

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“EFECTO DEL PROCESAMIENTO INDUSTRIAL EN EL CONFORMADO  
MECÁNICO DE RECUBRIMIENTOS GALVANNEAL”**

**Por:**

**SANTIAGO ALEJANDRO VAZQUEZ BECERRA**

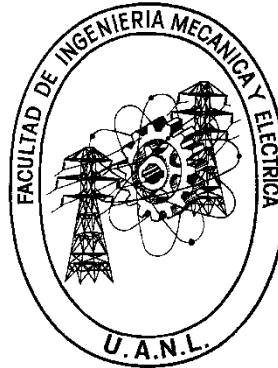
**EN OPCIÓN AL GRADO DE:**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN**

**19 DE DICIEMBRE DEL 2018**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“EFECTO DEL PROCESAMIENTO INDUSTRIAL EN EL CONFORMADO  
MECÁNICO DE RECUBRIMIENTOS GALVANNEAL”**

**Por:**

**SANTIAGO ALEJANDRO VAZQUEZ BECERRA**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN**

**19 DE DICIEMBRE DEL 2018**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Efecto del procesamiento industrial en el conformado mecánico de recubrimientos galvanneal” realizada por el alumno “Santiago Alejandro Vázquez Becerra”, con número de matrícula 1880642, sea aceptada para su defensa como opción al grado de “Maestría en Ciencias de la Ingeniería Automotriz”

El Comité de Tesis

---

Dra. Sugeheidy Yaneth Carranza Bernal

Asesor

---

Dr. Omar García Rincón

Revisor

---

Dr. Jesús Alejandro Sandoval Robles

Revisor

Vo. Bo.

---

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 19 de diciembre del 2018

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por permitirme vida y salud para concluir con esta etapa de mi vida.

A mi familia por acompañarme a través de su apoyo, cariño y comprensión en este trayecto, a mis padres agradezco por los innumerables consejos, por estar siempre alentándome a perseguir mis sueños y su inspiración a seguir adelante.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado, a la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la oportunidad de estudiar en sus instalaciones y la formación académica de alta calidad con la que siempre me guiaron mis maestros, por el apoyo en conocimientos, material y facilidades de uso de equipo para realizar este proyecto.

A la empresa Ternium por la confianza depositada para realizar este proyecto dentro de sus instalaciones, por todo su apoyo en materiales, recursos y la disposición de laboratorios y personal técnico.

Al invaluable apoyo de mis maestros que aportaron a través de sus conocimientos, ayuda y comentarios, la guía para desarrollar este proyecto de la mejor manera. A la Dra. Sugeheidy Carranza por su tiempo, palabras de ánimo y disposición de apoyarme a lo largo de esta meta. Al Dr. Omar Garcia por la guía en la consecución de este proyecto, aportes y compromiso en la investigación. Al Dr. Jesus Sandoval por todo su apoyo, disposición y los consejos recibidos.

A mis compañeros y amigos con quienes compartí durante este tiempo y con los cuales viví una grata experiencia.

**DEDICADA A:**

**MIS PAPAS SANTIAGO Y ARACELY QUIENES ME HAN APOYADO EN MIS  
PROPÓSITOS, GUIADO CON SUS CONSEJOS Y DADO SU CARIÑO  
SIEMPRE.**

## RESUMEN

Los recubrimientos de galvanneal son de gran importancia debido al impacto que tiene en el producto terminado, especialmente en la industria automotriz, donde la exigencia tanto en las características del sustrato como del recubrimiento tiene que cumplir con ciertos estándares de calidad y propiedades que se desean en el material. Este estudio se enfocó al análisis de lámina de acero HSLA con recubrimiento de galvanneal y su relación con el comportamiento del material.

Para esto se utilizó tres muestras de lámina de acero con especificaciones individuales. Se inició con la prueba de Doble Olsen para tener una medida cuantitativa de la calidad del recubrimiento, midiendo la cantidad de polvo desprendido denominado powdering en inglés, después se realizaron diferentes estudios de caracterización en el recubrimiento para conocer la composición química de los elementos que conforman la capa de galvanneal, la distribución de elementos presentes y las condiciones en que se encontraba dicho recubrimiento.

Con la información obtenida de los diferentes análisis y la consulta de diversos estudios de investigaciones relacionadas a este tema, se construyó una comparativa de ambos resultados que nos permitieron llegar a una conclusión.

Se encontró que de las tres muestras, una presentaba características cercanas al grado óptimo en el recubrimiento y este se relacionó, en mayor medida, a variables de procesamiento, como tiempo de estadía dentro del horno de aleación; mientras que a las otras dos muestras, además del procesamiento lo que más influyó en el comportamiento de la capa galvanneal fue la composición química del sustrato metálico; elementos de aleación como Mn y C se identificó que promovieron un efecto negativo en la adherencia y el grado de pulverización.

## INDICE

<b>Agradecimiento</b>	<b>IV</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>V</b>
<b>Resumen</b>	<b>VI</b>
<b>Capítulo I. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1- Galvanizado	1
1.1.1- Técnica de Galvanizado	2
1.2- Galvanneal	3
1.3- Intermetálico	4
1.4- Técnicas de Caracterización de Recubrimientos	7
1.4.1- Espectrometría por Emisión de Descargas Luminosas (GDOES)	7
1.4.1.1- Principio	8
1.4.1.2- Operación	9
1.4.2- Prueba de Doble Olsen	10
1.4.2.1- Método Cuantitativo	10
1.4.2.2- Método Cualitativo	11
1.5- Acero de Alta Resistencia y Baja Aleación (HSLA)	12
1.6- Acero Libre de Intersticiales (IF)	13
<b>Capítulo II. Antecedentes</b>	<b>14</b>
2.1- Investigaciones Relacionadas	15
2.2- Planteamiento del Problema	31
2.3- Hipótesis	31
2.4- Objetivo General	32
2.4,1- Objetivos Específicos	32

<b>Capitulo III. Metodología</b>	<b>33</b>
3.1- Ensayo Doble Olsen	<b>35</b>
3.2- Análisis Metalográfico	<b>36</b>
3.3- Microscopia Electrónica de Barrido	<b>38</b>
3.4- Espectrometría por Emisión de Descargas Luminosas (GDOES)	<b>39</b>
<b>Capitulo IV. Análisis de Resultados</b>	<b>41</b>
4.1- Prueba Doble Olsen	<b>41</b>
4.2- Análisis Metalográfico	<b>43</b>
4.3- Microscopia Electrónica de Barrido	<b>46</b>
4.4- Espectrometría por Emisión de Descargas Luminosas (GDOES)	<b>60</b>
<b>Capitulo V. Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>Referencias</b>	<b>74</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>80</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>84</b>



# **CAPITULO I**

## **INTRODUCCION**

La presente tesis consiste en un proceso de caracterización de láminas de acero con galvanneal, para identificar las causas de sus propiedades y defectos al ser procesado mecánicamente, mediante el conocimiento de su composición y antecedentes.

Para un mayor entendimiento a continuación se describe brevemente el proceso de galvanizado, así como el funcionamiento de algunos equipos y técnicas de caracterización utilizados en este trabajo, en los cuales se documenta con detalle trabajos realizados anteriormente en el área, así como los resultados obtenidos durante la metodología, análisis y conclusiones de esta investigación.

### **1.1 Galvanizado**

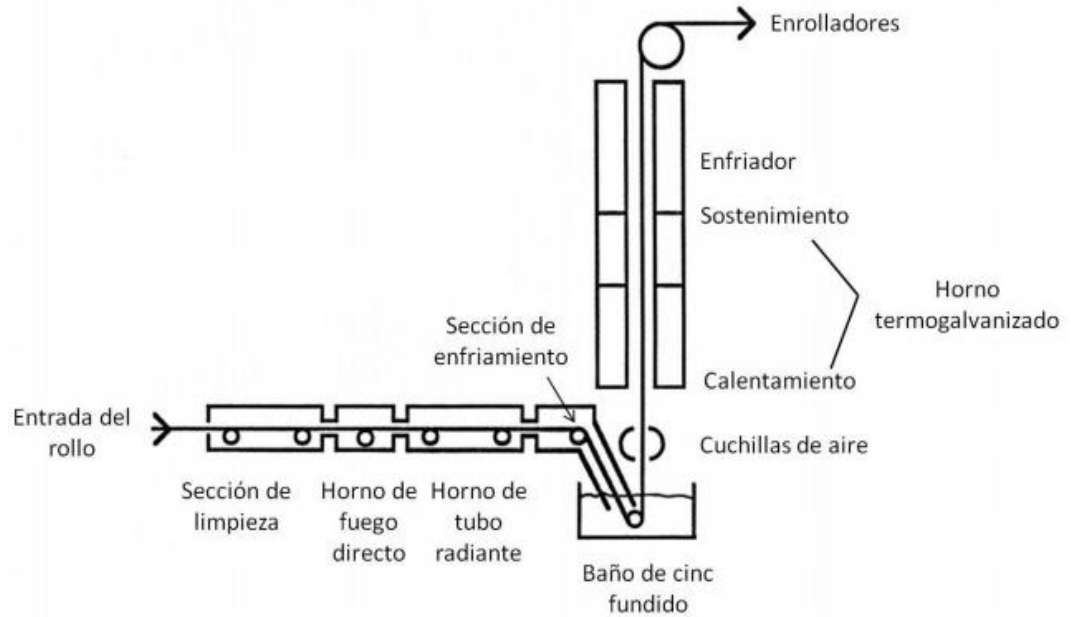
Existen diferentes métodos para realizar el galvanizado de lámina de acero, uno de los procesos comerciales ampliamente utilizado en la industria es el de inmersión en caliente, el cual consiste en aplicar una capa protectora de recubrimiento del metal fundido; donde ocurre una reacción metalúrgica llamada difusión donde el acero se sumerge en el baño de zinc. En esta reacción, ocurre la difusión del zinc hacia el substrato de hierro y en forma viceversa, del hierro hacia el recubrimiento, formando las fases intermetálicas Fe-Zn. En el galvanizado es típico añadir de 0.1 a 0.2% de Al en el baño ya que se busca suprimir la formación de las capas intermetálicas de Fe-Zn, resultando una capa

de zinc puro, la cual incrementa la ductilidad del recubrimiento, ya que el aluminio forma una barrera de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ [1].

Existe una extensa gama de espesores de recubrimientos de resistencia a la corrosión para la chapa de acero galvanizado, pero esto a su vez representa un problema en la industria automotriz debido a que espesores mayores a 6  $\mu\text{m}$  pueden afectar la conformabilidad, soldadura por puntos y pintabilidad. El recubrimiento galvanneal, sin embargo, oscila entre 5 y 11  $\mu\text{m}$  y aporta ventajas sobre el acero galvanizado en cuanto a buen aspecto superficial, mejora la pintabilidad y la soldabilidad por puntos, además de proporcionar buena resistencia a la corrosión, especialmente en condiciones de pintado. [2]

### **1.1.1-Técnica de Galvanizado**

Uno de los procesos de galvanizado más utilizados es el denominado “inmersión en caliente” (hot-dip en inglés) de línea continua (Figura 1.1), en el cual inicialmente la lámina de acero se limpia de residuos de aceite utilizando un baño químico y a través de un proceso mecánico continuo, para después pasar por una atmósfera de nitrógeno e hidrógeno que removerá el óxido presente en la superficie, posteriormente la lámina de acero puede calentarse a aproximadamente 700 °C para recristalizar, sin embargo, esta temperatura debe bajar antes de entrar en la olla que contiene el zinc fundido donde tiene lugar el recubrimiento. La lámina sale del líquido con una fina capa de zinc líquido adherida a la superficie. Las navajas de gas controlan el espesor del recubrimiento final y proporcionan un enfriamiento rápido. Existen una amplia variedad de post procesos que pueden aplicarse, uno de ellos es el recocido en el horno para el caso del proceso galvanneal [3] [4].



**Figura 1.1 Esquema de una línea de galvanizado por inmersión en caliente.**  
**[Soldabilidad de aceros IF y HSLA Galvanizados para Aplicaciones Automotrices,**  
**Miguel Fernando Delgado Pamanes, UANL, 2014]**

## 1.2 Galvanneal

El proceso de Galvanneal consiste en el tratamiento térmico de recocido posterior al galvanizado, se recalienta inmediatamente después entre 500 y 565 °C manteniendo durante unos segundos el revestimiento, por lo cual, la capa de zinc se alea con el acero por medio de difusión.

Durante el proceso de galvanizado se desea inhibir las fases de aleación, para esto se añade aproximadamente un 0.2% de aluminio en el contenido del baño. En el proceso de Galvanneal, se busca suprimir la formación de fases intermetálicas sólo durante la etapa de inmersión en el baño de zinc, para control del espesor en la capa del recubrimiento. Por lo tanto, se agrega Al en un intervalo de 0.12-0.14% en el baño de zinc, para que de esta forma, la capa inhibidora pueda ser desintegrada durante el tratamiento térmico posterior en el horno de galvanneal [5].

Resultando en la formación de la fase *Zeta*  $\zeta$  ( $\text{FeZn}_{13}$ ) baja en hierro, en la superficie del recubrimiento, mientras que en la interfase más cercana al acero base, se forman las fases *Gamma'*  $\Gamma_1$  ( $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ) y *Gamma*  $\Gamma$  ( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) ricas en hierro, algunos autores atribuyen las propiedades físicas y químicas del acero con galvanneal a la fase *Delta*  $\delta_1$  ( $\text{FeZn}_7$ ) [6]. Cabe mencionar que el proceso de galvanneal en los aceros mejora la resistencia a la corrosión, adherencia de pinturas, soldabilidad y formabilidad en comparación con los aceros galvanizados [7]. La composición; la soldabilidad, resistencia a la corrosión y la formabilidad dependen de la estructura del recubrimiento de galvanneal y es sensible a la presencia de fases compuestas con diferentes propiedades mecánicas [8]

Una problema de productos obtenidos por el proceso de galvanneal es el denominado *powdering* en inglés (refiriéndose a la desintegración de este recubrimiento) durante el proceso de conformado de la lámina, que se inicia en forma de grietas en la parte más frágil del intermetálico (en la fase *Delta* y probablemente en la *Gamma* no visible) para propagarse a la fase *Zeta* [9] y después desprenderse a manera de pulverización (*powdering*) u hojuelas (*flakes*), afectando sus propiedades. Algunos autores relacionan este efecto directamente con la temperatura del horno galvanneal, el incremento en el contenido de aluminio, la temperatura del baño de Zn y el grado de acero [10]. Además del direccionamiento en sus planos basales y la textura del sustrato [11].

### 1.3 Intermetálico

El proceso de difusión entre el sustrato y el baño de zinc resulta en la capa de revestimiento a su vez formada por capas de fases Fe-Zn dentro del intermetálico, estas capas que empiezan en la superficie y están conformadas por la fase  $\zeta$  (*Zeta*),  $\delta$  (*Delta*) y  $\Gamma$  (*Gamma*), representan diferente porcentaje de Fe que pudo migrar a la capa de zinc y presentan propiedades distintivas.

Se agrega pequeñas cantidades de Al al baño de Zn para controlar la reacción Fe-Zn la cual forma rápidamente una delgada capa de  $Fe_2Al_5$ , a esta formación se le conoce comúnmente como capa de inhibición, esta capa de inhibición tiene que ser descompuesta para que el intermetálico Fe-Zn pueda ser formado durante el galvanneal. La cinética de reacción del galvanneal está determinada por la descomposición de la capa inhibidora y la reacción Fe-Zn ya que ambos ocurren en la capa intermetálica y ambos procesos son influenciados por la composición química del acero, la temperatura y la atmosfera del recocido [12].

El proceso de disolución del hierro en la capa de zinc comienza cuando los átomos de hierro son separados de la superficie de la lámina, después algunos átomos de zinc se separan por la introducción de los átomos de hierro y finalmente se mezcla los átomos de hierro entre los átomos de zinc de manera secuencial, dependiendo del número de átomos de hierro que escapen del sustrato de acero será la cantidad de átomos de hierro en disolverse con el zinc [13].

El crecimiento del compuesto intermetálico durante el galvanneal inicia a los  $450^{\circ}C$  mediante la formación de cristales  $\zeta$  en forma de columna seguido por una reacción de desprendimiento con la cual se genera las fases  $\zeta$  ( $FeZn_{13}$ ),  $\delta$  ( $FeZn_7$ ) y T ( $Fe_3Zn_{10}$ ). La presencia de cristales de vástago típicos de la fase zeta ( $\zeta$ ) y cristales columnares de la fase *Delta* ( $\delta$ ), resultando un recubrimiento de múltiples capas intermetálicas [14]. Usualmente la capa *Gamma* constituida por las fases *Gamma* y *Gamma'*, suele ser muy delgada [15].

En la figura 1.2 observamos que el proceso de formación de la capa de galvanneal puede ser interpretada como la combinación de la reacción de las aleaciones elementales que se mencionaron, esta reacción precede a la formación del compuesto Fe-Al a través de los cristales  $\zeta$  y la reacción de desprendimiento.

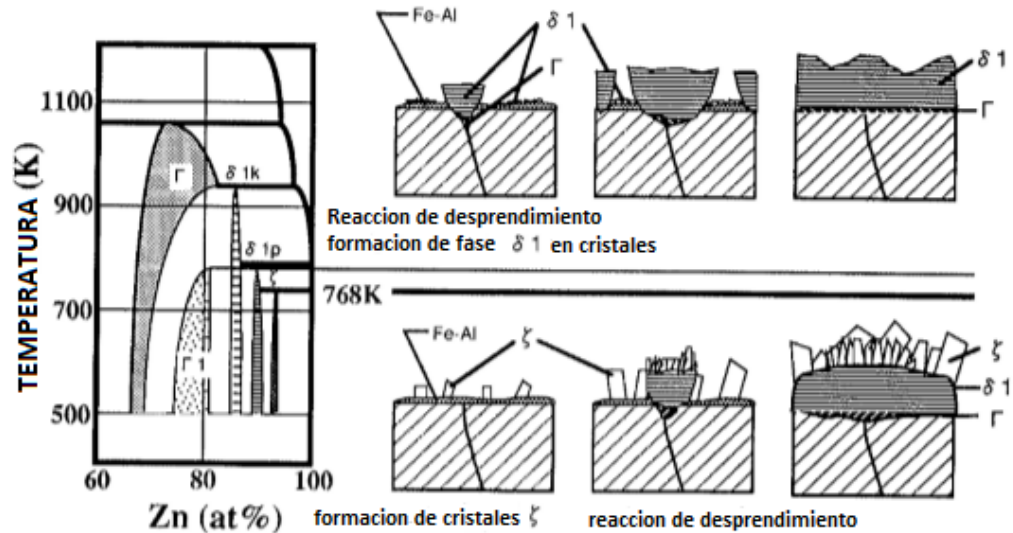


Figura 1.2, Formación y crecimiento de la capa de compuesto intermetálico de Fe-Zn con relación a la temperatura de aleación.

[Alloying Reactions in Hot Dip Galvanizing and Galvannealing Processes, Jun-ichi Inagaki et al. Japan 1995]

Esto ocurre debido a que, al comienzo del proceso de recocido, la capa de inhibición comienza a descomponerse como Al difuso en el sustrato de Fe. Existen discrepancias en la literatura sobre los mecanismos de formación de los intermetálicos. Algunos autores lo describen como un mecanismo de difusión sólido, mientras que otros discuten la difusión sólida y propone una disolución de fases en líquido sobresaturado que precipita otra fase. En la literatura se menciona que la temperatura de recocido controla el mecanismo que se llevará a cabo, ya que los elementos de aleación del sustrato tienen un efecto sobre la cinética del recocido del recubrimiento; y al controlar la temperatura y el tiempo en el proceso de recocido, se pueden producir diferentes combinaciones de fases intermetálicas. Además, el espesor de la fase  $\Gamma$  también puede controlarse por la cantidad de Al en el baño de Zn, así como por las condiciones de recocido [16]. En este caso, los primeros intermetálicos en formarse son las fases  $\Gamma$  en la interfaz con el sustrato y la fase  $\delta$  que se nuclea a partir del zinc líquido. Se ha informado que la difusividad de Zn en Fe es más rápida que la

difusividad de Fe en Zn, lo que respalda la evidencia de que las fases intermetálicas T son las primeras en formarse [17].

Fases del intermetálico:

Fase  $\zeta$  (*Zeta*): es definida generalmente por la formula  $\text{FeZn}_{13}$ , con un contenido de Fe del 5-6.2% de peso y cristaliza en un sistema monoclinico centrado en las bases.

Fase  $\delta$  (*Delta*): recientemente se encontró dos diferentes formaciones de cristales equivalentes con esta fase,  $\text{FeZn}_7$  y  $\text{FeZn}_{10}$ , presenta contenidos de Fe del 7-11.5% de peso y una estructura cristalina hexagonal (descrito por autores como una formación de icosaedro irregular).

Fase  $\Gamma$  (*Gamma*): es definida por dos fases la  $\Gamma'$  con la formula  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ , y contenido de Fe del 17-19% en peso; y la fase  $\Gamma$  que usualmente se representa por la formula  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ , con un contenido de Fe del 23-28% en peso y un sistema cristalino Cubico Centrado en las Caras (FCC) y Cubico Centrado en el Cuerpo (BCC) respectivamente [18] [19].

#### **1.4- Técnicas de Caracterización de Recubrimientos**

Existen diversas técnicas para caracterizar recubrimientos, en el caso de esta investigación dos de las técnicas utilizadas para identificar el desempeño del recubrimiento y la composición química que lo conforma se describen a continuación:

##### **1.4.1- Espectrometría por Emisión de Descargas Luminosas (GDOES)**

Es una técnica utilizada para identificar de manera cuantitativa la concentración de elementos en una muestra. Es una herramienta muy útil para realizar análisis de elementos en la superficie, perfiles de composición en profundidad, así como caracterización de capas finas, depositadas o crecidas en un sustrato (de espesor  $< 100$  nm) según normas ISO.

### 1.4.1.1- Principio

El termino Descarga Luminosa o GD por sus siglas en ingles refiere a un plasma luminoso, donde los electrones libres generan átomos de gas excitados mediante colisiones, que terminaran relajándose a sus estados basales con emisión de fotones por lo cual el plasma emite luz [20].

El termino en inglés sputtering físico o erosión es la extracción de átomos de una superficie solida a consecuencia del impacto de partículas energéticas como proyectil. Donde un átomo es eyectado si la energía que este recibe es mayor que la de su enlace a la superficie como se muestra en la figura 1.3 [21].

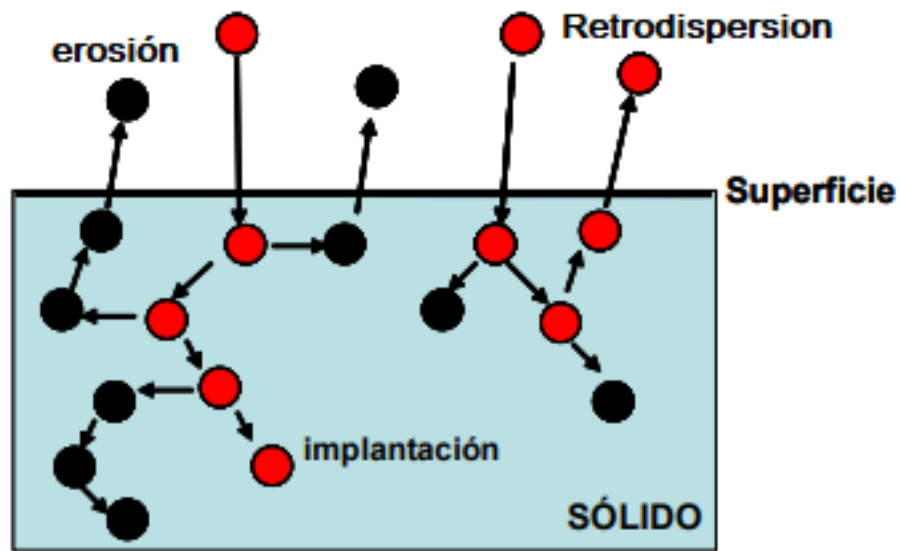


Figura 1.3 Representación esquemática del fenómeno de erosión (sputtering)  
[Federici G. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors, Nuclear Fusion, 2001]



### 1.4.1.2- Operación

Para iniciar la muestra debe ponerse en contacto con el emisor de descargas luminosas GD analítico, en el interior los átomos de gas ionizados se aceleran en dirección de la muestra, donde se provocará el desprendimiento (sputtering) de los átomos superficiales debido al impacto de los iones, los cuales migrarán hacia el interior del plasma donde ocurren colisiones con los electrones y/o metaestables del gas provocando su excitación. Estos átomos desprenderán energía en forma de fotones al volver a su estado energético fundamental, lo que permitirá detectar los elementos presentes en la muestra al medir su espectro característico mediante un espectrómetro (Figura 1.4) [22].

