12, 31)</sup>.

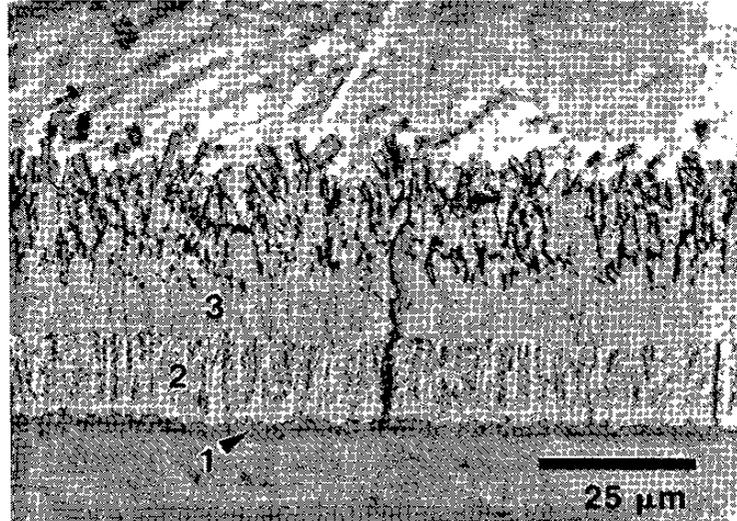
La fase  $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ) tiene una estructura de red cúbica centrada en las caras con una composición de Fe de 17-19.5% en peso a 450°C. Es formada como resultado de la reacción peritectoide entre la fase  $\Gamma$  y la fase  $\delta$  a  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ . La fase  $\Gamma_1$  aparece como una capa sin interrupciones entre las capas de  $\Gamma$  y  $\delta$  y puede ser producida por calentamiento a bajas temperaturas a largos periodos de tiempo. La fase  $\Gamma_1$  tiene los valores reportados de microdureza más altos<sup>(12)</sup>.

La fase  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo y su rango de composición de Fe de 23.5-28.0% en peso a 450°C. Es formada como resultado de una reacción peritética a 782°C entre el Fe  $\alpha$  y el Zn líquido y exhibe una solubilidad máxima de Fe en Zn a la temperatura peritética de la fase  $\delta$  de 665°C<sup>(12)</sup>.

#### 2.4 Microestructura y morfología de fases Fe-Zn

Cuando el acero es inmerso en el Zn fundido a las temperaturas típicas de galvanizado (450-490°C), el recubrimiento de Zn puro está metalúrgicamente unido a la hoja de acero por una serie de capas intermetálicas de aleación Fe-Zn en la interfase entre el acero y el Zn. La calidad y aplicación del recubrimiento depende de las propiedades de las capas intermetálicas formadas<sup>(14, 30, 31)</sup>. De acuerdo al diagrama de fases Fe-Zn se propone que las siguientes fases deben de ser formadas: hierro  $\alpha$  saturado de Zn, capa de fase  $\Gamma$ , capa de fase  $\Gamma_1$ , capa de fase  $\delta$ , capa de fase  $\zeta$  y una capa de fase  $\eta$ . Comenzando desde el acero base, cada capa sucesiva contiene una proporción más alta de Zn hasta llegar a la capa exterior, la cual es prácticamente Zn puro. Por lo tanto, no hay una línea real de demarcación entre el acero y el Zn, en lugar de esto hay una transición gradual a través de una serie de intermetálicos Fe-Zn<sup>(14)</sup>. De todas formas, la formación secuencial de las fases de Fe-Zn ocurre inicialmente en la interfase con la capa de fase  $\zeta$ , seguida por la capa de fase  $\delta$ , y

después de un periodo de incubación, la capa de fase  $\Gamma$ , como se puede apreciar en la Figura 2.7. La fase gama es tan pequeña que se considera estar contenida junto con la fase  $\Gamma_1$ <sup>(12)</sup>.



**Figura 2.7.** Microestructura de un recubrimiento de Zn puro formado después de 300s de inmersión a 450°C en un sustrato de acero de bajo carbono. (1) Fase  $\Gamma$ , (2) fase  $\delta$ , (3) fase  $\zeta$ <sup>(12)</sup>.

Una morfología típica de un recubrimiento por inmersión en caliente de zinc puro se muestra en la Figura 2.7. Las fases gama ( $\Gamma + \Gamma_1$ ) aparecen como una delgada capa con una interfase planar entre el sustrato de acero y la capa de fase  $\delta$  (1). La fase  $\delta$  (2) tiene una morfología columnar como resultado del crecimiento preferencial perpendicular a la interfase en una dirección a lo largo del plano basal (0001) de la estructura hexagonal. Después de un tiempo se forman grietas a lo largo de este plano basal de la capa de fase  $\delta$  que se pueden extender hasta la capa de fase  $\zeta$  por encima y hasta la capa de fase  $\Gamma$  ( $\Gamma + \Gamma_1$ ) por debajo de esta. La fase  $\zeta$  (3) tiene dos capas dependiendo en la supersaturación de Fe en estado líquido. Adyacente a la capa de fase  $\delta$ , la fase  $\zeta$  crece en una morfología columnar que es supersaturada en Fe. El crecimiento continuo de estos cristales ocurre en vez de la formación de nuevos cristales de fase  $\zeta$ . De todas formas, si el Zn líquido está supersaturado con Fe y existe suficiente nucleación de nuevos cristales, numerosos y pequeños cristales de  $\zeta$

pueden formarse, los cuales están separados unos de otros por la fase solidificada de  $\eta^{(12)}$ .

## 2.5 Función del aluminio en el galvanizado

Desafortunadamente, las aleaciones galvanizadas con Zn puro exhiben una ductilidad muy pobre, esto es, son muy duras y frágiles. Este comportamiento limita la capacidad del acero a ser formado. Sin embargo, desde hace más de 50 años fue descubierto que la adición de una pequeña cantidad de Al al baño de recubrimiento mejoraba la formabilidad del acero recubierto, sin embargo, no había sido completamente entendido<sup>(32)</sup>. Hoy en día no existe duda de la existencia de una delgada capa de inhibición de entre 0.1 a 0.3  $\mu\text{m}$  entre el acero y el recubrimiento de Zn, conteniendo hasta el 50% y más del total del Al en el recubrimiento<sup>(33)</sup>.

### 2.5.1 Reacciones interfaciales

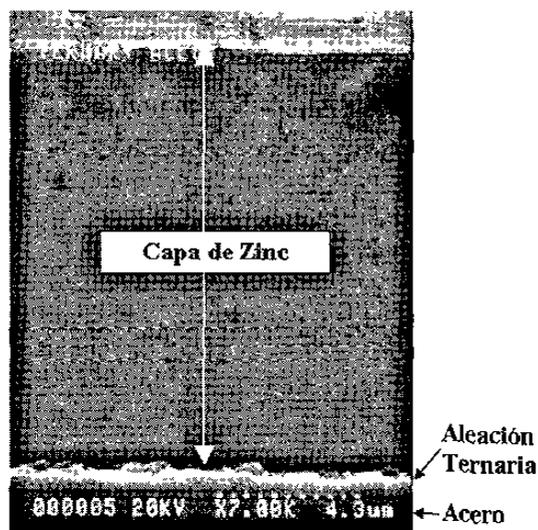
Para predecir y controlar la microestructura de los recubrimientos galvanizados es necesario conocer las reacciones de fase que tienen lugar en la interfase entre el Zn líquido y el sustrato de acero. Por las adiciones de Al y sustratos que deliberadamente contienen adiciones de elementos solutos para mejorar las propiedades del mismo. Estas complicaciones en los mecanismos gobernantes han sido asociadas a tres factores principales<sup>(12)</sup>:

- Algunas reacciones ocurren al mismo tiempo, incluyendo (1) el empape del sustrato sólido por el zinc líquido, (2) la disolución del acero por el Zn, (3) la solidificación isotérmica de los compuestos intermetálicos de Fe-Al-Zn, (4) transformaciones de fase difusionales y (5) la solidificación de la aleación de Zn líquido.
- La velocidad de las reacciones es muy rápida y en algunos casos toma lugar en menos de un segundo.
- El frente de transformación a menudo se torna inestable y por lo tanto no es gobernado por la termodinámica de equilibrio simple.

