



**Universidad de Concepción**

Facultad de ingeniería  
Departamento de ingeniería Metalúrgica

**Profesores Patrocinantes**

Dr. Raúl Benavente  
Dr. Carlos Camurri

**“Estudio del comportamiento mecánico ante deformaciones  
y vibraciones de recubrimientos de galvanizado obtenidos  
por inmersión en caliente en baños con contenidos variables  
de Níquel y Aluminio”**

Isidoro Alejandro Roa Saavedra

Informe de memoria de Título  
para optar al título de

**Ingeniero Civil Metalúrgico**

**Mayo de 2004**

## Sumario.

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la deformación y de los ciclos aplicados a un recubrimiento galvanizado por inmersión en caliente a 450°C sobre un sustrato de acero A3724 ES mediante ensayos de flexión de tres puntos en una maquina de ensayos universal Instron. Para realizar tales ensayos se debió realizar primeramente la fundición a 450°C, sumergiendo las probetas durante 4 minutos, variando la composición de Aluminio entre 0-0.028% en peso dentro del sistema "Fe-Zn-Ti-Al" y luego variando la composición de Níquel entre 0-0.25% en peso dentro del sistema "Fe-Zn-Ti-Ni-Al".

Los ensayos de Flexión fueron llevados a cabo para tres recorridos distintos del punzón (tres fuerzas aplicadas distintas).

En los ensayos de fatiga se trabajó a 100, 150, 200 y 700 ciclos variando además el rango de esfuerzos aplicados, es decir, se varió la deflexión máxima. La velocidad de máquina fue de 60 mm/min equivalente a 0.25 Hertz.

Se utilizó el microscopio de barrido (SEM) y microscopio metalográfico óptico para la caracterización del recubrimiento galvanizado antes y después de los ensayos de flexión y fatiga, cuantificando la cantidad de grietas por mm. en cada etapa.

Debido a la utilización del Aluminio se debió cambiar la composición de la tradicional sal flux  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$  en agua por el flux  $ZnCl_2$  en alcohol etílico, entregando excelentes resultados visuales y mecánicos.

A partir de los ensayos mecánicos se obtuvo que el efecto de la deformación es aumentar el número de grietas y además, fomentar la propagación de los defectos ya sea perpendicularmente o paralelamente al sustrato. Sin embargo, el efecto de los ciclos es solamente generar la propagación de las fisuras, al menos para los ciclos estudiados.

De acuerdo a la *curva de Kitagawa* se estableció la siguiente relación para la variación del factor intensificador de esfuerzos como factor de seguridad para la capa galvanizada:

$$\Delta K \leq \Delta K_{TH}$$

Inecuación válida para un tamaño de grieta mayor a un tamaño de fisura crítico. Se debe señalar que esta relación establece un rango de esfuerzo para la no propagación de la grieta a un número infinito de ciclos, de esta manera, esta relación señala un factor de seguridad para la utilización de recubrimientos galvanizados sometidos a esfuerzos cíclicos. De acuerdo a esta,

las composiciones que mejor comportamiento mecánico entregan son aquellas con espesores de capas frágiles delgados, que en nuestro caso son Fe-Zn-Ti-0.012%Al y Fe-Zn-Ti-0.01%Al-0.037%Ni, soportando un mayor rango de esfuerzos.

**INDICE**

<b>SUMARIO.</b>	<b>1</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCCIÓN.</b>	<b>9</b>
<b>CAPITULO I: FUNDAMENTOS DE LA GALVANIZACIÓN POR INMERSIÓN EN CALIENTE.</b>	<b>10</b>
<b>1.1 Descripción del Proceso de Galvanizado por Inmersión en Caliente.</b>	<b>10</b>
1.1.1 Limpieza Cáustica	10
1.1.2 Decapado	11
1.1.3 Fluxado	11
1.1.4 Galvanizado	12
1.1.5 Inspección	13
<b>1.2 Mecanismos de protección del Galvanizado.</b>	<b>14</b>
<b>1.3 Propiedades Físico-Químicas de Algunos Elementos.</b>	<b>15</b>
1.3.1 Propiedades del Zinc.	15
1.3.2 Propiedades del Aluminio.	15
1.3.3 Propiedades del Níquel.	16
1.3.4 Propiedades del Titanio.	16
<b>1.4 Diagramas de Fases.</b>	<b>17</b>
1.4.1 Diagrama de fases Fe-Zn.	17
1.4.2 Diagrama de Fases Fe-Zn-Al.	19
1.4.3 Diagrama de fases Fe-Zn-Ni.	22
1.4.4 Diagrama de fases Fe-Zn-Ti.	24
1.4.5 Diagrama de Fases Fe-Zn-Ni-Ti.	26
<b>1.5 Influencia de la Adición de Elementos Aleantes.</b>	<b>29</b>
1.5.1 Influencia de la Adición de Aluminio al Sistema Fe-Zn.	29
1.5.2 Influencia de la Adición de Níquel al Sistema Fe-Zn.	30
1.5.3 Influencia de la Adición de Titanio al Sistema Fe-Zn.	31
<b>1.6 Deformación y mecanismos de fractura en recubrimientos de Zinc en aceros galvanizados por inmersión en caliente.</b>	<b>34</b>
<b>1.7 Análisis del estado de esfuerzos cercano a una grieta.</b>	<b>37</b>
<b>1.8 Fatiga.</b>	<b>41</b>

<b>CAPITULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	<b>44</b>
<b>2.1 Equipo Utilizado.</b>	<b>44</b>
<b>2.2 Insumos Requeridos.</b>	<b>45</b>
<b>2.3 Diseño Experimental.</b>	<b>46</b>
<b>2.4 Procedimiento Experimental.</b>	<b>47</b>
2.4.1 Preparación de las placas.	47
2.4.2 Preparación de los baños fundidos.	47
2.4.3 Construcción de crisoles y “tapón”	48
2.4.4 Pretratamiento químico de las placas.	49
2.4.5 Galvanizado.	50
2.4.6 Flexión y Fatiga de tres puntos.	50
2.4.7 Determinación del esfuerzo para un ensayo de tres puntos.	51
2.4.8 Análisis del N° de Grietas.	53
<b>CAPITULO III: RESULTADOS.</b>	<b>54</b>
<b>3.1 Inspección visual de las probetas galvanizadas.</b>	<b>54</b>
<b>3.2 Efecto visual del Flux.</b>	<b>56</b>
<b>3.3 Análisis químico del baño.</b>	<b>56</b>
<b>3.4 Espesor del Recubrimiento.</b>	<b>57</b>
3.4.1 Espesor del Recubrimiento como función del contenido de Níquel para el sistema Fe-Zn-Ti-Ni-Al	58
3.4.2 Espesor del Recubrimiento como función del contenido de Aluminio para el sistema Fe-Zn-Ti-Al	58
<b>3.5 Morfología del Recubrimiento.</b>	<b>60</b>
3.5.1 Morfología del recubrimiento para el sistema Fe-Zn-Ti-Al.	61
3.5.2 Morfología del recubrimiento para el sistema Fe-Zn-Ti-Ni-Al.	62
3.5.3 Observaciones metalográficas.	63
<b>3.6 Ensayo de Flexión de tres puntos.</b>	<b>64</b>
3.6.1 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas en función del esfuerzo máximo.	65
3.6.2 comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas en función de la deformación efectiva.	66
<b>3.7 Ensayo de Fatiga de tres puntos.</b>	<b>70</b>
3.7.1 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas como función del rango de esfuerzos para diversos ciclos.	70
3.7.2 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas como función de elementos aleantes.	74
3.7.3 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas como función del espesor de la capa galvanizada.	75
3.7.4 Propagación de grietas como función del rango de esfuerzos.	77

<b>3.8 Comportamiento del acero y recubrimiento en fatiga.</b>	<b>79</b>
<b>CAPITULO IV: DISCUSIONES.</b>	<b>82</b>
<b>4.1 Determinación de la fuerza aplicada a partir del desplazamiento para el ensayo de flexión.</b>	<b>82</b>
<b>4.2 Efecto mecánico del flux.</b>	<b>88</b>
<b>4.3 Etapas en el proceso de deformación.</b>	<b>89</b>
<b>4.4 Modelo matemático para la variación de la densidad de grietas en flexión.</b>	<b>90</b>
<b>4.5 Propagación de grietas en fatiga, la curva de Kitagawa.</b>	<b>92</b>
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.</b>	<b>98</b>
<b>RECOMENDACIONES.</b>	<b>101</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>102</b>

## Nomenclatura

mm: Milímetros.

m: Metros.

MPa: Megapascal, igual a  $0.102 \frac{kgf}{mm^2}$ .

Be°: Grados Baume, unidad de densidad, equivalente a  $Densidad (kg/l) = \frac{145}{145 - ° Be}$

$\Delta G^*$ : Cambio de energía libre para formar un núcleo de tamaño crítico.

$\Delta H^*$ : Cambio de entropía para formar un núcleo de tamaño crítico

VPN: Número Vickers Piramidal, unidad de dureza.

BCC: Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo.

FCC: Estructura cristalina cúbica centrada en las caras.

HCP: Hexagonal compacta.

S: esfuerzo en  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

$S_{\min}$ : Esfuerzo mínimo durante un ciclo.  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

$S_{\max}$ : Esfuerzo máximo durante un ciclo.  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

$R_s$ : cociente de esfuerzo, igual a  $\frac{S_{\min}}{S_{\max}}$ .

$S_m$ : Esfuerzo medio o estático, igual a  $\frac{S_{\max} + S_{\min}}{2} \cdot \frac{kgf}{mm^2}$ .

$S_r$ : rango de esfuerzo, igual a  $S_{\max} - S_{\min} \cdot \frac{kgf}{mm^2}$ .

$S_a$ : Amplitud del esfuerzo, igual a  $\frac{S_r}{2} = \frac{S_{\max} - S_{\min}}{2} \cdot \frac{kgf}{mm^2}$ .

$S_L$ : Límite de la resistencia a la fatiga.  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

Gpl: Unidad de concentración; gramos por litro de solución.

ADM: Analizador de Imagen; cámara fotográfica digital adaptada a un computador de 200 MHz.

SEM: Scanning Electrón Microscope o Microscopio Electrónico de Barrido.

R: Radio de curvatura de la fibra neutra, mm.

r(x,a,b,c,d,e,f): Correlación para el radio de curvatura de la fibra neutra, mm.

a, b, c, d, e, f : Parámetros.

H: espesor de la probeta en mm.

B: Ancho de la probeta en mm.

L: Largo de la probeta en mm.

F: fuerza aplicada por la máquina de ensayos universal Instron. kgf.

$\sigma_{xx}$  : Esfuerzo actuante sobre un plano de normal paralela a x, en dirección x.  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

$\sigma_o$  : Esfuerzo de fluencia,  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

E: Módulo de elasticidad,  $\frac{kgf}{mm^2}$ .

K, n: Parámetros de la ley de Hollomon.

$M_z(x)$  : Momento flector.  $kgf * mm$

$I_{zz}$  : Momento de Inercia.  $mm^4$ .

Yo: Altura de la probeta en donde comienza la plasticidad, mm.

D: Deflexión de la probeta, en mm.

$\varepsilon$  : Deformación

$\bar{\varepsilon}$  : Deformación efectiva.

$\Delta K$  : Variación del factor de intensidad de esfuerzos.  $MPa \sqrt{m}$ .

$\Delta K_{TH}$  : Umbral de la variación del factor de intensidad de esfuerzos.  $MPa \sqrt{m}$

Y: Factor de forma.

Z: Tamaño de la grieta en m.

Zc: Tamaño de grieta crítico en m.

PVC: Problema de ecuaciones diferenciales con valores de contorno.

PVI: Problema de ecuaciones diferenciales con valores iniciales.

$d(\bar{\varepsilon})$  : Densidad de grietas para una determinada deformación efectiva. Grietas/mm.

dsat: Estabilización del número de grietas/mm, alcanzada para un determinado  $\bar{\varepsilon}_{sat}$ .



## Introducción.

La industria ha estado sometida desde siempre a la agresividad de la corrosión, propia del medio ambiente y condiciones de trabajo, problema que tiene como solución la utilización de mecanismos de protección para materiales mediante el uso de pinturas protectoras, recubrimientos metálicos y plásticos. En el caso de la galvanización por inmersión en caliente se presentan inicialmente grietas, inmediatamente después de la inmersión en el baño fundido, que hacen cuestionable su vida útil: ¿Cuánto tiempo durará la protección? ¿Disminuirá si ésta además es sometida a esfuerzos cíclicos tales como fatiga? ¿Que ocurrirá si esta protección es deformada? Como ejemplos, se pueden mencionar la durabilidad de un galvanizado aplicado a los pilares de un muelle, el que además de estar sometido a la corrosión marina deberá soportar los efectos del vaivén de las olas. En la minería, el piso enrejado, protegido generalmente con un film de Zinc, no sólo debe soportar la atmósfera altamente corrosiva sino que además, está sujeta continuamente a la vibración mecánica de su maquinaria y tránsito humano. Las altas normas de calidad exigidas en la industria automotriz requieren de un proceso totalmente controlado físicamente.

Como respuestas a las incógnitas anteriores se ha desarrollado el presente estudio, donde se aborda el efecto de la deformación y de ciclos aplicados mediante el ensayo de flexión de tres puntos en el rango elástico y elasto-plástico de esfuerzos a un recubrimiento galvanizado por inmersión en caliente a 450°C en los sistemas de composición cuaternario "Fe-Zn-Ti-Al" y quinario "Fe-Zn-Ti-Ni-Al" sobre un acero A3724 ES, manteniendo constantes las composiciones de Hierro y Titanio. Se han elegido estas composiciones de recubrimiento para analizar los efectos que produce la adición de Aluminio y Níquel al baño fundido sobre el comportamiento mecánico, cuantificando éste a través de la densidad de grietas y metalografías mediante microscopio de barrido y microscopio óptico.

A partir de resultados de densidad de grietas obtenidos mediante deformación y ensayos cíclicos se pretende proponer algún criterio de seguridad que garantice la protección del galvanizado.

# Capítulo I: Fundamentos de la Galvanización por Inmersión en Caliente.

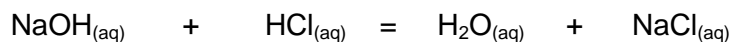
## 1.1 Descripción del Proceso de Galvanizado por Inmersión en Caliente.

Esencialmente el galvanizado por inmersión en caliente consiste de cinco etapas que son las siguientes:

1. Limpieza Cáustica
2. Decapado
3. Fluxado
4. Galvanizado
5. Inspección.

### 1.1.1 Limpieza Cáustica

Como primera etapa en el proceso de galvanizado por inmersión en caliente se encuentra la limpieza cáustica que ocupa generalmente una solución álcalis (NaOH) en caliente, aproximadamente a 80°C en una concentración de 180 gpl., la que es usada para remover los contaminantes orgánicos como suciedad, pinturas, grasas y aceites desde la superficie metálica durante una cantidad de tiempo variante de acuerdo a la masividad de la pieza y cantidad de contaminantes. Pegamentos, vinilos, asfalto y óxidos de soldadura deben ser removidos mecánicamente. Inmediatamente después de la limpieza cáustica debe ser lavado con agua destilada para evitar el arrastre de impurezas y pérdida de ácido en el decapado, que se describe mediante la siguiente ecuación <sup>(2)</sup>:



Luego, se debe continuar con el decapado.

### 1.1.2 Decapado

Para remover escamas y óxidos desde la superficie del acero se ocupa generalmente ácido clorhídrico (HCl) en una concentración de 200 gpl. a temperatura ambiente por un tiempo que estará en concordancia con la cantidad de contaminantes. Se debe cuidar la sobre exposición del acero en el ácido para evitar la fragilización por hidrogeno. Luego, se debe enjuagar con agua destilada, para continuar con la etapa de Fluxado.

### 1.1.3 Fluxado

El flux remueve y previene la formación de óxido desde la superficie del metal antes de ser galvanizado, así como también la mojabilidad del sustrato por el baño fundido <sup>(1,6)</sup>. Existen dos métodos para aplicar el flux: por vía húmeda o en seco. Para baños conteniendo Aluminio se recomienda usar el Flux por vía seca <sup>(6)</sup>.

En el proceso de galvanización por vía seca el acero es sumergido primeramente en una solución acuosa de  $ZnCl_2/NH_4Cl$  generalmente entre 30 a 40°C a 80°C durante 3 min aproximadamente. El acero es luego secado en un horno antes de ser inmerso en el baño de Zinc.

En el proceso de galvanización por vía húmeda, una manta o capa de  $ZnCl_2/NH_4Cl$  cubre la superficie del baño fundido de Zinc. El acero pasa a través de esta manta cuando es sumergido dentro del baño.

Las ventajas que ofrece el proceso por vía seca es una menor formación de matas que se traduce en un mejor aspecto y una atmósfera de trabajo más limpia. Por otro lado el proceso por vía húmeda necesita una menor capacidad de instalación <sup>(2)</sup>.

Un gran problema encontrado en la industria del galvanizado por inmersión en caliente por vía seca es la utilización de Aluminio como elemento aleante al baño fundido debido a que la aplicación de  $ZnCl_2/NH_4Cl$  como flux para la preparación superficial del acero resulta en recubrimientos irregulares presentado zonas desnudas o sin galvanizar con gran cantidad de escoria en la superficie del baño.  $NH_3$  y  $H_2$  gaseosos resultantes de la descomposición de  $NH_4Cl$  son los responsables de este comportamiento debido a la interacción entre el Al y Cl para formar  $AlCl_3$  <sup>(3,4)</sup>. Un flux que mitiga este comportamiento, para el sistema Fe-Zn-Al, es una solución de  $ZnCl_2$  en alcohol etílico con una concentración de 310 gpl. a 60°C durante 3 minutos <sup>(3)</sup>. La elección del Flux dependerá de la composición química del baño <sup>(6)</sup>.

A continuación se presenta la *tabla 1.1* resumen para la aplicación de algunos fluxes:

**Tabla 1.1**

Flux vía seca	Concen.	Solución	T°C	Aplicación
$ZnCl_2^{(3)}$	310 gpl.	Alcohol etílico	60	Preferentemente sistemas con Al
$ZnCl_2NH_4Cl^{(*)}$	30-40 °Be	acuosa	80	Preferentemente sistemas sin Al
$ZnCl_22NH_4Cl^{(*)}$	30-40 °Be	acuosa	80	Preferentemente sistemas sin Al
$ZnCl_23NH_4Cl^{(*)}$	30-40 °Be	acuosa	80	Preferentemente sistemas sin Al
$ZnCl_2$ 500g, $NH_4Cl$ 62.5 g, en 500 ml de agua destilada <sup>(4)</sup> .			80	Preferentemente sistemas con Al

<sup>(\*)</sup> Fluxes propuestos por diversos autores.

#### 1.1.4 Galvanizado

En este paso, el material es completamente inmerso en un baño fundido cuya composición mínima es de 98% p/p en Zinc. La composición química, procedimiento y espesor mínimo de recubrimiento están estandarizados por la norma ASTM A123.

La temperatura del baño es mantenida alrededor de los 450°C. A esta temperatura el Zinc reacciona con el hierro de la superficie del metal para formar un recubrimiento intermetálico Zn/Fe. Los artículos galvanizados son retirados lentamente del baño y el exceso de Zinc es removido por drenaje, vibración y/o centrifugado.

Los elementos aleantes comúnmente utilizados son Aluminio, Níquel y plomo. Debido a la toxicidad que presenta el Plomo su uso se ha cuestionado últimamente.

### 1.1.5 Inspección

Posterior al galvanizado se encuentra el control de calidad, donde los aspectos más relevantes a revisar son <sup>(5)</sup>:

- Espesor
- Uniformidad del recubrimiento
- Adherencia
- Apariencia

La inspección debe ajustarse a la norma ASTM A123, que indica que si la pieza tiene una importante cantidad de imperfecciones debe ser tratada nuevamente, ya sea sometiéndola a una nueva inmersión en la tina de galvanizado o bien ser rectificada y pintada con Zn, proceso denominado galvanizado en frío.

## 1.2 Mecanismos de protección del Galvanizado.

El objetivo principal de galvanizar el acero es otorgar una protección contra medios agresivos o corrosivos para evitar el deterioro del sustrato. El recubrimiento de zinc protege al acero mediante dos mecanismos: una protección física y protección catódica.

- Recubrimiento físico del metal:** Este mecanismo impone una barrera física de zinc entre el medio corrosivo y la superficie del sustrato, aislándolo del medio exterior por medio de una capa compacta e impermeable. El zinc al oxidarse produce capas compactas y poco porosas. Por esto, la velocidad de oxidación del zinc es más lenta que la del acero, permitiendo al acero galvanizado estar expuesto mayor tiempo en ciertos medios.  
Los productos de corrosión del zinc dependen del medio al cual estén expuestos; para un medio atmosférico seco se formará óxido de zinc, para un medio atmosférico húmedo producirá hidróxido de zinc y ante un medio atmosférico con presencia de  $\text{CO}_2$  se formará carbonato de zinc.
- Protección catódica:** Si por cualquier razón queda al descubierto el sustrato, tales como golpes, raspaduras, etc., la superficie adyacente reaccionará protegiendo al acero desnudo del ambiente agresivo. De esta manera, el zinc se comporta como ánodo de sacrificio, estableciendo una pila galvánica que protege al acero. Esto es posible por la ubicación del zinc con respecto al acero en la serie galvánica.

### **1.3 Propiedades Físico-Químicas de Algunos Elementos.**

#### **1.3.1 Propiedades del Zinc <sup>(7)</sup>.**

El Zinc es un metal con una densidad de  $7.133 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ , su temperatura de fusión es de  $419.45^\circ\text{C}$  y la de ebullición es  $906^\circ\text{C}$  a 1 atmósfera de presión. Su densidad en estado líquido es  $6.6 \text{ g/cm}^3$ . Corresponde al segundo grupo de la tabla periódica, su número atómico es 30 y su peso atómico es  $65.38 \text{ g/mol}$ . Cristaliza con una estructura hexagonal compacta.

El Zinc es muy frágil a temperatura ambiente, posee buena ductilidad entre los  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ . Sobre esta temperatura el Zinc se vuelve frágil y a  $200^\circ\text{C}$  puede ser fácilmente transformado en polvo. Algunos investigadores atribuyen estos cambios en las características físicas del Zinc a la presencia de impurezas, la solubilidad de las cuales varía con la temperatura, otros, en cambio, consideran la existencia de polimorfismo.

El Zinc posee las siguientes propiedades mecánicas: módulo elástico,  $8000$  a  $10000 \text{ Kgf/mm}^2$ ; resistencia a la tracción,  $20$  a  $25 \text{ Kgf/mm}^2$ ; elongación a la ruptura,  $40\text{-}50\%$ ; esfuerzo de fluencia,  $7.5 \text{ Kgf/mm}^2$  y su dureza desde  $30 \text{ HB}$  a  $60 \text{ HB}$ , dependiendo del tamaño de grano.

#### **1.3.2 Propiedades del Aluminio <sup>(9,10)</sup>.**

El Aluminio es un metal con una estructura cristalina cúbica de caras centradas, que presenta una temperatura de fusión de  $660^\circ\text{C}$ , un punto de ebullición de  $2519^\circ\text{C}$ , una densidad en estado sólido y líquido de  $2.700$  y  $2.368 \text{ gr/cm}^3$ , respectivamente, siendo su baja densidad una de sus propiedades clave. Posee un volumen molar de  $10 \text{ cm}^3$  y un peso atómico de  $26,98 \text{ gr/mol}$ .