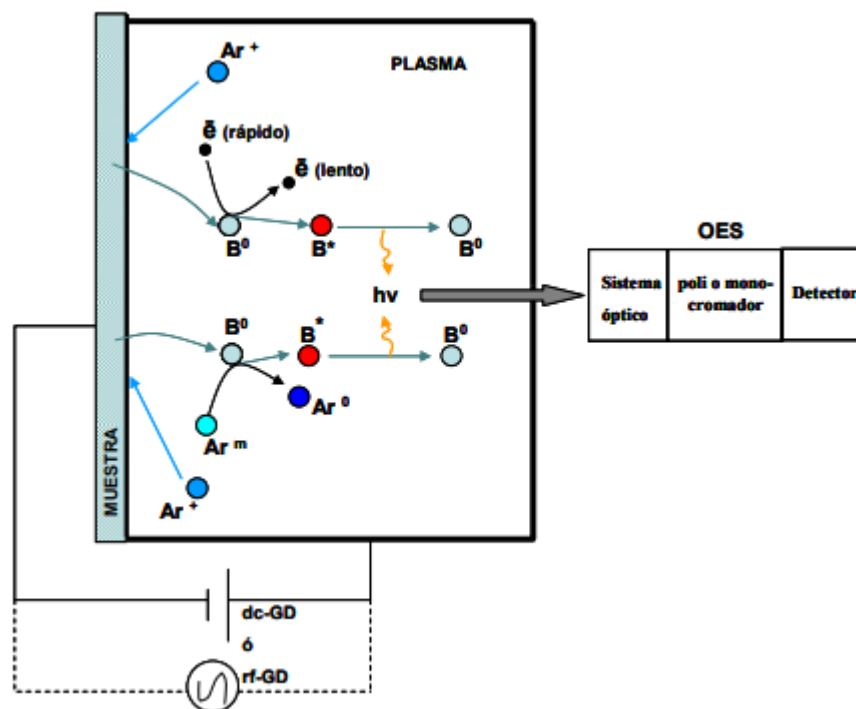


Figura 1.4 Esquema del principio de operación en GDOES  
[Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica,  
Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion, A. B. Martín-  
Rojo, et. al., Laboratorio Nacional de Fusión por Confinamiento Magnético, Ciemat,  
España, 2013]

Esos dispositivos funcionan con un gas inerte (generalmente Ar) a baja presión que se inyecta a través del ánodo y se bombea hacia el exterior, además consta de una pequeña cámara de vacío cilíndrica, la muestra que actúa como cátodo, un ánodo hueco y una ventana a través de la cual se recogerá la luz emitida [23].

#### **1.4.2 Prueba de Doble Olsen**

La pulverización puede ser evaluada mediante varios métodos, la prueba de adherencia denominada de doble Olsen es una medida que se puede realizar en forma cuantitativa y cualitativa de las partículas de recubrimiento que se desprenden de la lámina de acero con galvanneal, con dimensión menor al grosor del recubrimiento,

La mejor manera de medir la calidad del producto es comparando el índice de pulverización con el comportamiento de la pulverización en el rendimiento actual en el taller de prensado, incluyendo severidad de profundidades y estiramientos, en este estudio las características de pulverización del galvanneal se obtuvieron en comparación con el gráfico estándar.

##### **1.4.2.1- Método Cualitativo**

Una muestra de 100 x 100 mm es probada en una prensa Erichsen como lo muestra el diagrama esquemático en la figura 1.5. Primero se coloca la cara a ser probada en el indentador (paso 1). La primera punzada es de 8.9 mm de profundidad (paso 2). Se invierte el indentador, se vuelve a centrar la muestra y se realiza una segunda punzada con un desplazamiento de 15.2 mm (paso 3). Por último, la cantidad de polvo de hierro depositada en la periferia es comparada con la gráfica de estándares y se determina un índice de pulverización.

### 1.4.2.2- Método Cuantitativo

Paso 1: se obtiene una muestra de 100 x 100 mm la cual se pesa en una báscula de precisión, para obtener el peso inicial.

Paso 2: la cara a ser probada es puesta sobre el indentador de la prensa Ericcian y se realiza una punzada de 8.9 mm de profundidad.

Paso 3: el indentador se invierte, se centra la muestra y se realizar una segunda punzada con un desplazamiento de 15.2 mm.

Paso 4: el polvo formado fuera de la superficie del recubrimiento en la periferia de la copa es retirado. Todo el polvo formado se limpia de la muestra y esta se vuelve a pesar en la báscula de precisión. La diferencia entre el peso inicial y final es la perdida por pulverización y se registra como miligramos de valor de pulverización.

Este método cuantitativo para determinar la pulverización nos brinda un resultado más preciso [24].2

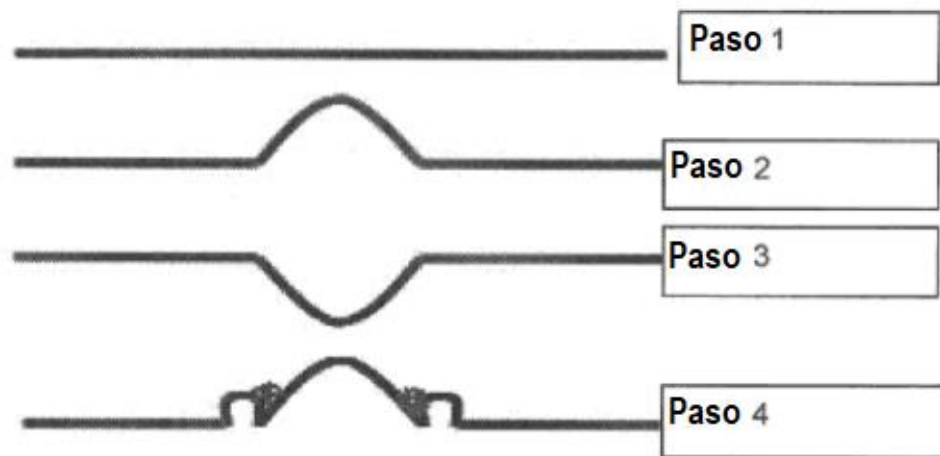


Figura 1.5 Diagrama esquemático de una prueba de pulverización de Doble Olsen [Khan K. 2012, Schematic Diagram of Double Olsen Powdering Test, Effect of Process Parameters on Powdering Characteristics of Galvannealed Materials]

## 1.5 Acero de Alta Resistencia y Baja Aleación (HSLA)

Los aceros de alta resistencia y baja aleación proporcionan mejores propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en comparación con los aceros al carbono convencionales, están diseñados para cumplir con ciertas propiedades mecánicas, mas no poseen una composición química específica, por lo tanto, ésta puede variar dependiendo del requerimiento necesario en su aplicación [25].

Estos se dividen en seis categorías principales

1- **Aceros de intemperie**, con aleantes fósforo y cobre para mejorar la resistencia a la corrosión y el endurecimiento por solución sólida.

2- **Microaleado ferrítico-perlíticos**, con pequeñas adiciones de fuertes elementos que forman carburos o carbonitruros, niobio, vanadio y/o titanio, para endurecimiento por precipitados, refinamiento de grano y un posible control de la temperatura de transformación.

3- **Aceros de laminación perlíticos**, que puede incluir acero al carbono con manganeso y elementos aleantes para mejorar la resistencia, tenacidad, formabilidad y soldabilidad.

4- **Acero de ferrita acicular (bainita de bajo carbono)**, con buena combinación entre esfuerzo de cedencia, soldabilidad, formabilidad y buena tenacidad.

5- **Aceros de doble fase**, con una estructura martensítica dispersa en una matriz ferrítica, con buena combinación de ductilidad y alta resistencia a la tracción.

6- **Aceros con control de la forma de inclusiones**, con la adición de calcio, zirconio, titanio o tierras raras que cambian la forma de las inclusiones de sulfuros de alargados a glóbulos dispersos casi esféricos, mejorando la ductilidad y la tenacidad en espesor transversal.

## 1.6 Acero Libre De Intersticiales (IF)

El acero libre de intersticiales (Interstitial Free: IF) es una aleación de elevada pureza que tiene un contenido mínimo de C y N; en el caso de los aceros con ultra bajo carbono los elementos intersticiales se remueven de la matriz añadiendo titanio y niobio en cantidades mayores que sus equivalentes. Este tipo de acero exhibe propiedades únicas, como un bajo punto de cedencia, no se envejece, tiene una gran ductilidad, una alta relación de deformación plástica y es adecuado para producción en las líneas de recocido continuo y galvanización [26].

Para mejorar lo relativo a la baja resistencia se usa el refinamiento de grano, más aún la ultra refinación del grano, que no perjudica la ductilidad. Además, es posible producir contenidos de carbono de 0.002 a 0.005 %, lo cual da un acero de extremada formabilidad. Estos aceros se usan ampliamente debido a su excelente trabajabilidad (prácticamente libre de precipitados de carburo en los límites de grano) y también por sus propiedades mecánicas resultantes de la incorporación de elementos de aleación tales como Mn, P o Si. En estos aceros, la cinética de reacción entre el hierro y el zinc es más lenta que en un acero convencional, por lo que su recocido requiere un tiempo más largo y una temperatura más alta para lograr el desarrollo de una capa intermetálica de Fe-Zn con una composición promedio de 10 % en peso de Fe [27] [28].

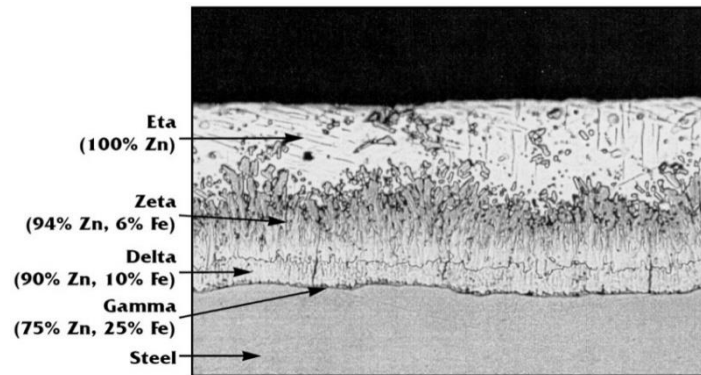
## **CAPITULO II**

### **ANTECEDENTES**

La primera patente relacionada con el galvanneal fue obtenida por la empresa Keystone Steel and Wire (Peoria, Illinois, EUA) en 1923 para el procedimiento de revestimiento y tratamiento de materiales que tienen una base de hierro, con referencia específica a los alambres de hierro.

Pero fue hasta los años 90, cuando los recubrimientos base Zn fueron utilizados por la industria automotriz, con recubrimientos en baño caliente, electrogalvanizados entre otros, dependiendo de la parte dentro del bastidor del automóvil donde se fuera a utilizar. Debido a que el galvanneal aporta ventajas sobre el acero galvanizado en cuanto a buen aspecto superficial, mejora la pintabilidad, mejor soldabilidad por puntos y buena resistencia a la corrosión, especialmente en condiciones de pintado.

Un efecto del proceso galvanneal es que las fases intermetálicas de Fe-Zn son quebradizas y tienden a fracturarse y separarse del recubrimiento durante las operaciones de conformado de la lámina, lo cual reduce la calidad del material y provoca daños a las herramientas de conformación (figura 2.1).



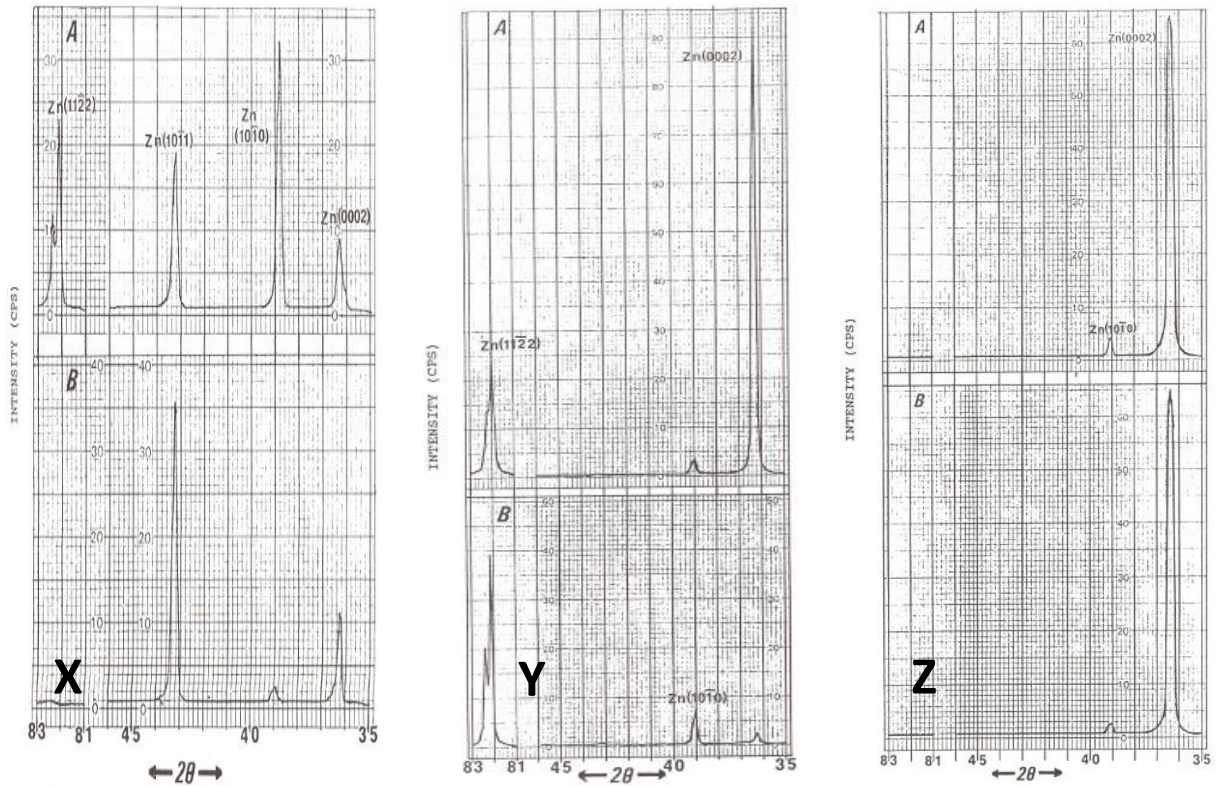
**Figura 2.1. Micrografía de galvanizado en caliente con sus fases y porcentajes de Fe-Zn.**  
 (American Galvanizers Association, Zinc Coatings, Englewood CO, 2000 [2])

## 2.1- Investigaciones Relacionadas

Uno de los primeros estudios sobre el comportamiento de la textura en el recubrimiento de Zn del proceso de galvanizado lo encontramos en 1990 donde V. Rangarajan et al. analizaron tres muestras de aceros galvanizado recubierto en baño caliente de Zn, con diferentes tamaños de lentejuela y texturas cristalográficas como lo muestra la tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Tamaño de hojuela y textura de muestras galvanizadas**

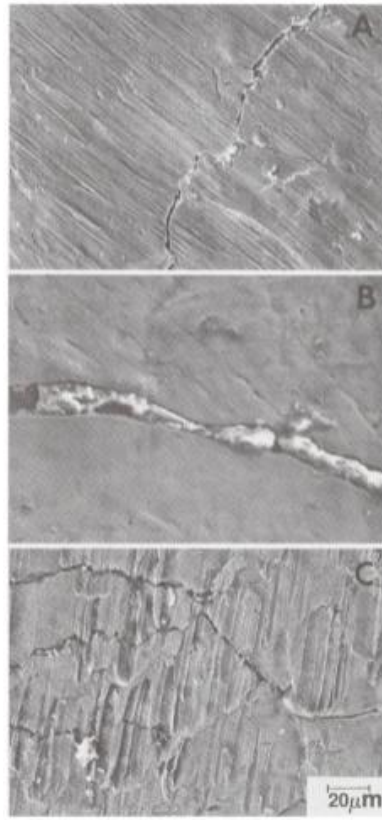
Código de muestra	Relación de tamaño de lentejuela	Relación de textura basal
X	Grande	Moderada
Y	Grande	Fuerte
Z	Chica	Muy fuerte



**Figura 2.2. Difractogramas de las muestras X, Y y Z, en diferentes puntos de la muestra (A y B). (Deformation Behavior of Hot Dip Galvanized Coatings in Complex Sheet Metal Forming, V. Rangarajan, C.A. Natalie, D.K. Matlock, and G. Krauss. J. Mater. Shaping Technol. 1990)**

Los resultados de la difracción de rayos X o XRD por sus siglas en inglés, (figura 2.2), demostraron que una fuerte textura del plano basal es desfavorable para el deslizamiento y contribuye al agrietamiento durante la deformación por tensión lo cual provoca un desarrollo de oxidación en la zona. La figura 2.3 muestra la micrografía obtenida mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) para las muestras X, (a) que originó deslizamiento plástico con pequeñas grietas, Y (b) grietas gruesas con limitado deslizamiento plástico y Z (c) que presento grietas en mayor cantidad, pero más finas en comparación de la muestra Y. Llegando a la conclusión que los recubrimientos con tamaño de lentejuelas fino y la orientación del plano basal paralelo desarrollaron redes de fisura fina durante la deformación [29].



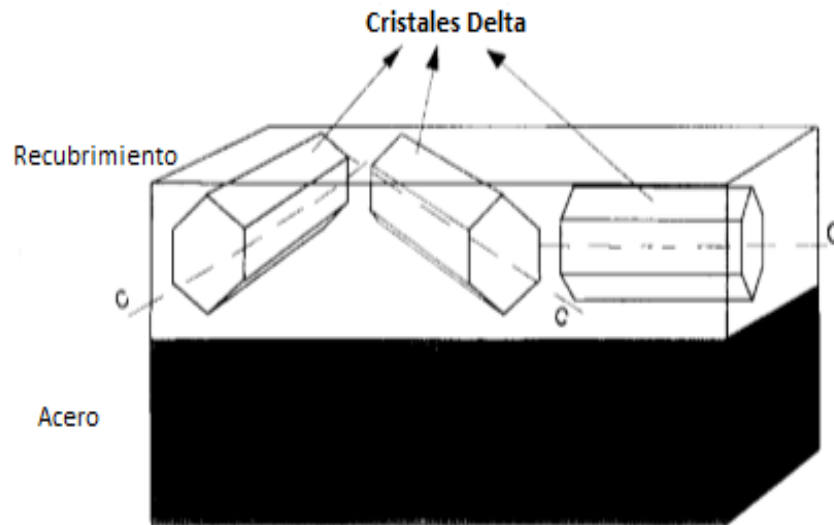


**Figura2.3. Micrografía obtenida mediante SEM de las muestras, X, Y y Z incisos A) B) y C) respectivamente.**

**(Deformation Behavior of Hot Dip Galvanized Coatings in Complex Sheet Metal Forming, V. Rangarajan, C.A. Natalie, D.K. Matlock, and G. Krauss. J. Mater. Shaping Technol. 1990)**

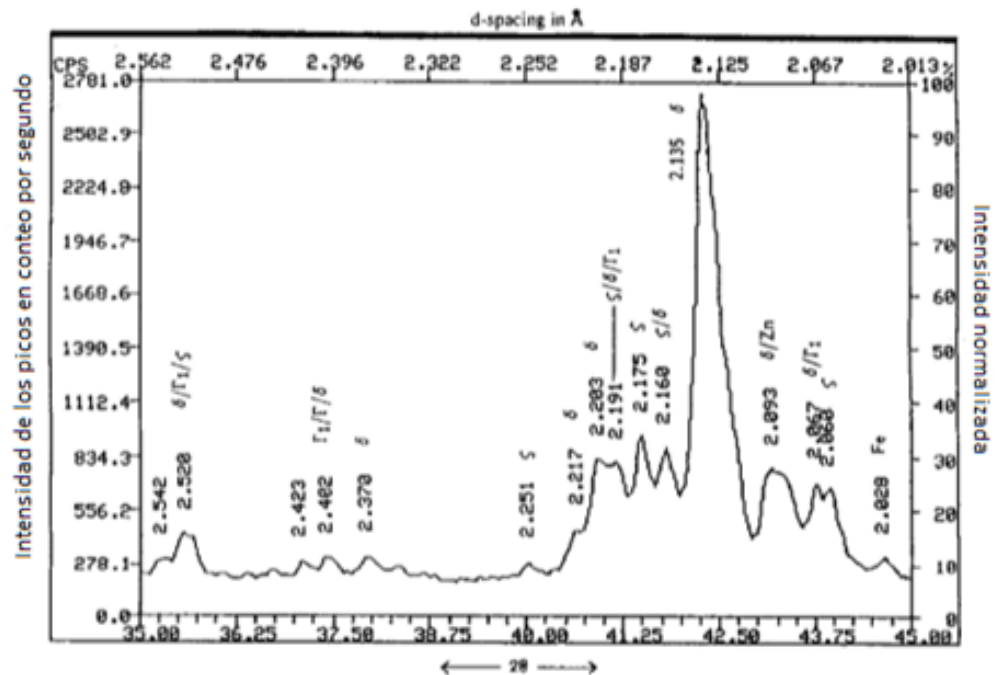
Relacionando la corrosión acelerada con grietas anchas formadas durante el rolado en revestimientos con tamaños de lentejuelas gruesos y orientación preferida de planos basales de Zn paralelos a la superficie de recubrimiento. Mientras que los revestimientos de lentejuelas gruesas con una orientación reducida de planos basales paralelos a la superficie de la hoja formaban solamente grietas finas, lo cual no causaba suficiente exposición del acero para provocar la corrosión acelerada.

En 1993 V. Rangarajan et al. determinaron la orientación predominante en los cristales de la fase  $\delta$ - $(\text{FeZn}_{10})$  en una lámina de acero calmado al titanio de ultra bajo carbono con galvanneal. Mediante la aplicación de técnicas combinadas de XRD y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) en varias regiones de la muestra y a diferentes ángulos, obteniendo como resultado que los cristales  $\delta$  están orientados con sus planos  $\{1120\}$  alineados paralelos a la superficie del revestimiento. Esto coloca sus planos basales  $(0001)$  perpendiculares a la superficie de recubrimiento. Se cree que es un resultado inherente de las condiciones del proceso de galvanneal [30], como se ilustra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4. Orientación de los cristales en el recubrimiento Galvanneal**  
(Texture in the  $\delta$ - $(\text{FeZn}_{10})$  phase formed in galvanneal coatings, V. Rangarajan, C.C. Cheng and L.L Franks, Surface and Coatings Technology, 1993)

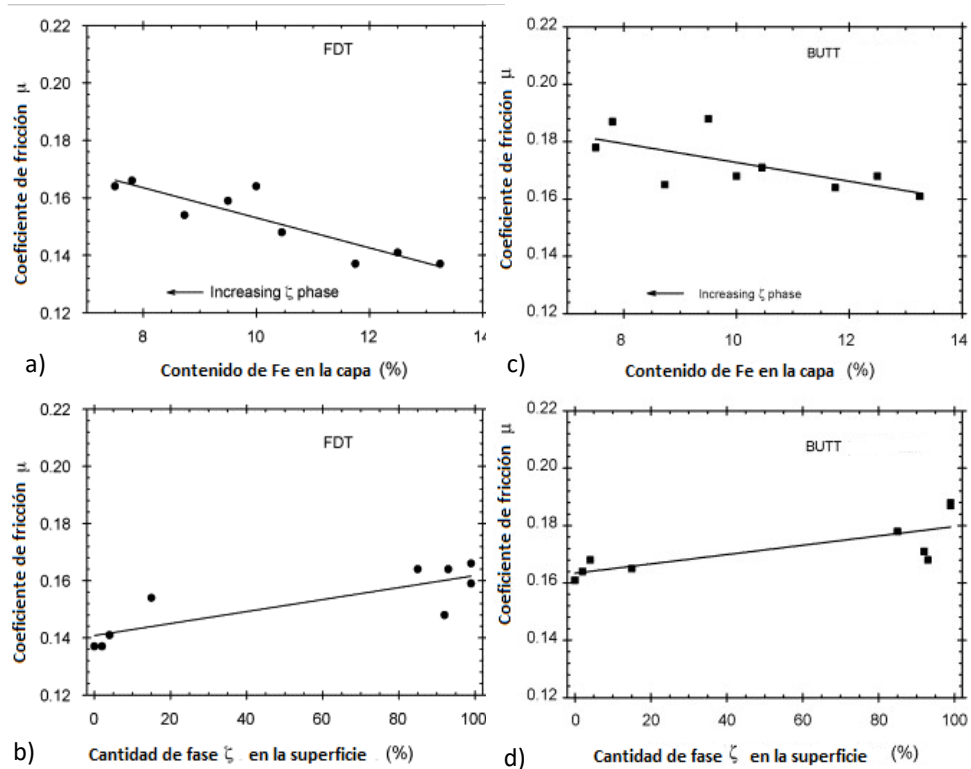
Los datos limitados de los estudios de XRD sugieren que el desarrollo de esta textura en la fase  $\delta$  de los revestimientos galvanneal es independiente de la química del acero (Figura 2.5).