### 2.5.2 Adiciones de aluminio

Bajas adiciones de Al al baño de Zn son deliberadamente agregadas para (1) mejorar el lustre o reflectividad del recubrimiento, (2) reducir la oxidación del baño de Zn y (3) para obtener un recubrimiento dúctil al suprimir la formación de fases frágiles de Fe-Zn. En la práctica, 0.1-0.3% de Al en peso es agregado al baño de galvanizado para inhibir la formación de compuestos intermetálicos Fe-Zn<sup>(12)</sup>. Su uso es principalmente para mejorar la capacidad del usuario para formar el producto y mantener una buena adhesión del recubrimiento durante las operaciones de formado<sup>(32)</sup>.

La adición del Al al baño de recubrimiento de Zn hace que la capa de aleación sea muy delgada en comparación con aquella formada en baños libres de Al, ver Figura 2.8. El Al actúa como inhibidor que disminuye significativamente la razón de reacción entre el Fe y Zn. Con esta capa de aleación más delgada se obtiene una excelente mojabilidad y por lo tanto un mejor recubrimiento que permite la formabilidad del producto evitando la pérdida de adhesión<sup>(14, 30, 32, 34)</sup>.



**Figura 2.8.** Sección transversal de un recubrimiento galvanizado a partir de un baño con contenido de aluminio<sup>(32)</sup>.

La inhibición es transitoria, y resulta en un periodo de incubación que puede incrementar con (1) un incremento en el contenido de Al en el baño, (2) el uso de bajas temperaturas, (3) reducción en el contenido de Fe en el baño, (4) incremento en la agitación, (5) incremento de la presencia de Si en el acero, y (6) disminución de la

rugosidad de la superficie<sup>(12, 31)</sup>. La formación de una capa de inhibición en aceros con contenido de Si puede ser obstruida por la presencia de este elemento en óxidos, tal como  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  en la superficie. Estos óxidos son generados durante el recocido y previenen la reacción del Fe de la hoja de acero con el Al contenido en el baño de Zn<sup>(34)</sup>.

### 2.5.3 Inhibición de las reacciones Fe-Zn

La inhibición temporal de la formación de compuestos de Fe-Zn puede ser un resultado del desarrollo de una capa continua del compuesto que está en equilibrio en el baño de Zn. Dependiendo del contenido de Al en el baño de Zn, esto puede llevar a la formación de capas de fase  $\zeta$ ,  $\delta$ , o  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , Figura 2.9. La capa de fase  $\zeta$  es capaz de crecer epitaxialmente en el substrato a una tasa extremadamente alta, pero la fase  $\zeta$  estará fuera de equilibrio con el substrato de hierro  $\alpha$ , de acuerdo con el diagrama de fases ternario de equilibrio Zn-Fe-Al, Figura 2.10. Por lo tanto, el equilibrio de las interfases solamente será alcanzado una vez que todos los intermetálicos de Fe-Zn hayan aparecido. La fase  $\delta$ , de acuerdo con el diagrama de fases, estará en equilibrio termodinámico con el substrato de hierro  $\alpha$ , así como lo estará con una capa de fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . El origen de la capa de inhibición dependerá de la concentración de Al en el baño, por lo tanto se puede observar que el máximo contenido de Al necesario para el efecto completo de inhibición por  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$  es aproximadamente de 0.15% en peso de Al a 450°C, que es ligeramente más elevado que la concentración correspondiente al cambio sobre la fase  $\delta$  a  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$  siendo la fase termodinámicamente estable<sup>(12)</sup>. Esta capa de aleación es extremadamente delgada y retarda la reacción Fe-Zn<sup>(32)</sup>.

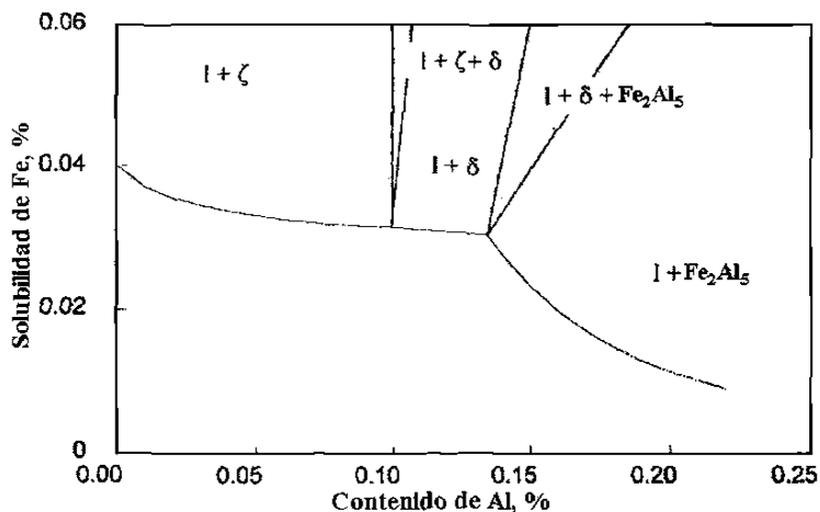
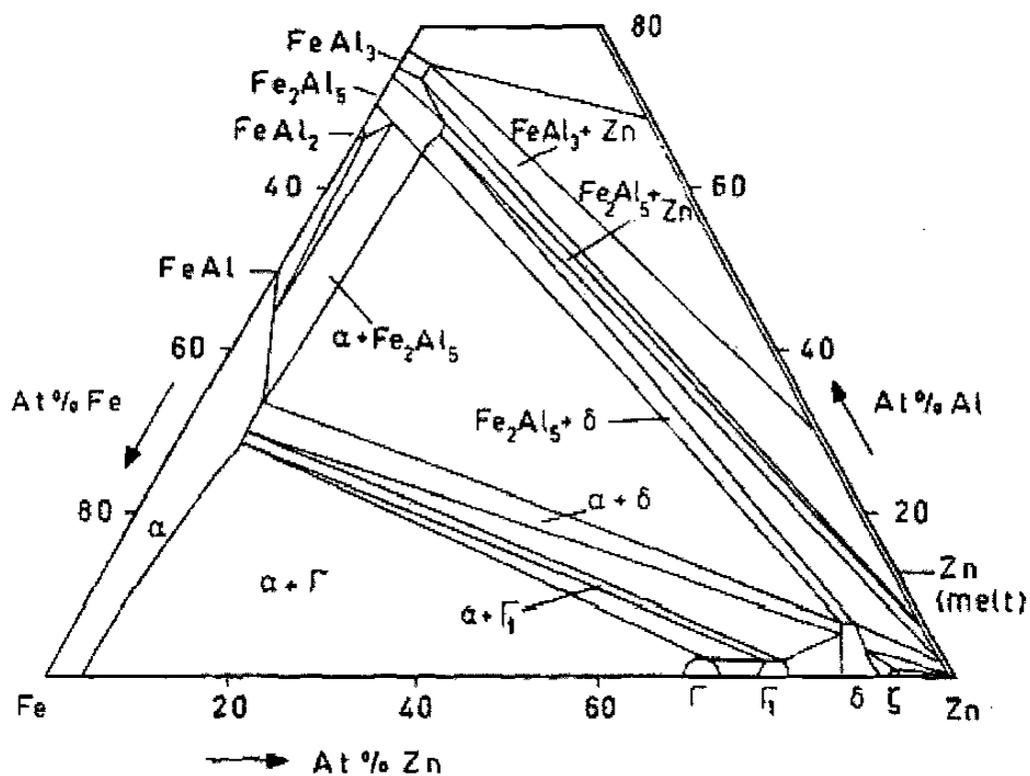
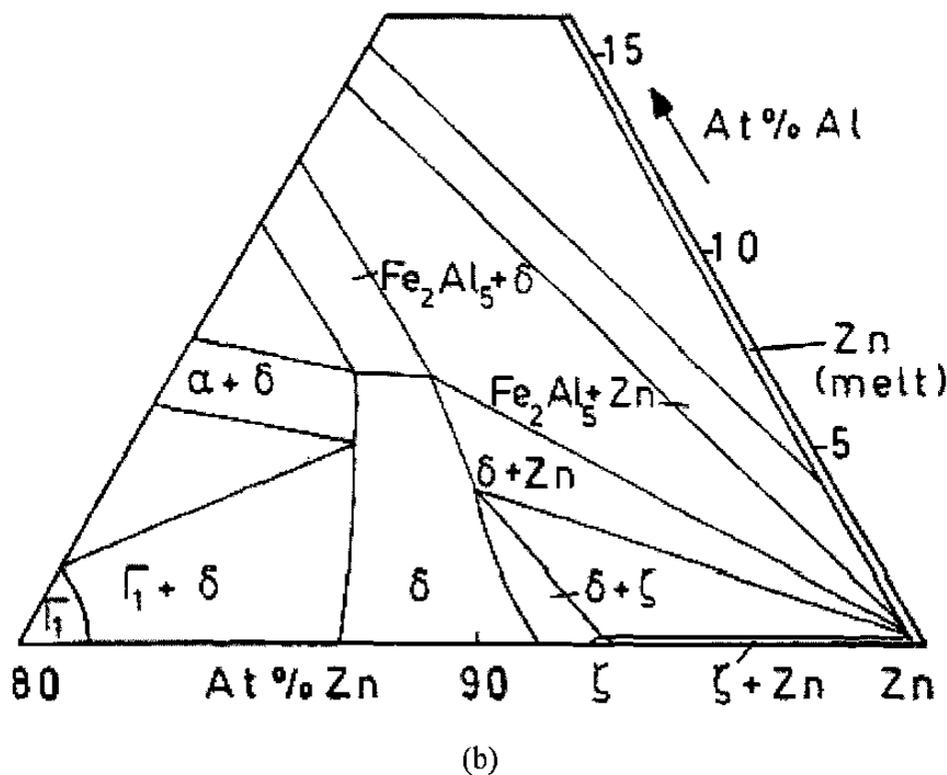