El metal tiene buenas propiedades térmicas, es maleable y dúctil pero tiene escasa resistencia mecánica, con un modulo de Young de  $7140 \text{ kgf/mm}^2$  y resistencia a la tracción de  $5\text{-}9 \text{ kgf/mm}^2$ , para un estado blando. El Aluminio y sus aleaciones suelen ser utilizados para aplicaciones diversas que incluyen montajes de aviones o piezas de motores.

El aluminio y la mayoría de sus aleaciones son altamente resistentes a varias formas de corrosión, donde principalmente el óxido de aluminio suministra una barrera protectora contra el destrozado del viento, humedad y ataque químico.

Otras propiedades son: excelente conductor de la electricidad, no magnético, no combustible, no tóxico e impermeable.

### 1.3.3 Propiedades del Níquel <sup>(10)</sup>.

El Níquel es un metal con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, con un punto de fusión de 1453°C, temperatura de ebullición, 2732°C, cuya densidad a temperatura ambiente es 8.9 gr/cm<sup>3</sup> y densidad en estado líquido aproximada de 8 gr/cm<sup>3</sup>.

El níquel puro es maleable y dúctil y resiste a la corrosión al aire o en el agua por lo cual se usa sobre todo para revestimientos galvánicos, con un modulo de Young aproximado de 20000 kgf/mm<sup>2</sup> y resistencia a la tracción de 40-70 kgf/mm<sup>2</sup>.

### 1.3.4 Propiedades del Titanio <sup>(10)</sup>.

El Titanio es un metal que posee estructura cristalina hexagonal compacta, con punto de fusión, 1660°C, punto de ebullición, 3287°C, su densidad a temperatura ambiente es 4.5 gr/cm<sup>3</sup> y una densidad aproximada en estado líquido de 4 gr/cm<sup>3</sup>.

Forma un recubrimiento de óxido autoprotector y de hecho resiste a la corrosión. Sin embargo el metal en polvo arde al aire. El titanio tiene tendencia a ser inerte a temperaturas bajas pero combina con muchos reactivos a temperaturas altas. El titanio y sus aleaciones se caracterizan por su ligereza, su tenacidad y su resistencia a la corrosión y se emplean principalmente en aplicaciones aeroespaciales. Su módulo de Young es 12000 kgf/mm<sup>2</sup> y una resistencia a la tracción 23-46 kgf/mm<sup>2</sup>.



## 1.4 Diagramas de Fases.

### 1.4.1 Diagrama de fases Fe-Zn.

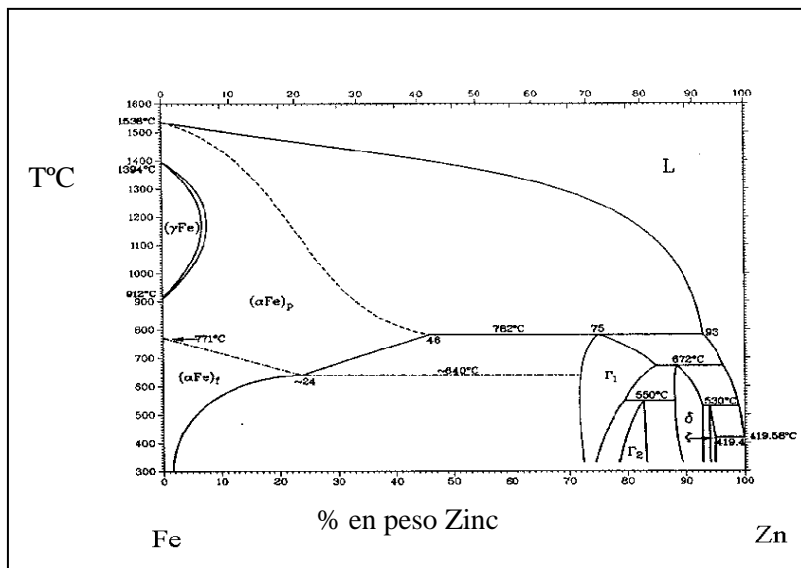


Figura 1.1 Diagrama de fases Fe-Zn en % p/p.

De acuerdo al diagrama de fases que se muestra en la *figura 1.1*, las fases que se forman en un galvanizado por inmersión en caliente<sup>(8)</sup> cuando reacciona el zinc y hierro son  $\eta$ -Zn,  $\xi$ ,  $\delta_1$ ,  $\Gamma$  y  $\Gamma_1$  (*tabla 1.2*). En un recubrimiento típico de galvanizado, los compuestos intermetálicos de Fe-Zn se subsiguen uno a uno a medida que crece el contenido en Fe desde  $\eta$ -Zn hacia el sustrato de Fe en concordancia con el diagrama de equilibrio. Ahora se admite que a altas temperaturas (620-672°C) la fase  $\delta$  no es distinta de  $\delta_1$ , y que solamente la fase  $\delta_1$  existe en el sistema Fe-Zn, las dos variantes  $\delta_{1k}$  y  $\delta_{1p}$  tienen diferentes composiciones y morfologías pero la misma malla cristalográfica. Las entalpías y energía libres de formación de todos los compuestos intermetálicos son muy cercanas unas con otras. Esto contribuye esencialmente a la inestabilidad del comportamiento en el sistema: pequeñas perturbaciones (es decir, impurezas o pequeñas adiciones de elementos al baño, defectos morfológicos en la superficie o inclusiones, etc) pueden causar repentinos e impredecibles cambios en la secuencia de precipitación de los compuestos, debido a las pequeñas diferencias en los  $\Delta G$ , y/o pronta nucleación de uno de los compuestos u otro debido al pequeño valor absoluto de  $\Delta G$ , lo cual

conduce hacia la energía libre para formar un núcleo de radio crítico ( $\Delta G^*$ ), siendo esta muy sensitiva a la energía superficial del núcleo <sup>(8)</sup>.

**Tabla 1.2** (espacios blancos indican sin valor)

Fase	Malla Cristalina	Atomos por celda	% P/P Fe 450°C	$\Delta H^*$ Kj/mol	$\Delta G^*$ Kj/mol	Dureza VPN
$\eta - Zn$	Hexagonal	2	<0.03			37
$\xi$	monoclínica	28	5-6	-11.7	-2.8	270
$\delta_1$	Hexagonal	$551 \pm 5$	7-12	-11.5	-3.5	450-470
$\Gamma_1$	FCC	408	17-19	-11.7	-4.1	510-550
$\Gamma$	BCC	52	23-28	-10.9	-4.2	450
$\alpha - Fe$	BCC	2	>95			150

De esta manera se definen las fases presentes:

La fase  $\Gamma$  es un compuesto intermetálico, debido a que no es una fase terminal (no se ubica en los extremos del diagrama), de fórmula estequiométrica  $FeZn_3$ , mientras que la fase  $\Gamma_1$  tiene una fórmula dada por  $Fe_3Zn_{10}$ , siendo la más dura y frágil del sistema Fe-Zn.

La fase Delta ( $\delta$ ) es la siguiente que aparece al incrementarse el contenido de Zinc y contiene entre un 88 y 93% p/p de Zinc, su fórmula estequiométrica es  $FeZn_7$ .

La fase  $\xi$  existe en un rango de composiciones bastante estrecho, que esta entre 94-95% p/p de Zinc, con una fórmula estequiométrica dada por  $FeZn_{13}$ . Su estructura monoclínica le confiere una gran fragilidad. Por último, a altas concentraciones de Zinc se encuentra la solución sólida  $\eta - Zn$  que es prácticamente Zinc puro con una pequeña cantidad de hierro (0.008% p/p máx.). Esta fase es muy dúctil y tiene una microdureza de 37 Vickers.

### 1.4.2 Diagrama de Fases Fe-Zn-Al.

Desde hace mucho tiempo se sabe que las inestables reacciones (mencionadas en 1.4.1) podrían ser controladas por pequeñas adiciones de Al dentro del baño de Fe-Zn, en donde, el galvanizado continuo por inmersión en caliente de delgadas capas a tomado ventaja, debido a la necesidad de una sola capa externa ( $\eta$ -Zn) regular y delgada. La eficiencia de esta inhibición depende del contenido de Aluminio y de la interacción de otros parámetros. Más o menos inestables comportamientos han sido observados <sup>(8)</sup>:

- Cuando la inhibición permanece completa, ningún compuesto intermetálico ha sido observado entre el substrato y la fase  $\eta$ -Zn.
- Cuando existe menos eficiencia, se permite una delgada capa de cristales pequeños (llamados "de grano fino").
- Luego, prismáticos cristales llamados "pillar-like" son formados, primero aisladamente, luego en capas completas.
- En el caso de un típico inestable comportamiento, locales "outbursts" de cristales divergentes de varios tamaños y complejas estructuras toman lugar.

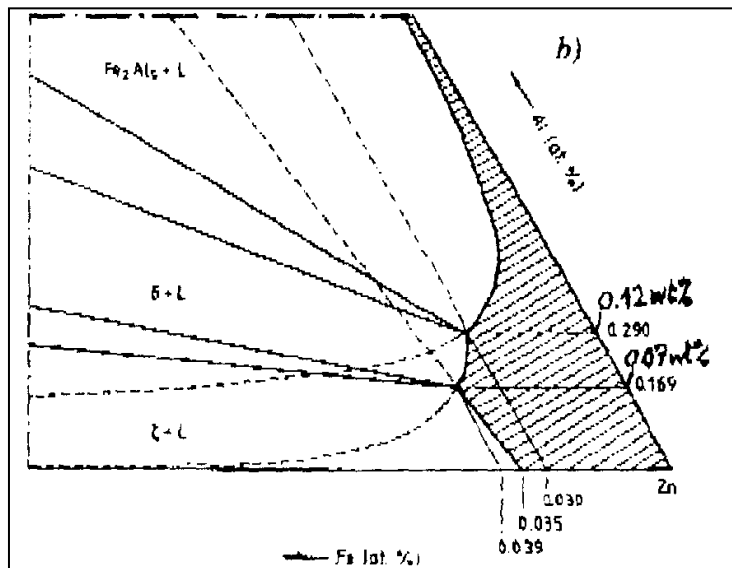
Además, la inhibición es siempre transiente: el Aluminio incrementa el tiempo de incubación para el inicio de las reacciones Fe-Zn pero, cualquiera sea el contenido de Aluminio en el baño, implicará que prolongadas inmersiones llevarán a la formación de "compuestos intermetálicos" y "outbursts" en la interfase.

De esta manera, se admite generalmente que el mecanismo de inhibición para las reacciones Fe-Zn por el Aluminio es la rápida inicial formación de una capa muy delgada del sistema binario o ternario Fe-Al compuestos intermetálicos, debido a la mayor afinidad del Hierro por el Aluminio que por el Zinc (*ver tablas 1.2 y 1.3*), luego esta capa actúa como una barrera de difusión entre el Fe y Zn. Sin embargo, la naturaleza exacta, composición y mecanismos de formación de esta capa, tan bien como el exacto mecanismo de inhibición permanecen en bastante controversia.

**Tabla 1.3** (espacios blancos indican sin valor)

Fase	Malla Cristalina	$\Delta H^*$ Kj/mol	$\Delta G^*$ Kj/mol
$\theta$ -FeAl <sub>3</sub>	Monoclínica	-35.1	-30
$\eta$ -Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Ortorrónica	-34.6	-32
$\xi$ -FeAl <sub>2</sub>	Rombo		-31
$\alpha$ -FeAl	BCC		-32

De acuerdo al diagrama de equilibrio (*figura 1.2*), un baño de Zinc con Fe saturado conteniendo menos que 0.07 % p/p de Al, solamente la fase  $\xi$  se debería formar, para  $0.07 < \text{Al} < 0.12$  % p/p solo  $\delta_1$ , y sobre 0.12 % p/p de Al, solo la fase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> con algunos compuestos intermetálicos estarían presentes.



**Figura 1.2** Diagrama de equilibrio del sistema Fe-Al-Zn en % atómico. Con 0.290 % atómico = 0.12 % p/p y 0.169 % atómico = 0.07 % p/p.

Sin embargo, el Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> es la fase esencialmente observada (ocasionalmente con algo de FeAl<sub>3</sub>) en un rango mucho mayor de composición que el predicho por el diagrama de fases de equilibrio, tanto para bajas y altas concentraciones de Aluminio, es decir, desde tan bajas como 0.1% p/p y aún para 0.05% p/p hasta sobre 30% p/p llegando incluso al 100% p/p (Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> es el principal compuesto formado en baños de Al).

Una posible explicación a esto han intentado dar *Perrot, Tissier y Dauphin*, mostrando que el rango de existencia de las principales fases intermediarias es mucho mayor en el diagrama metaestable que para el de condiciones de equilibrio. En particular la solubilidad del Al en  $\delta_1$  en el diagrama metaestable alcanza el 4% p/p. Mientras que en el equilibrio este rango se dividiría en dos partes:  $\delta_1$  teniendo bajos contenidos en Al y  $\delta_1$  comprendiendo altos contenidos en Al <sup>(8)</sup>.

Otros autores, tales como *P.Karduck, T. Wirth y H.Pries* <sup>(11)</sup> han comparado resultados entre EPMA (Electron Probe Microanalysis) y AES (Auger electron Sputter), indicando muy buenos resultados para  $(\text{Fe}_2\text{Al}_5)_{1-x}(\text{Fe}_2\text{Zn}_5)_x$ , (es decir,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  con una fracción de Zn sobre sitios de Al) como posible fórmula estequiométrica para caracterizar el principal compuesto intermetálico formado.

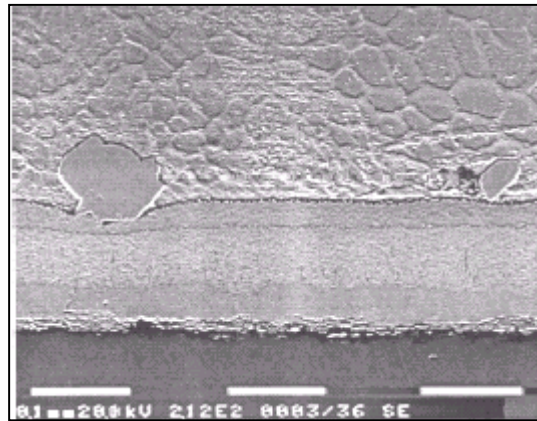
En contraste con esto, *Guttman* <sup>(8)</sup> y otros señalan que mediante el TEM (Transmission Electron Microscopy) aplicado sobre delgadas laminillas, siempre ha revelado la existencia de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  en la interfase Fe-Zn. Una relación de orientación existe entre el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y el substrato:

$$(3 \bar{1} 1)_{\text{Fe}_2\text{Al}_5} // (110)_{\text{Fe } \alpha}$$

### 1.4.3 Diagrama de fases Fe-Zn-Ni.

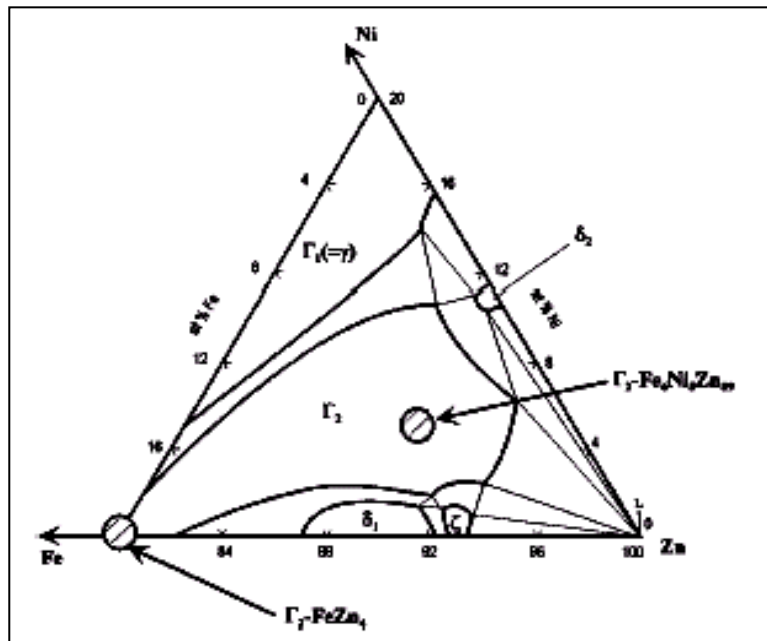
El uso de la adición de Níquel al baño fundido de Fe-Zn ofrece una ventaja industrial, especialmente en la modificación de la curva Sandelin relacionada con la reactividad de los aceros debido al porcentaje de silicio. Sin embargo, la formación de un precipitado indeseado (“dross”) cuando el baño contiene una cantidad de 0.1% p/p en Ni es el principal retroceso del proceso <sup>(12)</sup>.

Sin embargo, a pesar de la presencia de elementos aleantes en el baño fundido, es frecuentemente observado que durante la galvanización por inmersión en caliente a 450°C, el recubrimiento resultante obedece aproximadamente el diagrama binario Fe-Zn. De acuerdo a este diagrama la siguiente sucesión de fases es observada:  $\Gamma$ ,  $\delta_1$ ,  $\xi$  y  $\eta-Zn$ , y el compuesto indeseado identificado como  $\Gamma_2-Fe_6Ni_5Zn_{89}$  puede ser observado en la interfase ( $\xi$ )-( $\eta-Zn$ ) mostrado en la siguiente *figura 1.3.*:



**Figura 1.3** Precipitado  $\Gamma_2-Fe_6Ni_5Zn_{89}$ .

El sistema Fe-Zn-Ni el cual es la base de la interpretación de la reacción entre el acero y los baños de Níquel fue definitivamente caracterizada por la existencia de una continua solución sólida entre el compuesto  $\Gamma_2-FeZn_4$  y el compuesto indeseado  $\Gamma_2-Fe_6Ni_5Zn_{89}$  cercano a la esquina rica en Zinc <sup>(12)</sup> (ver *figura 1.4*).

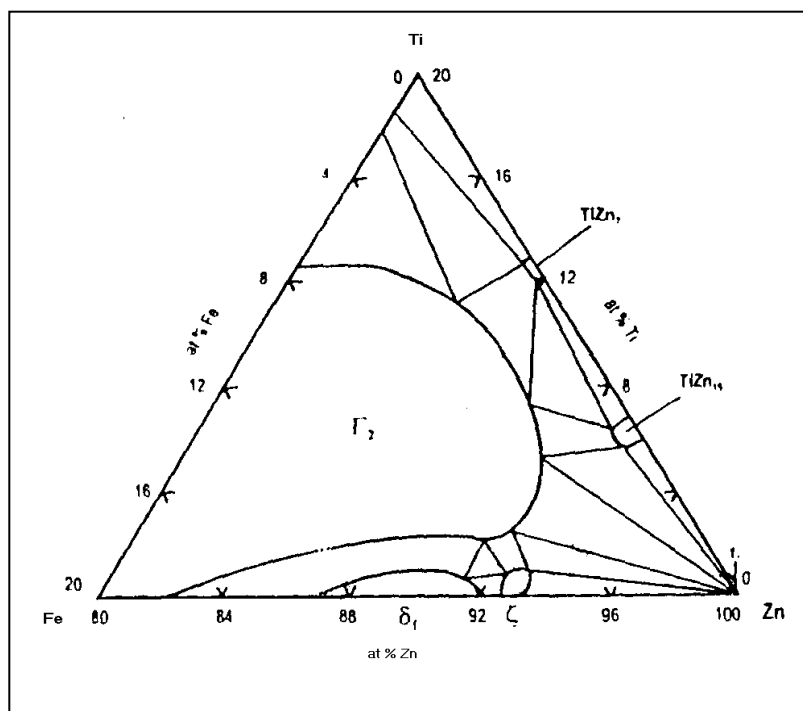


**Figura 1.4** Esquina rica en Zinc del sistema Fe-Zn-Ni a 450°C en % atómico <sup>(12)</sup>.

Este diagrama fue obtenido mediante experimentos de difusión entre aleaciones Fe-Ni y baños fundidos de Zinc conteniendo algunas porciones de Níquel, donde esta metaestable solución sólida  $\Gamma_2$  limitó drásticamente el campo de los otros compuestos. De esta manera, la solubilidad del Ni es del 2% at. en el compuesto  $\delta_1$ -FeZn<sub>9</sub> y 1% at. en la fase  $\xi$ -FeZn<sub>13</sub>. Además, el compuesto  $\delta_2$ -NiZn<sub>9</sub> disuelve menos de 0.5% at. de Hierro y no puede formar algún equilibrio con  $\xi$ -FeZn<sub>13</sub> ni tampoco con  $\delta_1$ -FeZn<sub>9</sub>, debido a la extensión de la fase  $\Gamma_2$ . Mientras que, el líquido a 450°C puede estar en equilibrio con ya sea el compuesto  $\xi$ -FeZn<sub>13</sub>, la solución sólida, o el compuesto  $\delta_2$ -NiZn<sub>9</sub>, dependiendo del contenido de hierro y Níquel en el baño fundido de Zinc.

#### 1.4.4 Diagrama de fases Fe-Zn-Ti.

Como se menciona anteriormente uno de los principales problemas en el galvanizado por inmersión en caliente es el tratamiento de aceros reactivos (alrededor de 0.07% p/p Si y sobre 0.25% p/p Si), donde la adición de Níquel se presenta solamente como una solución parcial. Debido a esto, recientemente se a propuesto la incorporación del Titanio al baño fundido. Cuando se elige la adición de titanio al baño fundido implícitamente se debe conocer el sistema ternario a 450°C. La *figura 1.5* representa este sistema señalado.



**Figura 1.5** Diagrama ternario Fe-Zn-Ti a 450°C en % at <sup>(14)</sup>.

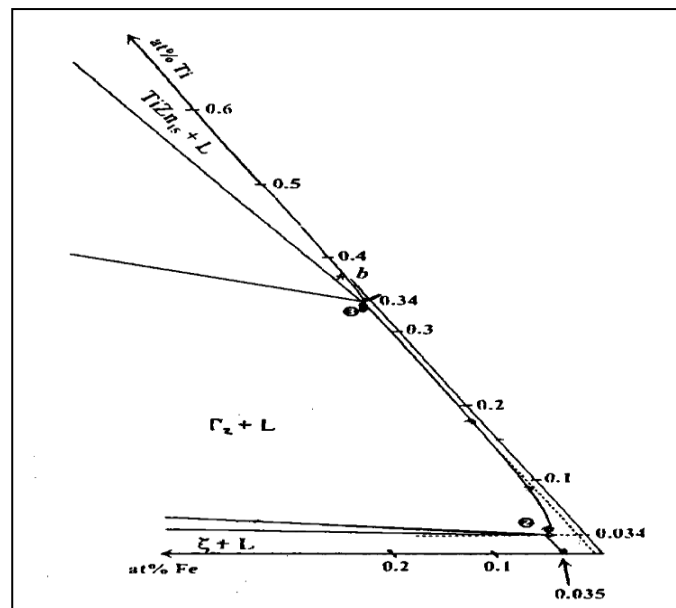
Se puede notar en la figura la extensión de la monofase  $\Gamma_2$ , yaciendo desde el compuesto binario  $\text{FeZn}_4$  hacia el compuesto indeseado (“dross”)  $\text{Fe}_2\text{TiZn}_{22}$ . Este resultado debe ser comparado con la descripción dada para el sistema Fe-Zn-Ni y el diagrama estable para Fe-Zn-Al obtenido para largos tiempos de inmersión. Por otro lado, las fases  $\delta_1$  y  $\xi$  no pueden disolver más que 1% at. de titanio. En este caso, el equilibrio entre  $\Gamma_2$  y  $\xi$  prohíbe cualquier equilibrio entre  $\delta_1$  y el líquido a 450°C. Por lo tanto, cuando el contenido de titanio en el baño



de Zinc aumenta, el líquido sucesivamente entra en equilibrio con el compuesto  $\xi$ , con la solución sólida  $\Gamma_2$  y el compuesto  $\text{TiZn}_{15}$  <sup>(14)</sup>.