**Figura 2.5. Grupo principal de picos XRD, en varias fases del intermetálico Fe-Zn (Texture in the  $\delta$ -(FeZn<sub>10</sub>) phase formed in galvanneal coatings, V. Rangarajan, C.C. Cheng and L.L Franks, Surface and Coatings Technology, 1993)**

En 2007, L. G. Garza y Van Tyen estudiaron la relación de la fricción y la formabilidad del acero IF con galvanneal en relación a el contenido de Fe en el recubrimiento y la fase  $\zeta$ , para esto los coeficientes de fricción se midieron con un tribómetro de matriz plana o FDT por sus siglas en inglés, y un tribómetro de flexión bajo tensión o BUTT por sus siglas en inglés; mientras la pulverización en la formabilidad se determinó con una prueba de doble Olsen. Determinando que cuando se disminuyó la cantidad de hierro en el recubrimiento, disminuyó la cantidad de pulverización, de manera contraria, esto aumentó el coeficiente de fricción de igual manera que cuando aumentó la cantidad de fase  $\zeta$  en la

superficie del recubrimiento. El comportamiento de la pulverización no estaba directamente relacionado con la cantidad de fase  $\zeta$  en la superficie. Debido a que la fricción es un fenómeno relacionado con la superficie, el tipo y la cantidad de fases intermetálicas en la superficie de los aceros recubiertos con galvanneal está directamente relacionada con ésta. La tendencia observada en el ensayo de fricción FDT y BUTT (Fig.2.6) es similar.



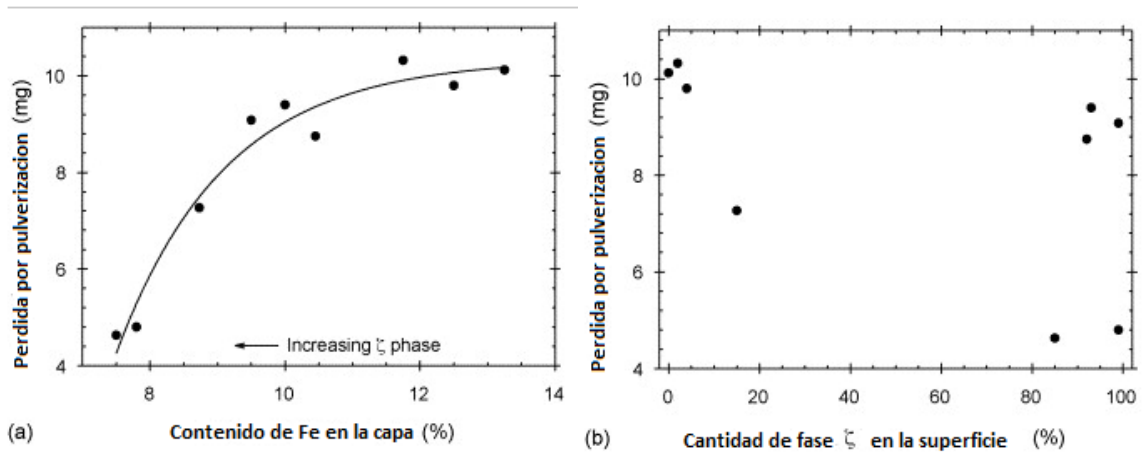
**Figura 2.6. Coeficiente de fricción medido mediante FDT, a) en función del contenido de Fe en la capa; b) en función de la fase  $\zeta$  en la superficie. Coeficiente de fricción medido mediante BUTT c) en función del contenido de Fe en la capa; d) en función de la fase  $\zeta$  en la superficie.**

**(Friction and formability of galvannealed interstitial free sheet steel, L. G. Garza, C. J. Van Tyen, Journal of Materials Processing Technology, 2007)**

El uso de contenido de hierro en el recubrimiento es una medida aproximada de las fases intermetálicas que están presentes, pero no proporciona información cuantitativa sobre la cantidad y distribución de las fases intermetálicas. Sin embargo, debido a la dependencia del comportamiento

de la pulverización sobre el contenido de hierro del revestimiento, es razonable concluir que la presencia de intermetálicos con mayor contenido de hierro contribuye más directamente al comportamiento de la pulverización en comparación con la cantidad de fase  $\zeta$  en la superficie [31].

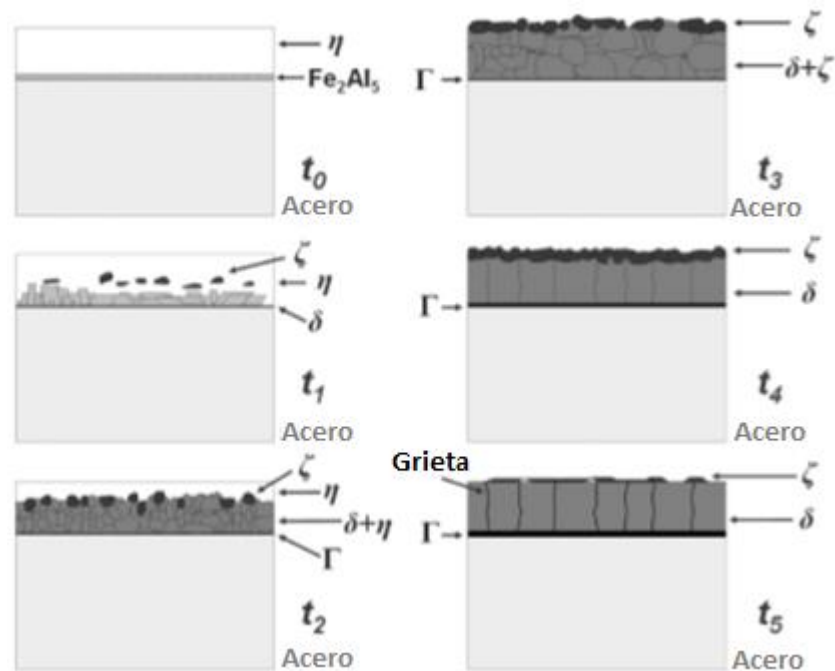
La Figura 2.7 (a) muestra la tendencia de la pulverización, donde ésta aumenta a medida que aumenta el contenido de hierro. Sin embargo, la gráfica (b) no muestra ninguna tendencia discernible de pulverización con respecto a la cantidad de fase  $\zeta$  en la superficie.



**Figura 2.7. (a) muestra un gráfico de la pulverización en función del contenido de hierro y (b) muestra la pulverización en función de la fase  $\zeta$  en la superficie.**

**(Friction and formability of galvanized interstitial free sheet steel, L. G. Garza, C. J. Van Tyen, Journal of Materials Processing Technology, 2007)**

En 2009 de Maribel de la Garza et. al. determinaron que es posible controlar las fases de recubrimiento que se requiere estén presentes dependiendo de la aplicación del producto final (figura 2.8), da como ejemplo lamina de acero para soldadura eléctrica, donde las fases  $\Gamma$  y  $\delta$  son necesarias para mejorar la soldabilidad, y se generan en los aceros HSLA con galvanneal.



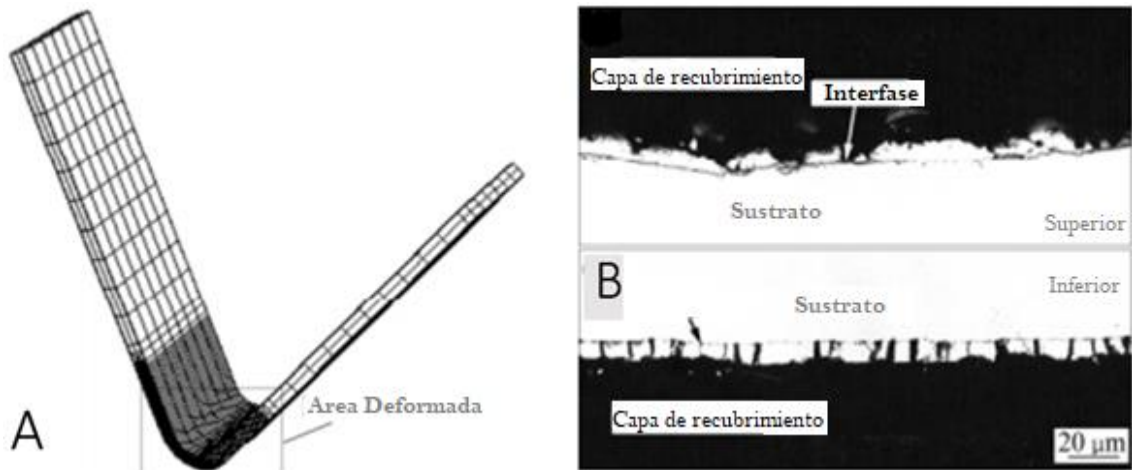
En la fig. 2.8. Cambio en el comportamiento del intermetálico con diferentes tiempos de recocido, debido a que la difusión está en función del tiempo y la temperatura (Characterization of galvanized HSLA steels, Maribel de la Garza, et. al. Advanced Materials Research, 2009)

Concluyendo que el espesor de las fases *Gamma* y *Delta* aumenta en función de la temperatura y del tiempo de mantenimiento en el horno de post inmersión. Estas variables, por supuesto, no son necesariamente independientes, por ejemplo, un contenido más alto de Al en el revestimiento requiere una temperatura de calentamiento más alta o un tiempo de empapado más largo. Una temperatura demasiado alta y/o un contenido de Al demasiado bajo, resultará en un alto contenido de Fe y un exceso de polvo. El espesor de

la fase *Zeta* permanece independiente del tratamiento, aunque esta capa desaparece a 520°C durante 16s esto debido a que se observó que, para tiempos de retención cortos en el horno de post inmersión, la concentración de Fe en el recubrimiento es pobre en comparación con los retenidos durante tiempos más largos, de igual forma, el contenido de Fe aumenta a medida que aumenta la temperatura y el tiempo en el horno de post inmersión [32].

Las condiciones evaluadas en esta investigación permiten un mejor entendimiento y control de las fases presentes en el acero galvanneal HSLA, que es un factor importante que controlar para una buena soldadura y una mejor resistencia de la capa de zinc.

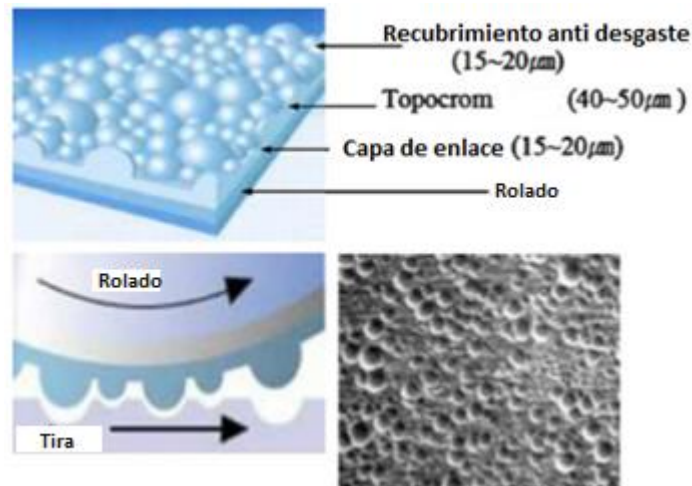
S.I. KIM y colaboradores en su investigación de 2010 menciona que a medida que se aumenta la deformación, se produce una fractura en la capa de recubrimiento durante la formación debido a que las fases intermetálicas de Fe-Zn se consideran quebradizas. Ellos analizaron las características de la fractura en el recubrimiento de manera cuantitativa dependiendo de las propiedades mecánicas de la capa, y utilizando una serie de análisis de elementos finitos (Fig. 2.9 A) se investigó el comportamiento del sustrato, el revestimiento y la interfase, basados en la prueba de flexión en V. Los resultados (Fig.2.9 B) ilustran las morfologías de fractura de la capa de revestimiento en la zona central interior y exterior de la muestra doblada en V. Podemos observar diferentes comportamientos, en el área comprimida, la pulverización se produce de manera irregular en la interfase, mientras que el área externa, la pulverización se produce casi en vertical hacia el sustrato, concluyendo que el fallo en la capa es mayor en compresión que al esfuerzo de tracción [33].



**Figura 2.9. (A) muestra el contorno de la deformación plástica en simulación de Elementos finitos (EF). (B) ilustra las morfologías de fractura de la capa de revestimiento en el área central interna (superior) y externa (inferior) de la muestra con flexión en V. (Experimental and finite element analysis for fracture of coating layer of galvanized Steel sheet, S.I. KIM, J. U. HER, Y. C. JANG, Y. LEE, 2010)**

Frank E. Goodwin y col. mencionan que la rugosidad del recubrimiento GA (galvanneal) se desarrolla durante diferentes etapas del proceso. El denominado “skin pass” en inglés (o “tensonivelado”), es un método usado por la industria para tratar los rollos utilizados anteriormente mediante, el texturizado laser, texturizado por granallado y descarga eléctrica, esto ocasionaba áreas con depresión en contraste al plano original de la superficie. En este trabajo del 2013 se obtuvieron resultados mediante un tratamiento de laminación de temple después de la sección de galvanizado, utilizando la técnica de tutorización denominada “Topocrom” como lo muestra la fig. 2.10 que da como resultado superficies convexas sobre la superficie del rodillo, dando una mejora en pintura, formabilidad y resistencia a la abrasión [34].





**Figura 2.10. Apariencia de rollo tratado con topocromo y superficie de GA resultante del temple por laminado. (Developments in the Production of Galvannealed Steel for Automotive, Frank E. Goodwin, Trans Indian Inst. Met, 2013)**

Además, se menciona que la nucleación y crecimiento de los cristales intermetálicos Fe-Zn durante el proceso de el galvanneal están influenciados por la rugosidad del sustrato.

En 2013 los ensayos de compresión en micropilares desarrollados por Norihiko L. Okamoto, et. al. de cada una de las 5 fases intermetálicas de Fe-Zn (las cuales constituyen el recubrimiento de galvanneal en los aceros) han revelado que la fase T formada en contacto directo con el sustrato de acero y la fase  $\zeta$  formada en la superficie más externa, son dúctiles, creando un efecto sándwich con las otras tres fases frágiles ( $T_1$ ,  $\delta_{1k}$  y  $\delta_{1p}$ ).

La deformación por compresión de estas fases dúctiles es considerada para mitigar las fallas en el recubrimiento, a través de mantener los fragmentos rotos de las fases quebradizas durante el proceso de formado [35]. Ellos investigaron el comportamiento en deformación por compresión de muestras de micropilares fabricados mediante haz de iones enfocados o FIB por sus siglas en inglés, cortados de cada una de las cinco fases intermetálicas en el recubrimiento GA a temperatura ambiente (Figura 2.11), con el fin de elucidar

las propiedades mecánicas de las respectivas fases. Encontrando un claro comportamiento plástico en las fases  $\Gamma$  y  $\zeta$ .

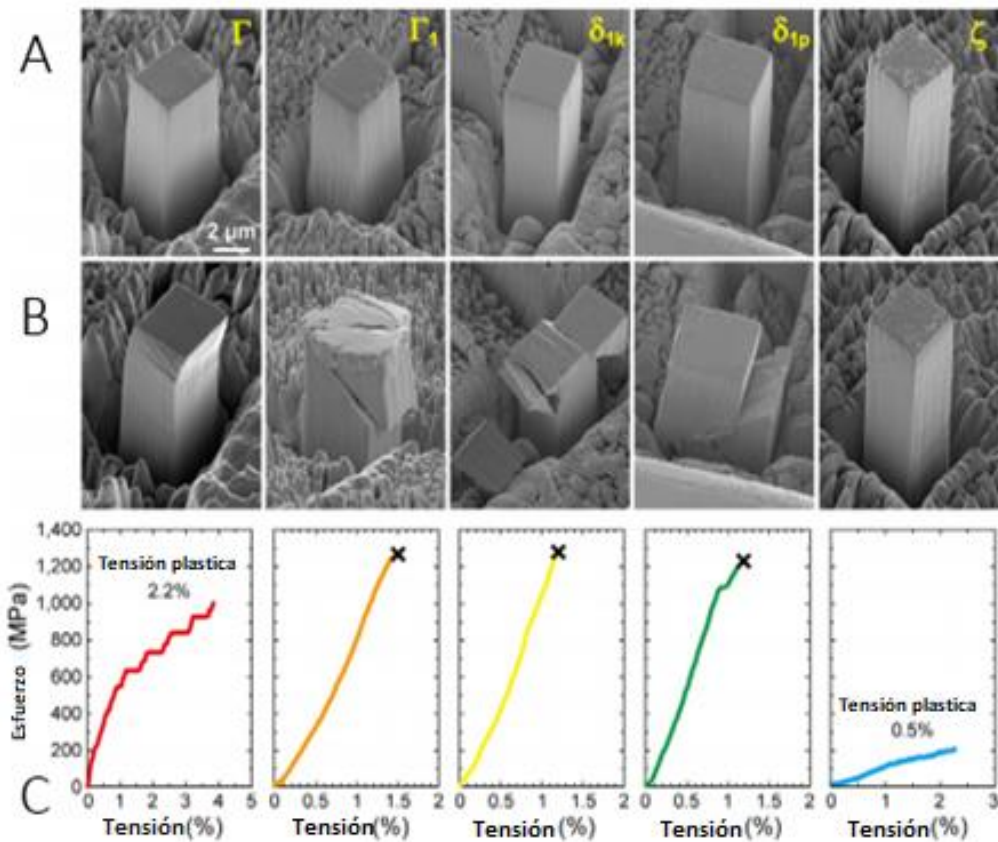
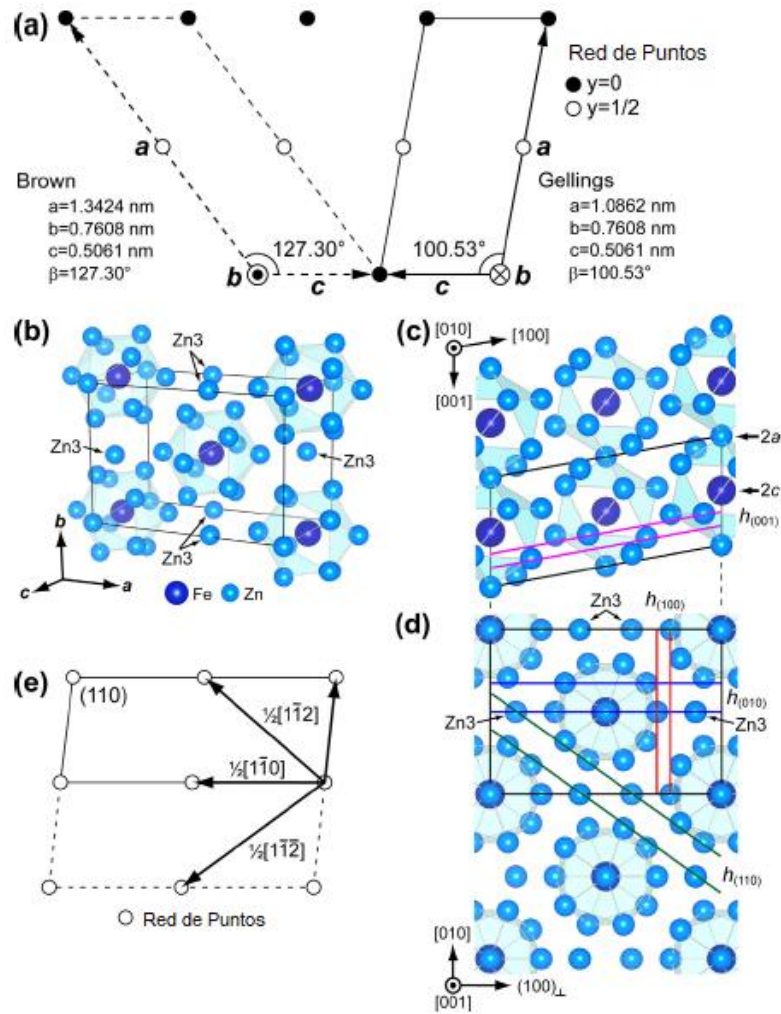


Figura 2.11. Imagen SEM de micropilares de las 5 fases intermetálicas  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$ ,  $\delta_{1p}$  y  $\zeta$  (A) antes de la prueba de compresión, (B) después de la prueba de compresión y (C) curva de esfuerzo deformación obtenida. (Compression deformability of  $\Gamma$  and  $\zeta$  Fe-Zn intermetallics to mitigate detachment of brittle intermetallic coating of galvanized steels. Norihiko L.Okamoto, et, al. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto Japan, 2013)

En conclusión, revelaron que la fase T es la más deformable, seguida de la fase  $\zeta$ , mientras que las fases  $T_1$ ,  $\delta_{1k}$  y  $\delta_{1p}$  son muy frágiles en la prueba de compresión de muestras monofásicas de tamaño micrométrico fabricadas a partir de cada una de las cinco fases intermetálicas mediante el método FIB; Contrario a lo que anteriormente se pensaba de manera empírica. Estas crean un tipo sándwich con dos fases que presentan deformación plástica, entre las cuales se contienen las tres fases más quebradizas.

En la investigación de 2014, Nirihiko L. Okamoto et. al. prepararon monocristales de la fase  $\zeta$  (FeZn<sub>13</sub>) mediante un método de crecimiento en solución, para estudiar el comportamiento de la deformación plástica de monocristales de la fase  $\zeta$ , mediante pruebas de compresión de muestras de micropilares hechos en función de la orientación de los cristales y su tamaño a temperatura ambiente, comprobando los sistemas de deslizamiento operativos y sus valores CRSS (tensiones cortantes críticas resueltas) por sus siglas en inglés.

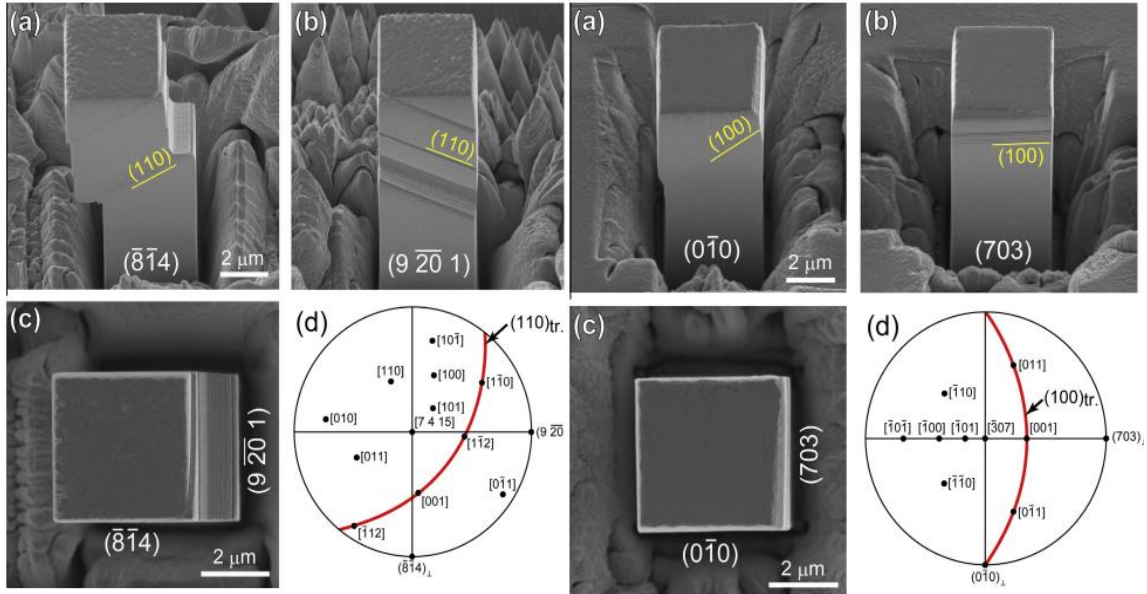
La figura 2.12, muestra los modelos de (a) ajustes de rejilla de la fase  $\zeta$  en el sistema Fe-Zn asignado por (izquierda) Brown y (derecha) Gellings et. al. (b) la estructura cristalina de la fase  $\zeta$  los icosaedros se muestran en azul claro. Sistemas de deslizamiento (c) (010) y (d) (001) proyecciones de las celdas unitarias. Las cuatro distancias interplanares más amplias se muestran en (c) y (d). (e) disposición de puntos de red en el plano (110) y los cuatro vectores de traslación más cortos del plano.