Figura 2.9. Frontera líquido-fases en la esquina de un sistema ternario Fe-Al-Zn a 460°C. Consistente de tres segmentos dictados por el equilibrio entre el líquido y las fases de  $\zeta$ ,  $\delta$  y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ( $\eta$ )<sup>(18)</sup>.





**Figura 2.10.** Diagrama de fase isotérmico Fe-Al-Zn a 450°C, (a) sección completa, (b) esquina rica en Zn<sup>(12)</sup>.

La Tabla 2.2 resume las microestructuras del recubrimiento encontradas en el galvanizado continuo basadas en el contenido de Al, e indica que sólo la fase  $Fe_2Al_5Zn_x$  es capaz de inhibir la formación de los compuestos intermetálicos de Fe-Zn<sup>(12)</sup>.

Contenido de Al (%)	Compuesto de equilibrio	Intermetálicos en el recubrimiento	Características de capa de aleación	Tasa de nucleación (núcleos/s)	Tasa de crecimiento ( $\mu\text{m/s}$ )
< 0.100	$\zeta$	$\zeta/\delta/\Gamma'/\Gamma$	Continua	$\zeta \approx 10^{18}$	Hasta $\approx 10$
0.100-0.135	$\delta$	$\zeta/\delta/\Gamma'/\Gamma$	Con huecos	$\zeta \approx 10^{18}$	$\approx 1$
0.135-0.140	$\eta$	Mayormente $\zeta$	Discontinua	$\zeta \approx 10^{15}$	$\zeta \approx 0.5, \eta \approx 0.05$
0.140-0.145	$\eta$	$\zeta + \eta$	Disolución de $\zeta$	$\zeta, \eta \approx 10^{12}$	$\zeta \approx 0.1, \eta \approx 0.05$
0.145-0.150	$\eta$	Mayormente $\eta$	Disolución de $\zeta$	$\eta \approx 10^{12}$	$\eta \approx 0.05$
> 0.150	$\eta$	$\eta$	Inhibición completa	$\eta \approx 10^{12}$	$\eta \approx 0.05$

**Tabla 2.2.** Resumen de las microestructuras encontradas en recubrimientos galvanizados continuos<sup>(12)</sup>.

El control de Al en el baño de Zn es complicado por el hecho de que el Al existe en dos formas en el baño. Algo de Al es disuelto en la fase de Zn líquido y el resto de Al está presente en las partículas intermetálicas atrapadas en el baño. Este Al en solución líquida, comúnmente referido como aluminio activo o efectivo, es el que puede realizar la función de inhibición de la reacción Fe-Zn durante el galvanizado. El Al efectivo es también fuertemente dependiente de la cantidad de Fe disuelto en el baño, desde que el Fe supersaturado se puede combinar con Zn y Al para formar partículas de  $\zeta$  con contenido de Al,  $\delta$ , y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ <sup>(12)</sup>.

El final de este periodo de incubación es marcado por la fractura de la capa inicial, seguido por un rápido ataque al sustrato de acero. Por lo tanto, durante la producción comercial, el tiempo de inmersión es mantenido por debajo del periodo de incubación para obtener un producto altamente dúctil<sup>(12, 31)</sup>.

#### 2.5.4 Morfología de las reacciones interfaciales

Se ha encontrado que los compuestos de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$  tienen una dirección de crecimiento [100]. Una capa de gruesos cristales en forma de panque, de aproximadamente de 300-600nm en diámetro y aproximadamente de 200nm de espesor en el recubrimiento, exhiben orientaciones y morfologías cristalinas aleatorias, lo cual puede ayudar a explicar la cinética de crecimiento en dos etapas observada por Isobe<sup>(12)</sup>:

- Durante el periodo de crecimiento inicial (< 1 seg.), las colonias de capas inferiores crecen hasta encontrarse unas con otras formando una capa compacta. Esta rapidísima reacción controlada por la interfase probablemente exhiba una cinética lineal.
- El segundo periodo de crecimiento (> 2 seg.) corresponde a la formación de la capa superior de cristales gruesos. Esta cinética más lenta puede reflejar el control por difusión en estado sólido de Fe a través de la ya formada capa inferior.

En lugar de la alta tasa de difusión que ocurre con el Zn líquido y el Fe sólido cuando forman una aleación binaria  $FeZn_7$  en baños sin Al, la razón de difusión es ahora dependiente de las características de difusión del Zn a través de la barrera creada por el compuesto de Fe-Al.

La velocidad de reacción entre el Zn y el Fe se reduce dramáticamente y el resultado neto es que el espesor final de la capa de aleación es mucho menor que cuando el espesor depende de la tasa de difusión a través de la zona de crecimiento de la aleación Fe-Zn.

### **2.5.5 Contenido de aluminio en el recubrimiento**

Si bien el baño de galvanizado contiene 0.15-0.17% de Al, cuando los recubrimientos de estos baños son analizados se encuentra que tienen un contenido de Al en volumen de 0.25 a 0.40%. Esto es debido a la fuerte afinidad que tiene el Al por el Fe. Este Al se concentra en la interfase entre el acero y el Zn y es tomado del baño por la lámina. La cantidad de esta aleación intermetálica interfásica es independiente del peso del recubrimiento y por tal motivo este ligero peso de recubrimiento contiene un gran porcentaje de Al<sup>(32)</sup>.