Tal descripción da una interpretación de los distintos tipos de compuestos indeseados (“drosses”) observados en el baño de Zinc. Estos drosses estarán relacionados con el compuesto  $\xi$  cuando el contenido de Ti es bajo, o relacionados con las fases  $\Gamma_2$  y  $\text{TiZn}_{15}$  cuando este es mas alto, además del modo de saturación del baño, es decir, agregando un elemento primero y otro después o ambos a la vez.

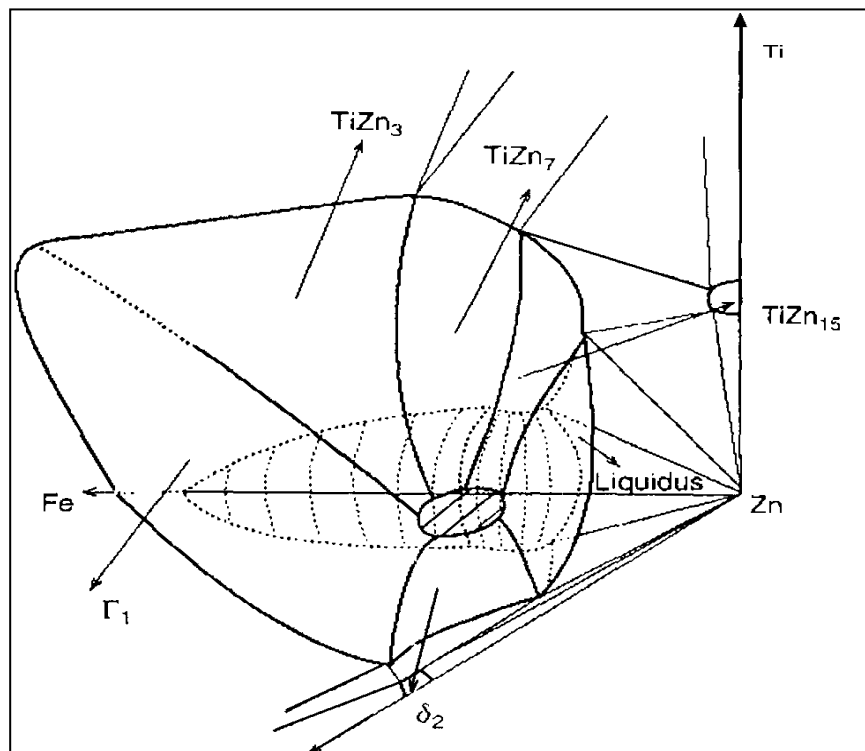
La *figura 1.6* muestra la curva liquidus pensada para el sistema Fe-Zn-Ti a 450°C. En teoría, cuando se satura el baño de Zinc con Hierro y Titanio, un cálculo termodinámico nos entrega la composición de equilibrio de este baño, la que está exactamente en el dominio de la región bifásica  $\Gamma_2 + \text{Liq}$ . La formación de Dross estaría de esta forma relacionada con el compuesto intermetálico formado en la fase  $\Gamma_2$ , para el cual una composición estimada es  $\text{Fe}_2\text{TiZn}_{22}$  <sup>(14)</sup>.



**Figura 1.6** Esquina rica en Zn a 450°C en % at <sup>(14)</sup>.

### 1.4.5 Diagrama de Fases Fe-Zn-Ni-Ti.

Se debe mencionar como primer punto la gran similitud que existe en los diagramas de fases ternarios para el Fe-Zn-Ti y Fe-Zn-Ni a 450°C vistos anteriormente, lo que sugiere un rol similar tanto del Ti y Ni durante las reacciones de galvanización por inmersión en caliente <sup>(15)</sup>. La representación esquemática de una vista para este sistema cuaternario compuesto por Fe-Zn-Ni-Ti a 450°C mediante la galvanización de substratos Fe-Ni, Fe-Ti o Ti-Ni en un baño saturado primeramente con Fe, con una composición general de 0.1% p/p Ti, 0.1% p/p Ni y el resto en Zn se puede apreciar en la siguiente *figura 1.7*:



**Figura 1.7** La esquina rica en Zinc del sistema cuaternario Fe-Zn-Ti-Ni a 450°C <sup>(15)</sup>.

De acuerdo a lo dicho, los precipitados indeseados (*Dross*), en el fondo del baño fueron analizados por difracción de rayos-x, los que mostraron gran cantidad de *Dross* relacionada con el compuesto  $\Gamma_2$ , cuya composición difiere de una partícula a otra <sup>(15)</sup> (ver tabla 1.4).

**Tabla 1.4** Análisis Químico del Dross en % atómico.

Partícula	Fe	Zn	Ti	Ni	Fase
1	7.00	87.55	4.50	0.95	$\Gamma_2$
2	5.30	87.30	4.50	2.90	$\Gamma_2$
3	3.75	86.95	4.90	4.40	$\Gamma_2$
4	2.65	87.60	4.50	5.25	$\Gamma_2$
5	1.00	87.40	4.60	7.00	$\Gamma_2$
6	6.50	89.30	0.20	0.40	$\xi$
7	0.10	93.45	5.45	1.00	TiZn <sub>15</sub>

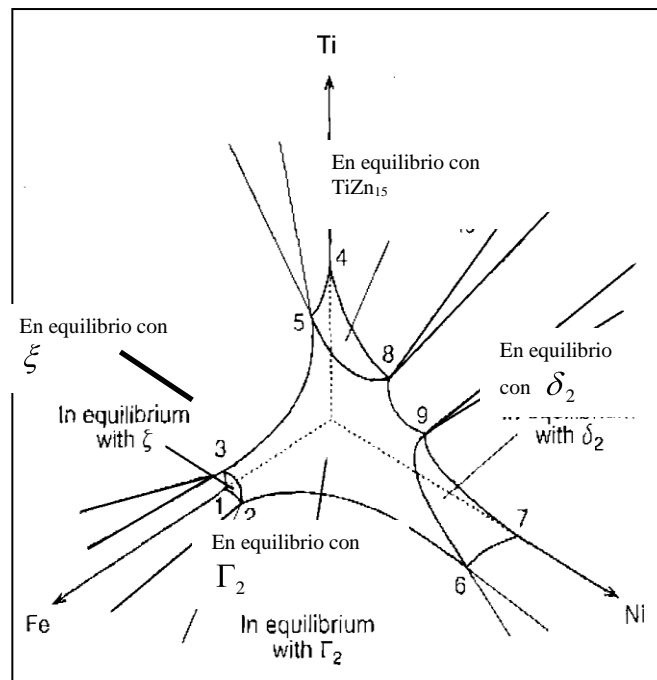
De esta forma, aún cuando las composiciones de Zinc y Titanio son constantes, las composiciones del Hierro y Níquel en la fase  $\Gamma_2$  varían proporcionalmente de acuerdo a:

$$\% \text{Fe} + \% \text{Ni} = 8 \text{ at } \%$$

La fase  $\Gamma_2$ , ya presente en los tres sistemas ternarios, de este modo forma una continua solución sólida en el sistema cuaternario yaciendo sobre los tres lados del tetraedro. Esta entra en equilibrio con:

1. El compuesto  $\delta_2$  del sistema Ni-Zn.
2. Los compuestos TiZn<sub>3</sub>, TiZn<sub>7</sub> y TiZn<sub>15</sub> del sistema Ti-Zn.
3. Las fases  $\Gamma_1$ ,  $\delta_1$  y  $\xi$  del sistema Fe-Zn.
4. Los compuestos TiFe y TiFe<sub>2</sub> del sistema Fe-Ti, y
5. Los compuestos TiNi y Ti<sub>2</sub>Ni del sistema Ti-Ni.

La superficie liquidus en este cuaternario Fe-Zn-Ni-Ti a 450°C es mostrado en la *figura 1.8*, la que muestra: que la fase líquida está en equilibrio con la solución sólida  $\Gamma_2$  y con los compuestos intermetálicos  $\xi$ ,  $\delta_2$  y TiZn<sub>15</sub>. De tal manera es posible observar la precipitación de esos drosses en los baños experimentales. La composición química de los puntos trifásicos son presentados en la *tabla 1.5* (notar que la composición de los puntos 8 y 9 no pudo ser determinada experimentalmente)

**Figura 1.8** Sistema cuaternario Fe-Zn-Ti-Ni a 450°C.

Los números son correspondientes con el análisis químico presentado en la tabla 1.5.

**Tabla 1.5** Análisis químico de los puntos en figura 1.8, en % atómico.

Numero del punto	Fe	Ni	Ti
1	0.035	-	-
2	0.035	0.06	-
3	0.035	-	0.034
4	-	-	0.500
5	0.005	-	0.340
6	<0.002	0.60	-
7	-	0.60	-
8	-	No	No
9	-	No	No

## **1.5 Influencia de la Adición de Elementos Aleantes.**

Los factores que determinan el espesor general y propiedades metalúrgicas del recubrimiento obtenido por inmersión en caliente son: composición del acero, tiempo de inmersión, temperatura del baño fundido, velocidad de entrada y retiro de la pieza, condición superficial y espesor del acero, y la adición de elementos aleantes. A continuación se presenta el efecto de la adición de Aluminio, Níquel y Titanio sobre el denominado efecto Sandelin, aspecto superficial, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas de la capa galvanizada. Se debe notar que cada efecto es una consecuencia del sistema Fe-Zn-X (con X = Al, Ni o Ti).

### **1.5.1 Influencia de la Adición de Aluminio al Sistema Fe-Zn.**

El aluminio es probablemente el elemento aleatorio más influyente que se añade a los baños del proceso por inmersión en caliente. Debido a que este elemento es incompatible con los fluxados convencionales, su uso en el proceso de galvanización discontinuo se limita a bajos niveles. El proceso continuo permite el uso de una amplia gama de contenidos en Aluminio hasta incluso el 85% p/p.

La presencia de este elemento en el baño fundido retarda las reacciones Fe/Zn, aún en concentraciones menores a 0.007 % p/p<sup>(13)</sup>. Cuando es usado en pequeñas proporciones, 0.01-0.02% p/p, el Aluminio mejora considerablemente el brillo superficial, el fenómeno se relaciona con la fuerte tendencia del aluminio y el oxígeno para combinarse y formar  $Al_2O_3$ . Esto resulta en la formación de una capa de  $Al_2O_3$  delgada y continua en la superficie del recubrimiento que inhibe una mayor oxidación al actuar como una barrera para la difusión de los átomos del Zinc y de Oxígeno<sup>(3,16)</sup>. Para cantidades del orden de 0.1-0.5% p/p mejora la ductilidad del recubrimiento, como resultado de la inhibición de compuestos intermetálicos<sup>(3)</sup>. Para mejorar la resistencia a la corrosión se requiere de la introducción de una micro estructura de dos fases. La fase rica en Aluminio forma un producto de corrosión que es más pasivo y protector que la fase rica en Zinc, lo cual es logrado con composiciones de 5 y 55% p/p en Aluminio.

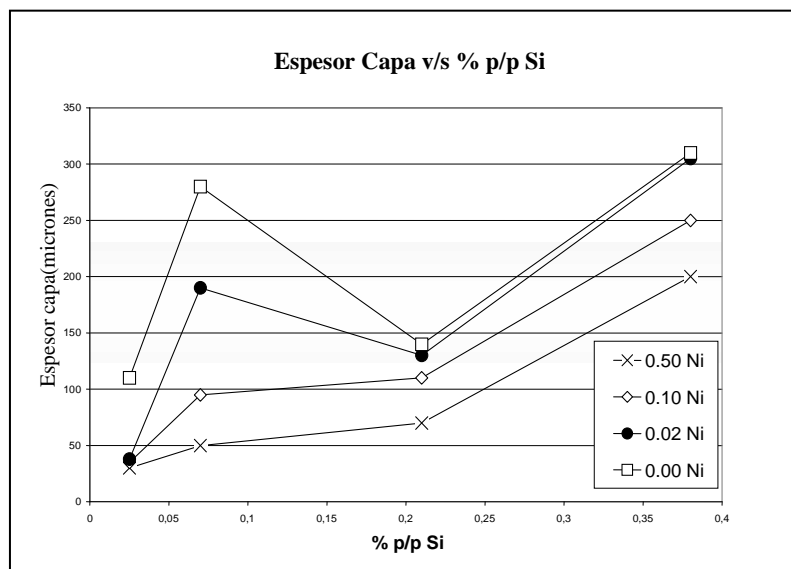
Una pequeña adición de aluminio, 0.1-0.3% p/p, al baño de Zinc efectivamente reduce el espesor del recubrimiento galvanizado. Esto se debe a la mayor afinidad que tiene por el Hierro que con el Zinc, formándose esta suscitada capa inhibidora ( $Fe_2Al_5$ ) muy rápidamente en la superficie del acero en inmersión. Sin embargo, si el tiempo de inmersión excede cierto período,

denominado tiempo de incubación o de inhibición, el efecto inhibitor se elimina y las capas intermetálicas Fe-Zn comienzan a crecer <sup>(16)</sup>.

La influencia que tiene sobre las propiedades mecánicas se ven afectadas al agregar cantidades entre 0.1-0.3% p/p, debido a que las frágiles capas intermetálicas son eliminadas, la adherencia y ductilidad mejoran drásticamente. Pearce <sup>(16)</sup> descubrió que el contenido de 0.2% p/p de Aluminio en inmersión a 460°C durante 4 a 60 segundos o a 500°C durante 4 a 20 segundos, la capa del recubrimiento es muy dúctil, incluso más dúctil que el substrato de acero.

### 1.5.2 Influencia de la Adición de Níquel al Sistema Fe-Zn.

El proceso Zn-Ni involucra la adición de Níquel, en un rango 0.05-0.14 para un baño de galvanización normal. Esta adición ha probado efectividad en la reducción del daño provocado por la presencia de Si en los aceros, aún sobre niveles del orden de 0.2 % Si p/p. la siguiente figura 1.9 ilustra el efecto del Níquel sobre el espesor del recubrimiento para aceros reactivos:



**Figura 1.9** Efecto del Níquel sobre el espesor del recubrimiento depositado para diversos contenidos de Si en los aceros<sup>(17)</sup>.

El espesor de la capa es reducida drásticamente para porcentajes en Silicio menores a 0.2% p/p, pero tiene un pequeño efecto para valores mas altos. Las estructuras de los recubrimientos formados para los aceros reactivos desde el baño Ni-Zn son similares aquellos formados para aceros de bajo Silicio en un galvanizado convencional (sin Ni).

Los recubrimientos producidos sobre los aceros reactivos por el proceso Ni-Zn tienen buena calidad, la superficie es típicamente lisa y brillante, en contraste con un galvanizado convencional donde esta posee un área gris moteada. Además estos galvanizados presentan una buena resistencia a la corrosión, buena formabilidad y resistencia al daño mecánico.

Una desventaja del proceso es la formación de compuestos indeseados que precipitan al fondo de la tina. Esto es debido a una reducción en la solubilidad del hierro en el baño fundido, asociado con la introducción del Níquel. El hierro en exceso, sobre el límite de solubilidad, se combina con el Níquel y Zinc para formar compuestos intermetálicos que precipitan al fondo del baño.

Puede existir otra desventaja cuando el contenido en Níquel sobrepasa el 0.1 %. En tales casos, el crecimiento del recubrimiento para aceros en bajo contenido en Si puede resultar ser menor al esperado, estando por debajo de la norma. Para altos contenidos en Níquel también se contribuye a la formación de los compuestos indeseados, enunciado anteriormente, y rugosidad en el recubrimiento debido a estas partículas de compuestos indeseados atrapadas en la capa galvanizada. Debido a estas razones, en el último tiempo es común utilizar baños con contenidos de Níquel en el rango 0.05-0.08% p/p <sup>(17)</sup>.

### **1.5.3 Influencia de la Adición de Titanio al Sistema Fe-Zn.**

Los aceros reactivos todavía presentan un problema para la galvanización por inmersión en caliente sin una completa y practica solución. El problema es la formación de un recubrimiento grueso, quebradizo y gris monótono cuando los niveles de silicio y fósforo en el acero exceden los rangos críticos. Los recubrimientos no son atractivos, y pueden tener una pobre adhesión, y de esta manera la cantidad de Zinc consumida puede ser excesiva y costosa.

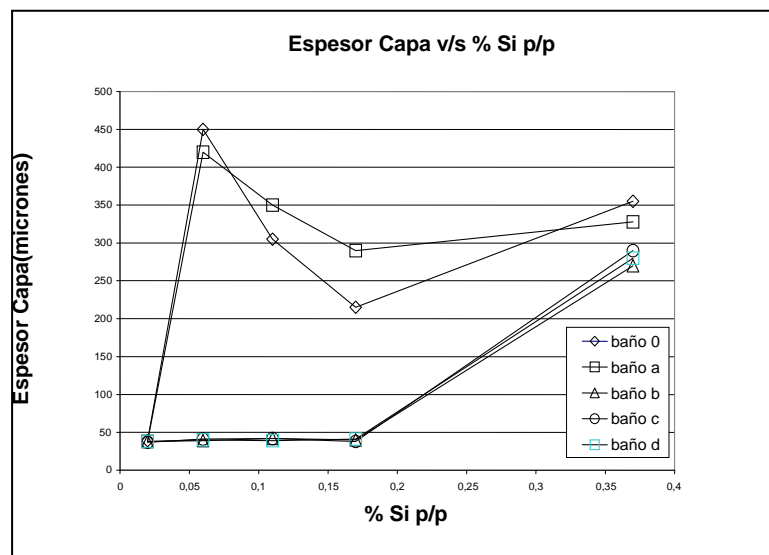
Recientes investigaciones han mostrado que las adiciones de Titanio al baño fundido de Zinc, pueden vencer el problema de galvanización en aceros reactivos. Los recubrimientos así producidos constituyen capas uniformes similares para los aceros no reactivos.

Así por ejemplo, cuando se satura el baño de Zinc puro con Hierro, la fase líquida tiene una composición relacionada con la composición del líquido en el sistema binario Fe-Zn a 450°C

(0.035 % at. Fe). Luego, si el Titanio es adicionado al baño, la composición del líquido se desplaza hacia el punto “2” (ver *figura 1.6*). Durante esta saturación en Titanio, el compuesto  $\xi$  precipita en el líquido. Cuando se adiciona más Ti al baño, la composición de la fase líquida evoluciona hacia el punto “3”. En este caso el “dross” observado esta relacionado con grandes cantidades de los compuestos  $\Gamma_2$  y  $TiZn_{15}$ , y una pequeña parte de la fase  $\xi$ . Además, la eficacia del elemento (Ti) aleante es óptima y la reactividad entre el acero Sandelin y el baño de Zinc es reducida. El efecto Sandelin desaparece (baño “b”, ver *figura 1.10*). Este efecto del modo de saturación sobre el efecto Sandelin se evidencia en la siguiente tabla explicativa 1.6 y *figura 1.10*<sup>(14)</sup>.

**Tabla 1.6**

Baño	Tipo de baño	% p/p Fe	% p/p Ti	Modo de saturación
<b>0</b>	Zn puro	0.035	-	En Fe(24h).
<b>A</b>	Zn-Ti	0.15	0.034	En Fe(24h) y luego
<b>B</b>	Zn-Ti	0.021	0.37	En Fe(24h), luego en Ti(24h)
<b>C</b>	Zn-Ti	0.0042	0.33	En Ti(24h), luego en Fe(24h)
<b>D</b>	Zn-Ti	0.0069	0.34	Simultáneamente en



**Figura 1.10** Influencia del modo de saturación con Titanio sobre el Espesor del recubrimiento cuando se galvanizan aceros reactivos.



Debemos notar que la influencia del Silicio en el acero es inhibida cuando se usa el baño b, c y d. por el contrario el modo de saturación del baño a no otorga ninguna modificación a la curva Sandelin.

El aspecto negativo de este desarrollo esta en el incremento de aproximadamente en un 25% del costo del metal (el que podría ser balanceado con el bajo consumo del metal, al tener un mayor control sobre el recubrimiento en aceros reactivos y no reactivos) y un incremento substancial en el óxido formado en la superficie del baño fundido para la galvanización por inmersión en caliente <sup>(13)</sup>.

### **1.6 Deformación y mecanismos de fractura en recubrimientos de Zinc en aceros galvanizados por inmersión en caliente.**

Se ha puesto bastante atención en la caracterización de los procesos de daño en recubrimientos de zinc obtenidos de distintas formas: por electrodeposición y por inmersión en caliente. Los autores por lo general tratan de relacionar datos metalúrgicos como la textura, tamaño de grano o segregación química con el daño ocurrido a grandes niveles de deformación. Diversos autores han demostrado que grietas intergranulares pueden estar presentes en el recubrimiento de los aceros galvanizados por inmersión en caliente previo a cualquier deformación. Estas grietas son formadas supuestamente durante el proceso de enfriamiento después de la deposición, debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica o entre los módulos de elasticidad del zinc y acero. Tales grietas se abren y propagan cuando el recubrimiento es deformado. Grietas transgranulares se observan para grandes deformaciones en algunos granos, se supone que estas son grietas de clivaje que aparecen en los granos en que el maclaje ha ocurrido previamente. Se ha investigado acerca del efecto de la textura cristalográfica sobre la deformación y modos de daño en recubrimientos de zinc, demostrando que los granos que tienen su eje-c perpendicular al plano de la lámina (llamado granos basales) son proclives al maclaje. Este modo de deformación se acompaña por una rotación cercana a los 90 grados del eje-c en el cristal maclado con respecto al cristal madre. Como resultado, las maclas originalmente en los granos basales llegan a orientarse favorablemente para el clivaje cuando el esfuerzo de tracción es aplicado a lo largo de una dirección en el plano de la macla.

El tamaño de grano también tiene un efecto sobre los mecanismos de daño en el recubrimiento de zinc. Al comparar el comportamiento mecánico de dos diferentes recubrimientos de zinc en un mismo sustrato de acero: en el primero, granos de zinc con un tamaño 20 veces más grande en el plano que el espesor del recubrimiento (alrededor de  $8 \mu m$ ). El segundo recubrimiento ha sido cepillado, constando principalmente de una recristalización parcial. El nuevo grano es de alrededor de  $30 \mu m$ . Cuando los dos son sometidos a dos diferentes ensayos mecánicos (ensayo de tracción hasta 25% y flexión en  $180^\circ$ ), el primer recubrimiento de zinc sufre más daño que el segundo. Agrietamiento intergranular es encontrado principalmente en tracción, en donde las grietas por clivaje son mas numerosas después del ensayo de flexión. Las maclas son evidenciadas solo en el primer film.