**Figura 2.12. Estructura cristalina de la fase  $\zeta$  ( $FeZn_{13}$ ) y sistemas de deslizamiento esperados. (micropillar compression deformation of single crystals of intermetallic compound  $\zeta$ - $FeZn_{13}$ , Department of Materials Science and Engineering, Kyoto U. Japan, N.L. Okamoto et al, 2014)**

Los investigadores observaron que dos sistemas de deslizamiento diferentes,  $\{110\} \langle -1-12 \rangle$  y  $(100) [001]$ , funcionan en los micropilares de monocristales de la fase  $\zeta$  a temperatura ambiente; el valor de CRSS para el deslizamiento  $\{110\} \langle -1-12 \rangle$  es mucho menor (más de tres veces) que para el deslizamiento en el plano  $(100) [001]$ . A partir de la anisotropía en CRSS para estos dos sistemas de deslizamiento, se prevé que el deslizamiento  $\{110\} \langle -1-$

12> funcione para la mayoría de las orientaciones de cristal, excepto para una región de orientación estrecha alrededor de [305], donde el deslizamiento en (100) [001] debe ser operativo (Fig. 2.13). se estima que el valor CRSS mayor para el deslizamiento  $\{110\} \langle \bar{1}12 \rangle$  es 63-76 MPa teniendo en cuenta el efecto del tamaño de la muestra en el CRSS [36].



**Figura 2.13. Imagen SEM de micropilares con sistema de deslizamiento (110) y (100) respectivamente (A) y (B) se tomaron a lo largo de una dirección inclinada por 30° desde el eje de carga, mientras que (C) se tomó a lo largo del eje de la carga. (D) proyección sobre el resultado del análisis estereográfico de trazas del plano de deslizamiento y la dirección.**

**(micropillar compression deformation of single crystals of intermetallic compound  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto U. Japan, N.L. Okamoto et al, 2014)**

Ellos concluyeron que la selección de  $\{110\}$  y (100) como planos de deslizamiento se efectúa de modo que se produzca deslizamiento sin romper ninguna unión atómica en el icosaedro centrado de FeZn<sub>12</sub>, por otro lado, se considera que la selección de  $1/2 \langle \bar{1}12 \rangle$  como dirección de deslizamiento se

debe a la altura de barrera energética más pequeña a lo largo de la dirección de deslizamiento en el plano.

Aunque se sospecha que la sustitución de los átomos de Zn<sub>3</sub> (4i), que actúan como pegamento para el icosaedro circundante, como un elemento ternario con un radio atómico más grande puede promover la operación del sistema de deslizamiento (100) [001] aumentando la distancia interplanar (h100 en la figura 2.13d).

En la investigación de N.L. Okamoto et. al. en 2017, desarrollada sobre la estructura cristalina de los compuestos intermetálicos, resalta el estudio sobre la relación de la orientación cristalográfica entre las fases gamma (T), Gamma prima (T<sub>1</sub>) y αFe formadas en la capa de galvanneal. Mediante el análisis en EBSD se obtuvo como resultado mapas de orientación cristalográfica, con los cuales estos autores concluyen que no hay una relación general en la orientación entre las fases T y T<sub>1</sub>, así como tampoco entre el αFe (BCC-Fe) y la fase T, la cual se encuentra en contacto directo con el sustrato. Otra información que concluyeron los autores es que no existe una dirección de crecimiento preferencial para ambas fases T y T<sub>1</sub>, ya que este compuesto estructural de la fase T<sub>1</sub> no es formado como derivado de la fase T.

En la figura 2.14 se muestra que la estructura cristalina del compuesto de fase *gamma* es algunas veces descrita como una estructura de super red de 3x3x3 basada en la estructura BCC con la constante de triple red. El autor concluye que la fase *gamma* consiste en un icosaedro con Fe centrado (Zn, Fe)<sub>12</sub>, que se conecta uno con otro compartiendo una cara y la fase *gamma'* consiste en un icosaedro de Zn<sub>12</sub> y (Zn, Fe)<sub>12</sub> con centro de todos estos icosaedros ocupado exclusivamente por átomos de Fe [37].

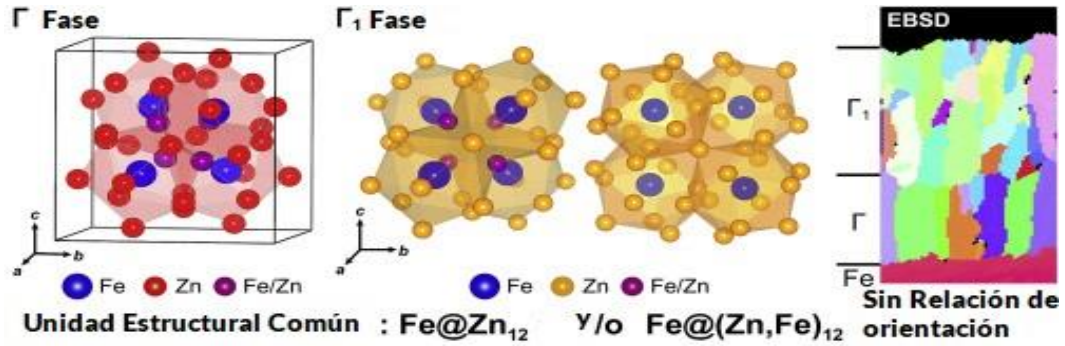


Figura 2.14, Estructura de fases T y T<sub>1</sub> y su orientación con relación al  $\alpha$ Fe. (N.L. Okamoto, M. Inomoto, H. Takebayashi, H. Inui, Crystal structure refinement of the T and T<sub>1</sub> phase compounds in the Fe-Zn system and orientation relationship among  $\alpha$ Fe, T and T<sub>1</sub> phase in the coating layer of galvanized steel, *Journal of Alloys and Compounds* 2017).

## 2.2- Planteamiento del problema

Diversos estudios nos señalan cambios en el comportamiento de la capa intermetálica al modificar ciertas variables del proceso, se llegó a diversas conclusiones que pueden ser tomadas en cuenta, dependiendo el uso y la finalidad del proceso de galvanneal, denotamos que la composición química y la textura en el sustrato de acero y en el recubrimiento, son factores que afecta el comportamiento del recubrimiento durante el proceso de conformado, por tal motivo, este estudio centra su atención en este problema.

## 2.3- Hipótesis

Es posible establecer una correlación entre las variables del procesamiento y de la composición química del sustrato que influyen en el conformado del recubrimiento de zinc, mediante la caracterización de muestras con diferentes procesos y composiciones, para determinar el desempeño del recubrimiento.

## **2.4- Objetivo General**

Determinar el comportamiento de la capa intermetálica en el proceso Galvanneal, mediante el análisis de muestras con variaciones en sus procesos de conformado, para reducir o evitar una pérdida de este recubrimiento por el efecto de pulverización.

### **2.4.1- Objetivos Específicos:**

- Realizar un análisis de composición química tanto en el sustrato como del intermetálico mediante la técnica de GDOES para identificar modificaciones debido al proceso de galvanneal.
- Determinar las fases presentes en el recubrimiento, utilizando diferentes técnicas de caracterización como microscopia electrónica de barrido, metalografía y prueba de doble Olsen para identificar la relación de la composición química del recubrimiento con el defecto de pulverización.
- Analizar la relación de los ciclos térmicos y de procesos de formado del material con el desarrollo y distribución de las fases presentes en el recubrimiento.



## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

Este estudio se realizó mediante el análisis de tres tipos de muestras de acero con galvanneal disponibles en el mercado industrial, cada una con diferente composición, a través de la aplicación de distintos métodos de preparación y caracterización de muestras. Los análisis que a continuación se presentan fueron realizados en laboratorios industriales, así como de la UANL bajo el apoyo y capacitación de personal autorizado, basado en estudios y trabajos de investigación previamente consultados.

Es de suma importancia conocer las especificaciones del material con el cual se trabajó para comprender las diferencias que poseen entre si cada muestra y así relacionarlas con las posibles causas del comportamiento frente a las pruebas y análisis a los cuales se sometieron. Para esto se utilizaron tres muestras de lámina de acero HSLA con galvanneal bajo la norma ASTM A 653, calibre N°16 para la muestra A y N°15 para las muestras B y C, cada una con diferente composición química en el sustrato de acero (tabla 3.1) y tratamientos térmicos específicos durante su proceso de galvanneal; cada una debidamente identificadas y posteriormente renombradas para su clasificación como la muestra A, B y C para este trabajo.

Composición Química					
muestra A		Muestra B		Muestra C	
EQ	Valor	EQ	Valor	EQ	Valor
C	0.036	C	0.054	C	0.038
Mn	0.16	Mn	0.16	Mn	0.19
Si	0.018	Si	0.033	Si	0.028
Al	0.024	Al	0.044	Al	0.036
Cr	0.017	Cr	0.022	Cr	0.018
Cu	0.045	Cu	0.035	Cu	0.054

Tabla 3.1 Información de composición química de las muestras A, B y C

La información sobre el historial térmico también resulta ser un factor importante por considerar dentro de las especificaciones del material, por esto en la figura 3.1 se muestra la información sobre temperaturas de cada lamina de acero en diferentes etapas previas al proceso de galvanneal, la cual se obtuvo por medio de la bitácora en la línea de producción.

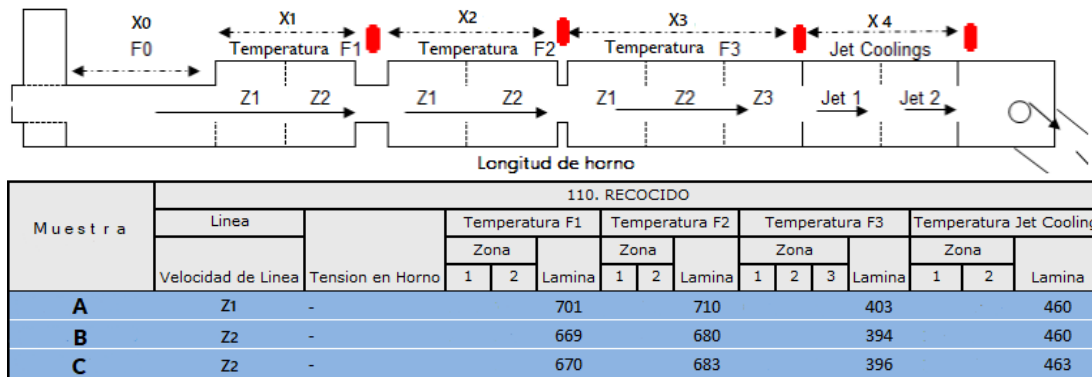


Figura 3.1 Historial Térmico de las muestras A, B y C

Durante el proceso de galvanneal para todas las corridas de la lámina la potencia del horno de aleación se mantuvo constante, dándonos información sobre los ciclos térmicos de las tres muestras. La velocidad en la línea fue mayor para la muestra A, mientras que las muestras B y C tuvieron la misma velocidad.

### 3.1 Ensayo Doble Olsen

Primeramente, se realizó una prueba de doble Olsen con la cual logramos determinar la cantidad peso o cantidad de polvo de Zinc denominado “Polvoreo” desprendido de la capa de recubrimiento en cada muestra, para así obtener una medida acerca de este efecto y su comparativa respecto a cada muestra analizada mediante esta prueba. La prueba se llevó a cabo en laboratorios industriales bajo condiciones controladas. Se inicio con la preparación de las muestras de lámina en forma cuadrada, mediante corte con cizalla a una medida de 10.16 cm por 10.16 cm (4” x 4”) por cada lado de acuerdo a los estándares de la prueba, se utilizó una máquina de ductilidad Tinius Olsen así como una balanza analítica para medir la cantidad de peso, generando resultados bajo la condición de la siguiente formula  $W3=(W2-W1) \times 1000$  (mg), con referencia en la tabla 3.2 para pérdida de peso- rating Doble Olsen utilizado en la industria.

Tabla 3.2 “ Rating Doble Olsen”

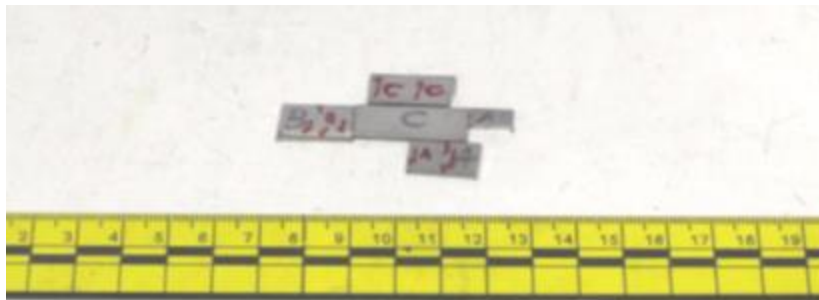
Perdida de peso (mg)	Raiting Doble Olsen
<1	0
1.0 - 3.0	1
3.1 - 5.0	1.5
5.1 - 7.0	2
7.1 - 9.0	2.5
9.1 - 11.0	3
11.1 - 13.0	3.5
13.1 - 19.0	4
>19.0	5

La tabla 3.2 muestra el rating utilizado para cuantificar los resultados en peso obtenidos de la prueba de doble Olsen, con esto se interpreta una mejor

comparativa acerca de la severidad del desprendimiento causado en el recubrimiento de la muestra.

### 3.2 Análisis Metalográfico

Con el análisis metalográfico podemos estudiar las características microestructurales de un metal o aleación con lo cual es posible identificar el tamaño de grano, así como tamaño, forma y distribución de las fases e inclusiones presentes, como sabemos su efecto determina directamente las propiedades mecánicas de un material. En la figura 3.2 podemos observar la preparación de muestras para metalografía, previo a su montaje en baquelita, aquí se realizaron cortes para su análisis en dirección transversal y longitudinal.



**Figura 3.2 Preparación de muestras previo a su montaje en baquelita**

Las muestras se cortaron mediante cizalla y cortadora de disco para posteriormente ser montadas sobre baquelita de retención de borde (figura 3.3), se utilizó este tipo de baquelita para lograr un óptimo proceso y evitar la mayor pérdida del recubrimiento al momento del desbaste, ya que otros materiales para montar muestras al ser menos duros no brindaban una retención adecuada. El desbaste se realizó en una pulidora con diversos calibres de papel lija de carburo de silicio, con grano sucesivamente más pequeño para lograr un acabado más fino, a través de la correcta implementación de esta técnica,

después se aplicó una suspensión de pasta de diamante en un paño para realizar el pulido, hasta conseguir un acabado espejo libre de rayas y sin dañar el recubrimiento, ya que al momento de aplicar otros materiales causaban un exceso de abrasión por lo cual este tipo de muestras se deben de trabajar de manera sutil.

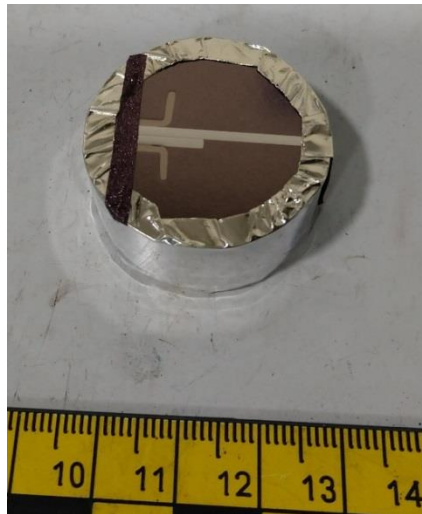


**Figura 3.3 Muestras montadas en baquelita de retención de borde**

Una vez que se logró completar el proceso de manera correcta, es necesario aplicar un ataque químico con ácido a las muestras, se utilizó una concentración de nital (ácido nítrico) al 2% en una mezcla con etanol, esto para revelar las características microestructurales de las diferentes fases presentes y hacer visibles las fronteras de grano. Teniendo prudencia del tiempo que se mantiene en reacción, ya que un tiempo demasiado prolongado o una concentración demasiado alta podría deteriorar la superficie, cuando sucede tal incidente es necesario repetir el proceso a partir del pulido de la muestra. Una vez completado la preparación de la muestra con un resultado eficaz, esta se colocó en el microscopio óptico marca Nikon modelo Epiphoto 300, donde se obtuvo metalografías de la superficie del recubrimiento, para su análisis e identificación de fases.

### 3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para realizar la caracterización en el Microscopio Electrónico de Barrido las muestras se prepararon de manera similar que para la metalografía, una vez montadas las muestras en baquelita, pulidas y atacadas químicamente, se forro la parte de la baquelita con una hoja de aluminio y se colocó una banda de grafito conductiva en la parte superior de las muestras, para de esta forma ser introducidas de manera individual en una Evaporadora Recubridora marca Denton Desk II Vacum, con esto se logró una superficie libre de humedad y una recubierta de una fina capa de polvo de oro como se muestra en la figura 3.4, con lo cual se obtiene una mayor conductividad.



**Figura 3.4 Muestra preparada para Ingresar al SEM**

Una vez que se terminó con la preparación del total de las muestras, se admitió su ingreso a un MEB de la marca JEOL JSM-5600 de alto vacío con distancia de trabajo de 20KV y spotsize de 40  $\mu\text{m}$ , para llevar a cabo el análisis morfológico y de composición del recubrimiento, en las áreas de la muestra posicionadas en forma transversal y longitudinal al laminado. Cuando se obtuvo la imagen de la muestra en el SEM se analizaron áreas específicas seleccionadas en diversos puntos de la superficie del recubrimiento desde

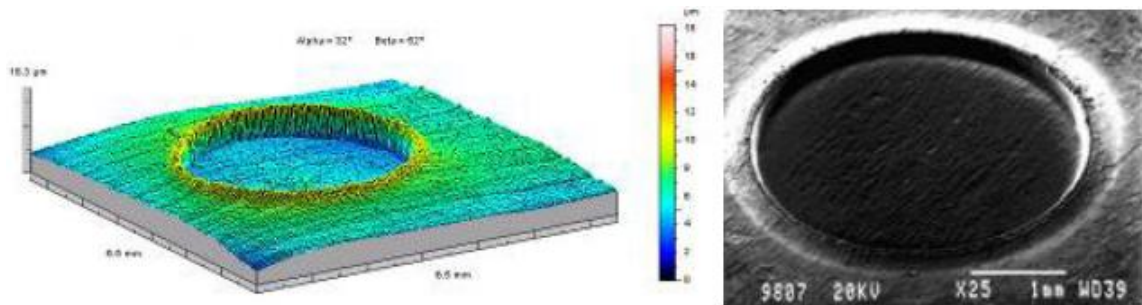
4000x a 7000x, con lo cual se identificó la distribución de las diferentes fases presentes, el porcentaje de elementos encontrados y su espectro EDX.

Junto con la caracterización por SEM se realizó un mapeo de distribución de elementos, mediante análisis de energía dispersiva de rayos X, EDX por sus siglas en inglés, con lo cual se obtuvo información acerca de la difusión del Fe en el sustrato y distribución del Zn a través de la capa de recubrimiento, así como en el sustrato de Fe, además de arrojar información del porcentaje de peso de los elementos presentes.

### **3.4 Espectrometría por Emisión de Descargas Luminosas (GDOES)**

La técnica de GDOES es el proceso utilizado para el análisis de capas finas, recubrimientos, superficies, perfiles en profundidad e interfases; mediante el cual se extraen átomos de la superficie de las muestras a analizar, los cuales penetran en el plasma donde son excitados y emiten fotones, haciendo posible el examen continuo de las capas depositadas en el recubrimiento de las muestras.

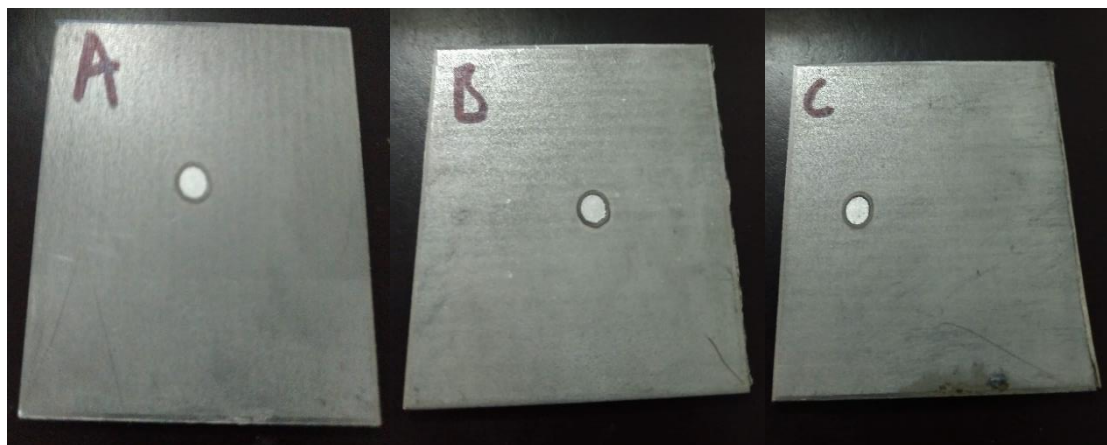
Este estudio se inició con la preparación de las tres muestras del material, cortando las láminas de manera similar a la que se usó para el análisis metalográfico, pero con forma cuadrada de 6 cm x 6 cm aproximadamente, se limpió la superficie de las muestras de manera adecuada para después ser ingresadas en la cámara de un Espectrómetro de Emisión Atómica modelo GDS850A para su análisis, y así obtener la información de los elementos químicos presentes en la superficie y su porcentaje en peso por cada micra de profundidad en un área de 4 mm de diámetro, mediante un desbaste con iones de argón, desde a superficie externa del recubrimiento hasta llegar al sustrato, como se muestra en la figura 3.5.



**Figura 3.5** Típica forma del perfil de un cráter GD obtenida mediante perfilometría (izquierda) e imagen SEM (derecha).

**[Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion, A. B. Martín-Rojo, et.al. Laboratorio Nacional de Fusión por Confinamiento Magnético, Ciemat, España, 2013]**

Ante la necesidad de un resultado más exacto y una mejor comprensión de los elementos presentes en la superficie del recubrimiento, se aplicaron varias técnicas de caracterización para determinar la composición química de las muestras utilizadas para este estudio, ya que la mayoría son complementarias, cubriendo con unas los límites que presentan los otros métodos de caracterización. En la figura 3.6 se muestra el cráter característico del resultado del análisis GDOES en las tres muestras de lámina utilizadas.



**Figura 3.6** Muestras A, B y C después del análisis GDOES



## **CAPITULO IV**

### **ANALISIS DE RESULTADOS**

En este capítulo presentamos los resultados de los diversos análisis realizados a las tres muestras de acero con Galvanneal, como son Prueba de Doble Olsen, análisis metalográfico, microscopia electrónica de barrido, y GDOES. Finalmente, se realizó un análisis comparativo por estudio entre los resultados de cada una de las tres muestras y la posible relación entre los resultados obtenidos de diferentes análisis para la misma muestra, así como sus referencias en base a las investigaciones consultadas.

#### **4.1 Prueba de Doble Olsen**

La tabla 4 .1 presenta los resultados de la prueba de Doble Olsen de cantidad en peso para las tres muestras, se puede interpretar un claro desprendimiento del recubrimiento en mayor proporción para la muestra C la cual perdió 20.5 mg , esto representa más de tres veces el peso perdido en la muestra A durante la prueba que fue de solo 6 mg, mientras que la muestra B sufrió un desprendimiento por pulverización de 13.5 mg, lo cual equivale a una pérdida de recubrimiento dos veces mayor en comparación a la muestra A. Esto nos da un parámetro con el cual podemos comparar el comportamiento del recubrimiento para las tres muestras.