La concentración de Al en el recubrimiento, sin considerar la capa interfásica, sería esperada de acuerdo a la concentración en el baño de Zn, sin embargo se tiene que tomar en cuenta que sólo el 0.05% de Al es soluble en Zn a temperatura ambiente. El enriquecimiento en Al se espera en las fronteras de grano de Zn o en las regiones interdendríticas<sup>(33)</sup>.

La adición de Al al baño debe de tomar en cuenta situaciones que puedan causar variaciones en la tasa de remoción. Existen otros factores que controlan la cantidad de Al en el recubrimiento, tal como tiempo de inmersión, adición de Al, temperatura del baño y tipo de acero<sup>(32)</sup>.

Niveles de Al de 0.005 a 0.02% son agregados para abrillantar la superficie inicial del recubrimiento<sup>(31)</sup>. La adición de esta pequeña cantidad de Al afecta además la presencia de óxidos blancos en el recubrimiento<sup>(32)</sup>, en forma de una muy delgada capa de óxido de Al de unos cuantos nanómetros ( $\zeta$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la superficie de Zn<sup>(33)</sup>. Esta capa inhibe la subsecuente oxidación actuando como una barrera para la difusión de átomos de Zn y O. El mismo efecto es responsable para la reducción de la corrosión atmosférica del baño de Zn. Las dos estructuras de las fases de los productos de corrosión son más pasivos y producen una mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos de Zn puro<sup>(31)</sup>.

## 2.6 Granos de zinc

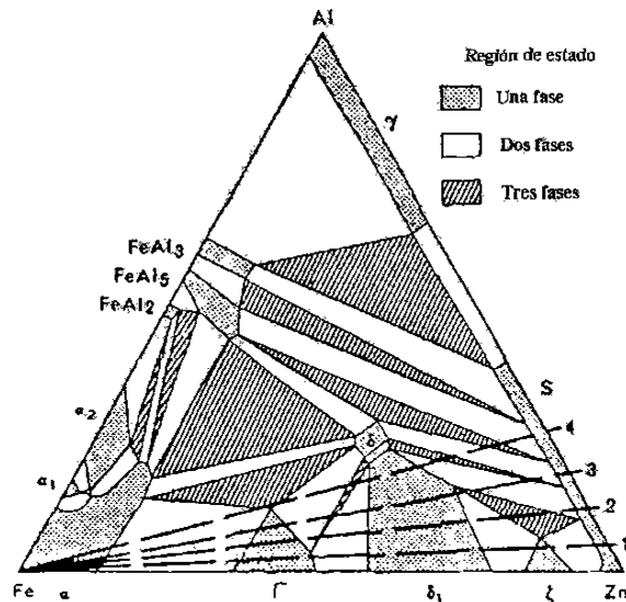
Los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente a menudo tienen una estructura de grandes granos llamados flores. En su sección transversal, una capa de inhibición de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$  se desarrolla primero, previniendo cualquier formación de intermetálicos de fases Fe-Zn. La sobrecapa está formada de dendritas de Zn puro de fase  $\eta$  y aparece como una estructura policristalina. La superficie del recubrimiento galvanizado es comúnmente caracterizada por estas flores. El tamaño de la flor es influenciado por las condiciones de enfriamiento durante la solidificación. Los tres acabados superficiales comúnmente producidos son<sup>(12)</sup>:

- Flor regular, donde el recubrimiento solidifica desde la temperatura de inmersión por enfriamiento por aire, produciendo el bien conocido acabado de flores.
- Flor mínima, donde el recubrimiento es enfriado usando agua, vapor, soluciones químicas, o por rociado de Zn en polvo.
- Acabado extra liso, llevado a cabo por laminación adicional, además de la operación de flor mínima.

### 2.6.1 Formación de los granos de zinc durante solidificación

El desarrollo de las flores ocurre cuando el Zn fundido adherido a la hoja de acero es enfriado por debajo del punto de fusión del Zn. A esta temperatura el arreglo aleatorio de átomos en el Zn líquido que sirven como sitios de nucleación, comienzan a posicionarse en un arreglo bien ordenado. Esto ocurre en varias regiones aleatorias dentro de la capa de Zn líquido mientras el Zn cristaliza en tales granos, creciendo y formando un arreglo con simetría hexagonal de sexto orden hasta que el *recubrimiento termina de solidificar*<sup>(29)</sup>.

En una sección transversal una capa de aleación se desarrolla primero, seguida por una sobrecapa de la fase  $\eta$  de Zn con pequeña solubilidad para el Fe (0.005% en peso). La composición de la capa de aleación ha sido determinada por un gran número de investigadores. Se ha propuesto una morfología de interfases interfaciales y formación de compuestos intermetálicos. Estas morfologías dependen del camino de difusión en el sistema ternario Fe-Al-Zn como se muestra en la Figura 2.11. El camino de difusión seguido en el diagrama ternario y consecuentemente las capas intermetálicas formadas dependen de la razón inicial de Zn/Al en el baño<sup>(31)</sup>.

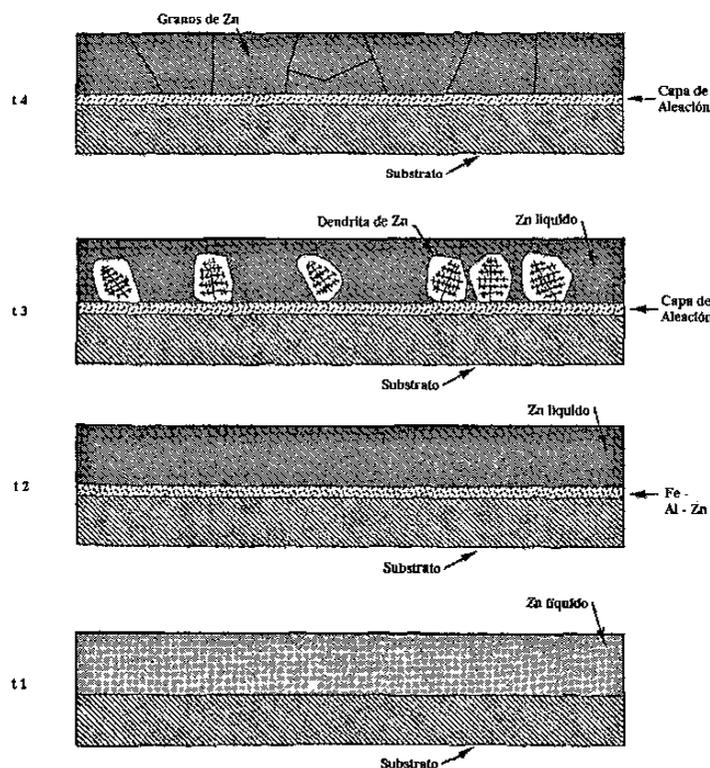


**Figura 2.11.** Isotermas en el sistema Fe-Al-Zn. Las líneas punteadas conectan la esquina de hierro a la composición del baño de Zn-Al, estableciendo el camino de difusión sólido-líquido<sup>(31)</sup>.

Con sitios preferenciales de nucleación en la interfase Zn/substrato, el crecimiento de las flores de Zn ocurre de la siguiente manera<sup>(12)</sup>:

- La etapa inicial de crecimiento (0.1 seg.) involucra el crecimiento lateral de los planos basales de Zn (0001) paralelos a la interfase en la dirección de crecimiento [1100]. La superficie entera del acero es cubierta por una capa sólida de dendritas de Zn, mientras que la superficie permanece líquida.
- La segunda etapa involucra un lento engrosamiento de los granos sólidos de Zn lo cual es dependiente de la orientación de los granos.
- La tercera etapa, o engrosamiento continuo de los granos de Zn, causa un enriquecimiento del líquido restante y finalmente precipitación de Pb entre los brazos dendríticos de Zn.