En la investigación realizada por *R. Parisot* <sup>(28)</sup>, se analizaron tres tipos distintos de microestructuras para galvanizados por inmersión en caliente sobre un mismo material base:

- i. Recubrimiento sin templar, obtenido después de detener el proceso industrial inmediatamente después de la solidificación del grano de zinc.
- ii. Recubrimiento laminado templado, obtenido de una laminación templada inmediatamente después que emerge del baño de galvanizado. Este exhibe gran formación de maclas debido a los esfuerzos compresivos inducidos por la laminación.
- iii. Recubrimiento recristalizado, condición obtenida después de un tratamiento térmico de recristalización aplicado al recubrimiento ii). El tamaño de grano resultante en el plano es de alrededor  $30 \mu\text{m}$ , con todavía un solo grano a través del espesor.

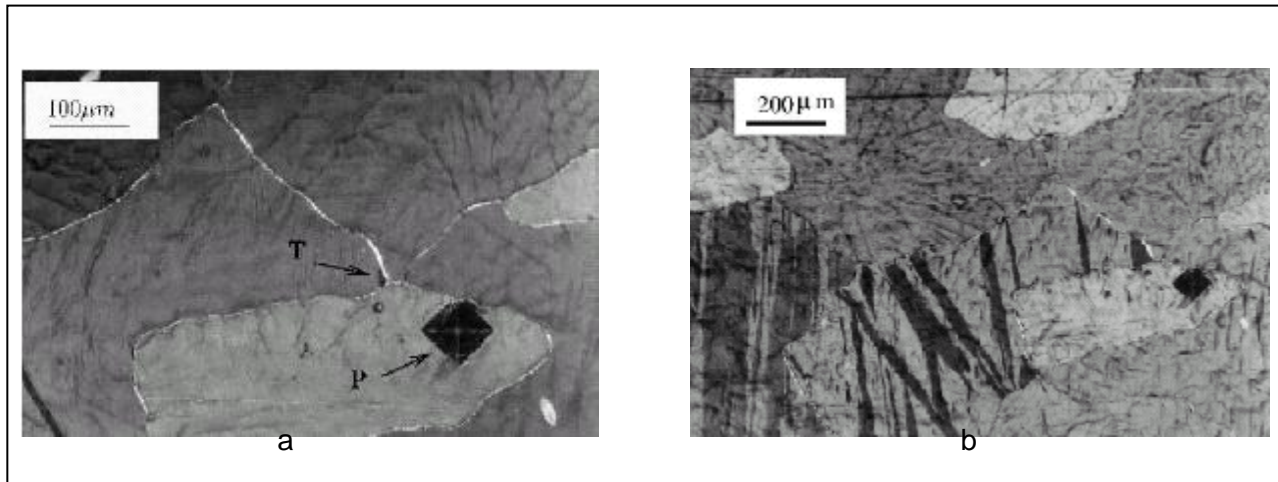
Todos estos recubrimientos tienen el mismo espesor de  $8 \mu\text{m}$ . Además tres condiciones de carga son consideradas para estos films: tracción, ensayos de deformación plana y expansión equibiaxial.

Este investigador observó dos principales modos de daño: agrietamiento intergranular y agrietamiento por clivaje. Se ha demostrado que ellos, son mecanismos relajantes de esfuerzos que previenen al recubrimiento del astillamiento. Además, Parisot señala que en el recubrimiento estudiado no se observó fractura en la interfase acero/zinc, aún para deformaciones efectivas sobre el 15%, en este caso debido a la resistencia que presenta la ultra capa delgada de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . El rol de esta capa es prevenir el astillamiento.

A continuación se explican brevemente los resultados para los mecanismos de fractura obtenidos por este investigador <sup>(28)</sup>.

#### **A) Agrietamiento intergranular.**

Los límites de grano son visibles en muestras no deformadas debido al acanalamiento termal, efecto asociado con el proceso de solidificación. Después de la deformación, la abertura de muchos límites de grano se observa tempranamente en tracción para todos los recubrimientos. Tales grietas intergranulares pueden ser observadas en la *figura 1.11*. donde mayor información se necesita para valorar la severidad de tales grietas relativo al subsiguiente proceso de astillamiento.

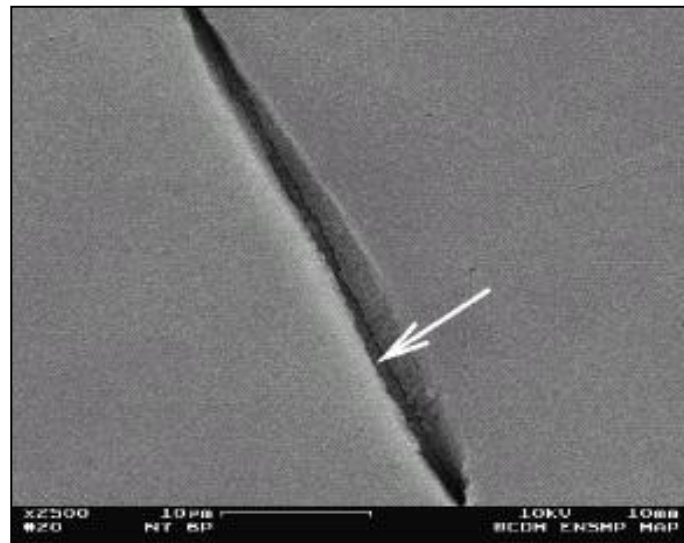


**Figura 1.11** Nucleación y crecimiento de una macla dentro de un grano exhibiendo agrietamiento intergranular (recubrimiento de Zinc i), ensayo de tracción). (a) El núcleo de la macla T puede ser visto como un sitio negro en la bifurcación triple cercana al punto de indentación P a  $\bar{\epsilon} = 7.5\%$ . (b) A  $\bar{\epsilon} = 15\%$ , la macla a crecido a pesar de colindar con límites de grano quebrados.

Las dos seguimientos realizados a través de la *figura 1.11* indican que, distando de ser el precurso del daño provocado al grano de zinc, las grietas intergranulares simplemente alivian la concentración de esfuerzos asociado con la incompatibilidad de la deformación plástica cercana a los límites de grano.

### B) Grietas por clivaje.

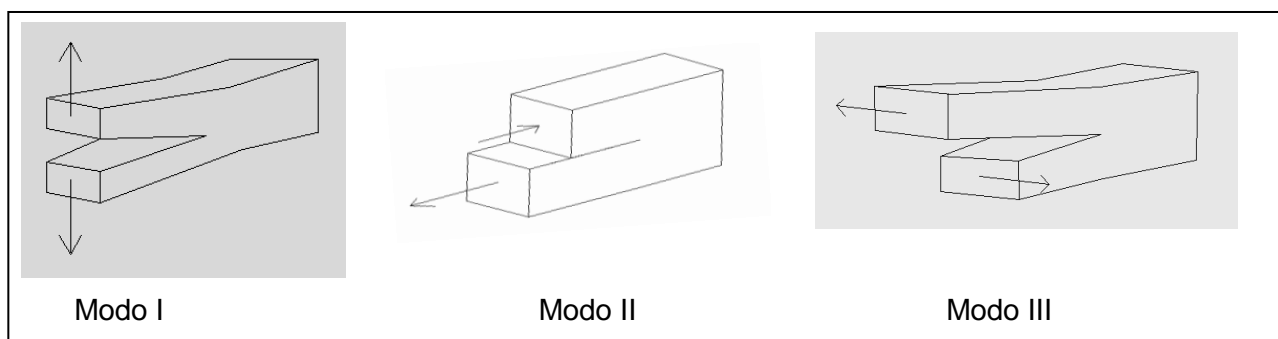
El clivaje es encontrado como un activo mecanismo de fractura solamente en el caso de carga multiaxial. Las grietas de clivaje resultaron ser numerosas en el caso de una expansión equibiaxial y ausentes bajo una carga de tracción. La *figura 1.12* muestra una grieta por clivaje para el recubrimiento i). La interfase desnuda puede ser vista en algunas localidades. El microanálisis químico en la parte de debajo de la grieta indicó la presencia de Fe, Zn y Al. Esto sugiere que la superficie expuesta es un compuesto intermetálico el que sirve de interfase entre el acero y el zinc.



**Figura 1.12** Grieta por clivaje en el recubrimiento de zinc i). La flecha indica la interfase desnuda film/sustrato.

### 1.7 Análisis del estado de esfuerzos cercano a una grieta.

La fractura de los componentes defectuosos también puede ser analizada mediante el análisis de esfuerzo basado en el concepto de la teoría de la elasticidad. Usando modificaciones de los métodos analíticos descritos por Westergaard, Irwin <sup>(20)</sup> publicó soluciones para las distribuciones del esfuerzo en la punta de la grieta asociado con los tres modos de carga mostrados en la *figura 1.13*. Se debe notar que estos modos involucran diferentes desplazamientos de la superficie de la grieta.



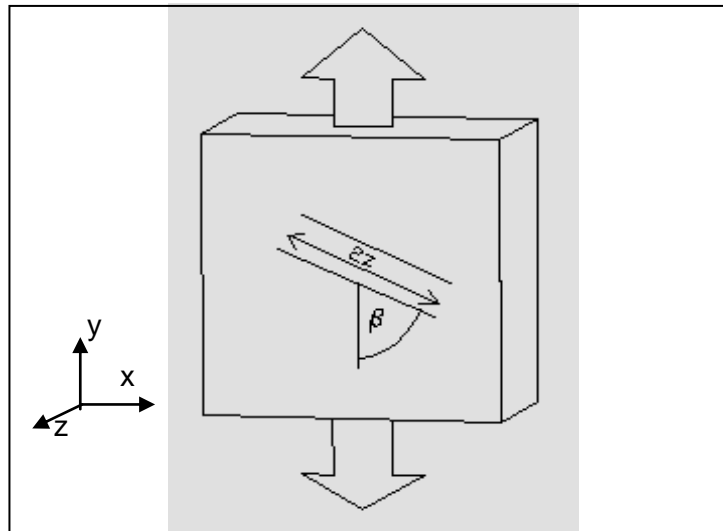
**Figura 1.13** Modos básicos de carga involucrando diferentes desplazamientos de superficie de grieta.

**Modo I:** Modo de abertura o tracción, donde las superficies de la grieta se mueven separándose.

**Modo II:** Modo de cizalle, donde las superficies de la grieta se deslizan una sobre otra en una dirección perpendicular al borde principal de la grieta.

**Modo III:** Modo de rompimiento, donde las superficies de la grieta se mueven una relativa a la otra y paralelamente al borde principal de la grieta.

El modo I de carga se encuentra en la gran mayoría de las actuales situaciones de ingeniería que involucran componentes agrietados. El modo II se encuentra menos frecuentemente siendo de menor importancia en ingeniería. Un ejemplo de la mezcla entre el modo I y II involucra una carga axial (en la dirección  $y$ ) de una grieta inclinada como resultado de la rotación alrededor del eje  $z$ . Aún en esta instancia, métodos analíticos muestran que la contribución del modo I domina el campo de esfuerzos cuando  $\beta > 60^\circ$  <sup>(20)</sup> (ver figura 1.14).



**Figura 1.14** Grieta inclinada  $\beta$  grados en el eje  $z$ .

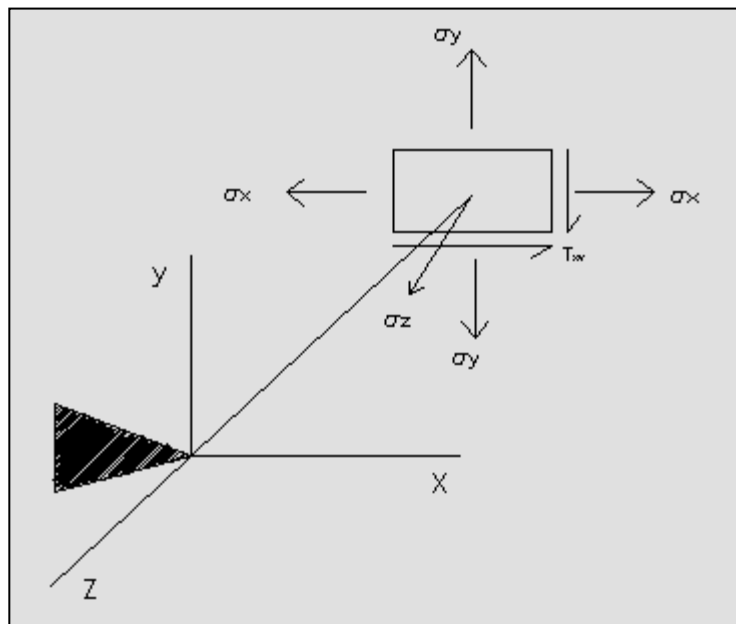
Para la notación mostrada en la *figura 1.15*, el esfuerzo en la punta de la grieta estará dado por:

$$\sigma_y = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right)$$

$$\sigma_x = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \quad (1.1)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \left( \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right)$$

Dado  $K$ , factor intensificador de esfuerzos:



**Figura 1.15** Distribución de esfuerzos en la vecindad de la punta de la grieta.

Aparentemente de las *ecuaciones 1.1*, los esfuerzos locales aumentan a medida que  $r$  se aproxima a cero. Sin embargo, esta situación queda obviada mediante el comienzo de la deformación plástica en la punta de la grieta. Debido a que esta región plástica se encuentra dentro de la gran región elástica del material y es ejecutada mediante cualquiera de los esfuerzos biaxial ( $\sigma_y + \sigma_x$ ) o triaxial ( $\sigma_y + \sigma_x + \sigma_z$ ), la magnitud de la deformación plástica dentro de esta región es suprimida <sup>(20)</sup>. En el caso de una placa delgada donde  $\sigma_z$  no aumenta

apreciablemente en la dirección del ancho, una condición de esfuerzo plano puede ser supuesta.

Un importante aspecto de las *ecuaciones 1.1* es el hecho que la distribución de esfuerzos alrededor de cualquier grieta en una estructura es similar y depende solamente de los parámetros  $r$  y  $\theta$ . La diferencia entre un componente agrietado y otro yace en la magnitud del parámetro del campo de esfuerzos  $K$ , definido como el factor intensificador de esfuerzos. Esencialmente,  $K$  sirve como un factor de escala para definir la magnitud del campo de esfuerzo en la punta de la grieta <sup>(20)</sup>. Desde la publicación de Irwin se puede ver que:

$$K = f(\sigma, z) \quad (1.2)$$

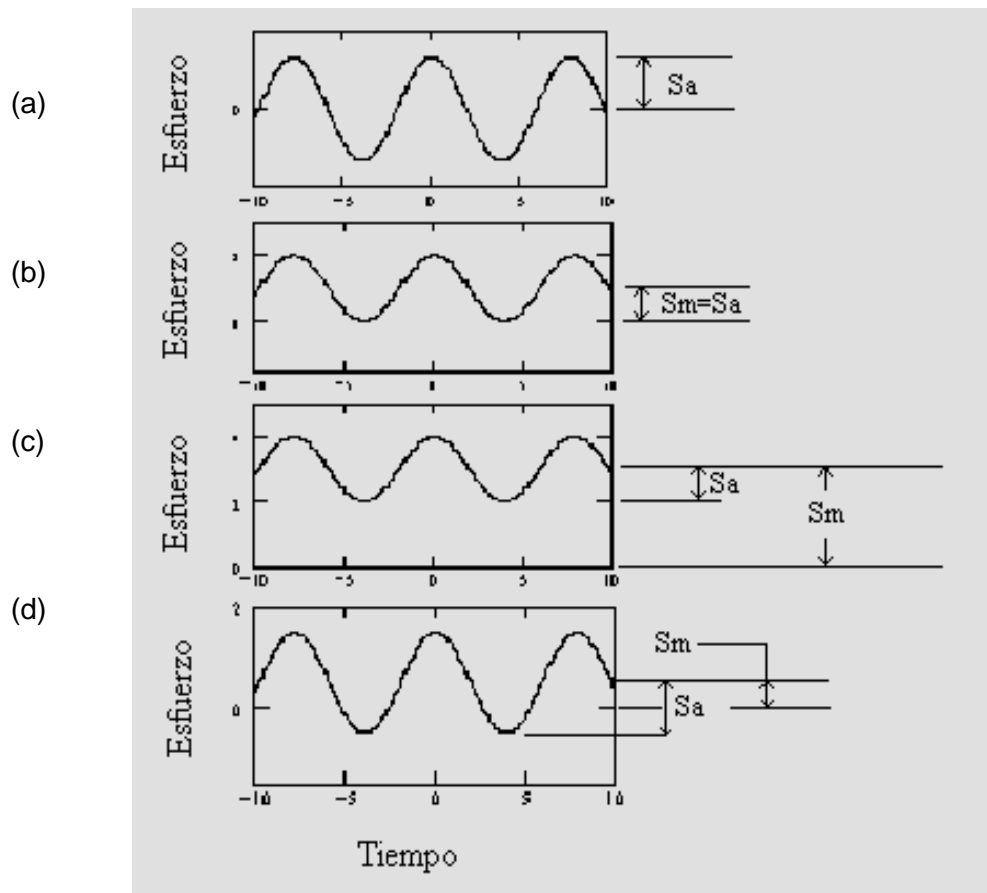
Donde la funcionalidad depende de la configuración del componente agrietado y la manera en que la carga es aplicada. Varias funciones han sido determinadas para diversas configuraciones de especímenes y pueden ser encontradas en la literatura <sup>(20)</sup>.



### 1.8 Fatiga.

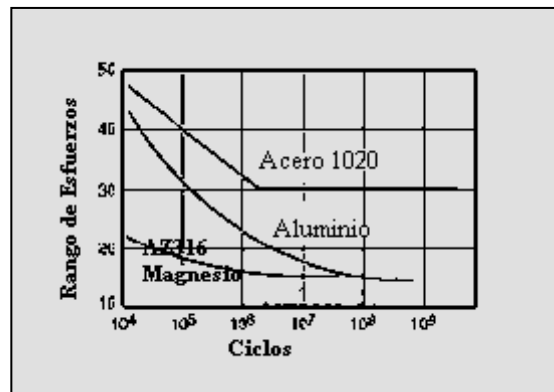
La tendencia de un material a romperse bajo condiciones de esfuerzos cíclicos es llamada fatiga. Las fracturas por fatiga son diferentes de las fracturas dúctiles, que resultan generalmente de tracción y cargas por fluencia para la mayoría de los metales. Más bien, la fractura por fatiga es causada por la propagación de las grietas que se inician en un punto o en pocos puntos en el material, y son siempre fracturas frágiles. Los materiales en fatiga contienen puntos de concentración de esfuerzos, tales como rugosidad de superficies o cambios en la sección del material, en los que el esfuerzo está concentrado y donde el agrietamiento por fatiga se inicia <sup>(9)</sup>.

Diferentes ensayos de fatiga han sido desarrollados, cada uno diseñado para replicar las condiciones de carga en específicas aplicaciones industriales. El ensayo de viga rotante ejemplifica la carga de un eje de vía férrea, el ensayo de flexión de una viga rectangular, el ensayo axial, conectando una viga a cadenas. Algunos ensayos se llevan a cabo bajo carga constante, mientras otros bajo condiciones de deformación constante. Sin embargo, valores tabulados de resistencia a la fatiga o límite de fatiga son los valores que deciden la selección de un material. El esfuerzo en un ensayo de fatiga es ciclado usualmente entre el máximo esfuerzo de tensión y un máximo esfuerzo de compresión. La razón de estos extremos es llamado la razón de esfuerzo,  $R$  (donde en este estudio a sido nombrado como  $R_s$ , para no confundirlo con el radio de curvatura de la fibra neutra,  $R$ , ocupado en flexión). La razón de un esfuerzo completamente reversible llega a ser  $-1$ . Otros términos usados para describir el esfuerzo en fatiga incluyen el esfuerzo medio  $S_m$ , el rango de esfuerzos  $S_r$ , y la amplitud de esfuerzo  $S_a$  <sup>(9)</sup>. Distintos tipos de ensayos en fatiga según el esfuerzo son mostrados en la *figura 1.15*.



**Figura 1.15** Tipos de ensayo de fatiga según el esfuerzo (a) Esfuerzo alternante en el que  $S_m=0$  y  $R_s=-1$  (b) Esfuerzo de tracción pulsante  $S_a=S_m$ , el esfuerzo mínimo es cero y  $R_s=0$  (c) resistencia a la tracción pulsante en el cual ambos máx. y mín. esfuerzos son esfuerzos de tracción,  $R_s=1/3$  (d) Esfuerzo de tracción compresión fluctuante en el cual el esfuerzo Mínimo es de compresión y el máximo esfuerzo es de tracción,  $R_s=-1/3$

Los resultados de los ensayos de fatiga son usualmente reportados graficando el esfuerzo versus el número de ciclos para la fractura, llamados curvas S-N o curvas de Wohler. La mayoría de los metales poseen curvas S-N que continuamente muestran una larga vida a esfuerzos bajos, y la resistencia a la fatiga del material debe ser reportada para un número dado de ciclos. Para los aceros, sin embargo, la curva cambia de pendiente abruptamente y llega a ser esencialmente horizontal a un nivel de esfuerzo llamado el límite de fatiga (ver figura 1.16).



**Figura 1.16** Curva de Wohler para distintos materiales.

La resistencia a la fatiga no debería ser confundida con el límite de fatiga,  $S_L$  es el esfuerzo para el cual el material puede ser sometido a un número específico de ciclos. Gráficamente la resistencia a la fatiga define cada punto de la *curva de Wohler*, mientras que el límite de fatiga define la zona cuando la curva se hace horizontal.

El daño por fatiga es causado por la acción simultánea de esfuerzos cíclicos, esfuerzo de tracción y deformación plana. El agrietamiento por fatiga no se iniciará ni tampoco propagará si uno de estos tres está ausente. La deformación plana resultante del esfuerzo cíclico iniciará la grieta; el esfuerzo de tracción promoverá el crecimiento de la grieta (propagación). Aunque el esfuerzo compresivo no causará fatiga. Cargas de compresión pueden resultar en un esfuerzo local de tracción.

El proceso de falla por fatiga consiste de cinco etapas:

- Deformación plástica cíclica antes del agrietamiento por fatiga.
- Iniciación de una o más microgrietas.
- Propagación o coalescencia de microgrietas para formar una o más macrogrietas.
- Propagación de una o más macrogrietas hasta que la sección no agrietada llegue a ser tan débil que no pueda soportar la carga impuesta.
- Finalmente, la repentina fractura de la sección de la sección no agrietada.