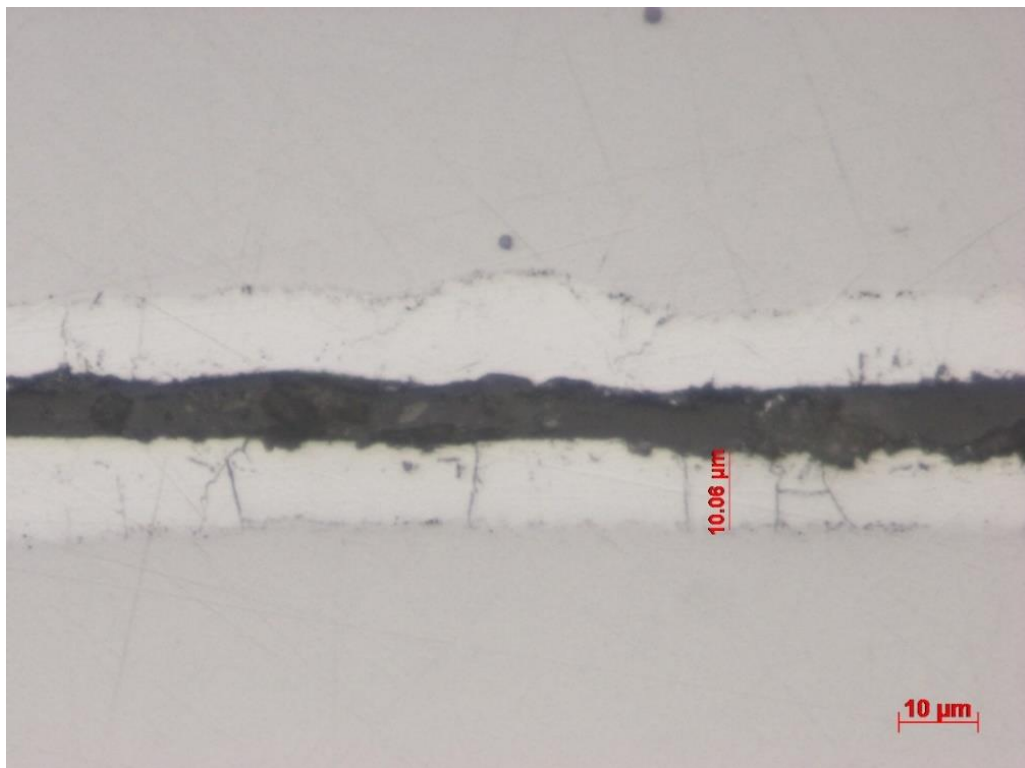
**Tabla 4.1 Resultados de la prueba Doble Olsen**

MUESTRA	Perdida de Peso Promedio (mg)	Rating Promedio
A	6	2.0
B	13.5	3.8
C	20.5	5.0

La tabla 3.2 del capítulo 3 presenta el rating utilizado para cuantificar los resultados de la prueba de doble Olsen, en la cual se observa una amplia diferencia en la cantidad de polvoreo presentado en cada muestra, esto nos señala que debemos proceder con los análisis de las muestras, para así buscar identificar las variables en sus procesos y las posibles causantes de este efecto, como Jun-ichi Inagaki et. al. señala estas variables afecta directamente el crecimiento y la composición de la capa intermetálica [38], esto mediante diferentes pruebas de caracterización. Obteniendo información que ayudará a entender mejor la formación y comportamiento del intermetálico en el recubrimiento.

## 4.2 Análisis Metalográfico

Durante el análisis metalográfico de cada muestra se observaron grietas presentes en el recubrimiento, así como una superficie dañada y con desprendimiento superficial, lo cual es común encontrar al momento de hacer la metalografía en este tipo de muestras debido a lo frágil del recubrimiento.

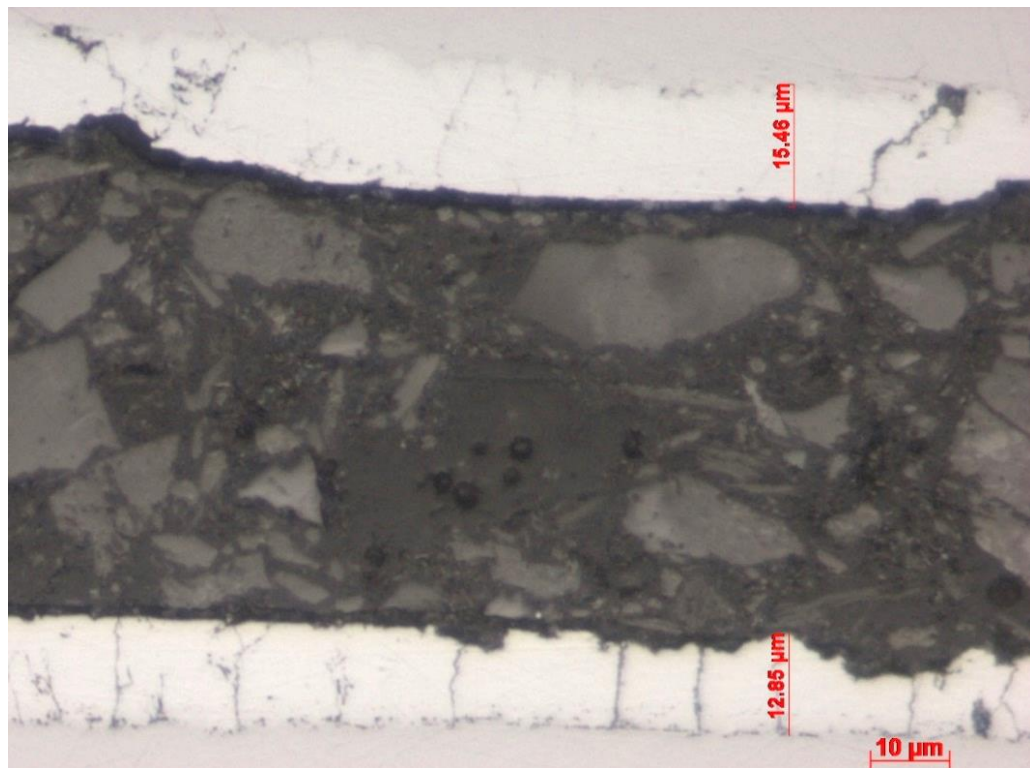


**Figura 4.1 Metalografía de muestra A, transversal y Longitudinal.**

La metalografía se obtuvo mediante una preparación de pulido mecánico tradicional seguida de un ataque químico, en la figura 4.1 podemos observar los resultados de esta preparación para la muestra A, donde se observa un

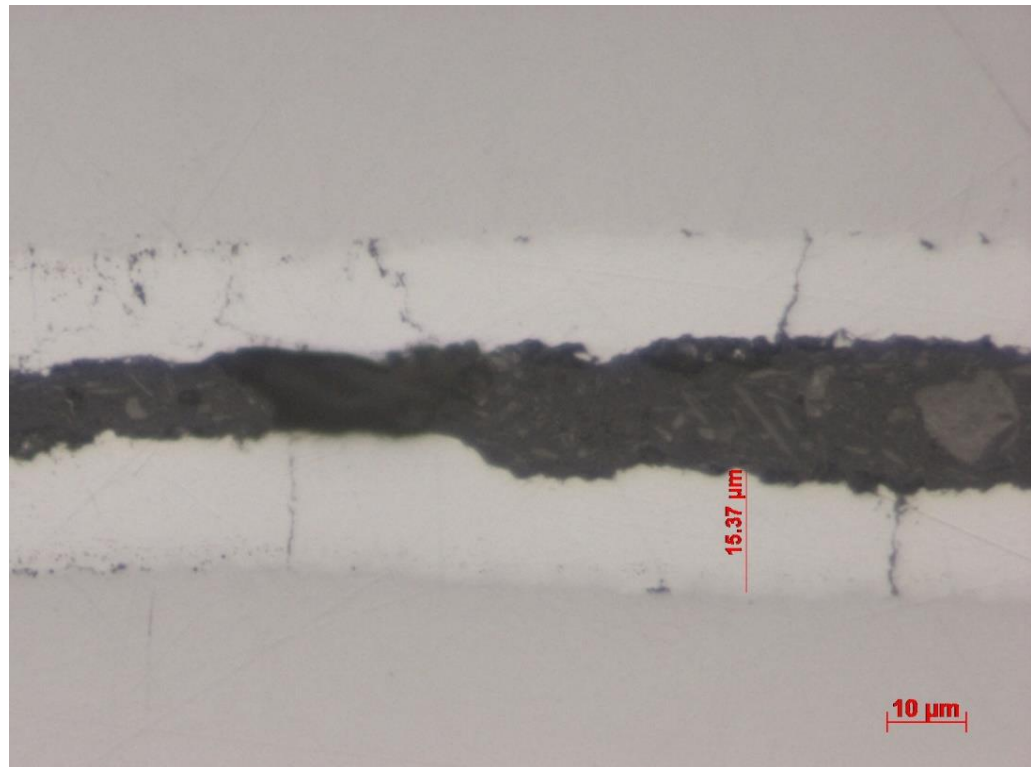
poco de desgaste en la superficie del recubrimiento, así como una altura promedio de la capa de aleación de aproximadamente 10.06 micras.

En la figura 4.2 se observa la metalografía correspondiente a la muestra B a 500x, en esta área analizada la capa de recubrimiento tiene en promedio 15.48 micras en dirección transversal y un promedio de 12.85 micras para la muestra en dirección longitudinal.



**Figura 4.2 Metalografía de muestra B, transversal y Longitudinal.**

Por último, se realizó el análisis de la muestra C en el microscopio a 500x (figura 4.3), de igual manera se observó un deterioro en la superficie del recubrimiento, así como la presencia de grietas propias del método de preparación, para la captura de la imagen se escogió la parte del recubrimiento donde presentara menor desprendimiento y una altura del recubrimiento promedio en toda la muestra, que es de 15.37 micras para el caso de la muestra C.



**Figura 4.3 Metalografía de muestra C, transversal y Longitudinal.**

### 4.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Una vez ingresadas las muestras al SEM se analizaron diferentes áreas del recubrimiento, ubicando las diversas fases por las que se compone y su porcentaje de elementos presentes. A continuación, se presentan algunas las imágenes y resultados de los análisis realizados a las diferentes muestras.

Los primeros resultados obtenidos fueron de la muestra A, donde encontramos presencia de la fase *Gamma* ( $\Gamma$ ) ubicada en la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, en esta área se encontró un porcentaje de peso en hierro del 25.11% y un 74.89% de zinc como se ilustra en la figura 4.4, y una altura de 11.45 micras en el recubrimiento, de manera similar a la obtenida en el microscopio óptico; además del resultado de espectro donde aparecen otros elementos que pueden ser despreciables para este estudio.

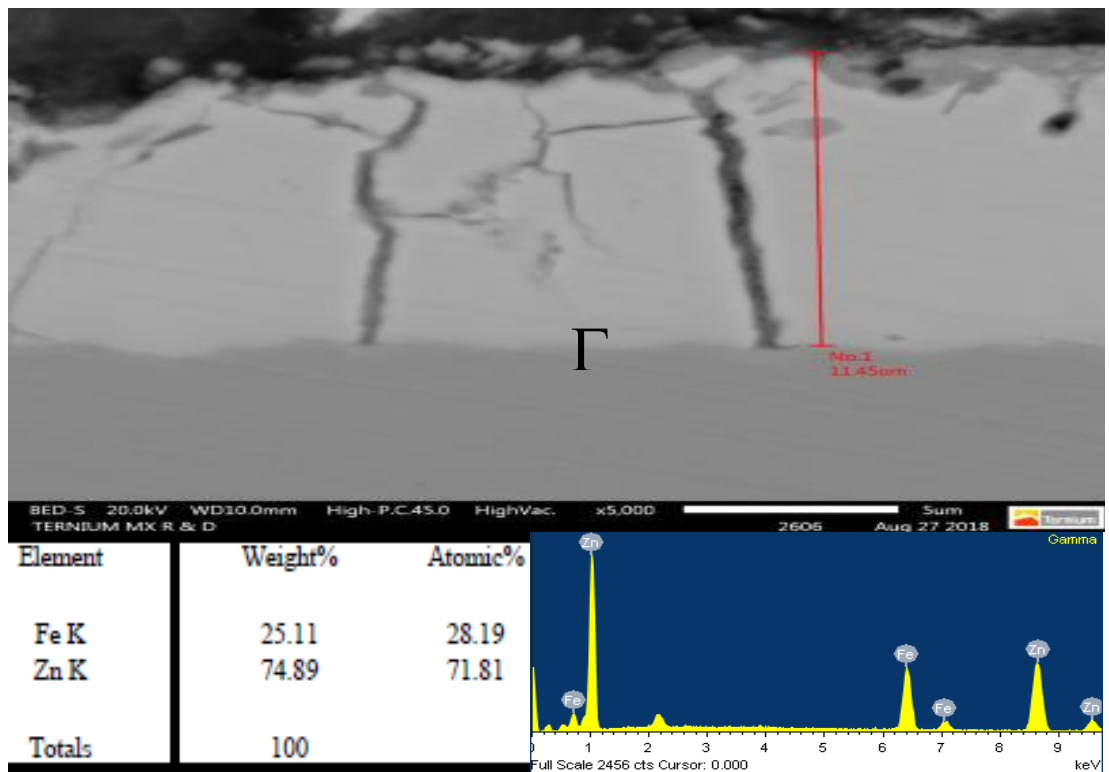


Figura 4.4, Imagen de fase Gamma en muestra A, por análisis SEM.

También se encontró presencia de la fase *Delta* ( $\delta$ ) como se ilustra en la figura 4.5, con un porcentaje en peso del 10.53% de Fe y 89.47% de Zn. En este análisis no se encontró presencia de la fase *Zeta* ( $\zeta$ ).

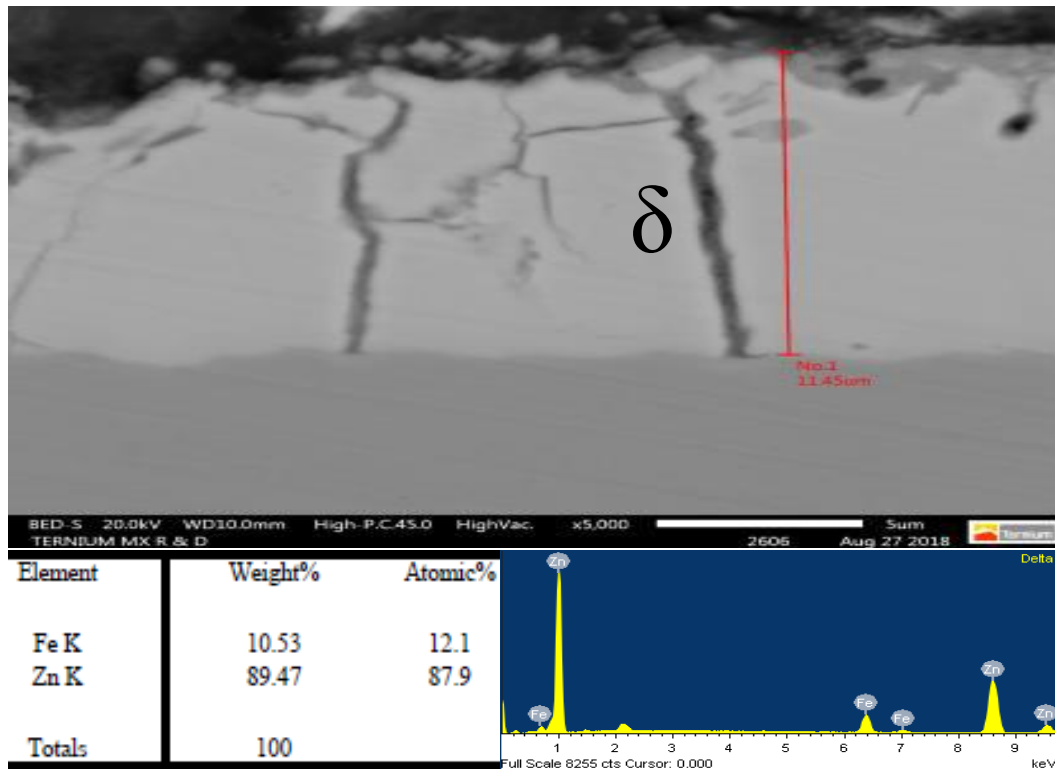


Figura 4.5, Imagen de fase Delta en muestra A, por análisis SEM.

En la muestra B se encontraron porcentajes de Fe correspondientes a las tres fases que conforman el intermetálico, en el área correspondiente al intermetálico se localizó la fase *Gamma* (T), con un porcentaje de peso en Fe del 38.89% y un 56% de Zn, como se ilustra en la figura 4.6.

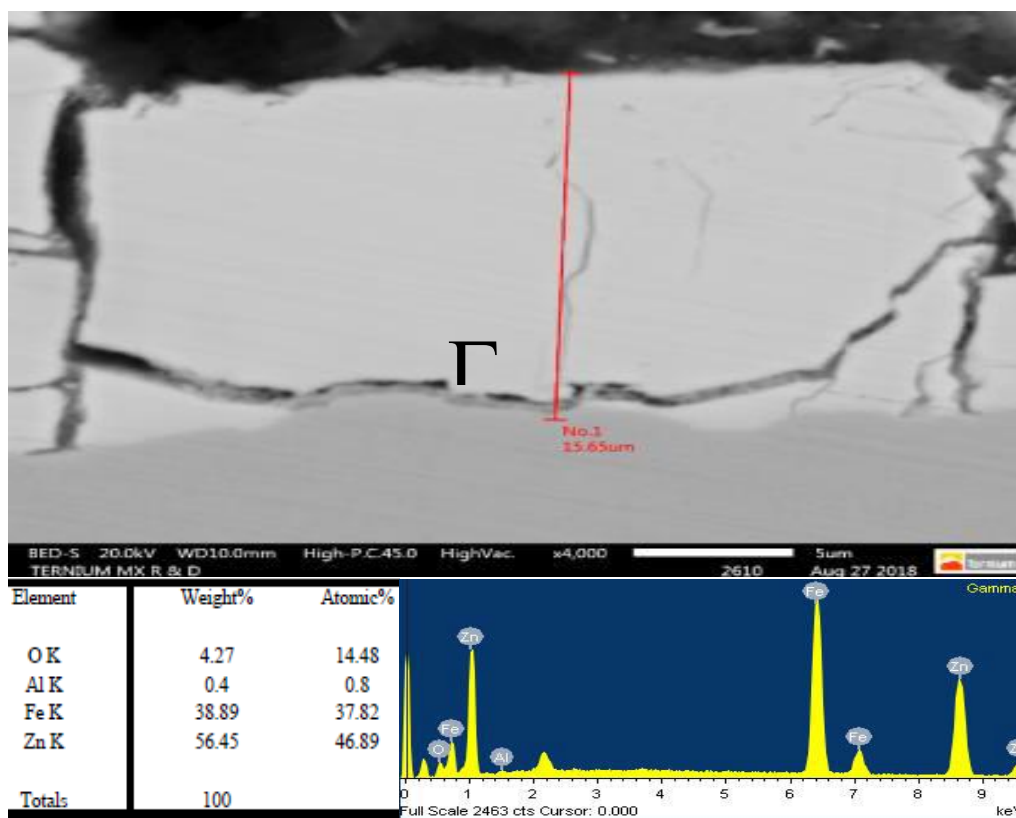


Figura 4.6, Imagen de fase Gamma en muestra B, por análisis SEM.



De igual manera se analizó el área en sentido vertical acercándose al centro del recubrimiento hasta localizar la cantidad de Fe correspondiente a la fase *Delta* ( $\delta$ ), con un porcentaje de peso del 14.58% en Fe y un 84.89% de Zn, como se ilustra en la figura 4.7 del recubrimiento.

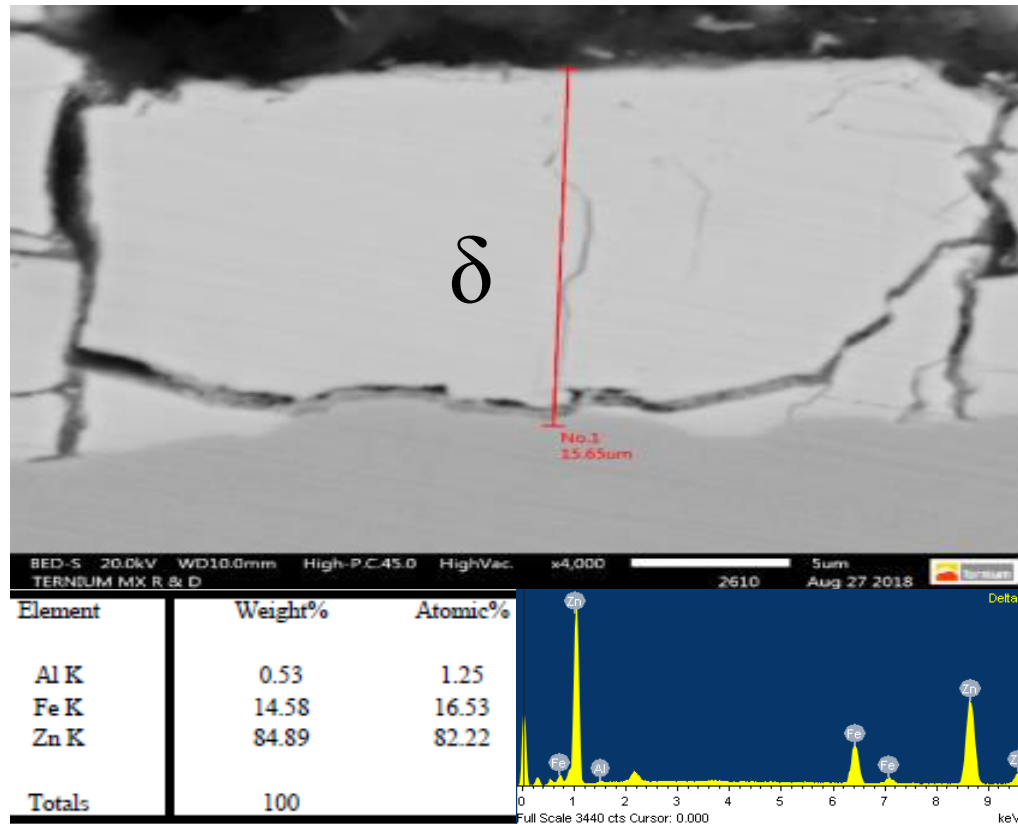


Figura 4.7, Imagen de fase Delta en muestra B, por análisis SEM.

Por último, para la muestra B se analizó el borde del recubrimiento, donde se encontró un área prolongada con porcentaje de Fe correspondientes a la fase Zeta ( $\zeta$ ), en la figura 4.8 se ilustra su ubicación aproximada, así como también los resultados de su porcentaje del peso en 8.06% de Fe y 81.19% de Zn propios de la fase  $\zeta$ .

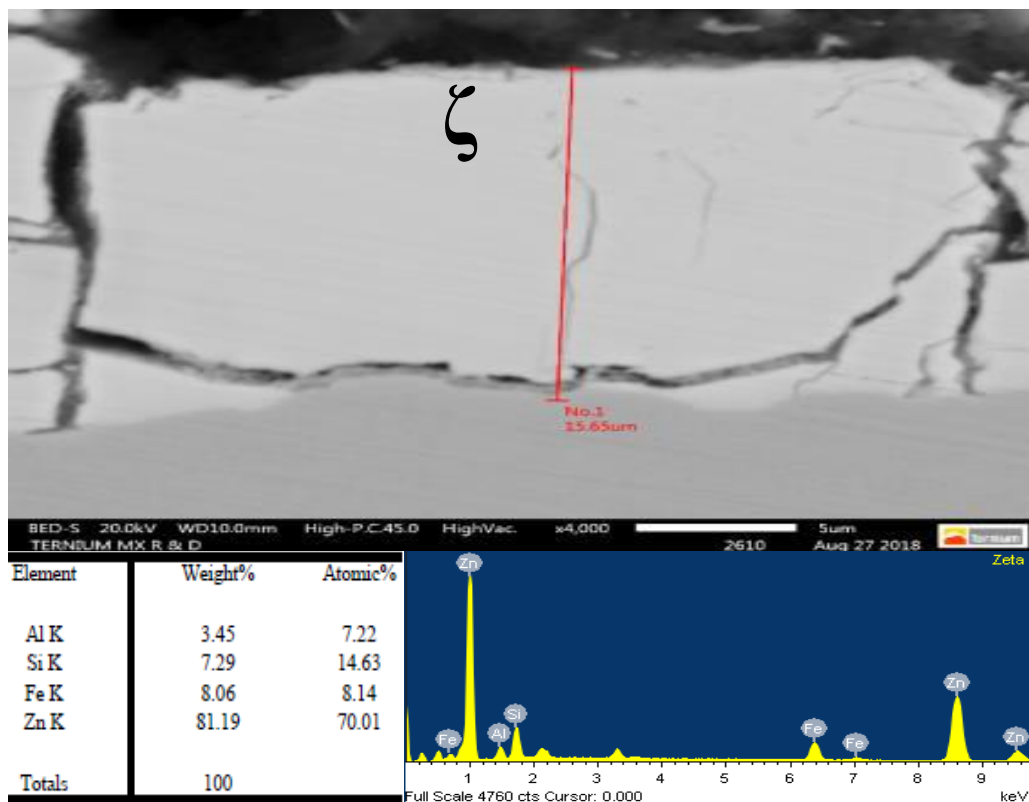


Figura 4.8, Imagen de fase Zeta en muestra B, por análisis SEM.

Los análisis de la muestra C presentaron un porcentaje de peso del 32.28% de Fe y un 67.72% de Zn, cuyo porcentaje es propio de la fase *Gamma* (T), como se ilustra en la figura 4.9 y se indica la ubicación del análisis puntual con su símbolo representativo.