Una representación esquemática de la solidificación de un recubrimiento de galvanizado es presentado en la Figura 2.12<sup>(31)</sup>.

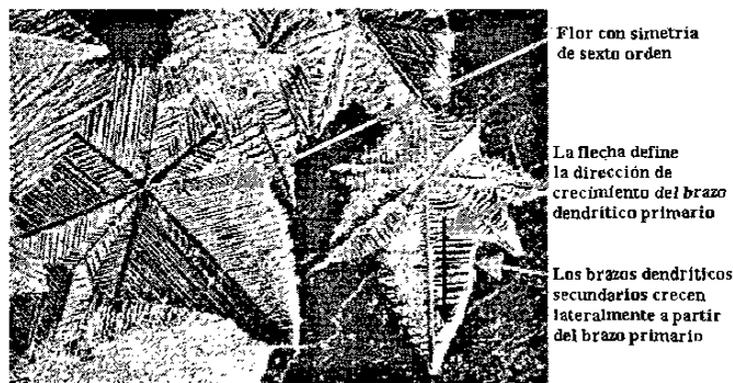


**Figura 2.12.** Esquema de solidificación de un recubrimiento galvanizado ( $t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ )<sup>(31)</sup>.

Un estudio reciente ha mostrado que para baños de Zn conteniendo Al (0.1 - 0.2%), la nucleación de las flores comienza en la capa intermetálica con dendritas de Zn solidificado creciendo en el Zn líquido<sup>(31)</sup>. Una alta tasa de nucleación durante el proceso de solidificación tiende a causar la formación de numerosos granos en la estructura final, mientras que bajas tasas de nucleación tienden a favorecer el crecimiento de grandes granos<sup>(29)</sup>. El tamaño de los cristales de Zn afecta tanto la resistencia a la corrosión como la capacidad de deformación del acero galvanizado, además de tener una marcada influencia sobre el aspecto superficial<sup>(30)</sup>.

### 2.6.2 Crecimiento dendrítico

El crecimiento dendrítico de los granos durante la solidificación de metales es muy común. La razón de crecimiento de los brazos dendríticos durante la solidificación del recubrimiento de galvanizado compite con la tasa de nucleación de nuevos granos dentro del Zn líquido. Este proceso determina el tamaño final de la estructura completamente solidificada. Otra característica de estas flores es que son más gruesas en sus centros y muy delgadas en sus extremos o fronteras de grano, las cuales son muy difíciles de alisar en el subsecuente nivelado. La Figura 2.13 muestra el patrón típico de flores de un recubrimiento galvanizado<sup>(29)</sup>.



**Figura 2.13.** Estructura de flor de un recubrimiento galvanizado por inmersión en caliente<sup>(29)</sup>.

El crecimiento dendrítico no es la única forma en la cual los granos de Zn crecen durante el proceso de solidificación. Esto requiere que una o más condiciones estén presentes, una de ellas es la presencia de otros elementos en el metal fundido, los cuales pueden ser intencionalmente agregados como elementos de aleación o impurezas. En el caso del galvanizado, la razón más común para el patrón del crecimiento dendrítico bien definido es la presencia de Pb en el recubrimiento, que resulta en flores de gran tamaño debido a la reducción del número de sitios de nucleación. La presencia de Pb reduce la energía interfasial sólido/líquido en el recubrimiento que solidifica, lo cual lleva a un incremento en la velocidad de crecimiento dendrítico<sup>(29)</sup>. Este elemento, a concentraciones mayores a 0.04%, es el soluto generalmente agregado al Zn líquido para producir flores<sup>(12)</sup>.

Adiciones de Al, Mg, Sn y Cd no influyen el crecimiento dendrítico, sin embargo, adiciones de Sb y Bi si lo hacen al segregar de este crecimiento y disminuir la tensión superficial como ya se ha descrito, resultando en granos de mayor tamaño<sup>(12)</sup>.

### **2.6.3 Recubrimientos sin granos dendríticos**

La necesidad de tener acabados de alta calidad después de pintado, especialmente en la industria automotriz en la que es necesario tener un recubrimiento *sin flores* llevó a los productores a retirar el contenido de Pb del recubrimiento, en estos casos, a una cantidad menor a 0.01%<sup>(29)</sup>.

Los recubrimientos libres de Pb siguen teniendo un patrón de granos, sin embargo estos granos ya no crecen de un modo dendrítico, sino que lo hacen de una forma celular. Esencialmente, los granos de Zn nuclean en la superficie del acero y crecen hacia la dirección exterior de la superficie libre, la ausencia de Pb evita el rápido crecimiento de las flores. Esta nueva superficie combinada con el laminado puede ser muy lisa<sup>(29)</sup>.

#### **2.6.4 Textura del recubrimiento de zinc**

En el caso de recubrimientos de Zn aplicados por inmersión sobre acero, la textura de sus cristales depende principalmente de factores externos tales como son la velocidad de enfriamiento, gradiente térmico, condición superficial del acero y composición química del baño. La orientación cristalográfica de los cristales de Zn afecta tanto el comportamiento del material cuando es deformado, como frente a la corrosión, siendo la textura basal, es decir, con los planos (0001) paralelos a la superficie la que induce al mejor comportamiento del sistema. De aquí que un aumento de la rugosidad del acero, así como también un aumento en la velocidad de enfriamiento permite el desarrollo de una textura basal más definida. La proporción de orientaciones de planos basales se incrementa con el decremento del tamaño de grano y es relacionada con una mejora en la adherencia de pintura<sup>(12, 31)</sup>. La temperatura del baño no afecta la textura del recubrimiento pero el incremento de la concentración de Pb modifica la orientación cristalográfica, orientándose los cristales de Zn según alguna familia piramidal paralela al sustrato y en un amplio rango de concentraciones el agregado de Sb conduce a una orientación basal<sup>(30)</sup>.

#### **2.6.5 Relación entre la textura del recubrimiento y su comportamiento frente a la corrosión**

En ciertos casos los recubrimientos tienen un brillo total y su examen muestra que un gran número de las flores son lisas y muy reflectantes pero en otros, los recubrimientos tienen una apariencia opaca debido a que un alto porcentaje de esas flores son rugosas y escasamente reflectantes. Este último aspecto no sólo desmejora la apariencia del recubrimiento de Zn sino que, aparentemente, afecta también su reactividad superficial. Tal diferencia de reactividad sugiere que las flores brillantes y las opacas tienen una composición superficial distinta. En tal sentido, algunos investigadores observaron que<sup>(30)</sup>:

- La superficie de las flores opacas contiene más Pb o Sb y Al que la de las brillantes.
- Durante el proceso de solidificación del recubrimiento elementos de aleación insolubles y precipitados son segregados hacia la superficie. Así, en las flores opacas, además de glóbulos de Pb puro se han detectado intermetálicos de Fe-Al; en cambio, en las flores brillantes se encuentran los mismos glóbulos de Pb pero con un diámetro mucho más reducido. Este fenómeno de segregación de elementos de aleación está íntimamente ligado a la orientación cristalográfica que presentan dichas flores, tal que las de apariencia brillante presentan una pronunciada textura basal mientras que las opacas están texturadas según alguna familia de planos piramidales paralela a la superficie.

El Sb promueve una textura basal mientras que el Pb conlleva a una piramidal. La textura mostrada por los cristales opacos es piramidal mientras que la de los brillantes sigue el plano (0001). A partir de esto se puede inferir que un aumento en el contenido de Pb conduce a una disminución de cristales brillantes en la superficie del recubrimiento mientras que el de Sb no cambia la cantidad de flores brillantes, manteniéndose ésta en valores altos, lo que mejora el aspecto superficial del recubrimiento. La corrosión de recubrimientos con contenido de Sb en su composición es significativamente menor que en aquellos que contienen Pb, por lo cual el comportamiento frente a la corrosión de las flores brillantes es superior que el de las opacas, este hecho está presumiblemente asociado a una menor energía superficial de los cristales brillantes debido a que son más lisos, los planos expuestos en la superficie son compactos y tienen menos cantidad de elementos segregados en la superficie que los opacos<sup>(30)</sup>.