## Capítulo II: Procedimiento Experimental.

### 2.1 Equipo Utilizado.

Como continuidad de los proyectos basados en Galvanización por inmersión en caliente desarrollados en el departamento de Ingeniería Civil Metalúrgica, básicamente el equipo sigue siendo el mismo, descrito brevemente a continuación:

- Horno eléctrico de Foso:** Para realizar el galvanizado se empleó un horno de foso, constituido básicamente por: Resistencia eléctrica, Crisoles fijo y móvil además de una carcasa externa para el horno.
- SYSCON REX-C900:** Controlador de temperatura digital.
- ELCOMETER 300:** Medidor de espesor.
- INSTRON 4467:** Máquina de ensayo universal para realizar ensayos de compresión, tracción, alargamiento, compactación, fatiga, etc, cuya capacidad máxima de carga es de 3000 kN, además de una velocidad de desplazamiento variable de su mordaza entre 0.01 a 500 mm/min.
- Pulidora Eléctrica.**
- Analizador de Imágenes:** microscopio óptico conectado a un computador para capturar imágenes digitales.
- Cortadora Eléctrica con Lubricante:** maquina de corte para piezas metálicas.
- Microscopio Electrónico de Barrido(SEM):** Microscopio que provee aceleraciones en el rango de 5 a 25 kV, para obtener resoluciones del orden de los 70 amstrongs.
- Horno de Mufla Notherberm:** Utilizado para tratamiento térmico de los crisoles.
- Prensa Hidráulica:** Prensa utilizada para aplanar las probetas de acero una vez cortadas

## 2.2 Insumos Requeridos.

Como insumos requeridos tenemos:

- Termocupla tipo K (cromel-alumel)**
- Baina refractaria**
- Plancha de Acero:** Acero de 3 mm de espesor, clasificado según norma Chilena como A3724 ES, que de acuerdo a análisis vía espectrométrica entregado por Fundición Imperial fue clasificado como SAE 1020 con la siguiente composición:

**Tabla 2.1** Todas las composiciones en porcentaje en peso.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
0.20	<0.01	0.483	0.00126	0.0104	0.0286	0.0228	0.0071	0.0223	0.0456

Del análisis se puede apreciar que corresponde además a un acero Hipo-Sandelin.

- Paños de Pulido.**
- Lijas N°240, N°320, N°400 y N°600.**
- Lingote de Zinc:** Como base del baño de galvanizado se utilizó un lingote de Zinc, proveniente del grupo IMSA, cuya composición química determinada por el método de formación de complejos con EDTA en el laboratorio de análisis químico del departamento de Ingeniería Metalúrgica fue de 97.78 % p/p en Zn.
- Lingote de Zinc/Aluminio:** Este tuvo una composición de 87.47 % p/p en Zn y 12.53% p/p en Al. Este se analizó por EDTA en el DIMET y fue suministrado por IMSA.
- Lamina de Titanio puro.**
- Níquel en granallas.**
- Hierro en polvo.**
- Flux:** se utilizaron tres tipos de soluciones como flux:  $ZnCl_2$  en etanol;  $ZnCl_2$  en agua destilada y  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot nH_2O$  en agua destilada.
- Ácido Clorhídrico.**
- Ácido Sulfúrico.**
- Alumina 0.3 micrones.**
- Nital:** Reactivo de ataque al 3% en peso.
- Castolast G:** Material cerámico con una composición química de 94.6%p/p  $Al_2O_3$ , 5.4%p/p CaO, 0.8%p/p  $SiO_2$ , 0.1%p/p Alcalis y 0.1%p/p  $Fe_2O_3$ . utilizado para la fabricación de crisoles y tapón.
- Soda Cáustica:** NaOH en escamas.

### 2.3 Diseño Experimental.

A continuación se ilustran las variables y constantes del trabajo realizado:

- Tipo de Acero:** A3724 ES (SAE 1020). Constante.
- Tipo de Galvanizado:** Galvanización por inmersión en caliente por vía seca.
- Temperatura del Baño:**  $450 \pm 5^\circ\text{C}$ . Constante.
- Tiempo de inmersión:** 4 minutos  $\pm$  10 segundos. Constante.
- Velocidad de entrada y salida de la probeta:** Mecánica manual, rápidamente para la inmersión y lenta para el retiro. Constante.
- Cantidad de Aleaciones a lograr:** 10 composiciones distintas, fueron divididas en dos Baños (que por defecto se llamarán **Baño 4** y **Baño 5**), cuya configuración fue:

**Tabla 2.2** Todas las composiciones en porcentaje en peso.

Baño 4	Zn	Fe	Al	Ni	Ti
4-O	99,81	0,02	0,01	0	0,16
4-A	99,773	0,02	0,01	0,037	0,16
4-B	99,735	0,02	0,01	0,075	0,16
4-C	99,66	0,02	0,01	0,15	0,16
4-D	99,51	0,02	0,01	0,3	0,16

Baño 5	Zn	Fe	Al	Ni	Ti
5-O	99,82	0,02	0	0	0,16
5-A	99,795	0,02	0,025	0	0,16
5-B	99,77	0,02	0,05	0	0,16
5-C	99,72	0,02	0,1	0	0,16
5-D	99,62	0,02	0,2	0	0,16

- Tipos de ensayos mecánicos:** Flexión y fatiga de tres puntos.
  - **Flexión de tres puntos:** desplazamiento del punzón a 0 mm., 1 mm., 1.5 mm. y 2 mm. en el sentido de la fuerza aplicada; en dirección vertical.
  - **Fatiga de tres puntos:** Esfuerzo de tracción pulsante ( $S_m=S_a$ ;  $R_s=0$ ;  $S_{\min}=0^*$ ), desplazamiento del punzón en dirección vertical a 0.2mm, 0.5mm, 0.8mm, 1mm y aprox. 2mm, para un número de: 1, 100, 150, 200 y 700 ciclos y una velocidad de avance del punzón constante igual a 60mm/min, equivalente a una frecuencia de 0.25 Hertz.

\*  $S_m$ : Esfuerzo medio o estático, igual a  $\frac{S_{\max} + S_{\min}}{2}$ .

$S_a$ : Amplitud del esfuerzo, igual a  $\frac{S_r}{2} = \frac{S_{\max} - S_{\min}}{2}$ .

$S_{\min}$ : Esfuerzo mínimo.

$S_{\max}$ : Esfuerzo máximo.

$R_s$ : Cociente de esfuerzo, igual a  $\frac{S_{mín}}{S_{máx}}$ .

## **2.4 Procedimiento Experimental.**

A continuación se enumeran y describen las etapas involucradas en el procedimiento de esta tesis de pregrado.

### **2.4.1 Preparación de las placas.**

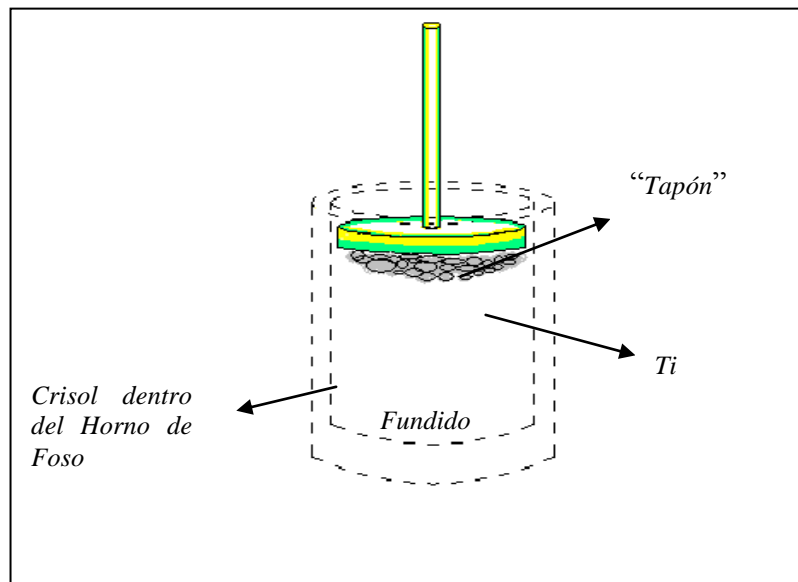
Inicialmente se dispuso de una plancha de acero A3724 ES de 1m x 1m x 3mm, proveniente de la Cía. Siderúrgica Huachipato. La plancha fue cortada con guillotina manual y sierra eléctrica para ser reducida a placas de dimensiones de 5cm x 5cm x 3mm, para luego ser aplanadas en una prensa hidráulica. Enseguida se realizó una perforación de 4 mm. en la parte superior central de las probetas para tener un punto de soporte (con gancho) al ser introducidas en el baño fundido mas tarde.

### **2.4.2 Preparación de los baños fundidos.**

Como ya se planteó en el capítulo I la diferencia de densidades existentes entre los elementos aleantes, además del importante papel que juega el modo de saturación en la formación de “dross”, que tiene como consecuencia directa el no lograr la composición química del baño fundido, es entonces necesario definir una secuencia para la incorporación de elementos al baño fundido, ocurridas cada una en forma individual, implementadas en este trabajo y descrita de la siguiente manera:

- 1º. Fusión de Zinc puro
- 2º. Fusión de polvo de Hierro por 24 hrs.
- 3º. Fusión de Titanio durante 48 hrs. utilizando un “tapón (ver figura 2.1)”, como medida preventiva a la oxidación, debido a la densidad del Ti.
- 4º. Fusión de granallas de Níquel durante 72 hrs. Para el caso del baño 4.
- 5ª. Fusión de Zn/Al durante 30 min.
- 6º. Agitación mecánica del baño.
- 7º. Galvanización de las probetas, inmediatamente después de la agitación mecánica con el propósito de evitar la estratificación del Al y Ti.

De investigaciones <sup>(7)</sup> anteriores se tuvo presente la dificultad existente en la fundición del Titanio, debido tanto a su baja densidad como a su alto punto de fusión, por lo que se rediseño la campana presentada por A. San Martín y R. Bazán <sup>(7)</sup>, como consecuencia de su mala difusión, dando a lugar el siguiente modelo “tapón” que se ilustra en la siguiente *figura 2.1*:



**Figura 2.1.-** Diseño del “tapón”.

### 2.4.3 Construcción de crisoles y “tapón”

Estos dos insumos fueron construidos de **Castolast G**, basados en molde prediseñado, a los cuales se les aplicó el siguiente procedimiento de tratamiento térmico para su consistencia:

- 1°. Calentamiento hasta 204°C a una velocidad de 10°C/hr.
- 2°. Calentamiento hasta 538°C a una velocidad de 40°C/hr.
- 3°. Enfriamiento en el horno por 5 hrs. Y luego enfriamiento al aire.

Materiales Crisol:

Masa concreto: 1400 gr.

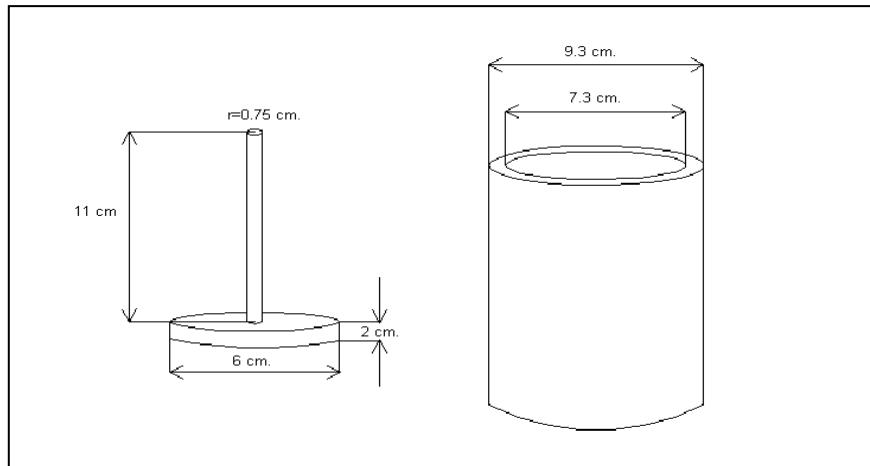
Masa Agua: 165 gr.

Materiales Tapón:

Masa concreto: 150 gr

Masa agua: 17.7 gr.





**Figura 2.2** Dimensiones del crisol y “tapón”.

#### 2.4.4 Pretratamiento químico de las placas.

El siguiente pretratamiento fue adoptado debido a la dificultad encontrada en la galvanización de las probetas, que se explicará en el capítulo III.

**Tabla 2.3** Pretratamiento químico empleado.

<b>Etapas consecutivas</b>	<b>Probetas en baño 4</b>	<b>Probetas en baño 5</b>
<b>Desengrase</b>	Inmersión en NaOH 180 gpl. Durante 20 min. a 85°C.	Inmersión en NaOH 180 gpl. Durante 20 min. a 85°C.
<b>Lavado</b>	En agua destilada a 25°C.	En agua destilada a 25°C.
<b>Decapado</b>	Inmersión en HCl 200 gpl. a 40°C por 5 min.	Inmersión en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 gpl. a 40°C por 5 min.
<b>Lavado</b>	En agua destilada a 25°C.	En agua destilada a 25°C.
<b>Fluxado*</b> (mejor resultado obtenido)	Inmersión en ZnCl <sub>2</sub> 500 gpl. en solución de etanol a 60°C por 1 min. 30seg.	Inmersión en ZnCl <sub>2</sub> 500 gpl. en solución de etanol a 60°C por 1 min. 30seg.
<b>Horno de secado</b>	No.	No.

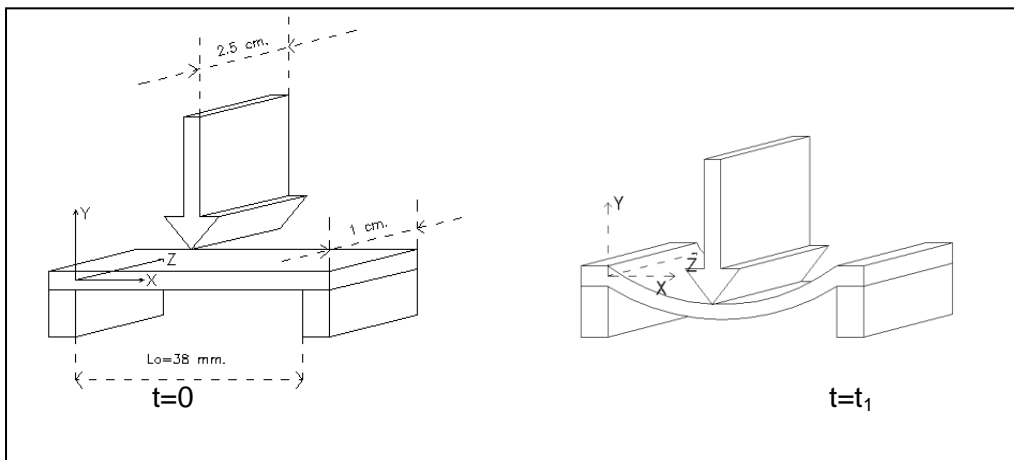
\* Se debe destacar que además se probaron distintas concentraciones de ZnCl<sub>2</sub> y ZnCl<sub>2</sub>·2NH<sub>4</sub>Cl y distintas combinaciones de estos con solventes tales como etanol y agua.

### 2.4.5 Galvanizado.

Una vez fluxadas las placas estas fueron galvanizadas inmediatamente, las que pendiendo de un gancho de acero se sumergieron en el baño fundido. Mientras las probetas eran galvanizadas se procedió a retirar la escoria formada con cuchara.

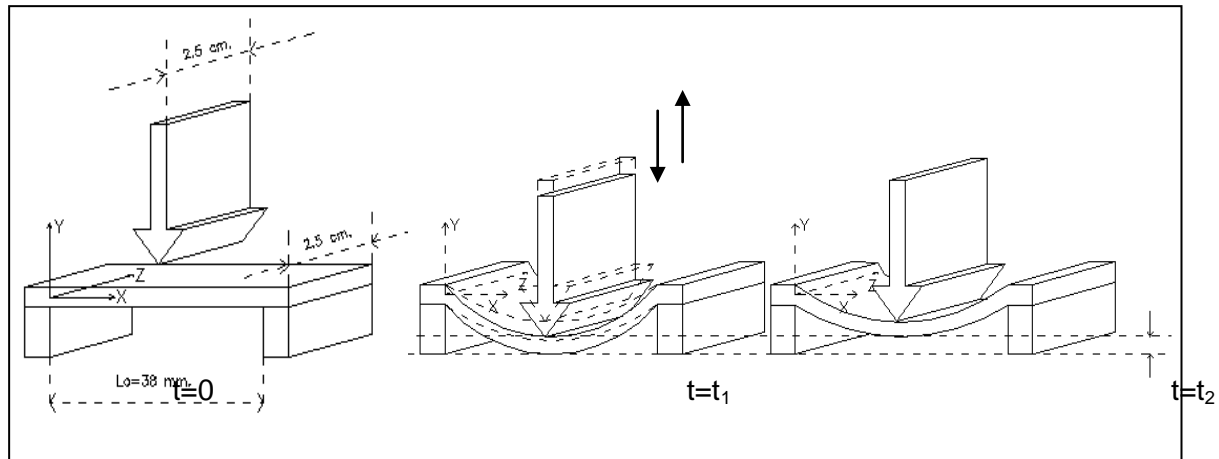
### 2.4.6 Flexión y Fatiga de tres puntos.

Una vez galvanizadas las probetas estas fueron cortadas con la cortadora con lubricante. Para las probetas sometidas a flexión estas tuvieron una dimensión inicial de 50x10x3mm, sometidas a un avance del punzón de 1mm, 1.5mm y 2mm en el sentido de la fuerza aplicada como se visualiza en la *figura 2.3*:



**Figura 2.3** Ensayo de Flexión, estado inicial ( $t=0$  seg.) y estado final ( $t=t_1$ ).

Para las probetas sometidas a fatiga estas tuvieron una dimensión inicial de 50x25x3mm, un desplazamiento del punzón en dirección vertical 0.2mm, 0.5mm, 0.8mm, 1mm y aprox. 2mm, para un número de: 1, 100, 150, 200 y 700 ciclos y una velocidad de avance del punzón constante igual a  $60 \frac{mm}{min}$ , equivalente a una frecuencia de 0.25 Hertz.



**Figura 2.4** Ensayo de Fatiga.

Se debe notar, para la *figura 2.4*, que entre los estado analizados para  $t=t_1$  y  $t=t_2$ , existe una diferencia de deflexión correspondiente a la recuperación elástica del material. Los ciclos se realizaron en ese rango elástico.

#### 2.4.7 Determinación del esfuerzo para un ensayo de tres puntos.

El esfuerzo será distinto si el material se encuentra en elasticidad o plasticidad según corresponda.

##### Zona Elástica:

$$\sigma_{xx} = \frac{M_z(x)y}{I_{zz}} \quad (2.1)$$

Donde el momento de inercia es:

$$I_{zz} = \frac{BH^3}{12} \quad (2.2)$$

**Zona Plástica:**

$$\sigma_{xx} = k \left[ \ln \left( 1 + \frac{y}{R} \right) \right]^n \quad (2.3)$$

$$Y_0 := \sigma_0 \cdot \frac{R}{E} \quad (2.4)$$

El radio de curvatura R se relaciona con el momento flector  $M_z(x)$  a través de:

$$M_z(x) := \frac{2 \cdot B \cdot H^3 \cdot k}{H^3 - 8 \cdot Y_0^3} \cdot \int_{Y_0}^{\frac{H}{2}} \left[ y \cdot \left( \ln \left( 1 + \frac{y}{R} \right) \right)^n \right] dy \quad (2.5)$$

$$\text{con } M_z(x=L/2) = \frac{F}{2} * \frac{L}{2} = \frac{FL}{4} \quad \text{y} \quad M_z(x) = \frac{F}{2} x \quad (2.6)$$

Donde las deformaciones estarán dadas por:

$$\varepsilon = \frac{y}{R} \quad (2.7)$$

$$\bar{\varepsilon} = \ln(1 + \varepsilon) \quad (2.8)$$

Además la deflexión D que indica el cambio de elasticidad a plasticidad en  $x = L/2$  implica:

$D > D_{\max} \Rightarrow$  deformación elasto-plástica en la placa.

$D \leq D_{\max} \Rightarrow$  deformación elástica en toda la placa.

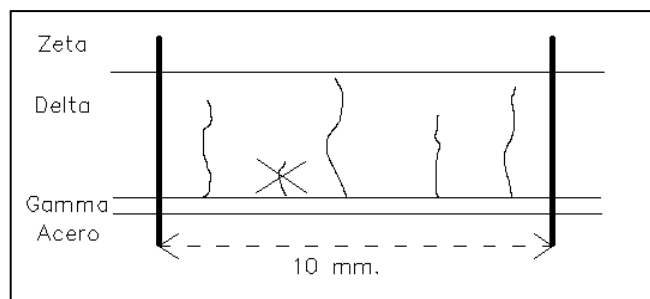
$D_{max}$  se obtiene de la ecuación de la elástica en  $x=L/2$ , dada por:

$$D_{max} := \frac{F_{max} L^3}{48 E I_{zz}} \quad (2.9)$$

$$F_{max} := \left( \frac{2}{3} \right) \cdot \frac{b \cdot h^2 \cdot \sigma_0}{L} \quad (2.10)$$

#### 2.4.8 Análisis del N° de Grietas.

Una vez terminado los ensayos mecánicos, cada una de las probetas fue fotografiada en el SEM (solo para probetas sometidas a flexión) y Analizador de Imagen (probetas sometidas a flexión y fatiga) para cada estado de deformación correspondiente. Luego se procedió a contar el N° de grietas (N°Gr) existente en la fase  $\delta$  en una longitud de 10 mm, asumiendo que el momento flector es constante dentro de esta, además se descartó aquellas que fueran menores que la mitad de la sección o espesor de la citada fase (ver *figura 2.5*). El error asociado a esta práctica es de  $\pm 4$  grietas por cada 10mm.