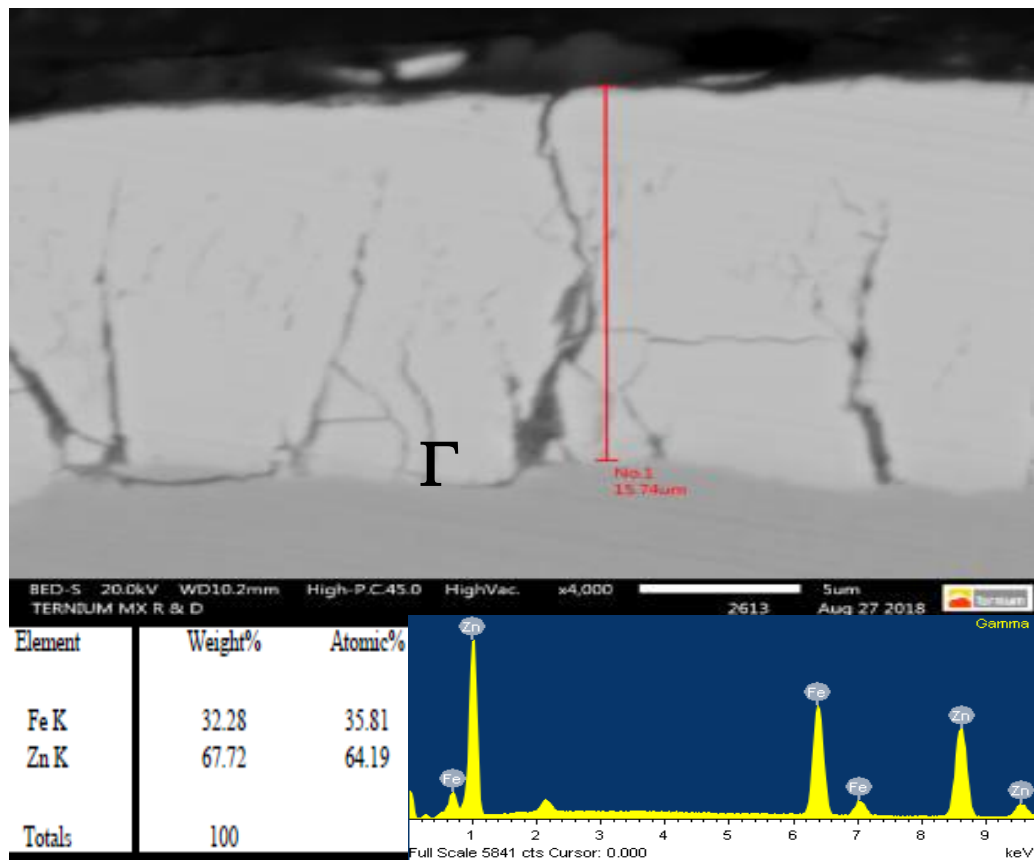


Figura 4.9, Imagen de fase Gamma en muestra C, por análisis SEM.

Siguiendo con el análisis del área del recubrimiento en forma vertical se detectó la fase *Delta* ( $\delta$ ) en un área a mitad del recubrimiento aproximadamente como se indica, con porcentajes en peso del 14.34% de Fe y un 85.35% de Zn, sin encontrar fase *zeta* ( $\zeta$ ) presente en toda la muestra (figura 4.10).

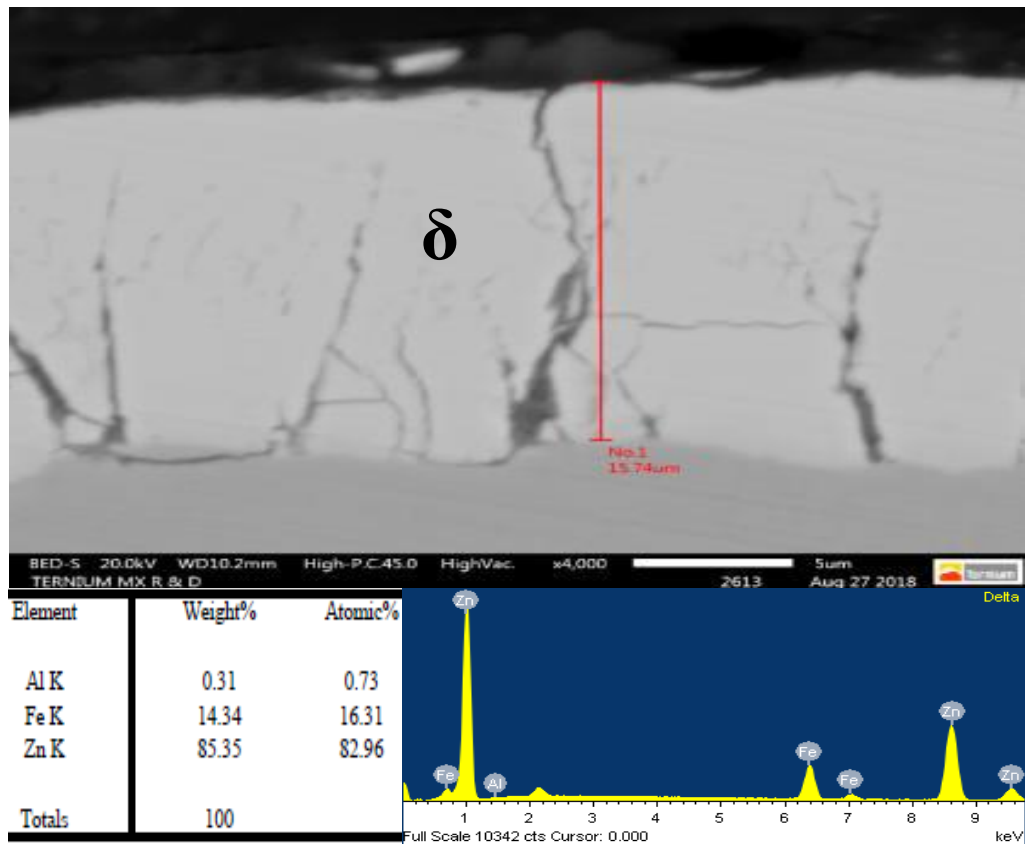


Figura 4.10, Imagen de fase Delta en muestra C, por análisis SEM.

Para una mejor comprensión y comparación de los resultados se realizó un concentrado de la información obtenida durante la caracterización, como se muestra en la tabla 4.2, donde se observa que la muestra C tiene los porcentajes de Fe más altos en la superficie externa del recubrimiento, mientras que la muestra B, al presentar formación de la fase *Zeta* ( $\zeta$ ) contiene los porcentajes de Fe más bajos; pero en su fase *Gamma* ( $\Gamma$ ) ubicada en el intermetálico más cercano al sustrato, la muestra B registra los porcentajes más altos de Fe en comparación con las muestras A y C.

En comparación con las muestras B y C, en la muestra A se encontraron las concentraciones de Fe más bajas; tanto en la interfase como en la superficie, lo cual se relaciona con el grado de pulverización presentado en cada muestra cómo se observa en la tabla 4.1 donde se indica que la muestra C presentó aproximadamente 3 veces más desprendimiento que la muestra A, mientras que la muestra B presentó un desprendimiento 2 veces mayor, esto relacionado a la investigación de L. G. Garza y Van Tyen en 2007, donde mencionan que la presencia de intermetálicos con mayor contenido de Fe contribuye directamente al aumento de la pulverización en comparación de la presencia de fase *Zeta* ( $\zeta$ ) [31].

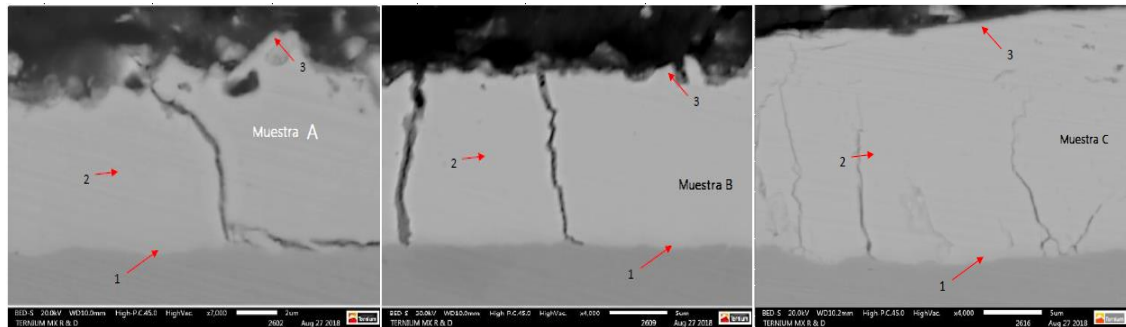
**Tabla 4.2 Resultados de porcentajes en peso del análisis SEM**

MUESTRA	FASE	Fe % PESO	Zn % PESO	DIRECCION
A	Gama	25	74	Trans
	Delta	10	89	Trans
	Gama	22	77	Long
	Delta	11	88	Long
B	Gama	35	64	Trans
	Zeta	5	51	Trans
	Gama	38	56	Long
	Delta	14	84	Long
	Zeta	8	81	Long
C	Gama	32	67	Trans
	Delta	14	85	Trans
	Gama	30	69	Long
	Delta	12	87	Long

**Tabla 4.3 Resultados de porcentajes en peso de segundo análisis puntual SEM**

MUESTRA	PUNTO	%Fe	%Zn	%Al
A	1	32.96	67.04	
	2	11.59	88.41	
	3	10.13	89.87	
	1	32.39	67.61	
	2	10.87	89.13	
	3	10.57	89.43	
B	1	33.11	66.89	
	2	9.8	90.2	
	3	10.77	86.83	2.41
	1	35.17	64.83	
	2	7.21	92.79	
	3	9.09	87.57	3.34
C	1	24.51	75.49	
	2	9.79	90.21	
	3	9.64	88.32	2.04
	1	32.5	67.5	
	2	10.42	89.58	
	3	9.57	87.56	2.87

Posteriormente se realizó un mapeo de distribución de elementos a las tres muestras, en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL IT300 (PS-LA-J08-003), además de un segundo análisis puntual en el espesor del recubrimiento para determinar el % de Fe difundido en el Zn, esto con la finalidad de tener datos más exactos. Los resultados de este análisis se ilustran en la tabla 4.3. donde se muestran al igual que en la tabla 4.2 que la muestra B presenta los porcentajes más bajos de Fe en la superficie, pero el mayor porcentaje de Fe cerca al intermetálico en comparación con las muestras A y C. sin embargo en esta área que se analizó, la muestra A presenta ligeramente mayor porcentaje de hierro en la superficie externa y en el intermetálico que la muestra C, a diferencia de los resultados anteriores.

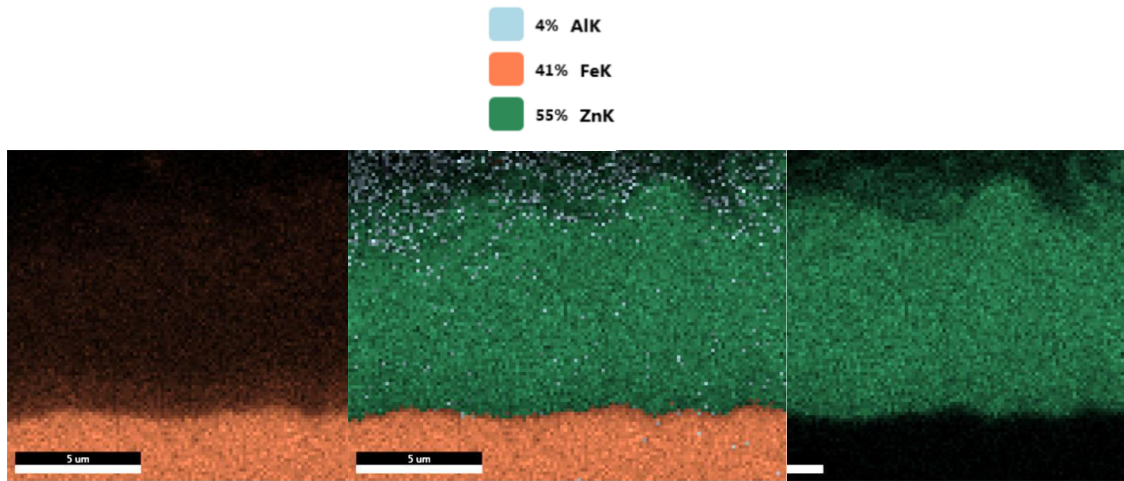


**Figura 4.11, Análisis Puntual en SEM para las muestras A, B y C.**

En la figura 4.11 aparecen la ubicación del análisis puntual realizado a cada muestra, como se plasmó en la tabla 4.3, aquí podemos observar que el recubrimiento presenta cierto desprendimiento en algunas zonas de la superficie a causa del proceso de preparación.

Para la muestra A se realizó un mapeo de elementos presentes, como se ilustra en la figura 4.12 en la cual podemos observar una difusión homogénea del Fe hacia el sustrato, así como la distribución del Aluminio por todo el

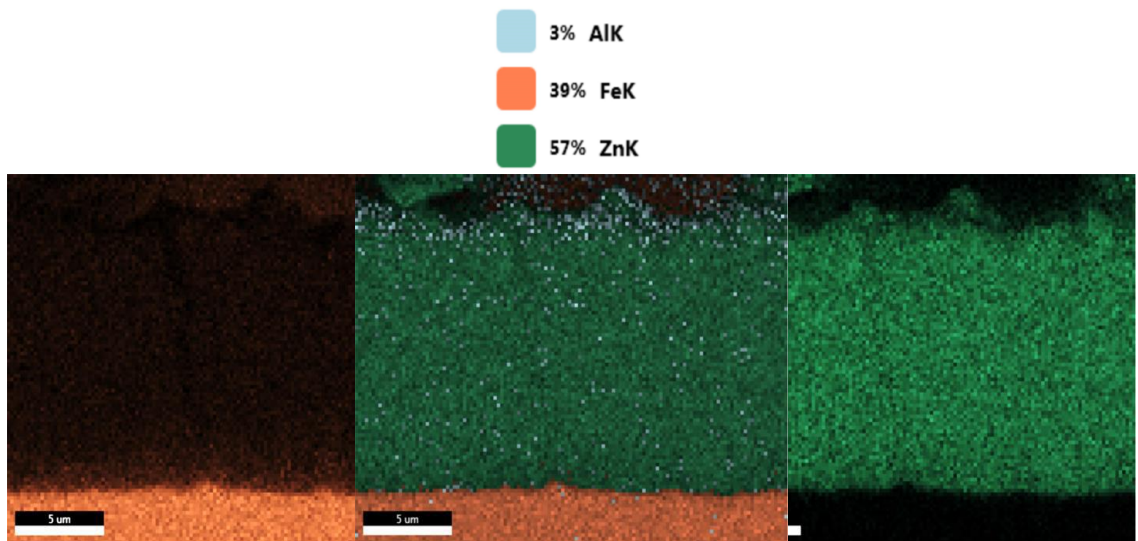
recubrimiento y parte del sustrato, con porcentajes de Fe del 41%, una presencia de Zn del 55% y aluminio en 4%.



**Figura 4.12, Mapeo de distribución de elemento en la muestra A**

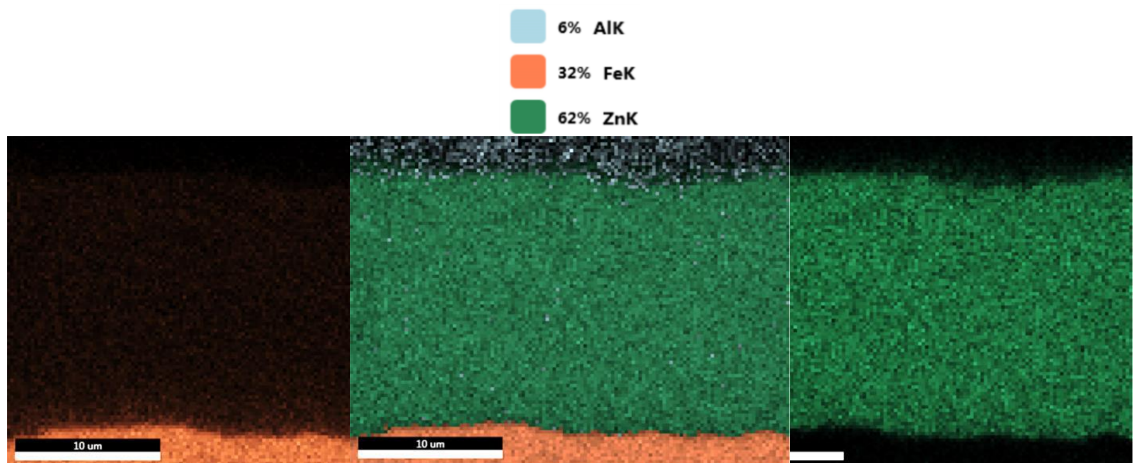
En la figura 4.13 se muestra el resultado del mapeo de elementos para la muestra B, donde se muestra la distribución de los elementos principales, como vimos anteriormente la difusión ocurre principalmente del  $\alpha$ Fe hacia el recubrimiento y en menor proporción del Zn hacia el sustrato, lo cual concuerda con lo dicho por varios autores, en investigaciones similares [39]. Para esta muestra se obtuvo resultados del 39% de Fe, 57% de Zn y 3% de Al.





**Figura 4.13, Mapeo de distribución de elementos en la muestra B**

Para la muestra C se realizó el mapeo de elementos correspondiente a la figura 4.14 en el cual podemos observar se obtuvo porcentajes de aluminio del 6% que es más elevados en comparación con las muestras A y B, lo cual es indicador de que hubo mayor difusión, en el horno de post inmersión durante el tratamiento térmico de aleación.

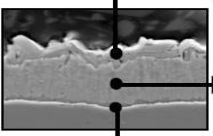


**Figura 4.14, Mapeo de distribución de elementos en la muestra C**

Se ha observado una considerable segregación de aluminio hacia la superficie, de los recubrimientos de galvanneal, además de una notable ausencia de Fe en la superficie externa. Sobre esto algunos autores señalan que se ha encontrado películas delgadas de óxido de zinc y aluminio de aproximadamente 40 Å en recubrimientos exteriores estudiados y esta formación consta principalmente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , estos datos sugieren que la difusión de Al a través del recubrimiento de zinc es provocada por la formación de óxidos en la superficie exterior; aunque también se señala que este tema no ha recibido mucha atención en la literatura [40].

En la tabla 4.4 se muestran algunas características propias de las fases que conforman el recubrimiento galvanneal, con aproximaciones de los porcentajes de Fe con que se clasifica cada fase utilizada en la investigación realizada por A. R. Marder et. al. en 2000, el cual relaciona las propiedades del galvanneal con variables dentro del proceso, realizando este estudio mediante una unidad de prueba termomecánica Gleeble, para simular la temperatura y tiempo del galvanneal, con ritmo de calentamiento de 500°C/s y un enfriamiento fijo a 25°C/s.

**Tabla 4.4 Características de las fases intermetálicas. (Zinc/iron phase transformation studies on galvanized steel coatings by x-ray diffraction, S. Wienstroer, M. Fransen, H. Mittelstadt, C. Nazikkol, M. Volker, International Center for Diffraction Data, Duisburg, Germany, 2003.)**



Fase	Fase	Formula	%Fe	Estructura
Zeta (ζ)	Γ	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	24-27.7	BCC
	Γ <sub>1</sub>	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	16.6-21.2	FCC
Delta (δ)	δ	FeZn <sub>10</sub>	7.0-11.5	hexagonal
Gamma (Γ)	ζ	FeZn <sub>13</sub>	5.1-6.1	monoclinica
	η	Zn	0	HCP

Proponiendo como variables independientes: a) Temperatura del baño, b) contenido de aleación en el sustrato, c) composición del baño; y la que tiene mayor influencia de estas d) la velocidad de la línea. Y como variables dependientes: a) el ritmo de calentamiento, b) mantenimiento de temperatura/tiempo y c) ritmo de enfriamiento. Ilustrando su estudio sobre tiempos de crecimiento en un diagrama esquemático como el presentado en la figura 4.15, donde se divide en 6 partes el tiempo de formación para las fases.

Además, menciona tres clasificaciones para el recubrimiento de galvanneal; un pre aleado con predominancia de la fase *Zeta*, un óptimo con una fase *Gamma* delgada, una fase *Delta* amplia y una pequeña porción de fase *Zeta*. Por último, una sobre aleación con fase *Gamma* amplia, una fase *Delta* amplia con presencia de grietas y con una presencia de fase *Zeta* poco ocasional. Concluyendo que para el galvanneal el ritmo de calentamiento en el post baño debe ser lo más alto posible para así limitar el crecimiento de las fases *Gamma* y *Zeta* [41] [42].

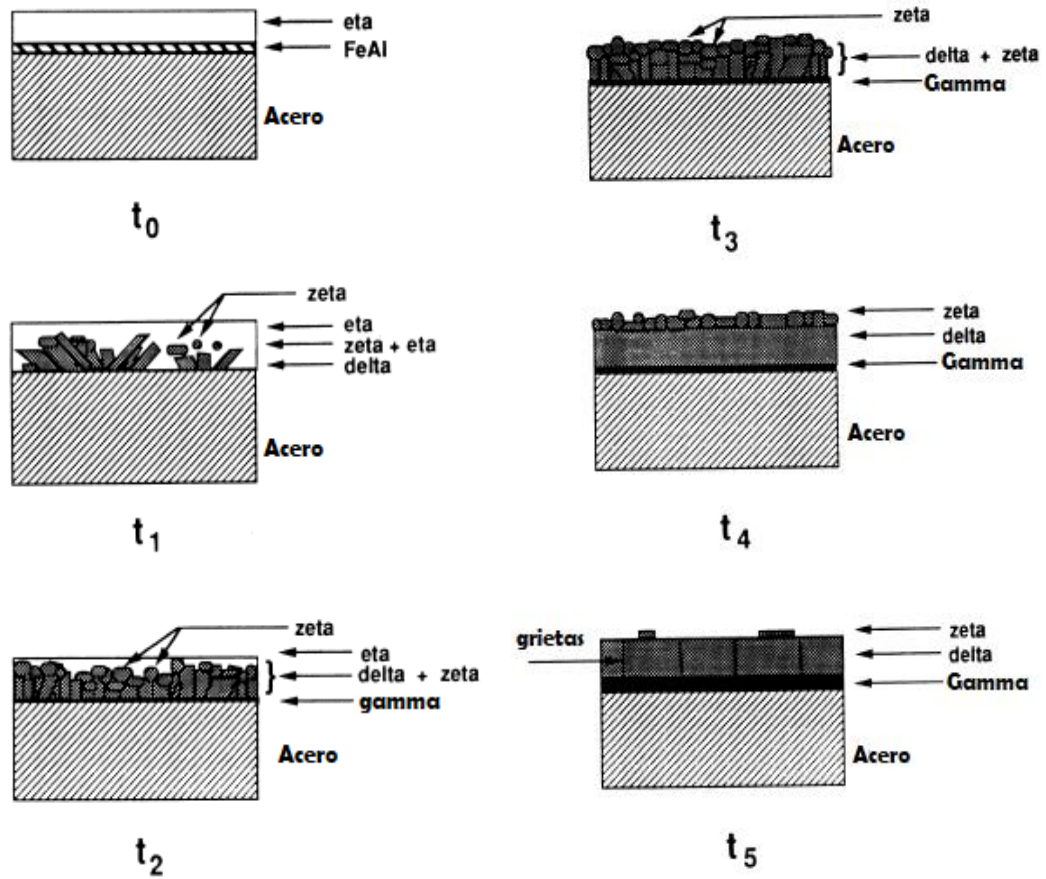


Figura 4.15 Etapas del crecimiento de las fases intermetálicas con relación a tiempos de formación. (The metallurgy of zinc-coated Steel, A.R. Marder, Progress in Materials Science 45, Dept. of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, USA, 2000).

#### 4.4 Espectrometría por Emisión de Descargas Luminosas (GDOES)

Con el análisis de GDOES se obtuvo la información cuantitativa acerca de los elementos presentes en la superficie de cada muestra, desde la cara

externa hasta el sustrato, esto en un área de 4 mm de diámetro, los resultados nos exhiben una clara existencia de elementos contaminantes como C y óxidos metálicos en las fracciones más expuestas al ambiente, además impurezas de elementos como oxígeno que se introducen hasta 2 micras de profundidad en el recubrimiento, lo cual se presenta como oxidación natural debido al tiempo y se descartan para este estudio, así como una presencia de Al y Sb, el primero de estos como se mencionó anteriormente se utiliza como capa inhibidora en el baño de Zn.

En la figura 4.16 se muestra la gráfica de resultados correspondiente a la muestra A, donde se ilustra el porcentaje de peso encontrado de cada elemento en comparación a la profundidad de la muestra extraída; la profundidad hasta la cual se considera que llega el espesor de recubrimiento es donde ocurre el cruce entre el Zn y el Fe a 50%. En este caso se observa que el espesor del recubrimiento se puede considerar hasta aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de profundidad, además de otros elementos no considerables.