## 2.7 Termogalvanizado

La presencia de Al dramáticamente restringe el crecimiento de la capa de aleación. El proceso de producción en el recubrimiento termogalvanizado involucra el calentamiento de la lámina a través de un horno directamente encima del baño de galvanizado. Se calienta y se sostiene a una temperatura de recocido de alrededor de 500°C por una cierta cantidad de tiempo para permitir la aleación del Zn, del

recubrimiento, con el Fe del acero por medio de difusión. El resultado es que el producto final es un recubrimiento que tiene una aleación de aproximadamente 90% de Zn y 10% Fe. La concentración final del Fe depende del ciclo de calentamiento ya que la cantidad total de difusión es una función del ciclo de tiempo y temperatura<sup>(12, 32, 35)</sup>.

Las razones principales a considerar para los recubrimientos termogalvanizados son<sup>(35)</sup>:

- Una mejora en la soldabilidad por puntos.
- Facilidad de pintado.
- Mejorada adhesión de recubrimiento.
- Mejor resistencia a la corrosión.

Para los recubrimientos termogalvanizados la reacción de aleación resulta en un recubrimiento duro y relativamente frágil. Pero aunque el recubrimiento es frágil, la lámina puede ser doblada, estirada y embutida cuando se utilizan los parámetros apropiados. La diferencia radica en que con estos embutidos, los recubrimientos termogalvanizados exhiben algo de desprendimiento de polvo en el recubrimiento en operaciones de formado, a esta propiedad se le conoce como integridad del recubrimiento<sup>(35)</sup>.

El control de Al en el baño es de gran importancia en el proceso de termogalvanizado ya que éste debe de ser lo suficientemente alto para permitir la formación de la capa de inhibición, controlando el espesor del recubrimiento a la vez que permite que las partículas formadas en el baño floten, sin embargo no debe ser tan alto que impida el desarrollo de las reacciones Fe-Zn durante el recocido en el proceso de termogalvanizado<sup>(12)</sup>.

El recalentamiento de la lámina, necesario para producir un recubrimiento termogalvanizado, reinicia la reacción de difusión Fe-Zn. El calor rompe la capa de

inhibición Fe-Al formada en el baño de Zn en segundos. El tiempo disponible hasta que suceda esto es un asunto de control de Al. A tasas de difusión del recubrimiento suficientemente altas, la aleación Fe-Zn se puede lograr en periodos de tiempo razonables (permitiendo realizar la producción de termogalvanizado a niveles económicos). Si la concentración de Al en el baño se reduce a menos de 0.15% habrá suficiente Zn en la capa de aleación ternaria para que, con el calentamiento, una mezcla completa entre el Zn del recubrimiento y el acero se pueda lograr en cuestión de segundos<sup>(32)</sup>.

Como se puede observar en la Figura 2.9, las curvas de solubilidad determinadas por el equilibrio del líquido ( $\eta$  más líquido) y  $\delta$ , respectivamente, intersectan a 0.135% a 460°C. Esta composición corresponde a la transición de la fase  $\delta$  a  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$  como la fase en equilibrio en líquido. Esta es una composición óptima para la producción de termogalvanizado en lo que a calidad del producto concierne<sup>(18, 36)</sup>. Contenidos mayores a éste pueden prevenir la formación de escorias en el fondo, mientras que la formación de la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  en la interfase es prácticamente imposible debido a la competencia de las fases  $\zeta$  y  $\delta$ <sup>(12)</sup>.

Se debe tener control sobre la formación de la capa de inhibición durante la inmersión en caliente, así como el rompimiento de esta capa para la nucleación y crecimiento de las fases Fe-Zn durante el recocido. El espesor, composición e identidad de las fases en esta capa de aleación son controladas por la concentración efectiva de Al en el baño y por la química del sustrato. El proceso del rompimiento de la capa de inhibición en la reacción de termogalvanizado inicia en las fronteras de grano de ferrita, al enriquecerse con Zn, para luego enriquecer toda la capa<sup>(36)</sup>.

Es por esto que la transformación de la capa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  a una capa de cristales  $\delta$  no es uniforme, entonces se puede notar que el tamaño de los granos de la capa de inhibición tiene una influencia significativa en la cinética del rompimiento de la inhibición durante el recocido<sup>(36)</sup>.

La sección transversal de la microestructura de los recubrimientos termogalvanizados ha sido clasificada como sigue<sup>(12)</sup>:

- Tipo 0 — recubrimiento sub-aleado conteniendo predominantemente fase  $\zeta$ .
- Tipo 1 — recubrimiento de aleación óptimo conteniendo menos de  $1 \mu\text{m}$  en la capa interfacial de  $\Gamma$  y una sobrecapa conteniendo fase  $\delta$  entremezclado con una pequeña cantidad de fase  $\zeta$ .
- Tipo 2 — recubrimiento sobrealeado con una capa de fase  $\Gamma > 1 \mu\text{m}$  y una sobrecapa conteniendo fase  $\delta$  con grietas de planos basales perpendiculares a la interfase recubrimiento/substrato y una ocasional capa superior de fase  $\zeta$ .

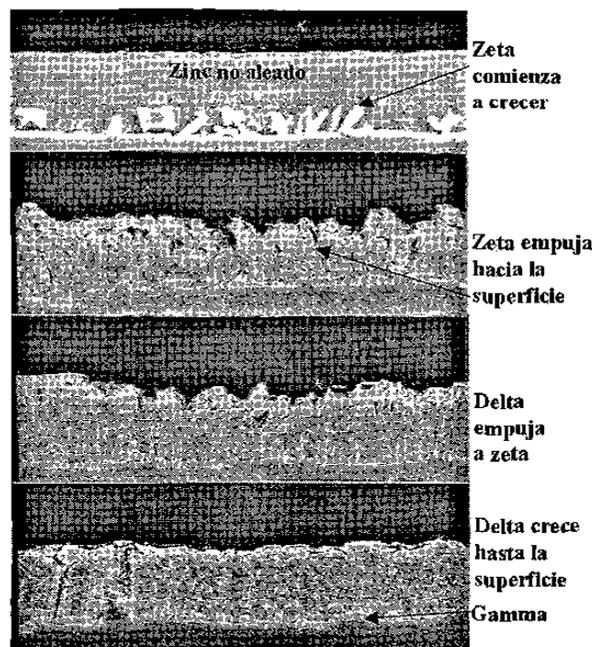
### 2.7.1 Cinética de formación de fases

La cinética de formación en gran medida dependerá en los parámetros de proceso y la composición del baño y del substrato de acero, aun así, la secuencia propuesta es la siguiente:

- t0 El acero desarrolla una capa interfacial Fe-Al durante el galvanizado por inmersión en caliente el cual, dependiendo en el contenido de Al en el baño de Zn, inhibe la formación de fases Fe-Zn. La eficiencia de la inhibición dependerá del contenido de Al en el baño, así como el tiempo de inmersión y la temperatura del baño.
- t1 La capa de inhibición Fe-Al se rompe durante el recocido causando nucleación y crecimiento de fase  $\delta$  en la interfase recubrimiento/acero. La razón de ataque de Zn dependerá de las adiciones de aleantes en el substrato, así como en el perfil de temperaturas en el proceso de recocido.
- t2 Mientras el recocido continua, el crecimiento difusional de la fase  $\delta$  en una morfología columnar se presenta. La fase  $\zeta$  previamente nucleada se transforma a fase  $\delta$ . Adicional fase  $\zeta$  puede nuclear debido a la sobresaturación de hierro en la fase líquida  $\eta$  o sobre enfriamiento. Una fase  $\Gamma$  interfacial se genera en la interfase del recubrimiento/acero.