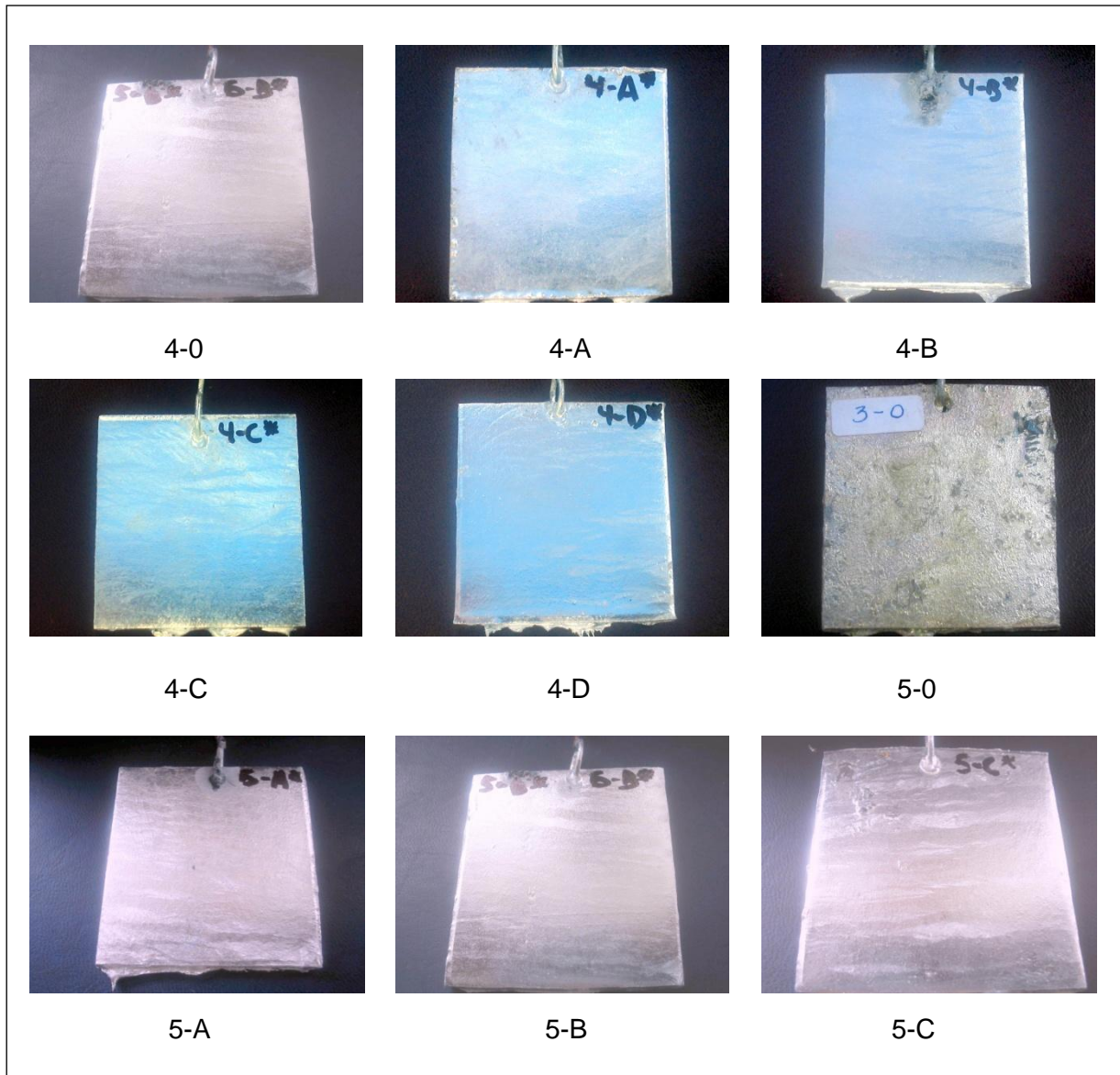


**Figura 2.5** Conteo del N°Gr.

### Capítulo III: Resultados.

#### 3.1 Inspección visual de las probetas galvanizadas.

Como es sabido la estética del galvanizado juega un rol fundamental en su comercialización. Las siguientes fotografías exhiben los resultados visuales de este trabajo:



**Figura 3.1.1** Aspecto visual de las probetas Galvanizadas. Cada n<sup>o</sup>-letra es correspondiente al baño.



**Figura 3.1.2** Defectos de la galvanización

Para la *figura 3.1.1* básicamente todas las probetas resultaron en un mismo color, rugosidad y brillo con la excepción de la probeta para el baño 5-0 composición correspondiente al sistema Zn-Fe-Ti donde se puede percibir el efecto de la ausencia del Al o Ni; elementos que utilizados individualmente o en conjunto disminuyen la formación de escoria, mejorando el aspecto superficial, sumado al efecto del flux.

En la *figura 3.1.2* para la *fotografía F-1* se ve el efecto de la composición química del flux  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot nH_2O$  en solución acuosa ya sea sobre un sistema Fe-Zn-Ti-Al o Fe-Zn-Ti-Al-Ni, defecto denominado como galvanización con “lugares desnudos”;  $NH_3$  y  $H_2$  gaseosos resultantes de la descomposición de  $NH_4Cl$  son los responsables de este comportamiento debido a la interacción entre el Al y  $Cl^-$  para formar  $AlCl_3$  <sup>(3,4)</sup>, causa que depende exclusivamente del tipo de flux y composición química del baño fundido.

En la *fotografía F-2* se ve la incidencia de la temperatura de calentamiento del horno posterior a la etapa de fluxado y anterior al galvanizado para cualquiera de los dos baños con  $ZnCl_2$  en solución de etanol.

Es nuestro deber mencionar que se desconoce el efecto del volumen del horno de fusión sobre los baños estudiados, asumiendo los resultados solo a escala piloto.

### 3.2 Efecto visual del Flux.

En la experiencia realizada se probaron diversos tipos de soluciones flux, con distintas concentraciones, debido principalmente al efecto negativo o dificultad que presenta la utilización de Aluminio en la galvanización, con el fin de obtener la mejor apariencia superficial. A continuación se describe en forma cualitativa los resultados obtenidos para ellos:

- ☑ **ZnCl<sub>2</sub>\*2NH<sub>4</sub>Cl\*nH<sub>2</sub>O (43°Be) + H<sub>2</sub>O:** Aspecto superficial defectuoso (lugares desnudos) y gran formación cenizas en el baño fundido.
- ☑ **ZnCl<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O (470gpl) + ZnCl<sub>2</sub>\*2NH<sub>4</sub>Cl\*nH<sub>2</sub>O (30gpl) + H<sub>2</sub>O:** Solución altamente peligrosa, debido a que la sal ZnCl<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O absorbe humedad del ambiente en mayor proporción que la otra sal, provocando explosiones de metal fundido al momento de galvanizar.
- ☑ **ZnCl<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O (500gpl) + Etanol:** Aspecto superficial casi perfecto.
- ☑ **ZnCl<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O (310gpl) + Etanol:** Aspecto superficial óptimo para las composiciones estudiadas con una gran minimización de cenizas formadas durante el baño.

### 3.3 Análisis químico del baño.

Los siguientes resultados corresponden a muestreos tomados inmediatamente después de agitación mecánica manual desde el baño fundido a 450°C:

**Tabla 3.3.1** Resultados de composición química del baño. Todos los valores en porcentaje p/p.

Baño 4	Zn <sup>(1)</sup>	Fe <sup>(2)</sup>	Al <sup>(2)</sup>	Ni <sup>(2)</sup>	Ti <sup>(2)</sup>
4-O	99.794	0,024	0,012	0	0,17
4-A <sup>(1)</sup>	99.953	0.02	0,01	0,037	0.16
4-B	99.749	0,012	0,009	0,07	0,16
4-C	99.724	0,02	0,006	0,11	0,14
4-D	99.668	0,02	0,013	0,25	0,049
Baño 5	Zn <sup>(1)</sup>	Fe <sup>(2)</sup>	Al <sup>(2)</sup>	Ni <sup>(2)</sup>	Ti <sup>(2)</sup>
5-O	99.8012	0,0288	0	0	0,17
5-A	99.7978	0,016	0,0062	0	0,18
5-B	99.794	0,024	0,012	0	0,17
5-C	99.804	0,028	0,028	0	0,14



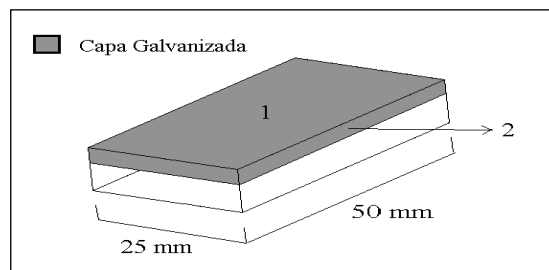
(1): Valor calculado.

(2): Valor medido.

Si se comparan estos valores con los indicados en el diseño experimental (sección 2.3) se identifican variaciones para el baño 4-D, debidas principalmente a la región de trabajo dentro del diagrama de fases, ubicada en la zona líquida (extremo del diagrama). Para este sistema quinario, como referencia se ha apuntado el cuaternario en la sección 1.3.5, como se aprecia en la *figura 1.3.h*, la fase líquida colinda con varias fases sólidas <sup>(15)</sup> explicándose de esta forma, además, los denominados precipitados (“drosses”) encontrados en el fondo del baño. Ahora para el baño 5 las composiciones del Aluminio difieren de las diseñadas en un principio debido a que la solución flux  $ZnCl_2$  en etanol soportó como concentración máxima 0.028%p/p Al. sin observarse “lugares desnudos”, ya que estas imperfecciones resultaron ser comunes para contenidos en aluminio sobre 0.007%p/p aprox. para este sistema. Se debe señalar que posiblemente el volumen del crisol de trabajo afecte esta última determinación, variable que no fue analizada en este estudio.

### 3.4 Espesor del Recubrimiento.

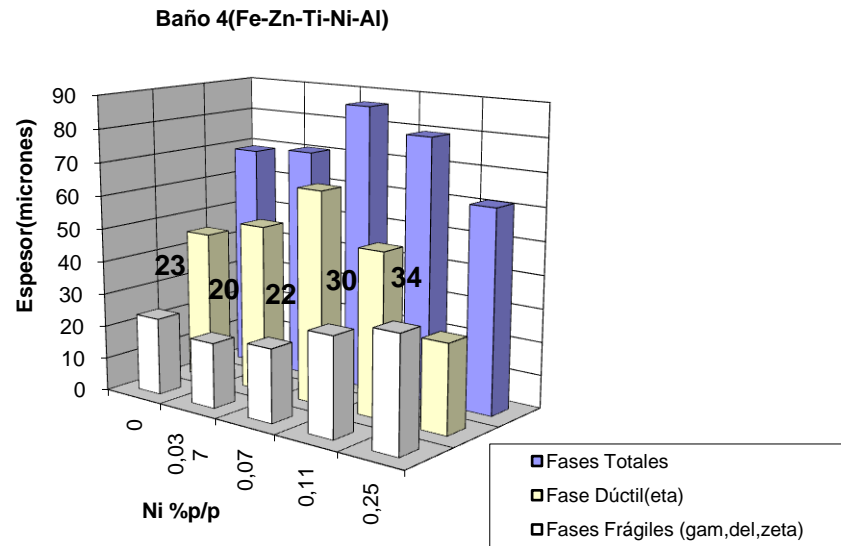
En la medición de espesores se utilizaron el medidor de espesor Elcometer y el Analizador de Imágenes, para cuantificar en micrones el espesor del recubrimiento en un perímetro central y borde de la probeta respectivamente, para obtener valores similares entre ambos, en la *figura 3.4.1* se representa el procedimiento:



**Figura 3.4.1** Área 1: medición mediante el medidor Elcometer  
Área 2: medición mediante Analizador de Imagen

### 3.4.1 Espesor del Recubrimiento como función del contenido de Níquel para el sistema Fe-Zn-Ti-Ni-Al.

Los resultados de espesores del recubrimiento obtenidos mediante el analizador de imágenes para las diferentes composiciones de este sistema quinario (baño 4) como función del contenido de Níquel manteniendo constantes los otros elementos, son las siguientes:

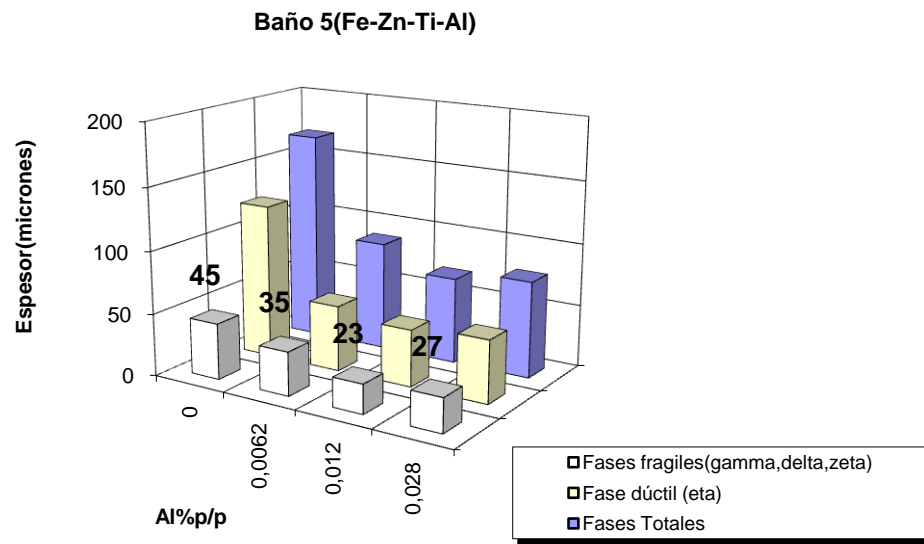


**Gráfico 3.4.1** Espesores medidos con Analizador de Imagen.

De este gráfico se aprecia que el incremento en contenidos de Ni hasta 0.25%p/p, considerando que la última composición no contiene el Titanio requerido, para el sistema Fe-Zn-Ti-Ni-Al, aumenta el recubrimiento depositado de las fases frágiles, no observándose una influencia clara sobre el espesor total y fase eta.

### 3.4.2 Espesor del Recubrimiento como función del contenido de Aluminio para el sistema Fe-Zn-Ti-Al.

Los resultados de espesores del recubrimiento obtenido para las diferentes composiciones del baño 5 como función del contenido de Aluminio, manteniendo constantes los otros elementos, son las siguientes:

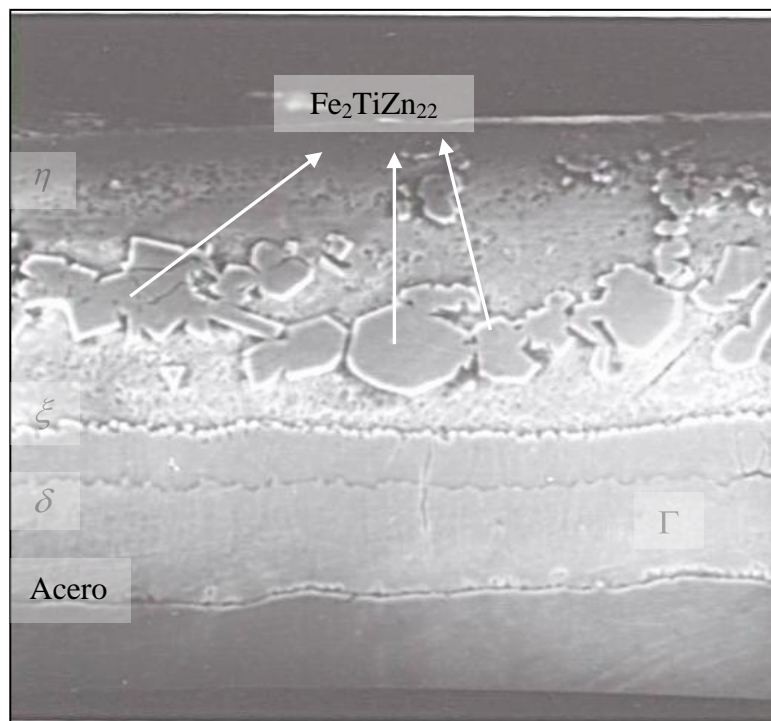


**Gráfico 3.4.2** Espesores medidos con Analizador de Imagen.

De este gráfico se aprecia claramente una tendencia decreciente, para las capas frágiles y dúctil, disminuyendo el espesor del recubrimiento total, a medida que aumenta el contenido en Aluminio hasta la composición estudiada de 0.028%p/p.

### 3.5 Morfología del Recubrimiento.

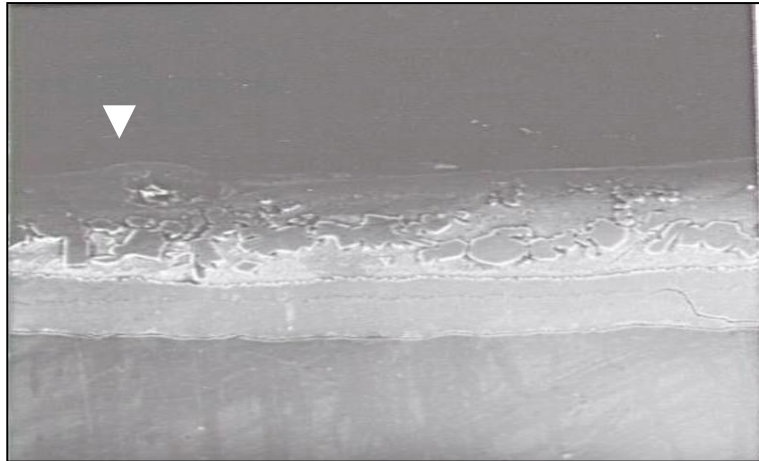
Todos los recubrimientos obtenidos en esta investigación son base Fe-Zn-Ti, donde el Hierro y Titanio han sido mantenidos constantes iguales a 0.02 y 0.16%p/p respectivamente. Se puede suponer la existencia del compuesto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{TiZn}_{22}$  (para el sistema Fe-Zn-Ti-Al, sin embargo, de acuerdo a los trabajos presentado por *Reumont, Gloriant y Perrot* <sup>(15)</sup> dentro del sistema Fe-Zn-Ti-Ni cada precipitado presenta una composición distinta) como un precipitado poliédrico de cantos angulares a lo largo de la solución sólida  $\eta$ , ubicada sobre los compuestos intermetálicos  $\xi$  y  $\delta$  de forma columnar, que a su vez se encuentran sobre la delgada y frágil capa  $\Gamma$  contigua al acero. A continuación se muestra la siguiente micrografía descriptiva para un recubrimiento base Fe-Zn-Ti:



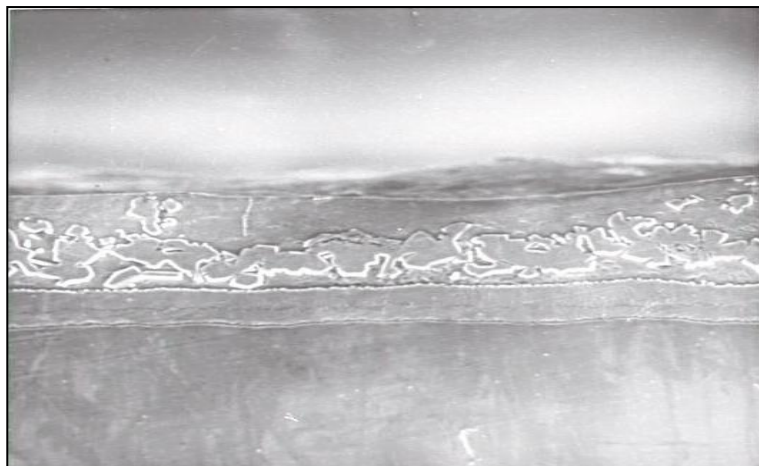
**Figura 3.5.1** Micrografía SEM x800, base Fe-Zn-Ti, baño 5-0.

### 3.5.1 Morfología del recubrimiento para el sistema Fe-Zn-Ti-Al.

Esencialmente el Aluminio contribuye a una mejora en la apariencia superficial (ver *figura 3.5.2* y *3.5.3*) y a una disminución del espesor tanto para las fases frágiles como para la dúctil. No se observó un efecto acentuado sobre la distribución y/o forma de los precipitados  $\text{Fe}_2\text{TiZn}_{22}$ , una vez agregado el Aluminio.



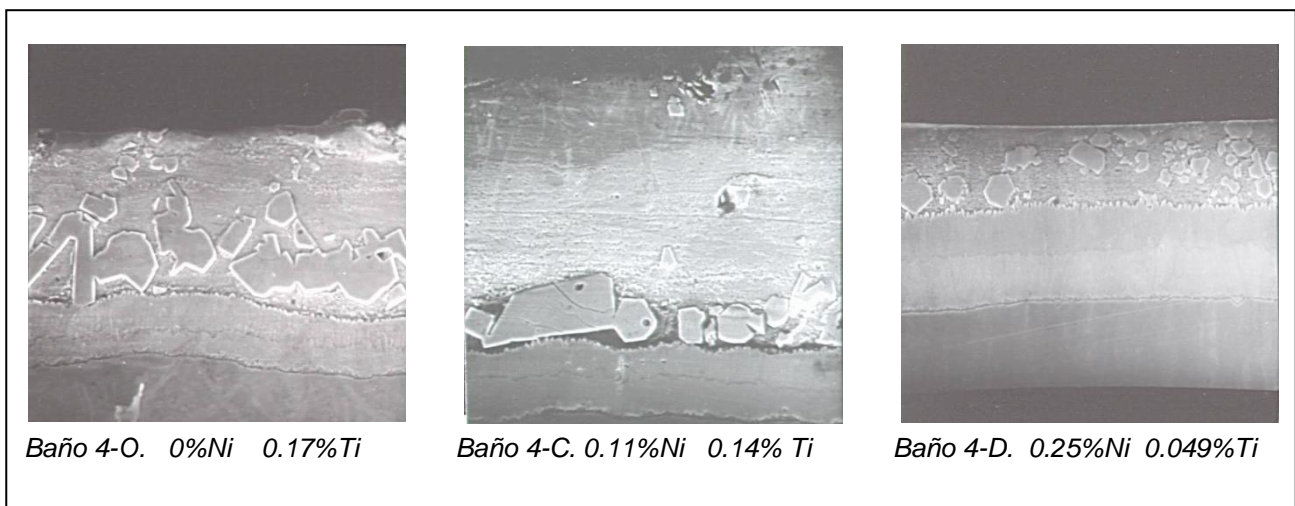
**Figura 3.5.2** Micrografía SEM x400, la zona marcada corresponde a una imperfección, que posiblemente se debe al atrapamiento de la abundante escoria formada para el baño 50 (0%p/p Al); durante el retiro de la pieza del baño.



**Figura 3.5.3** Micrografía SEM x400, baño 5C con 0.028%p/p Al.

### 3.5.2 Morfología del recubrimiento para el sistema Fe-Zn-Ti-Ni-Al.

Como ya se vio anteriormente autores franceses <sup>(12, 14, 15)</sup> han identificado la formación de los compuestos intermetálicos  $Fe_6Ni_5Zn_{89}$  y  $Fe_2TiZn_{22}$  para los sistemas Fe-Zn-Ni y Fe-Zn-Ti respectivamente, de forma poliédrica. Además, de investigaciones anteriores <sup>(7)</sup> se ha determinado que el Titanio es un inhibidor del crecimiento de las capas frágiles, para un acero SAE 1010, contribuyendo a incrementar la resistencia del recubrimiento ante sollicitaciones de flexión no cíclicas. Si bien, se ha hecho notar que el efecto en el modo de saturación juega un rol importante en la obtención del tipo del recubrimiento, debido principalmente a la zona de trabajo involucrada en el diagrama de fases, precipitando diversas fases. Se debe tener en cuenta que como consecuencia de esto no fue posible obtener la quinta composición propuesta en este estudio, para resultar una composición en 0.049%p/p Ti y 0.25%p/p Ni, observándose o mejor dicho “sintiendo” una cierta cantidad, mediante la agitación mecánica, de precipitados en el fondo del baño, explicando de esta forma la composición obtenida del análisis, además se puede apreciar una disminución del tamaño de estos precipitados a medida que disminuye el contenido en Titanio. Las siguientes micrografías ilustran lo explicado:



**Figura 3.5.4** Micrografías SEM todas x800

Reumont, Gloriant y Perrot <sup>(15)</sup> señalan diversas composiciones para el precipitado formado en el fondo de la tina que es el mismo formado durante la solidificación del recubrimiento, para el sistema que ellos estudiaron Fe-Zn-Ti-Ni. El que se esquematiza en la *tabla 1.3.c*.