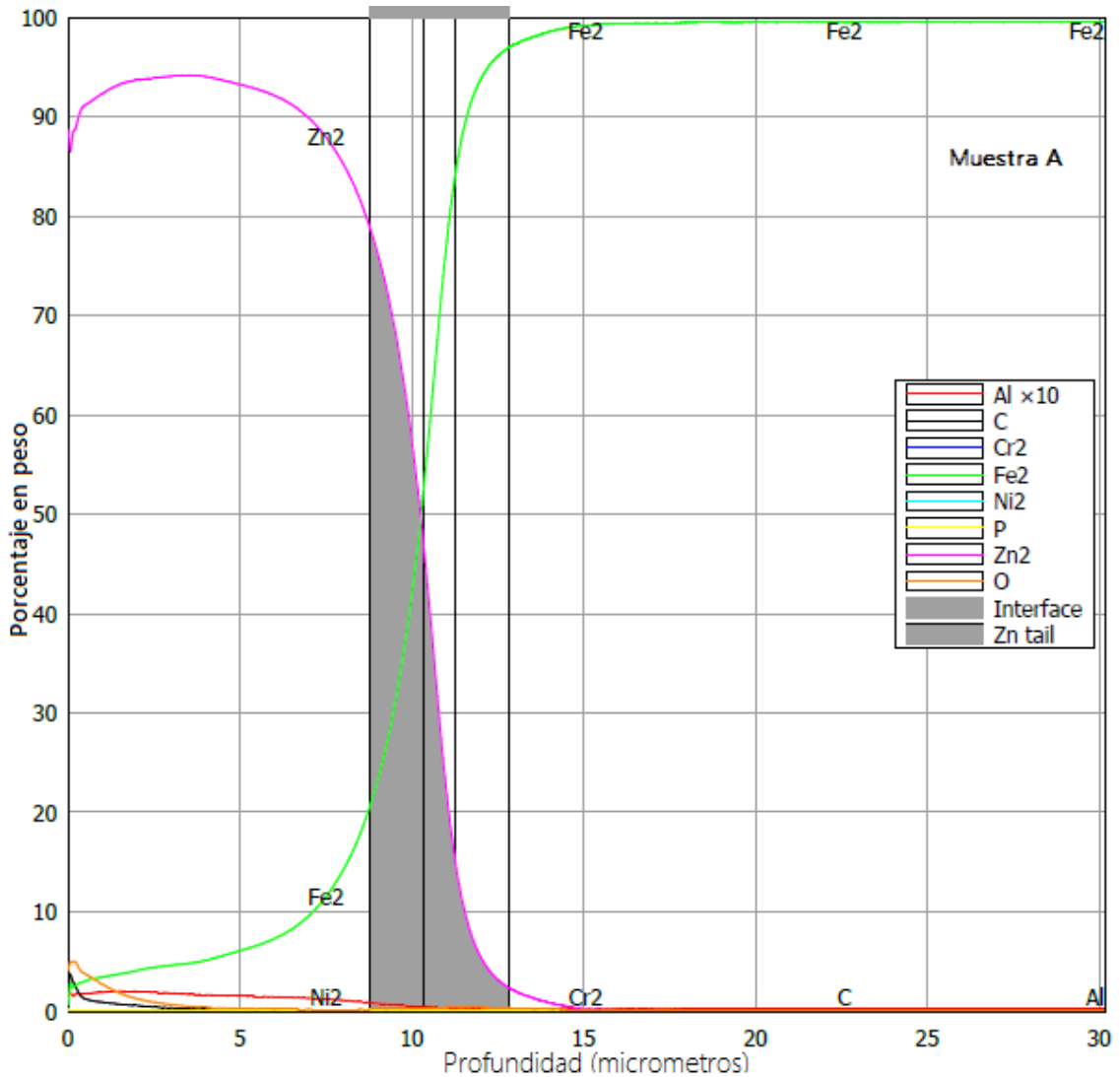


Figura 4.16. Grafica de elementos presentes en la muestra A por análisis GDOES.

Para la muestra B se obtuvieron los resultados ilustrados en la figura 4.17, donde podemos observar un comportamiento similar en cuanto a los elementos presentes en la superficie a manera de impurezas, pero se denota un aumento en el espesor de la capa de recubrimiento ya que para este caso sobrepasa los 15  $\mu\text{m}$  de profundidad aproximadamente, que es donde ocurre el 50% de difusión como se explicó anteriormente.

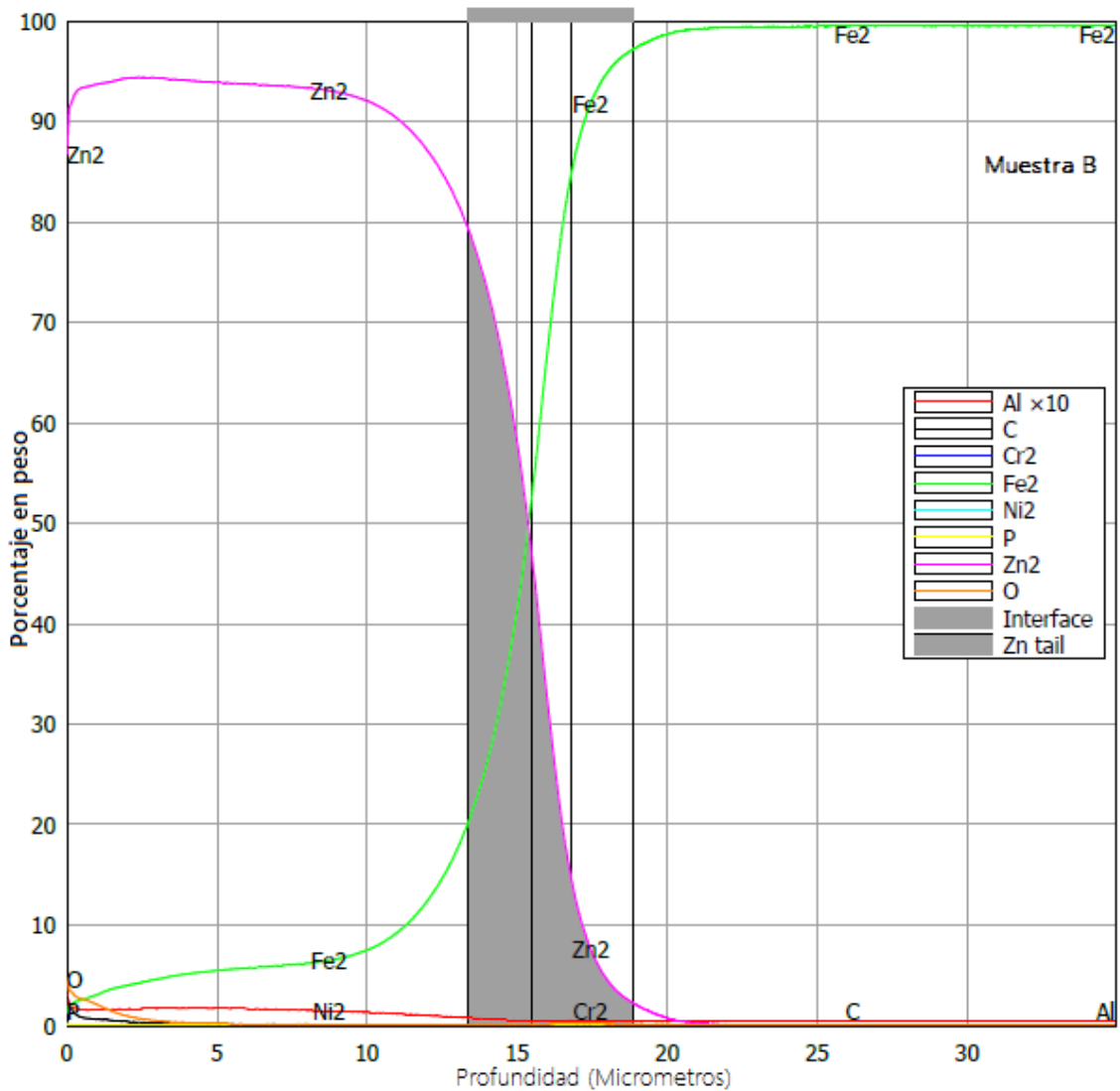


Figura 4.17. Grafica de elementos presentes en la muestra B por análisis GDOES.

Por último, se analizó la muestra C y los resultados se ilustran en la figura 4.18, en esta grafica podemos observar que la cantidad de Zn presente en la superficie es similar que en la muestra A, pero se prolonga a mayor profundidad, ya que el espesor de este recubrimiento llega hasta aproximadamente a los 15 μm de profundidad, comparable a la muestra B, sin embargo, para esta muestra la denominada cola de Zn tiene mayor prolongación lo que indica una mayor difusión de Zn hacia el sustrato de Fe en comparación con la muestra B.

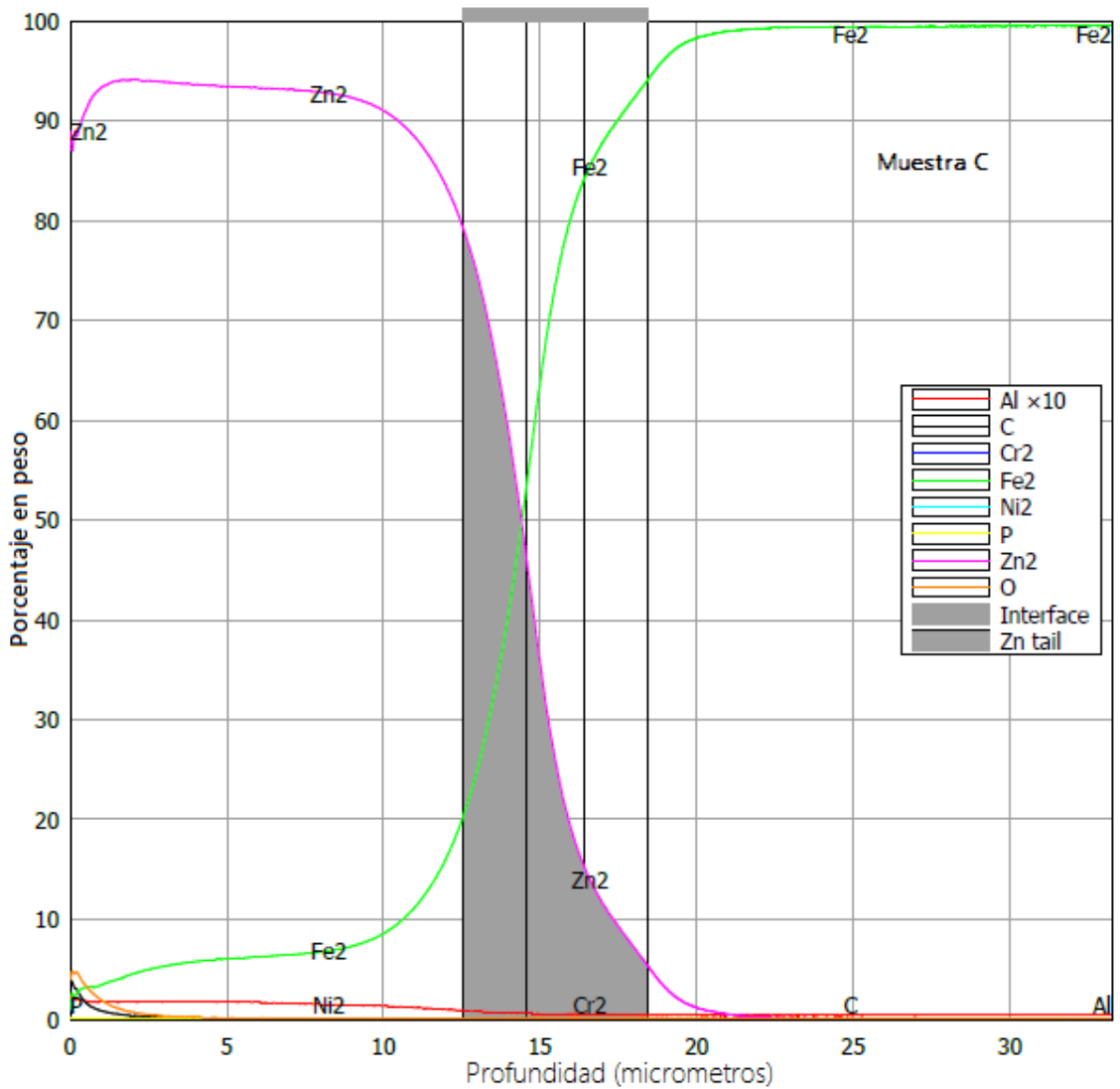


Figura 4.18. Grafica de elementos presentes en la muestra C por análisis GDOES.

Los resultados de las tres muestras se reportan en la tabla 4.5, donde se observa que la muestra A tiene un recubrimiento de menor espesor comparado con las muestras B y C, sin embargo, entre la muestra B y C no existe mucha diferencia en cuanto al espesor del recubrimiento. Una de las diferencias en el conformado de su recubrimiento está en que la fase Delta ocupa un espesor mayor en la muestra C, dicha fase se considera por algunos autores como frágil, otra diferencia que se observa es que la muestra C contiene más



porcentaje de Fe en sus capas de recubrimiento que las otras dos muestras, lo cual indica que hubo mayor difusión de Fe hacia la superficie. Además, se obtuvo porcentajes de Al en la muestra A de 0.04%, para la B 0.06% y 0.057% en la muestra C, dicha diferencia entre las muestras B y C no se considera de relevancia en cuanto al comportamiento de las fases.

**Tabla 4.5 Resultados de las muestras A, B y C del análisis GDOES.**

			0.03	1.01	84.24			
	Limite de Interfase		0.17	2.00	91.71	0.03	1.32	85.20
	T		0.60	2.54	93.42	0.18	2.30	88.43
	T'		1.01	3.05	93.72	0.58	3.11	91.70
	δ		2.01	3.97	94.33	1.10	3.51	93.30
	ζ		3.00	4.57	94.43	2.00	4.45	94.19
	Superficie exterior		4.00	5.11	94.06	3.01	5.31	93.91
0.05	1.06	86.95	5.00	5.50	93.86	4.01	5.73	93.74
0.15	2.32	88.42	6.00	5.67	93.77	5.01	6.08	93.36
0.58	3.05	91.17	7.03	5.90	93.64	5.53	6.11	93.41
1.01	3.41	92.33	8.01	6.18	93.36	6.01	6.21	93.37
2.01	4.00	93.56	8.53	6.34	93.21	7.00	6.38	93.25
3.00	4.56	94.02	9.01	6.58	93.02	8.01	6.75	92.86
4.00	5.09	93.98	9.60	7.05	92.57	8.69	7.01	92.58
5.01	6.09	93.30	10.00	7.46	92.06	9.00	7.23	92.39
5.51	6.53	92.98	11.01	9.19	90.36	10.01	8.49	91.11
6.01	7.09	92.33	11.79	11.37	88.14	11.16	11.46	88.06
7.61	11.58	87.79	12.34	13.57	85.86	11.59	13.69	85.85
8.00	13.89	85.59	12.81	16.04	83.45	12.01	15.96	83.57
8.31	16.04	83.44	13.64	22.60	77.43	12.75	22.01	77.57
9.01	22.73	76.65	13.86	24.36	75.09	13.01	24.91	74.49
9.52	30.51	68.88	14.37	30.37	69.17	13.42	30.56	68.97
10.30	50.17	49.21	15.42	50.2	49.22	14.43	50.07	49.46
Profundidad en micras	%Fe	%Zn	Profundidad en micras	%Fe	%Zn	Profundidad en micras	%Fe	%Zn
	Muestra A			Muestra B			Muestra C	

J.M. Long y colaboradores estudiaron en 2011 muestras de lámina de acero con galvanneal a diferentes potenciales de calentamiento en los hornos de aleación, analizando cada una mediante estudios de GD-OES. Ellos concluyeron que una mayor potencia del horno resultaba en un aumento en la cantidad de Fe en el recubrimiento, debido a que ocurrió una mayor difusión de los átomos de Fe hacia el Zn que de manera viceversa, de tal manera que si se dejaba las muestras demasiado tiempo a alta temperatura era posible que la

fase *Delta* absorbiera la mayor parte de la fase *Zeta*, y este aumento en el porcentaje de Fe a su vez provocaba una mayor cantidad de pulverización. Además, señala que entre las variables que más afectan la composición y la microestructura del galvanneal se encuentra la velocidad de la línea, la temperatura del horno y la superficie del sustrato, esto hablando en términos de variables de procesamiento [43].

Haciendo un primer análisis de todos los resultados, donde observamos el grado de difusión del Fe hacia el Zn, la distribución de los porcentajes de Fe presentes en las diferentes fases a través del recubrimiento, los espesores de la capa de galvanneal y la cantidad de Al en el sustrato y recubrimiento, el cual actuó como inhibidor para la formación de las fases intermetálicas. Podemos sugerir que el factor principal que aumenta la pérdida del material por el efecto denominado powdering está relacionado con la cantidad de Fe difundido en las fases intermetálicas del recubrimiento.

Basado en las investigaciones consultadas y comparando con los análisis realizados, donde anteriormente mencionamos que la muestra A presentó menor difusión de Fe desde el sustrato hacia la superficie del recubrimiento, seguido por la muestra B cuya difusión de Fe fue mayor, considerando que el espesor de su recubrimiento es superior en un 50% aproximadamente.

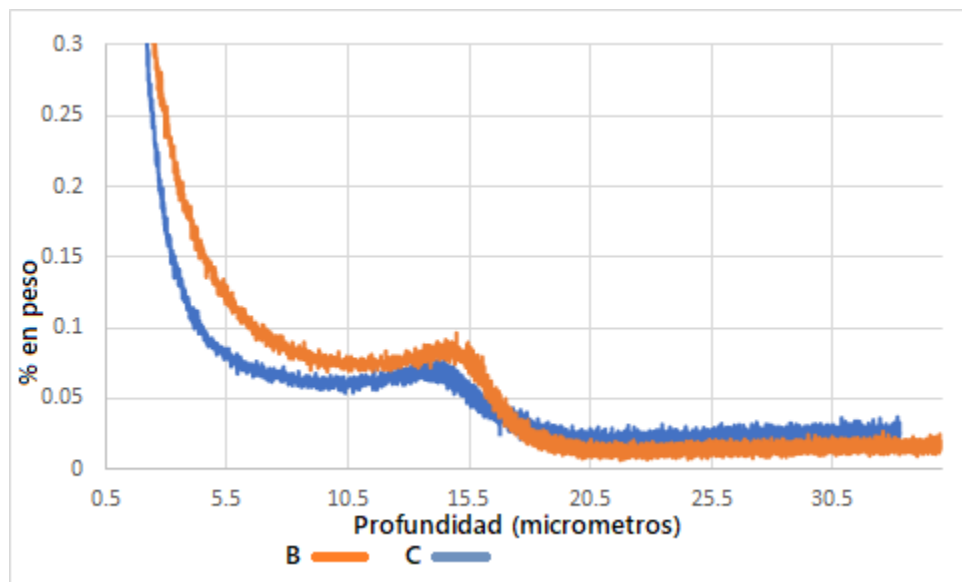
Por último, la muestra C, aunque presenta espesor similar que la muestra B, su difusión de Fe fue la mayor de las tres muestras; esto es proporcional al compararlo con los resultados de la prueba doble Olsen donde la pérdida de recubrimiento en peso de la muestra B fue el doble que el de la muestra A, y el desprendimiento para la muestra C fue de tres veces aproximadamente, el presentado en la muestra A.

Analizando las variables que tomamos como independientes dentro del proceso de galvanneal, de las cuales depende el aumento o la disminución del contenido de Fe, se encuentra a) la velocidad de la línea, b) la temperatura del horno y c) el contenido de Al en la paila.

Como se mencionó anteriormente la potencia en el horno de aleación no tuvo variación, por lo tanto, se considera una misma temperatura de proceso de galvanneal para las tres muestras. Podemos observar que la muestra A presentó mayor velocidad de línea, lo cual originó un recubrimiento de menor espesor y una menor difusión de Fe, al permanecer menos tiempo en el horno de galvanneal, lo que representó una menor pérdida del recubrimiento al momento de su prueba. Mientras que las muestras B y C al tener la misma velocidad de la línea, la cual es menor que para la muestra A, adquirieron un recubrimiento de mayor espesor, como se mencionó en la tabla 4.5 y en las metalografías, además de un tiempo de exposición al horno de aleación más prolongado. Sin embargo, a pesar de tener espesores muy similares y mismo tiempo de estadía en el horno de aleación, se observa que la muestra C presentó porcentajes de Fe más altos en la superficie y a su vez mayor desprendimiento de la capa de recubrimiento que la muestra B, lo cual nos lleva a descartar las variables de proceso como responsables de la diferencia en el comportamiento de la capa de recubrimiento entre las muestras B y C.

Por lo tanto, basado en los resultados del análisis GDOES y en la tabla 3.1, logramos observar una variación al comparar la composición química de la muestra B y C, tanto en el sustrato metálico como en los elementos presentes en su recubrimiento, entre los porcentajes de elementos que presentan una diferencia significativa se encuentra el Cu, Cr, Mn y C. Algunos autores indican que el C y P presentes en el sustrato retardan o restringen la reacción de aleación entre Fe y Zn durante el proceso de galvanneal, el mecanismo no es claro pero se ha propuesto que el C tiende a segregarse en los límites de grano del  $\alpha$ Fe, el cual limita la difusión de átomos de Zn entre el sustrato ferrítico, mientras que el P promueve la nucleación de la fase *Gamma'*, evitando así la formación de la fase *Gamma*, pero promueve una mayor difusión, provocando una fase *Delta* con mayor contenido de Fe. Además, se menciona que una capa  $\delta$  más gruesa y un tamaño de grano grande promueven el efecto de pulverización independientemente de la química del sustrato [44] [45].

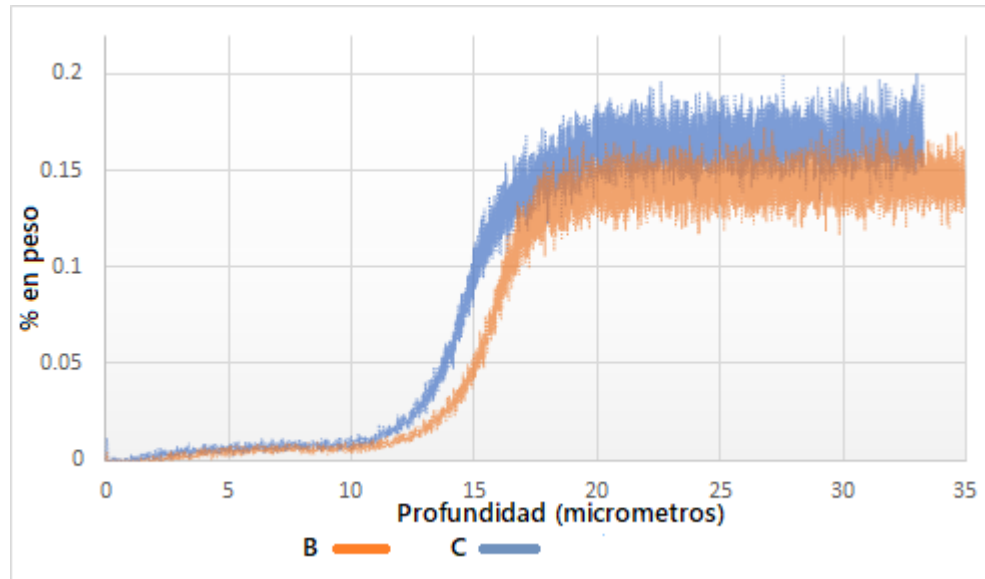
En la figura 4.19 se muestra la gráfica de los resultados del análisis GDOES para el porcentaje de C presente en el recubrimiento de las muestras, se observa cómo después de la superficie externa la muestra B presenta un mayor contenido de carbono a lo largo de la capa galvanneal en comparación con la muestra C, este comportamiento muestra una difusión desde el sustrato hacia el recubrimiento con una concentración en la interfase / recubrimiento. Además, que el contenido de C en el sustrato de acero para la muestra B es de 0.054% y mientras que para la muestra C es de 0.038% como se menciona en la tabla 3.1.



**Figura 4.19, Grafica de porcentaje de carbono en el recubrimiento de las muestras B y C**

Entre los elementos que encontramos con variación tanto en el sustrato como en el recubrimiento al comparar los resultados de las muestras es el Mn, ya que en la muestra B presenta un contenido del 0.16% y en la muestra C un 0.19% en el sustrato. Para esto en la literatura varios autores han informado sobre el enriquecimiento de elementos de aleación como B, Mn, Si, P, Cr y S en la superficie de la lámina de acero durante el recocido en líneas de galvanizado continuo [46], haciendo referencia al Mn este fenómeno es impulsado por la oxidación selectiva, esto da como resultado la formación de parches

suficientemente grandes de óxidos superficiales que pueden llegar a inhibir la humectación con zinc; en casos severos esto resultará en la formación de puntos descubiertos. En algunos casos, el zinc líquido puede ser capaz de unirse a los parches de óxido, (dando un revestimiento rico en partículas de Mn en la interfaz sustrato / revestimiento) que parece ser uniforme pero que tiene propiedades de adhesión inadecuadas [44] [47].