- t3 Un agotamiento de Zn ocurre a largos tiempos de recocido resultando en un completo consumo de la fase  $\eta$  en la superficie del recubrimiento. La concentración de Fe se incrementa en el recubrimiento mientras la fase  $\delta$  continua formándose, empujando la fase  $\zeta$  a la superficie y manteniendo un espesor constante de  $1 \mu\text{m}$  en la fase  $\Gamma$ . Esto ha llevado a basarse en una medida de concentración de hierro de aproximadamente 10% como un requerimiento para el óptimo recubrimiento de termogalvanizado.
- t4 A tiempos de recocido mayores, el crecimiento difusional de la fase  $\delta$  continúa hacia la superficie del recubrimiento consumiendo la fase  $\zeta$ , mientras que se mantiene constante el espesor de la fase  $\Gamma$  en  $1 \mu\text{m}$ .
- t5 Una vez que la fase  $\delta$  ha alcanzado la superficie, esta sirve como el lado rico en Zn para el par de difusión entre el Fe-Zn/acero, permitiendo que continúe el crecimiento de la fase  $\Gamma$  a expensas de la fase  $\delta$ . La aparición de grietas ocurre a lo largo de los planos basales de la fase  $\delta$  paralelas a la interfase recubrimiento/substrato.

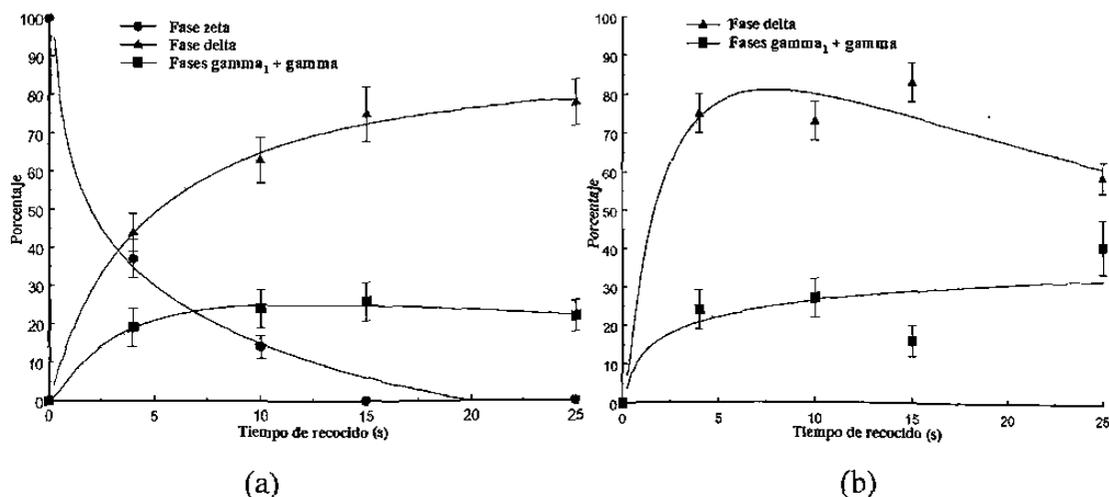


**Figura 2.14.** Etapas de la aleación entre el acero y el recubrimiento de zinc para producir recubrimiento termogalvanizado<sup>(35)</sup>.

### 2.7.2 Parámetros de proceso del termogalvanizado

Los parámetros involucrados en la producción de la microestructura y las propiedades deseadas en el termogalvanizado son complejos. Un buen control del proceso requiere que los efectos de la tasa de calentamiento, la temperatura y tiempo de sostenimiento, y las tasas de enfriamiento en la cinética de reacción Fe-Zn sea bien entendida para así poder obtener el recubrimiento óptimo con las propiedades deseadas<sup>(12)</sup>.

Uno de los parámetros más importantes en el proceso de termogalvanizado es la velocidad de la línea, la cual controla las variables dependientes del termogalvanizado, tal como (1) tasa de calentamiento, (2) pico o temperatura de sostenimiento, así como su tiempo y (3) tasa de enfriamiento. La velocidad de calentamiento durante el proceso de termogalvanizado debe de ser lo más alta posible para limitar el crecimiento de las fases  $\zeta$  y  $\Gamma$ <sup>(12)</sup>. La Figura 2.15 muestra el efecto de la temperatura de termogalvanizado con respecto a las fases generadas en el recubrimiento.



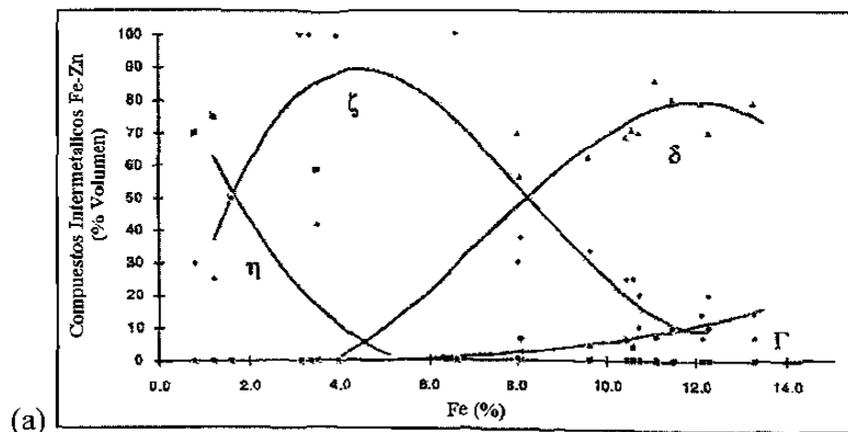
**Figura 2.15.** Composición de fases del recubrimiento como función del tiempo de recocido a una temperatura de (a) 482°C, la fase  $\zeta$  se forma inicialmente y decrece al

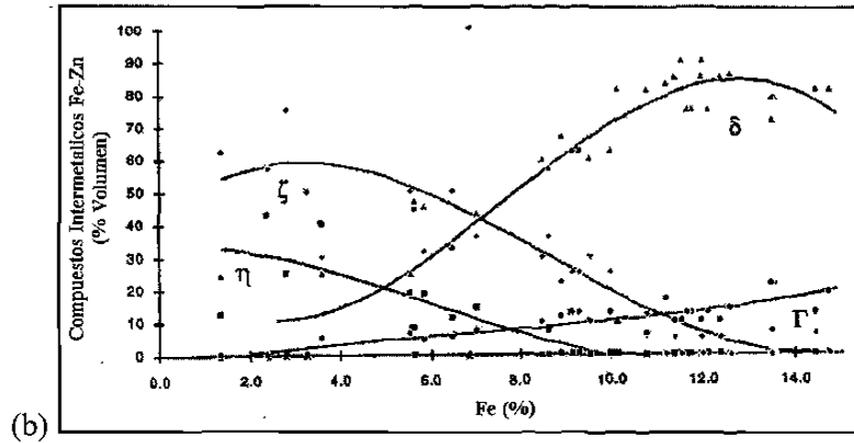
incrementarse el tiempo de recocido. (b) 538°C, la fase  $\zeta$  no se forma y la fase  $\delta$  alcanza un máximo después de un tiempo de recocido de 4 seg<sup>(37)</sup>.

Aunado a las variaciones en el proceso, las variaciones en la química del baño y la composición del sustrato influyen la microestructura final<sup>(12)</sup>. Estas variables han demostrado tener influencia en la formación de fases interfaciales que afectan la subsecuente formación de fases en el recubrimiento<sup>(38)</sup>.