**Tabla 1.3.c** Análisis Químico del Dross en % atómico.

Partícula	Fe	Zn	Ti	Ni	Fase
1	7.00	87.55	4.50	0.95	$\Gamma_2$
2	5.30	87.30	4.50	2.90	$\Gamma_2$
3	3.75	86.95	4.90	4.40	$\Gamma_2$
4	2.65	87.60	4.50	5.25	$\Gamma_2$
5	1.00	87.40	4.60	7.00	$\Gamma_2$
6	6.50	89.30	0.20	0.40	$\xi$
7	0.10	93.45	5.45	1.00	TiZn <sub>15</sub>

### 3.5.3 Observaciones metalográficas.

Si bien no se cuantificaron los tamaños de los precipitados formados ( $\text{Fe}_2\text{TiZn}_{22}$ ), se puede realizar una comparación visual para metalografías de igual aumento, a modo de tener la siguiente *tabla 3.5.1* referencial:

**Tabla 3.5.1**

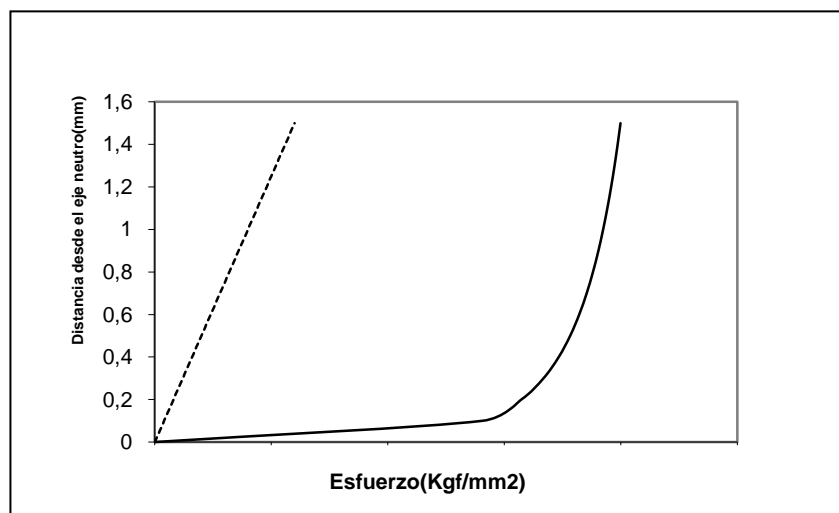
Series de espesor total similar	Diferencias en morfología
5A-5B-5C	5B: Precipitados de mayor tamaño c/r a 5A y 5C.
4O-4A	Distribución y tamaños de precipitados similares.
4B-4C	4C: presenta una menor cantidad de precipitados con respecto a 4B.

### 3.6 Ensayo de Flexión de tres puntos.

El momento flector para un ensayo de flexión de tres puntos no es constante para la viga a lo largo de esta. Sin embargo, al estudiar longitudes pequeñas, éste se puede suponer constante en pequeños rangos, que para nuestro caso fue el contar grietas a lo largo de 10mm.

Para el cálculo de los esfuerzos se ha supuesto que el espesor global del acero galvanizado sigue siendo  $H$ , es decir, se ha despreciado el espesor de la capa galvanizada ya que  $H_{\text{Film}} \ll H$ .

El siguiente *gráfico 3.6.1* muestra la distribución cualitativa de esfuerzos a lo largo del eje  $Y$ , para una deformación completamente elástica (línea punteada) y elasto-plástica (línea continua):



**Gráfico 3.6.1** Distribución de esfuerzos para la parte traccionada de la probeta.  
la parte comprimida tendrá valores negativos de esfuerzo.

Está demostrado que debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica <sup>(22)</sup> de las diferentes fases, se produce un agrietamiento inicial localizado en la fase  $\delta$  durante el enfriamiento desde la temperatura de trabajo a la temperatura ambiente. Las grietas aparecen extendidas perpendicularmente a lo largo de las interfases substrato- $\Gamma$ - $\delta$ . La existencia de estas grietas sugiere una fuente de problemas en la resistencia del recubrimiento ante sollicitaciones externas.



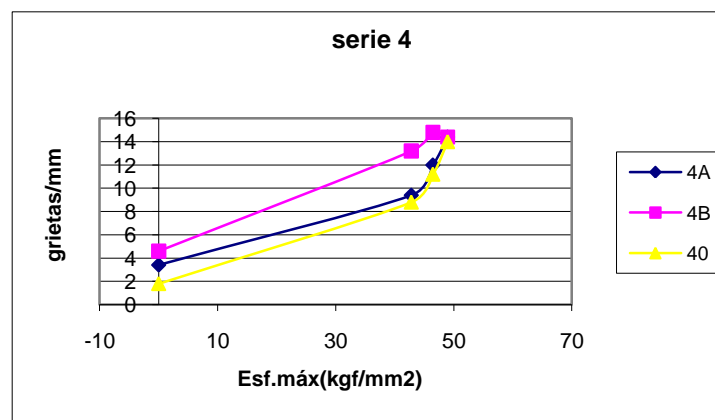
### 3.6.1 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas en función del esfuerzo máximo.

Como se mencionó anteriormente, los ensayos de flexión fueron efectuados a desplazamientos consecutivos de 1mm, 1.5mm y 2mm, en probetas de 50x10x3mm, para trabajar en el rango Elasto-Plástico de esfuerzos, en donde el fin de la elasticidad y comienzo de la plasticidad queda evidenciado por un desplazamiento teórico de 0.08mm.en la dirección y sentido de la fuerza aplicada, de acuerdo a ecuaciones 2.9 y 2.10.

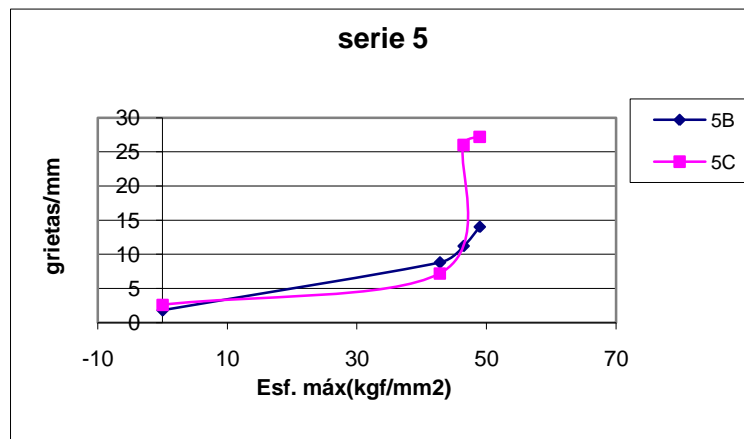
La determinación de la fuerza aplicada para flexión se efectúa normalmente por simple lectura en el dial de la máquina de ensayos universal Instron. Sin embargo, por tratarse de ensayos realizados a alta velocidad de máquina, tal lectura se vio dificultada. Por ello se calculó teóricamente la fuerza de flexión, correlacionada con la deflexión combinando las ecuaciones

2.5, 2.6 y  $\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{R}$ , con las condiciones de contorno  $y(0)=y(38)=0$  e  $y'(19)=0$ . Esto fue posible

mediante la utilización del software "MathCad 11". Una descripción en la aproximación de la solución a través del algoritmo desarrollado para el desplazamiento de 1mm. se entrega en la sección 4.1. A continuación se perfilan los resultados obtenidos, en los gráficos 3.6.1 y 3.6.2, acerca de la densidad de grietas versus el esfuerzo máximo.



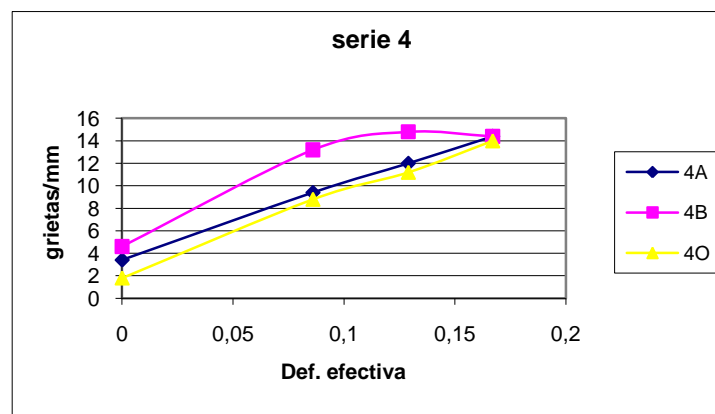
**Gráfico 3.6.2** Densidad de grietas v/s esfuerzo máximo para la serie 4.



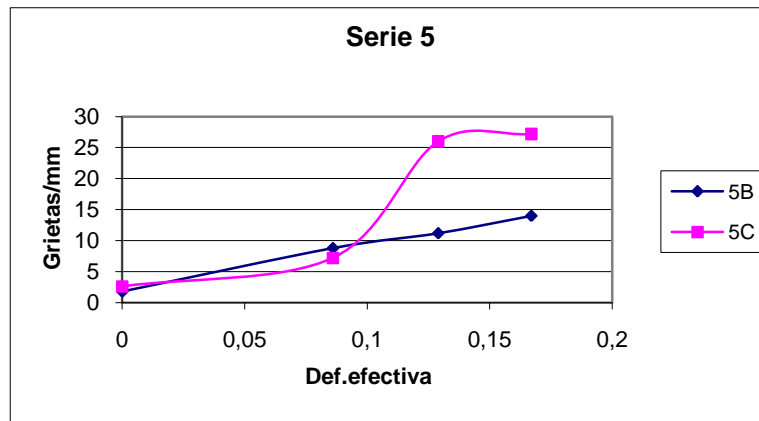
**Gráfico 3.6.3** Densidad de grietas v/s esfuerzo máximo para la serie 5.

### 3.6.2 comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas en función de la deformación efectiva.

La densidad de grietas también puede ser graficada en función de la deformación efectiva, lo cual se muestra en las dos siguientes figuras:



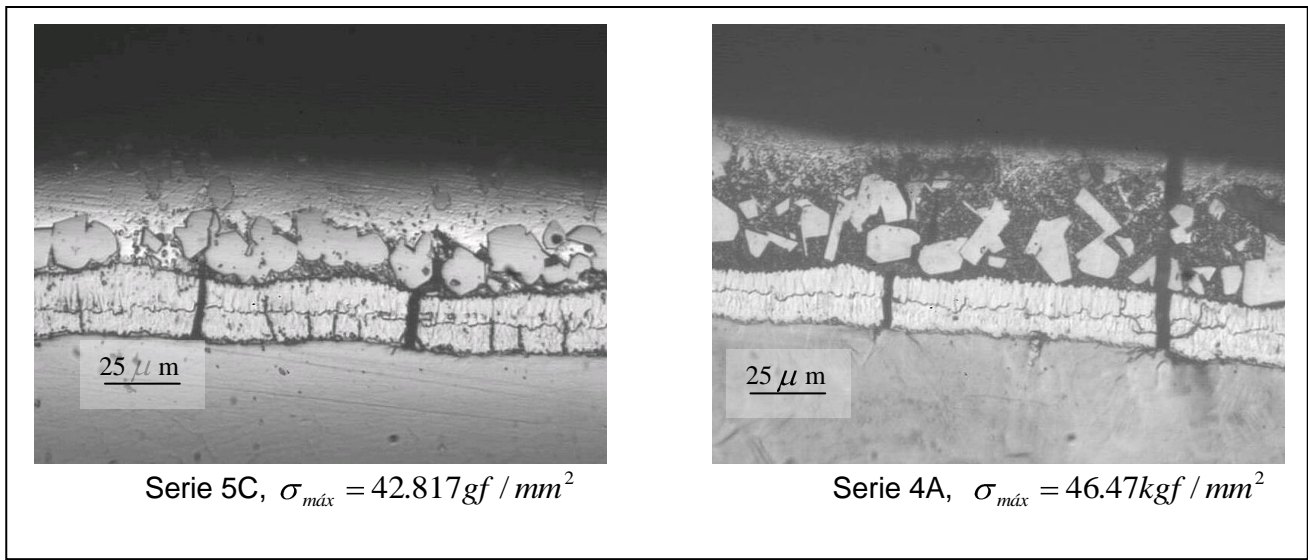
**Gráfico 3.6.4** Densidad de grietas v/s def. efectiva, serie 4.



**Gráfico 3.6.5** Densidad de grietas v/s def. efectiva, serie 5.

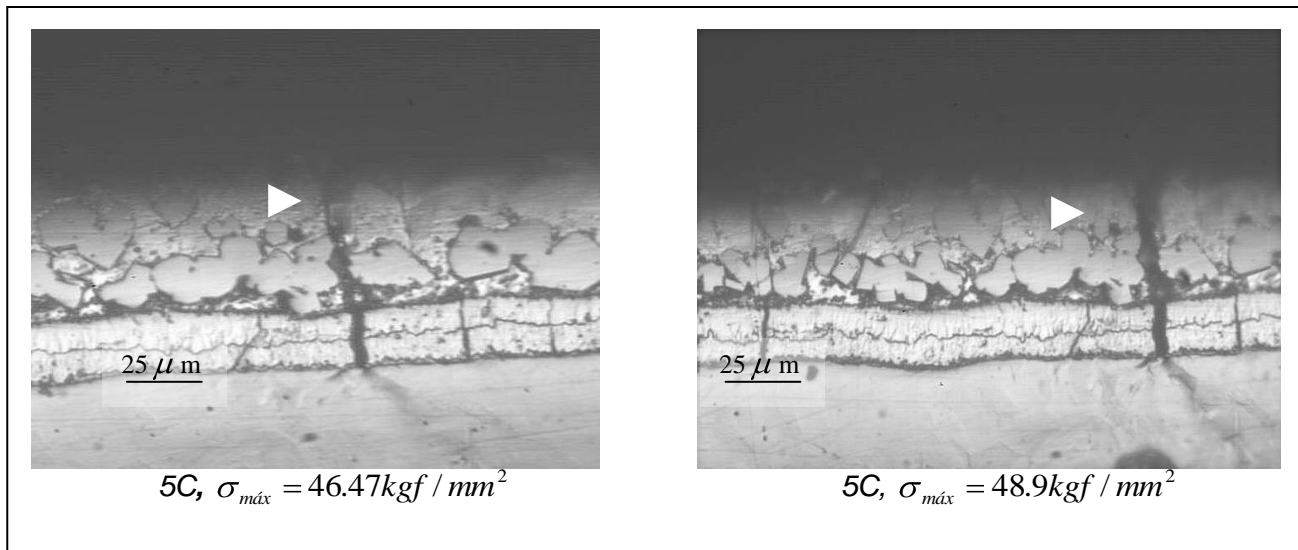
En relación a la formación de grietas, la literatura sugiere la existencia de diversas etapas <sup>(7,18,23)</sup>, en donde se pueden distinguir desde un punto de vista general los siguientes fenómenos: formación de grietas iniciales debido al crecimiento del film y a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica <sup>(22,23)</sup>, formación de nuevas grietas, crecimiento longitudinal y transversal, grietas superficiales (fisuras que han alcanzado la superficie del recubrimiento), unión o coalescencia, delaminación o despegue de capas, describiendo de esta forma el comportamiento de las grietas en el film ante sollicitaciones. De acuerdo a lo observado de metalografías y gráficos vistos, se pueden distinguir y caracterizar las siguientes etapas:

- ☑ **Etapa 1:** Esta fase queda totalmente caracterizada por las grietas iniciales, visualmente es el primer punto de la curva. Se debe destacar la poca cantidad de grietas iniciales obtenidas, hecho que puede ser atribuido al manejo del pulido, al tipo de enfriamiento inmediatamente después de la galvanización, composición química y/o a la solución flux.
- ☑ **Etapa 2:** En esta etapa se incrementa el número de grietas existentes y, en general, la capa galvanizada resiste bien al aumento de la deformación, utilizando la energía de deformación en la creación de nuevas grietas y la propagación de algunas transversalmente o longitudinalmente, pudiendo alcanzar la superficie externa. Esta fase se asocia a una pendiente positiva. Esto puede ser visto en los gráficos 3.6.4, 3.6.5 y en la siguiente figura 3.6.1:



**Figura 3.6.1** Metalografía óptica, baño 5C y 4A, ambas x400.

- Etapa 3:** El número de grietas permanece constante, es decir, la energía de deformación es usada en el crecimiento, ya sea longitudinal o ensanchamiento, de las grietas existentes pudiendo alcanzar la superficie externa aquellas que todavía no lo han hecho. La capa galvanizada presenta una mayor cantidad de grietas hasta la superficie con respecto a la *etapa 2* y el daño es considerable, pero aún mantiene sus propiedades protectoras, no se observa ningún despegue. Esta etapa se asocia a una pendiente nula de los *gráficos 3.6.2 y 3.6.3*.



**Figura 3.6.2** Metalografía que muestra el ensanchamiento de una grieta, ambas x400.

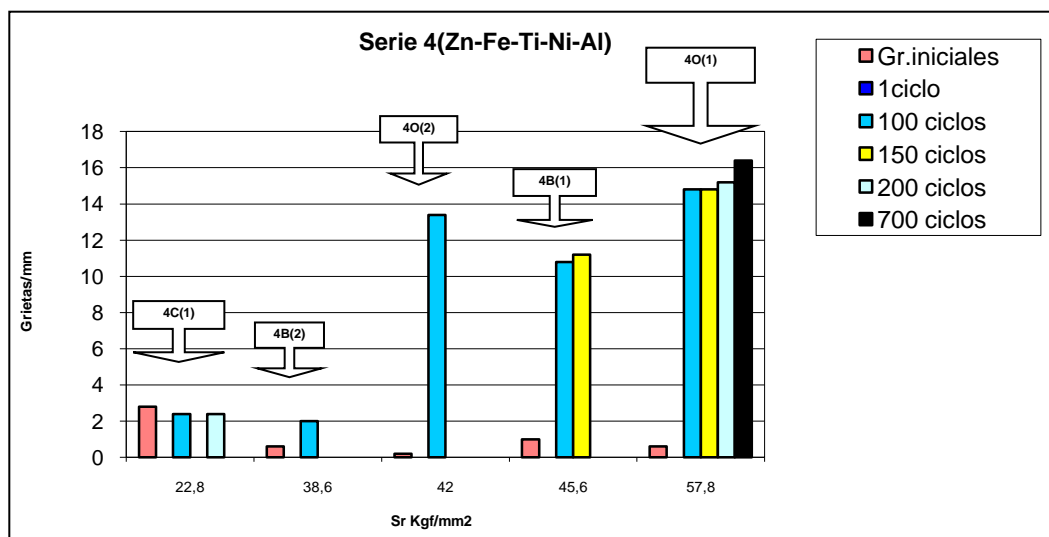
Otras investigaciones <sup>(7,18)</sup> han presenciado el despegue o delaminación de la capa galvanizada, sin embargo las probetas aquí estudiadas no presentaron este fenómeno, posiblemente debido al tiempo de inmersión y/o el efecto del flux.

### 3.7 Ensayo de Fatiga de tres puntos.

Se debe recordar que el ensayo de fatiga se realizó solo para las probetas de 50x25x3mm, para lo cual se preparó dos muestras por cada composición.

#### 3.7.1 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas como función del rango de esfuerzos para diversos ciclos.

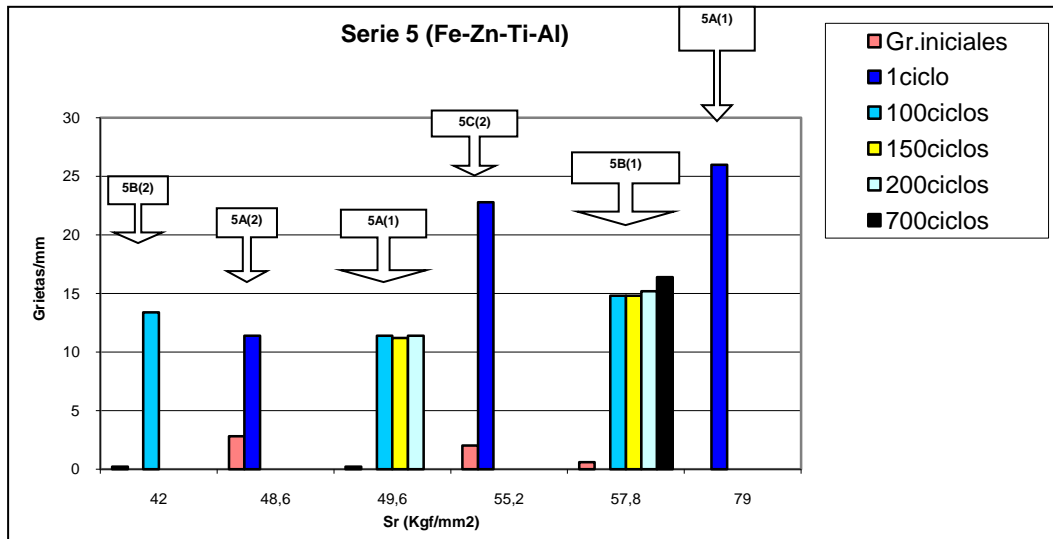
A continuación se grafican los resultados obtenidos para la densidad de grietas v/s rango de esfuerzos generados ( $S_r = S_{m\acute{a}x} - S_{m\acute{i}n}$ ) para diversos ciclos dadas las series 4 y 5 en los gráficos 3.7.1 y 3.7.2, respectivamente. Notemos que en nuestros ensayos  $S_{m\acute{i}n} = 0$  de modo que  $S_r = S_{m\acute{a}x}$ .