**Figura 4.20, Grafica de porcentaje de Mn en el recubrimiento de las muestras B y C.**

En la figura 4.20 se muestra el contenido de Mn en la parte de la interfaz sustrato / recubrimiento, aquí se observa una mayor concentración en la muestra C en comparación con la muestra B, ocurriendo la segregación en mayor proporción en el límite con la interfase, lo cual concuerda con el comportamiento descrito en la literatura consultada.

Otros elementos formadores de óxidos en la superficie del sustrato son el Cr y Si, de los cuales se observa la gráfica de su comportamiento en las figuras 4.21 y 4.22 respectivamente, sin embargo a pesar de que en la interfase sustrato / recubrimiento la muestra C continúa con una proporción ligeramente mayor que la muestra B en el área del intermetálico, no se consideró de atribución importante para tener un efecto negativo sobre la adherencia de la

capa galvanneal debido al bajo porcentaje de segregación de estos elementos en el área de formación de los óxidos.

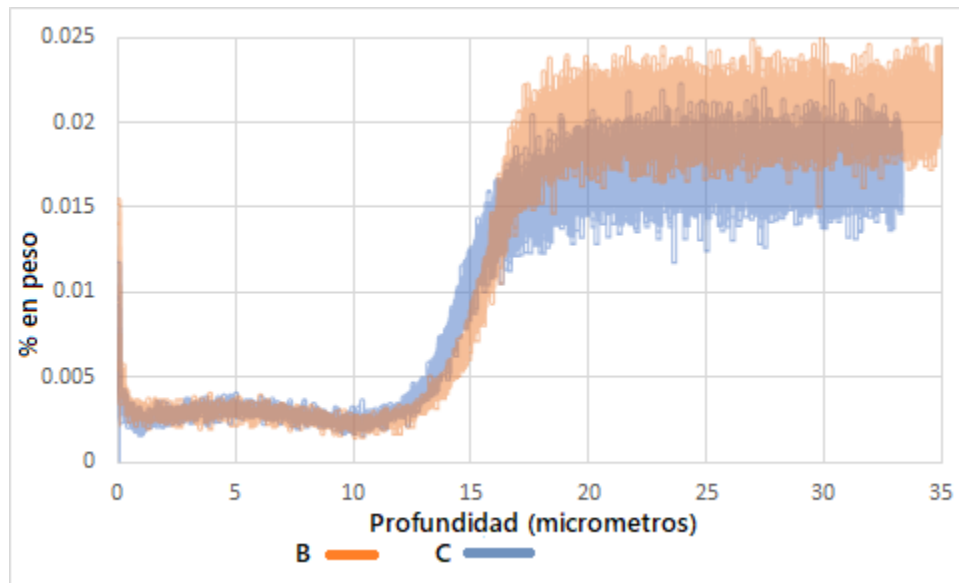


Figura 4.21, Grafica de porcentaje de Cr en el recubrimiento de las muestras B y C.

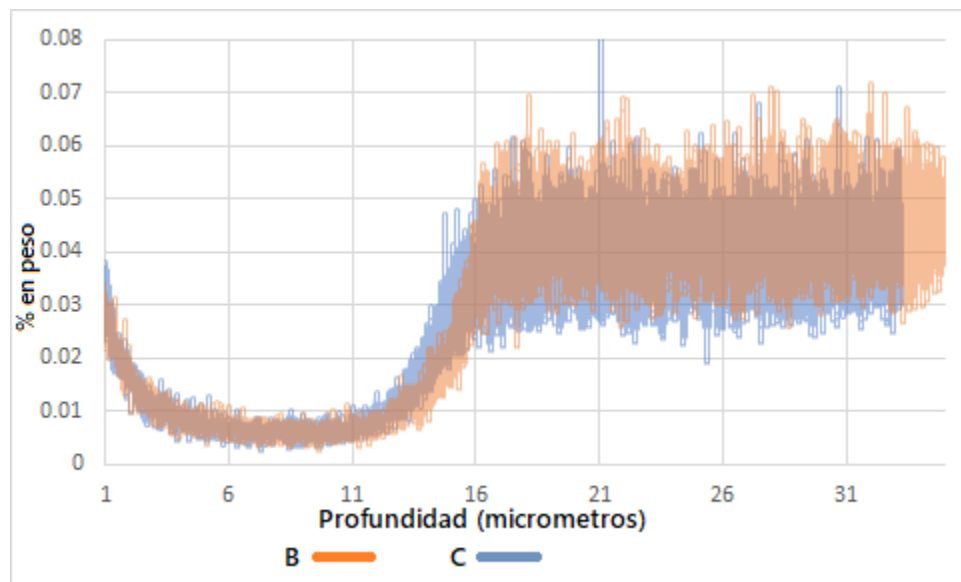


Figura 4.22, Grafica de porcentaje de Si en el recubrimiento de las muestras B y C.

Con esto podemos obtener un factor sobre la diferencia en el comportamiento del recubrimiento de la muestra C ante la prueba de doble

Olsen en comparación a la muestra B. Dado que entre estas se descartan las variables de proceso debido a que están en circunstancias similares, la presencia de mayor cantidad de Mn en la muestra C provocó una mayor segregación hacia la superficie del sustrato, lo que pudo causar la acumulación de óxidos de manganeso, el cual como se mencionó anteriormente provoca una adherencia deficiente del recubrimiento galvanneal.

Otro factor que se sugiere aumento el efecto de pulverización en la muestra C es su alto porcentaje de Fe entre las diferentes fases, el cual a su vez está relacionado al tiempo de exposición al horno de aleación y al contenido de carbono en el sustrato metálico, que como ya se mencionó limita la reacción de difusión Zn-Fe. El porcentaje de carbono fue menor en comparación con la muestra B, y esta presentó un menor contenido de Fe entre sus fases como lo vimos en la tabla 4.5, sin embargo, esta segregación de carbono para algunos autores también puede provocar un desarrollo deficiente de la capa de recubrimiento y la hace susceptible al efecto de pulverización, lo que se sugiere provocó que la muestra B tuviera mayor desprendimiento en comparación con la muestra A.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

1. Los resultados de la prueba de doble Olsen arrojan un desprendimiento del recubrimiento en mayor proporción para la muestra C con 20.5 mg, lo que es aproximadamente tres veces la pérdida en la muestra A con 6 mg y la muestra B aproximadamente el doble con 13.5 mg de pérdida de recubrimiento.
2. Las metalografías de cada una de las muestras presentan grietas en el recubrimiento y desprendimientos superficiales debido al proceso de preparación.
3. El análisis metalográfico realizado mostro los espesores aproximados de la capa de recubrimiento para cada una de las muestras, siendo 10.06 micras para la muestra A, 15.48 y 12.5 micras para la muestra B en dirección transversal y longitudinal respectivamente y 15.37 para la muestra C.
4. La muestra C presento mayor cantidad de pérdida en peso por pulverización que la muestra B, a pesar de tener un recubrimiento con aproximadamente una micra menos de espesor, esto se relaciona a que la muestra C presenta una mayor cantidad de Fe en su superficie exterior, esto indica que en la muestra C ocurrió mayor difusión; lo cual varios autores lo relacionan directamente con la pérdida del recubrimiento.
5. Al analizar las fases presentes en el recubrimiento de la muestra C presenta una fase *Delta* más amplia entre las tres muestras, la cual para



algunos autores es considerada como la fase más frágil, mientras que las fases *Zeta* y *Gamma* son consideradas más plásticas.

- 6 La muestra A presenta lo más próximo al grado de aleación óptimo entre las 3 muestras, presenta recubrimiento de menor espesor comparado con las muestras B y C, esto relacionado a un menor tiempo de empapado en el baño de zinc y al tener una mayor velocidad de línea al pasar por el horno de aleación, no ocurrió un exceso de difusión del Fe el recubrimiento, lo cual no afectó de manera desfavorable el desarrollo de las fases.
- 7 El resultado del análisis GDOES demuestra que la muestra B y C, muestra un desarrollo del recubrimiento con diferencias, pero la bitácora de producción indica misma velocidad en la línea para estas dos muestras; lo que representa mismas condiciones de producción, por lo cual se consideró que la composición química del sustrato tuvo un efecto significativo en el comportamiento de la capa galvanneal.
- 8 Proponemos que el contenido carbono en mayor proporción en el sustrato de la muestra B se segregó en los límites de grano del  $\alpha$ Fe, durante el proceso de galvanneal limitando la difusión de átomos de Zn entre el sustrato ferrítico, por lo cual la diferencia en el desarrollo del recubrimiento en comparación con la muestra C.
- 9 Un factor que propició una adherencia inadecuada en la muestra C fue una mayor cantidad de Mn en el sustrato en comparación con la muestra B, el cual se segregó en la superficie durante el proceso de recocido, propiciando la formación de óxidos.

## **Trabajo a futuro**

Se recomienda continuar con el análisis del recubrimiento mediante la técnica de EBSD para tener un mayor conocimiento de la relación cristalográfica en la interfase, así como en el sustrato y su influencia en comportamiento del crecimiento de las fases que conforman el recubrimiento.

Además, se podría ampliar el estudio realizando análisis de la lámina antes y después del recocido previo al baño de zinc, con la finalidad de comprender mejor la formación de los óxidos superficiales y tener una comparativa del efecto sobre la textura de la lámina, el cual conocemos afecta en gran medida el desempeño del recubrimiento galvanneal.

En futuros trabajos se necesitaría analizar un número mayor de muestras, esto con el fin de tener un panorama más extenso, para formar una base de datos del comportamiento del recubrimiento, de acuerdo con la composición química de la lámina de acero y las variables del procesamiento.

## BIBLIOGRAFIA

- 1-Continuous Hot Dip Coatings and Batch Process Hot Dip Galvanizing, ASM Handbook, volumen 13, (2003)
- 2- American Galvanizers Association, Zinc Coatings, Englewood CO, 2000
- 3- ASM Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, ASM International, Materials Park, OH, USA, (2002).
- 4- Tesis: Soldabilidad de aceros IF y HSLA Galvanizados para Aplicaciones Automotrices, Miguel Fernando Delgado Pamanes, UANL, (2014).
- 5- Hertveld, J. Craenen, J. Dilewijns, B. Blanpain, C. Xhoffer, B. C. De Cooman, "The Structure of the Inhibition Layer after Hot Dip Galvanising of Ti IF-DDQ, TiNb IF-DDQ and TiNb+P IF HSS Substrates", Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance, Ed, por TMS, (1998), pp 13-25
- 6- Galvanneal microstructure and anti-powdering process windows, A. van der Heiden, A.J.C Burghardt, W. Van Koesveld, E.B. van Peristein and M.G.J. Spanjers, The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, (1994)
- 7- Alloying Reaction Control in Production of Galvanneal Steel, Tatsuya Kanamaru, Motohiro Nakayama, Toshiro Fujiwara, The Society of Materials Science, Japan, (1996).
- 8- "Alloying Reaction Control in Production of galvannealed Steel", Tatsuya Kanamaru, Motohiro Nakayama, Toshiro Fujiwara, The Society of Materials Science, Japan, (1996).
- 9- Damage micromechanisms in a hot dip galvanized Steel, Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Laura D' Agostino, Stefano Natali, XXIV Italian Group of Fracture Conference, Italy (2017).
- 10- Tesis: Variables que afectan las propiedades de soldabilidad e integridad del recubrimiento de galvanneal en un acero IF, Carlos Alejandro Campos Garza, UANL, Maestria en Materiales (2001).

- 11- The Effect of Texture and Microstructure on Deformation of Zinc Coating, V. Rangarajan, N.M. Giallourakis, D.K. Matlock and G. Krauss, J. Materials Shaping Technology, Springer-Verlag N. York, (1989).
- 12- Influence of Annealing Conditions on the Galvanizability and Galvannealing Properties of TiNb Interstitial-Free Steels, Strengthened with Phosphorous and Manganese, I. HERTVELDT, B.C. DE COOMAN, and S. CLAESSENS, Volume 31A, (2000).
- 13- Nai-Yong Tang, "Thermodynamics and Kinetics of Alloy Formation in Galvanized Coatings" Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance, editado por la TMS, (1998).
- 14- Part III Kinetics of the Zn- Coating Deposition during stable and metastable solidifications, Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Sciences (2015).
- 15- The metallurgy of zinc coated Steel, Marden A.R. Progress in Materials Science, 45, (2000).
- 16- Thesis: Iron-Zinc Intermetallics Effect on the Forming Behavior of Galvannealed IF Sheet Steel, Luis Gonzalo Garza Martinez, Metallurgical and Materials Engineering Dept., Colorado School of Mines (2006).
- 17- "Metallurgy of Galvanized Coatings", J. Mackowiak and N.R. Short, International Metals Reviews, Vol. 24, pp 1-19, (1979).
- 18- Description of Structure of Fe-Zn Intermetallic Compounds Present in Hot-Dip Galvanized Coatings on Steel, P.Pokorny, J. Kolisko, L. Balik, P. Novak, Czech Technical University, Klokner Institute, Prague, Czech Republic (2015).
- 19- Mechanical Metallurgy, SI Metric Edition, Gorge E. Dieter, University of Maryland (1988).
- 20- Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, Liebermann, M.A, Lichterberg A.J., Ed. Jhon Wley & sons, (2005).

- 21- Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors, Federici G., et. al. Nuclear Fusion, (2001).
- 22- Quantitative Depth profile analysis of metallic coatings by pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry, Pascal Sanchez, Beatriz Fernandez, Armando Menendez, Jaime Orejas, Rosario Pereiro, Alfredo Sanz-Medel, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Spain, (2010).
- 23- Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion, A. B. Martin-Rojo, M. González, F. J. Tabajares, Laboratorio Nacional de Fusión por Confinamiento Magnético, Ciemat, España, (2013).
- 24- EPD Congress 2012 of the Minerals, Metals and Materials Society, EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON POWDERING CHARACTERISTICS OF GALVANNEALED MATERIALS, Khursid Alam Khan, R.J. Singh, Shantanu Chakrabarti, Tata Steel Jamshedpur, Orlando Florida, USA. (2012)
- 25- HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY (HSLA) STEELS, Danijela A. Skobir, Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia, (2011)
- 26- ADVANCED STEELS, ASDRUBAL VALENCIA GIRALDO, Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, (2009)
- 27- “Metallurgical Perspectives on Advanced Sheet Steels for Automotive Applications”, *Advanced Steels*, Yuqing Weng, Han Dong and Yong Gan, Bhattacharya, Debanshu, (eds.), Metallurgical Industry Press - Springer, Beijing, p. 363. (2011)
- 28- Electron Diffraction Study on Fe–Zn \_ intermetallic Phase of a Galvannealed IF Steel Sheet, Jinshan Yu<sup>1</sup>, Junliang Liu<sup>2</sup>, Jinxu Zhang<sup>1</sup> and Jiansheng Wu<sup>1</sup>, <sup>1</sup>School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Materials Transactions, Vol. 46, (2005)

- 29- Deformation Behavior of Hot Dip Galvanized Coatings in Complex Sheet Metal Forming, V. Rangarajan, C.A. Natalie, D.K. Matlock, and G. Krauss. *J. Mater. Shaping Technol.* (1990).
- 30- Texture in the  $\delta$ -(FeZn<sub>10</sub>) phase formed in galvaneal coatings, V. Rangarajan, C.C. Cheng and L.L Franks, *Surface and Coatings Technology*, (1993)
- 31- Friction and formability of galvanealed interstitial free sheet steel, L. G. Garza, C. J. Van Tyen, *Journal of Materials Processing Technology*, (2007).
- 32- Characterization of galvanealed HSLA steels, Maribel de la Garza, Mayra Moreno, Martha Patricia Guerrero, Patricia Zambrano. Rafael Colas and Yvan Houbaert, *Advanced Materials Research* (2009).
- 33- Experimental and finite element analysis for fracture of coating layer of galvanealed Steel sheet, S.I. KIM, J. U. HER, Y. C. JANG, Y. LEE, (2010).
- 34- Developments in the Production of Galvanealed Steel for Automotive, Frank E. Goodwin, *Trans Indian Inst. Met* (2013).
- 35- Compression deformability of T and  $\zeta$  Fe-Zn intermetallics to mitigate detachment of brittle intermetallic coating of galvanealed steels. Norihiko L.Okamoto, Daisuke Kashioka, Masahiro Inomoto, Haruyuki Inui, Hiroshi Takebayashi and Shu Yamaguchi. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto Japan, (2013).
- 36- micropillar compression deformation of single crystals of intermetallic compound  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>, Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Hiroki Adachi, Hiroshi Takebayashi, Haruyuki Inui, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto U. Japan, *Acta Materialia* 65, pag. 229-239, (2014)
- 37- Crystal structure refinement of the T and T' phase compounds in the Fe-Zn system and orientation relationship among  $\alpha$ -Fe, T and T' phase in the coating layer of galvanealed steel, N.L. Okamoto, M. Inomoto, H. Takebayashi, H. Inui, *Journal of Alloys and Compounds* (2017).

- 38- Alloying Reactions in Hot Dip Galvanizing and Galvannealing Processes, Jun-ichi Inagaki, Michitaka Sakurai and Toyofumi Watanabe. ISIJ International, Japan, (1995).
- 39- Correlation between the Microstructure of Galvannealed Coatings and the Defoliation during Press Forming, Moon Hi Hong, Cold Rolling Department, POSCO, S. Korea, (2004).
- 40- XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanized pure Zn, Galvanneal and ZN Al alloy coatings on steel, S. Feliu Jr., V. Barranco, CENIMCSIC, Materials, Engineering, Degradation and Durability, Spain, 2003.
- 41- The metallurgy of zinc-coated Steel, A.R. Marder, Progress in Materials Science 45, Dept. of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, USA, (2000).
- 42- Zinc/Iron phase transformation studies on galvannealed steel coatings by x-ray diffraccion, S. Wienstroer, M. Fransen, H. Mittelstadt, C. Nazikkol, M. Volker, International Center for Diffraction Data, Duisburg, Germany, (2003).
- 43- Characterisation of galvanneal coatings on strip steel, J.M. Long, D.A. Haynes, and P.D. Hodgson. School of Engineering and Technology, Deakin University, Geelong, Australia (2011).
- 44- The characterization of continuous hot-dip Galvanized and Galvannealed Steel Sylvie Dionne, CANMET-Materials Technology Laboratory, Ontario Canada, (2006)
- 45- The Effect of Steel Chemistry on the Formation of Fe-Zn Intermetallic Compounds of Galvanneal-Coated Steel Sheet, C.S. LIN and M. Meshii, Metallurgical and Materials Transactions, (1994).
- 46- Improvement in galvanuzation and galvannealing characteristics of DP 590 steel by prior Cu or Cu-Sn flash coating, M. Manna, M. Dutta, Research and Development Department, Tata Steel, India, (2014).

47- Influence of microstructure and texture on the formability character of industrially produced galvanized coatings on three interstitial free steels, A. Chakraborty, R.K. Ray, Research and Development Division, TATA STEEL, India, (2008).



## LISTA DE FIGURAS

	<b>Figura</b>	<b>Pag</b>
1.1-	Esquema de una línea de galvanizado por inmersión en caliente.	3
1.2-	Formación y crecimiento de la capa de compuesto intermetálico de Fe-Zn con relación a la temperatura de aleación.	6
1.3-	Representación esquemática del fenómeno de erosión (sputtering)	8
1.4-	Esquema del principio de operación en GDOES.	9
1.5-	Diagrama esquemático de una prueba de pulverización de Doble Olsen.	11
2.1-	Micrografía de galvanizado en caliente con sus fases y porcentajes de Fe-Zn.	15
2.2-	Difractogramas de las muestras X, Y y Z, en diferentes puntos de la muestra (A y B).	16
2.3-	Micrografía obtenida mediante SEM de las muestras, X, Y y Z incisos A) B) y C) respectivamente.	17
2.4-	Orientación de los cristales en el recubrimiento Galvanneal	18
2.5-	Grupo principal de picos XRD, en varias fases del intermetálico Fe-Zn.	19
2.6-	Coeficiente de fricción medido mediante FDT, a) en función del	20

- contenido de Fe en la capa; b) en función de la fase  $\zeta$  en la superficie. Coeficiente de fricción medido mediante BUTT c) en función del contenido de Fe en la capa; d) en función de la fase  $\zeta$  en la superficie.
- 2.7- (a) muestra un gráfico de la pulverización en función del contenido de hierro y (b) muestra la pulverización en función de la fase  $\zeta$  en la superficie. 21
- 2.8- Cambio en el comportamiento del intermetálico con diferentes tiempos de recocido, debido a que la difusión está en función del tiempo y la temperatura. 22
- 2.9- (A) muestra el contorno de la deformación plástica en simulación de Elementos finitos (EF). (B) ilustra las morfologías de fractura de la capa de revestimiento en el área central interna (superior) y externa (inferior) de la muestra con flexión en V. 24
- 2.10- Apariencia de rollo tratado con topocromo y superficie de GA resultante del temple por laminado. 25
- 2.11- Imagen SEM de micropilares de las 5 fases intermetálicas T,  $T_1$ ,  $\delta_{1k}$ ,  $\delta_{1p}$  y  $\zeta$  (A) antes de la prueba de compresión, (B) después de la prueba de compresión y (C) curva de esfuerzo deformación obtenida. 26
- 2.12- Estructura cristalina de la fase  $\zeta$  ( $FeZn_{13}$ ) y sistemas de deslizamiento esperados. 28
- 2.13- Imagen SEM de micropilares con sistema de deslizamiento (110) y (100) respectivamente (A) y (B) se tomaron a lo largo de una dirección inclinada por  $30^\circ$  desde el eje de carga, 29

mientras que (C) se tomó a lo largo del eje de la carga. (D) proyección sobre el resultado del análisis estereográfico de trazas del plano de deslizamiento y la dirección.

2.14-	Estructura de fases T y T <sub>1</sub> y su orientación con relación al $\alpha$ Fe.	31
3.1-	Historial Térmico de las muestras A, B y C.	34
3.2-	Preparación de muestras previo a su montaje en baquelita.	36
3.3-	Muestras montadas en baquelita de retención de borde.	37
3.4-	Muestra preparada para entrar al SEM.	38
3.5-	Típica forma del perfil de un cráter GD obtenida mediante perfilometría (izquierda) e imagen SEM (derecha).	40
3.6-	Muestras A, B y C después del análisis GDOES.	40
4.1-	Metalografía de muestra A, transversal y Longitudinal.	43
4.2-	Metalografía de muestra B, transversal y Longitudinal.	44
4.3-	Metalografía de muestra C, transversal y Longitudinal.	45
4.4-	Imagen de fase Gamma en muestra A, por análisis SEM.	46
4.5-	Imagen de fase Delta en muestra A, por análisis SEM.	47
4.6-	Imagen de fase Gamma en muestra B, por análisis SEM.	48
4.7-	Imagen de fase Delta en muestra B, por análisis SEM.	49
4.8-	Imagen de fase Zeta en muestra B, por análisis SEM.	50
4.9-	Imagen de fase Gamma en muestra C, por análisis SEM.	51
4.10-	Imagen de fase Delta en muestra C, por análisis SEM.	52

4.11- Análisis Puntual en SEM para las muestras A, B y C.	55
4.12- Mapeo de distribución de elemento en la muestra A.	56
4.13- Mapeo de distribución de elementos en la muestra B.	56
4.14- Mapeo de distribución de elementos en la muestra C.	57
4.15- Etapas del crecimiento de las fases intermetálicas con relación a tiempos de formación.	59
4.16- Grafica de elementos presentes en la muestra A por análisis GDOES.	61
4.17- Grafica de elementos presentes en la muestra B por análisis GDOES.	62
4.18- Grafica de elementos presentes en la muestra C por análisis GDOES.	63
4.19- Grafica de porcentaje de carbono en el recubrimiento de las muestras B y C.	67
4.20- Grafica de porcentaje de Mn en el recubrimiento de las muestras B y C.	68
4.21- Grafica de porcentaje de Cr en el recubrimiento de las muestras B y C.	69
4.22- Grafica de porcentaje de Si en el recubrimiento de las muestras B y C.	69

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Pag</b>
2.1- Tamaño de hojuela y textura de muestras galvanizadas	15
3.1- Información de composición química de las muestras A, B y C	34
3.2- Rating Doble Olsen	35
4.1- Resultados de la prueba Doble Olsen	42
4.2- Resultados de porcentajes en peso del análisis SEM	54
4.3- Resultados de porcentajes en peso de segundo análisis puntual SEM.	54
4.4- Características de las fases intermetálicas	58
4.5- Resultados de las muestras A, B y C del análisis GDOES	64