La química del sustrato puede influenciar la microestructura del galvanizado a través de fenómenos tales como enriquecimiento superficial debido a oxidación selectiva, aleación de capas intermetálicas por elementos del sustrato y reducción de óxidos superficiales por el Al en el baño. C y P en el sustrato retardan la reacción de aleación entre el Fe y Zn durante el proceso de termogalvanizado. Se ha propuesto que estos elementos segregan a las fronteras de grano, lo que limita la difusión de los átomos de Zn en el sustrato de ferrita. Adiciones de Ti promueven la reacción de aleación al reducir el carbono libre<sup>(36)</sup>.

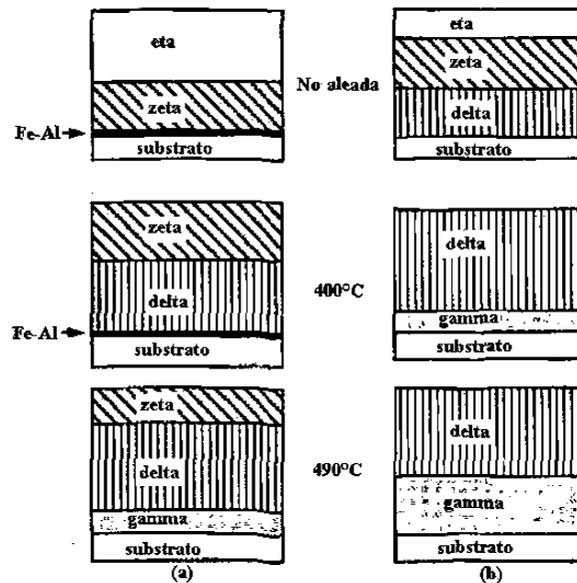
Los aceros refosforizados contienen significativamente más Al en sus sustratos que los aceros libres de intersticiales<sup>(38)</sup>. Estos aceros, ya que tienen capas de inhibición más gruesas, y existe segregación de P en las fronteras de grano, se reduce la formación de las fases Fe-Zn y requieren mayor tiempo para la difusión del Zn a través de la capa de inhibición<sup>(36)</sup>. La Figura 2.16 muestra este efecto en las fases formadas.





**Figura 2.16.** Compuestos intermetálicos Fe-Zn con respecto al contenido de hierro en el recubrimiento para sustratos de acero (a) refosforizado y (b) IF<sup>(38)</sup>.

Se ha encontrado que este tipo de acero es menos activo que el IF sobre un rango de temperaturas de recocido. Se reporta además que el P retrasa la formación de fase  $\Gamma$ , como se observa en la Figura 2.17<sup>(12)</sup>.



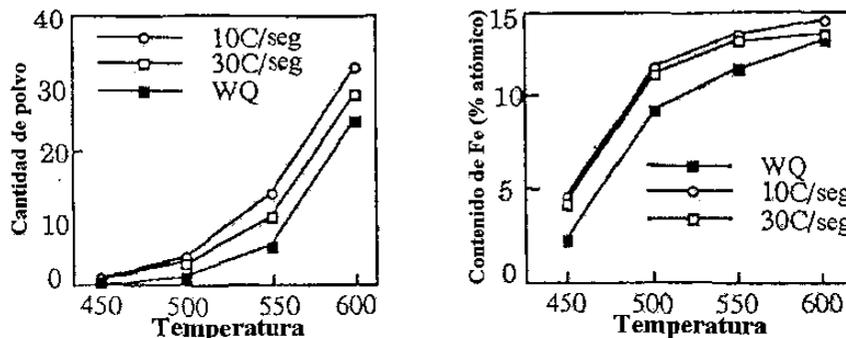
**Figura 2.17.** Esquema del desarrollo morfológico de fases para un acero (a) refosforizado y (b) libre de intersticiales<sup>(38)</sup>.

### 2.7.3 Integridad del recubrimiento

La formabilidad y otras propiedades de servicio de los recubrimientos termogalvanizados son muy sensibles a su composición y microestructura<sup>(36)</sup>. Uno de los mayores problemas concernientes a los recubrimientos termogalvanizados en aplicaciones automotrices es que están propensos a fracturarse durante operaciones de formado o doblado, resultando en la generación de polvo del recubrimiento, lo cual disminuye la protección contra la corrosión y causa defectos superficiales<sup>(41)</sup>. Este polvo es una separación parcial del recubrimiento que se genera por la deformación<sup>(39)</sup>.

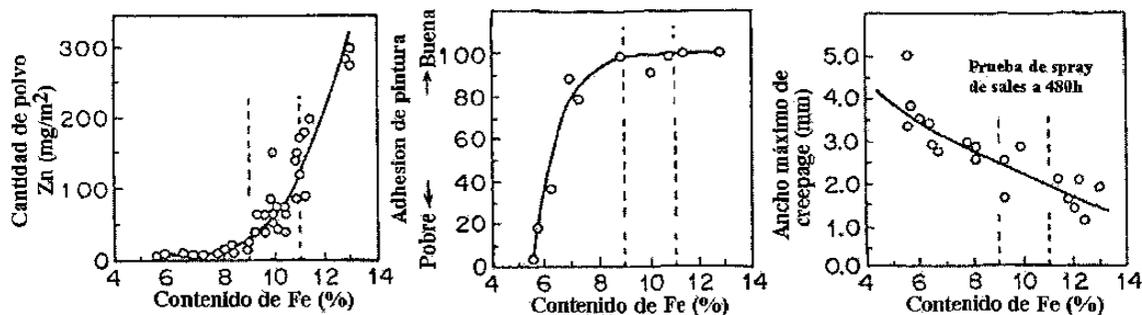
La generación de polvo en los recubrimientos termogalvanizados durante el formado es una función de muchos parámetros, principalmente relacionados con la práctica de producción. Una de las más importantes características del recubrimiento que impacta la tendencia a generar polvo es el espesor del recubrimiento, en donde la cantidad de polvo aumenta directamente con el incremento del espesor del recubrimiento<sup>(35)</sup>. Además de esto, la generación de polvo durante deformación ha mostrado depender del espesor de las fases de Fe-Zn en el recubrimiento<sup>(41)</sup>.

Se ha mostrado que la generación de polvo de los recubrimientos termogalvanizados depende de la fase  $\Gamma$ , el espesor de la fase  $\delta$  y el espesor de la fase  $\Gamma + \delta$ . La resistencia a generar polvo se reduce con un incremento en el porcentaje de la fase  $\delta$ , sin embargo, esta fase incrementa significativamente la generación de polvo cuando está expuesta en la superficie del recubrimiento, considerando esto, un incremento en el porcentaje de la fase  $\zeta$  en la superficie del recubrimiento causa que la carga de formado se incremente, lo que mejora la formabilidad, reduciendo la generación de polvo<sup>(41)</sup>. La obtención de estas fases representa el grado de aleación del recubrimiento, que se obtiene a la temperatura de termogalvanizado, la variación de estos parámetros con respecto a esta temperatura se puede apreciar en la Figura 2.18.



**Figura 2.18.** Variación en la cantidad de polvo y contenido de Fe en el recubrimiento con la temperatura de termogalvanizado<sup>(40)</sup>.

Como se muestra en la Figura 2.19 el incremento en el grado de aleación mejora la adhesión de pintura y la resistencia a la corrosión, sin embargo, la cantidad de el polvo también aumenta<sup>(39)</sup>.



**Figura 2.19.** Cambios en las características del recubrimiento con el contenido de Fe en el recubrimiento termogalvanizado<sup>(39)</sup>.

La fase dura  $\Gamma$  no es crucial en la generación de polvo si su espesor se limita a un pequeño valor, sin embargo se sabe que la zona más frágil en el recubrimiento termogalvanizado es la zona entre las fases  $\Gamma$  y  $\delta$ , la pérdida de parte de la capa del recubrimiento ocurre en la interfase entre estas capas<sup>(39, 41)</sup>. Considerando esto, una estructura óptima para aplicaciones de formado sería la que presente fase  $\zeta$  en la superficie del recubrimiento y mínima fase  $\Gamma$  en el sustrato<sup>(41)</sup>.