**Gráfico 3.7.1** Densidad de grietas v/s  $S_r$  (rango de esfuerzos) para la serie 4.

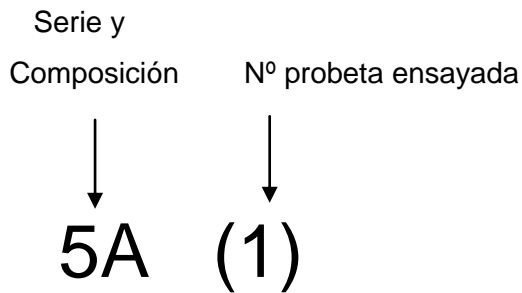
Los diferentes valores de  $S_r$  se deben a que las deflexiones fueren distintas para cada caso.

$$S_r = S_{m\acute{a}x} - S_{m\acute{i}n}, \text{ Rango de esfuerzos en Kg/mm}^2.$$



**Gráfico 3.7.2** Densidad de grietas v/s  $S_r$  (rango de esfuerzos) para la serie 5.

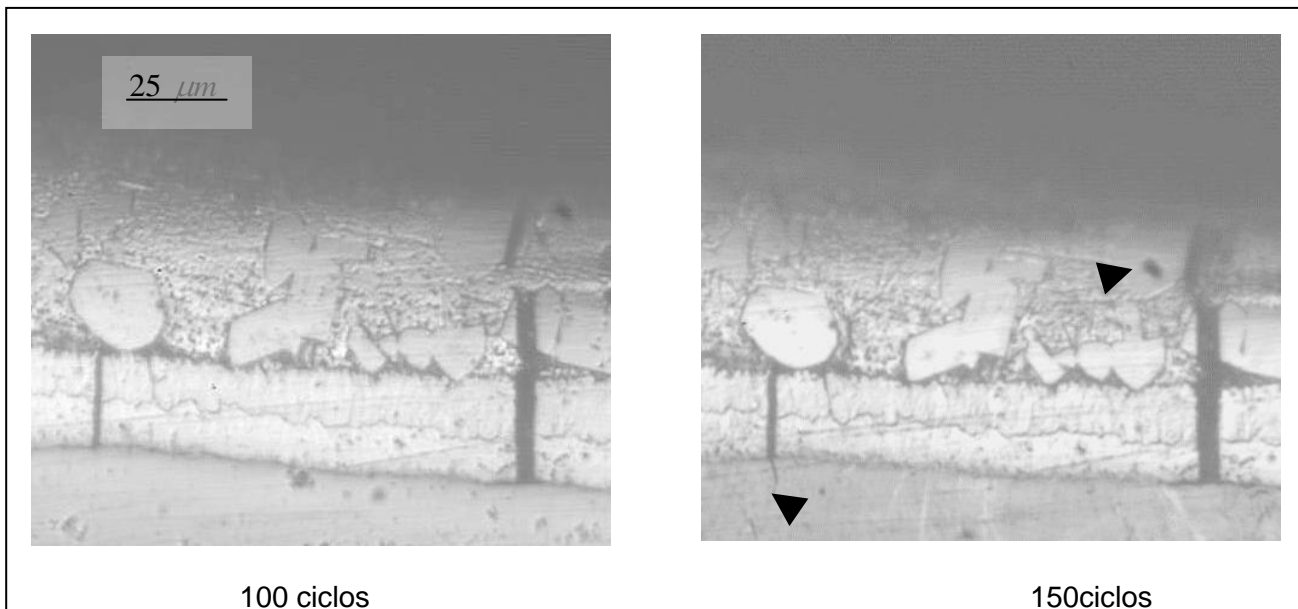
En donde, a modo de explicación:



De estos gráficos y metalografías se puede apreciar que:

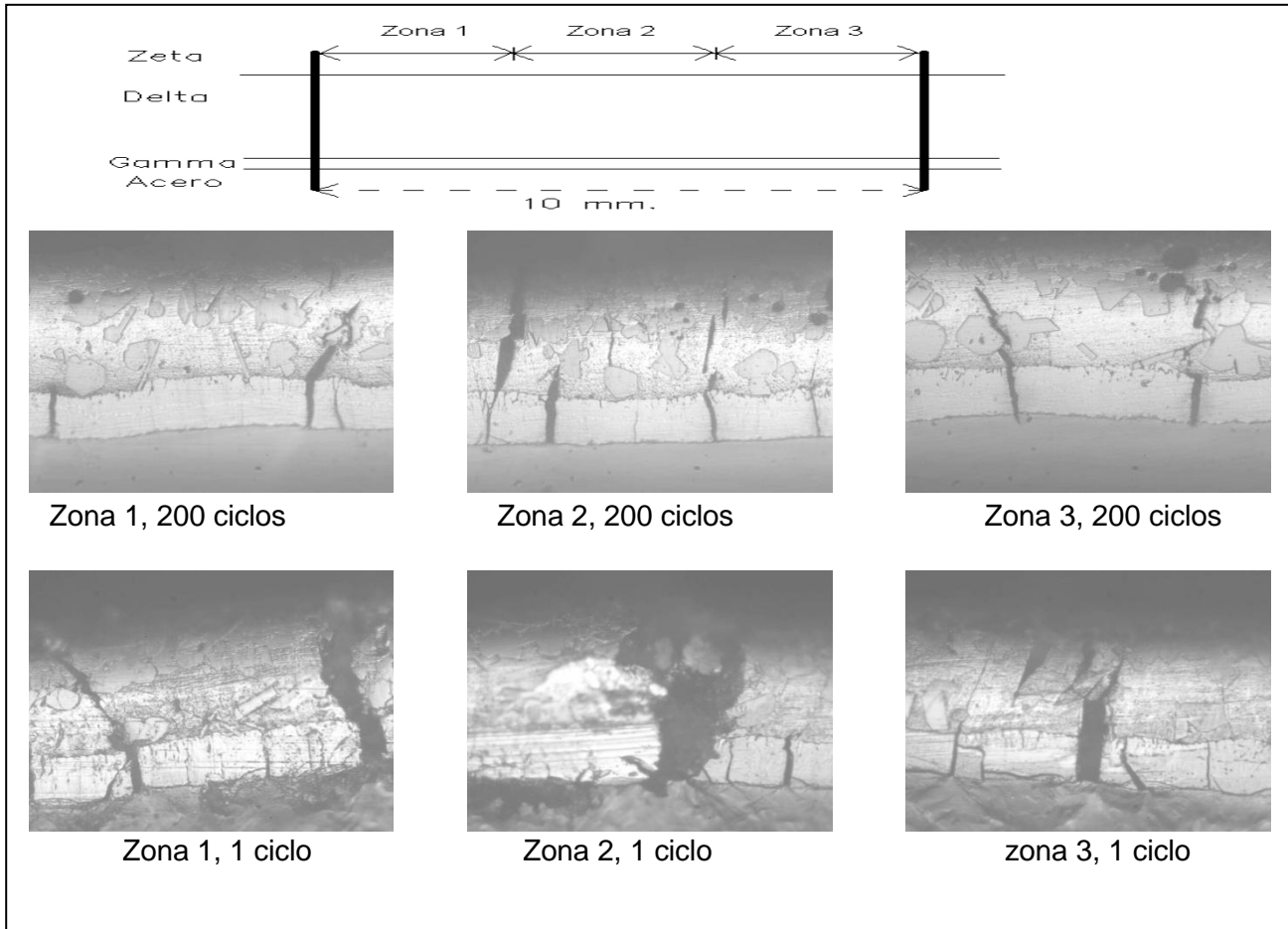
- ☑ Para un determinado rango de esfuerzo ( $S_r$ ), el incremento de los ciclos contribuye principalmente a una propagación de grietas en el film, sin observar un incremento significativo de la cantidad de grietas, al menos para el número de ciclos considerados (ver *figura 3.7.1* para metalografía descriptiva).
- ☑ Sin embargo, lo anterior no implica que se haya logrado una situación de saturación en grieta. En efecto, se comprueba para la probeta 5A(1) que si después de 200 ciclos a  $S_r=49.6 \text{ kgf/mm}^2$  se agrega un ciclo mas a  $79 \text{ kgf/mm}^2$  la densidad de grietas aumenta a 26 grietas/mm.

- ☑ Se puede apreciar del *gráfico 3.7.2* y de los ensayos realizados en flexión que la influencia del primer ciclo no es despreciable en el aumento de la densidad de grietas.
- ☑ De acuerdo a las variables estudiadas no se puede establecer una influencia clara de las grietas iniciales sobre el daño posterior provocado por los ciclos.



**Figura 3.7.1** Efecto de los ciclos para la composición 5B(1). Se distingue el inicio del agrietamiento del acero y alargamiento de una grieta existente en el recubrimiento, ambas x400.

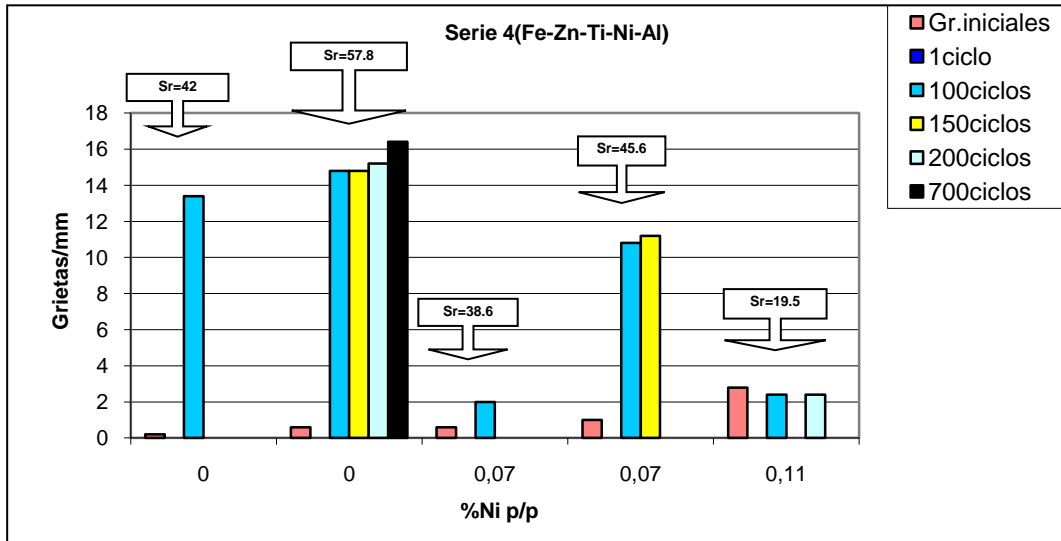




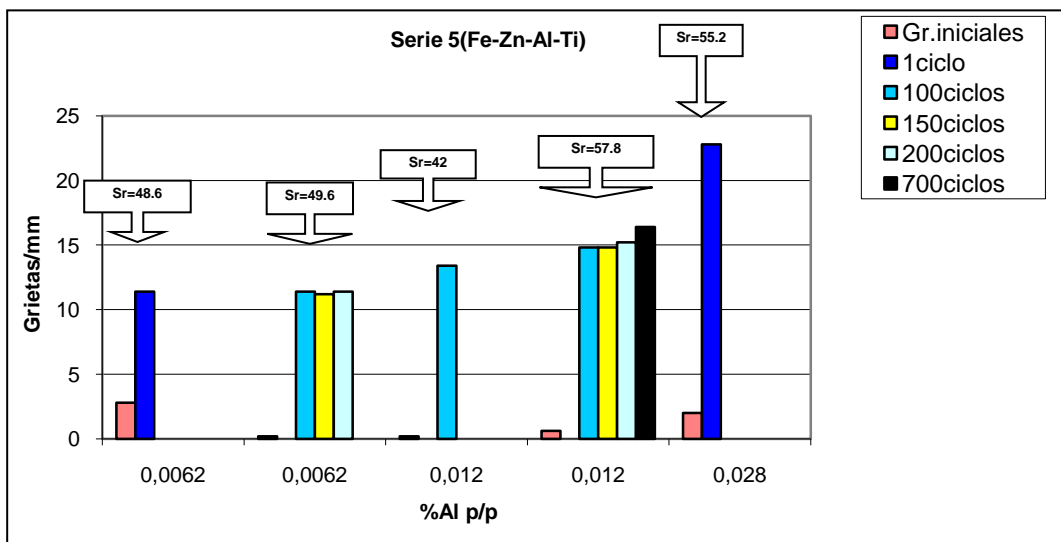
**Figura 3.7.2 Esquema Parte Superior** muestra las zonas fotografiadas dentro de los 10mm analizados, **Metalografías Parte Central** muestra el deterioro sufrido al cabo de 200 ciclos para un esfuerzo de  $49.6 \text{ kgf/mm}^2$  a la probeta 5A(1), **Metalografías Parte Inferior** muestra el deterioro sufrido en la capa galvanizada de la probeta 5A(1) luego de haber aplicado un ciclo con un esfuerzo de  $79 \text{ kgf/mm}^2$  inmediatamente posterior a los 200 ciclos a un esfuerzo de  $49.6 \text{ kgf/mm}^2$  a la misma probeta 5A(1). Como se demuestra en ningún caso se observó despegue del recubrimiento. Todas las metalografías x400.

**3.7.2 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas como función de elementos aleantes.**

Graficando la densidad de grietas versus la composición química, ver *gráficos 3.7.4 y 3.7.5*, se concluye que para un mismo nivel de esfuerzos y determinados ciclos, la densidad de grietas es similar para casi todas las probetas estudiadas independiente de la composición de Aluminio o Níquel, con la excepción de la serie 5C.



**Gráfico 3.7.4** Densidad de grietas v/s %Ni p/p para la serie 4.

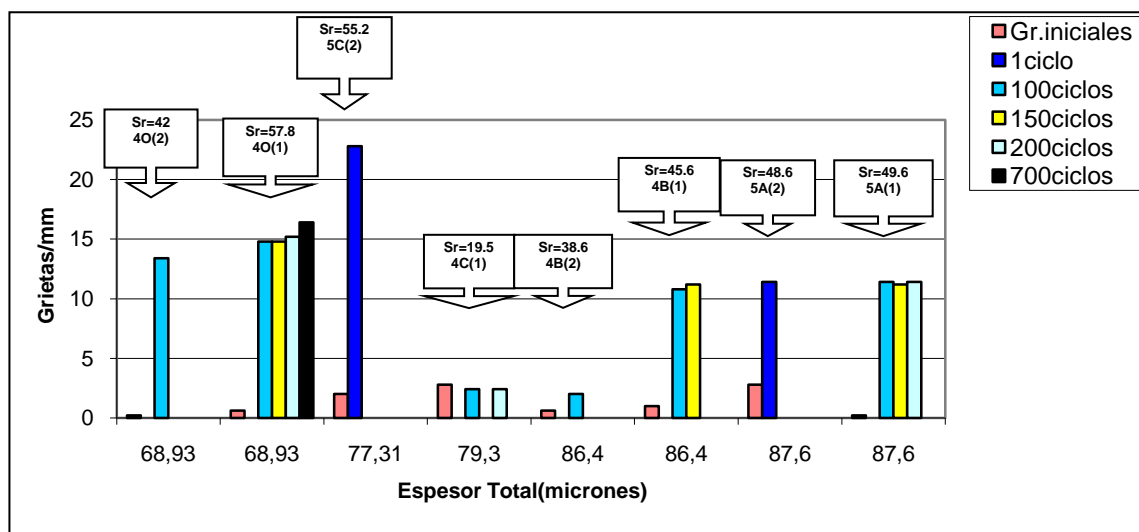


**Gráfico 3.7.5** Densidad de grietas v/s %Al p/p para la serie 5.

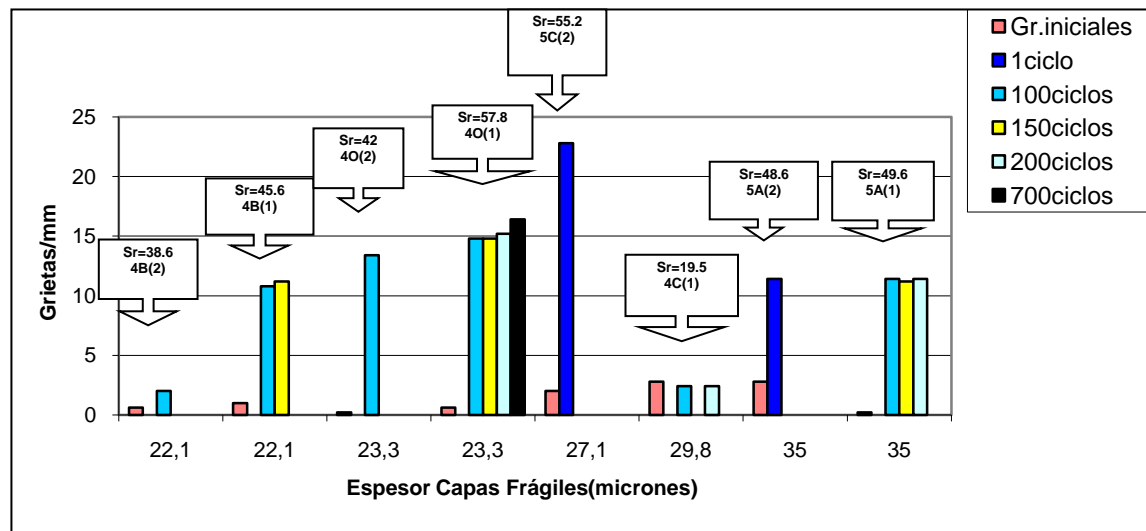
Debido a que el contenido de Titanio juega un rol fundamental en la resistencia a la deformación, se podría explicar la alta cantidad de grietas formadas para el primer ciclo de la serie 5C por el no logro de la composición de 0.16%Ti p/p (0.14 %Ti p/p), junto con un porcentaje alto de 0.028%Al p/p, causa que tiene como efecto principal una menor cantidad de precipitados ( $Fe_2TiZn_{22}$ ) en la fase eta y disminución en sus tamaños si es comparada con la serie 4O, aleación sin contenido de Níquel y 0.012%Al.

### 3.7.3 Comportamiento del recubrimiento: densidad de grietas como función del espesor de la capa galvanizada.

En los siguientes gráficos se muestra la relación existente entre la variación de la densidad de grietas con respecto al espesor total del recubrimiento (*gráfico 3.7.6*) y espesor de las capas frágiles (*gráfico 3.7.7*) para diversos ciclos, esfuerzos y composiciones.

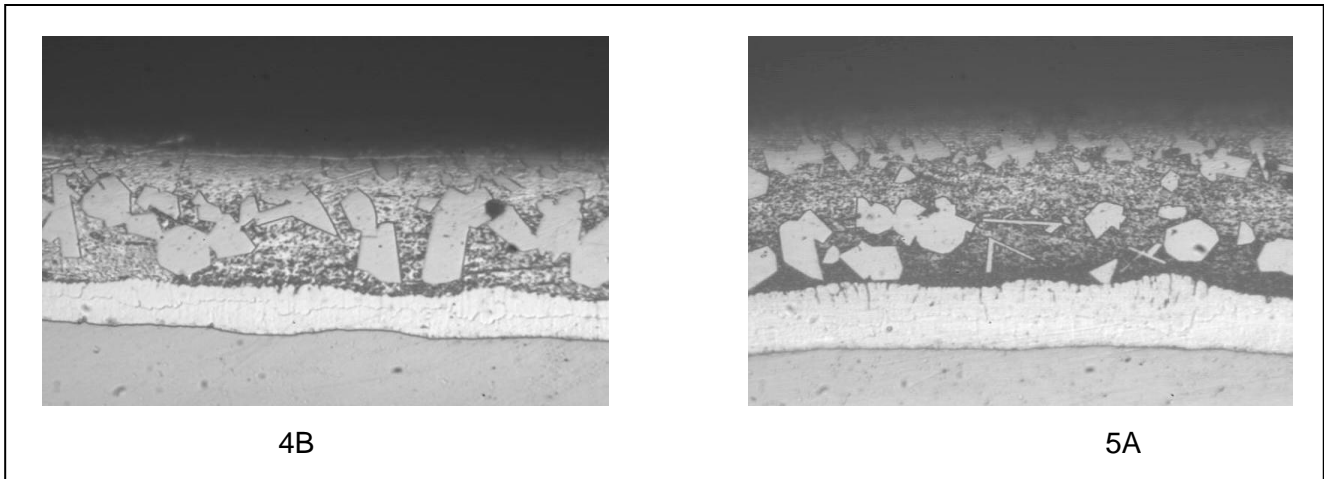


**Gráfico 3.7.6** Densidad de grietas v/s espesor total del recubrimiento.



**Gráfico 3.7.7** Densidad de grietas v/s espesor de capas frágiles del recubrimiento.

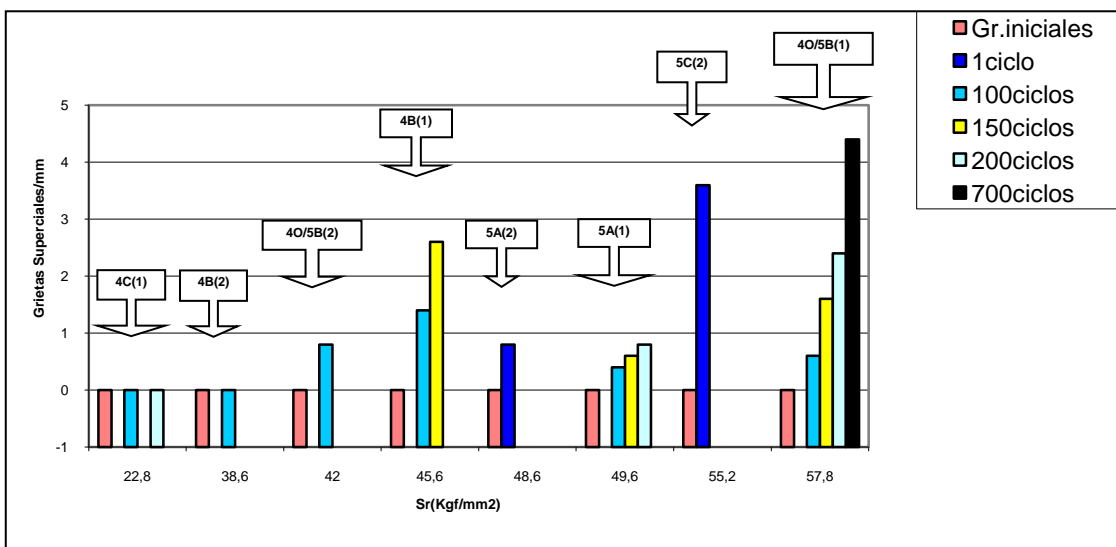
En conjunto con la explicación dada en la sección anterior 3.7.2, acerca de la comparación efectuada sobre la probeta 5C, debido a una diferencia de 100 grietas por cada 10mm aproximadamente, se debe observar, que a mayores espesores de galvanizado (consecuencia directa de la composición química del baño fundido y del tipo de acero) se presenta para solicitaciones similares una mayor densidad de grietas, ya que se generan mayores esfuerzos residuales, lo cual ha sido demostrado por otros investigadores <sup>(18,22)</sup>. Debido a esto se explicaría el ¿por qué? las aleaciones 4B y 5A presentan una respuesta similar para un rango de esfuerzos entre 46.3-49.5 kgf/mm<sup>2</sup>, ya que si se observan sus respectivas metalografías ópticas en la *figura 3.7.3*, se puede visualizar una morfología y espesores totales similares.



**Figura 3.7.3** Comparación morfológica entre composiciones 4B y 5A, ambas x400. La tonalidad más oscura de la fase eta correspondería a suciedad arrastrada del pulido.

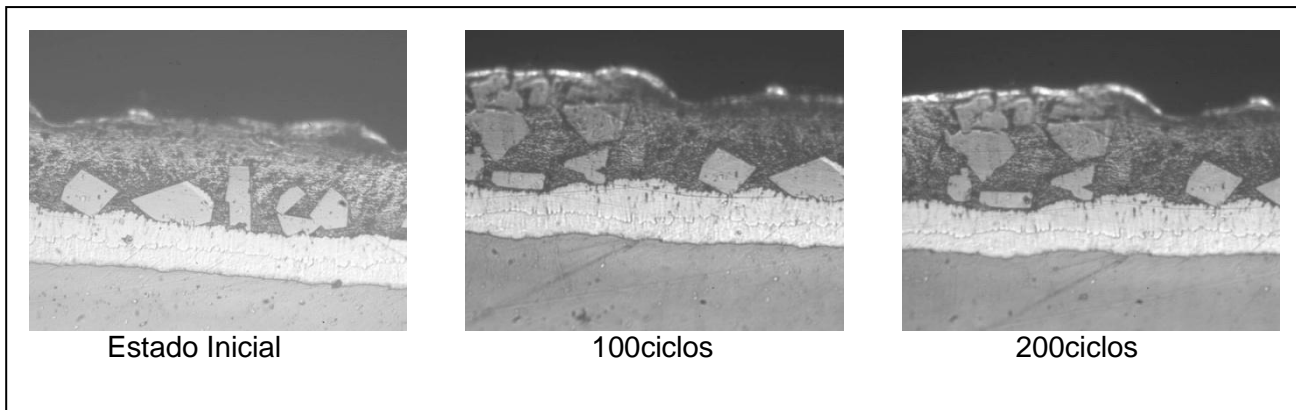
**3.7.4 Propagación de grietas como función del rango de esfuerzos.**

Ahora analizando la propagación de grietas en el recubrimiento mediante el gráfico 3.7.8, en donde, se esquematiza la cantidad de grietas que han alcanzado la superficie externa del recubrimiento en el eje de las ordenadas, por unidad de longitud (mm), es decir, han cruzado completamente la capa galvanizada, versus el rango de esfuerzos, en el eje de las abscisas para diversos ciclos, se puede concluir que efectivamente existe una propagación de grietas al incrementar el número de ciclos para un  $S_r$  constante para los ciclos estudiados.



**Gráfico 3.7.8** Densidad de grietas hasta la superficie v/s rango de esfuerzos.

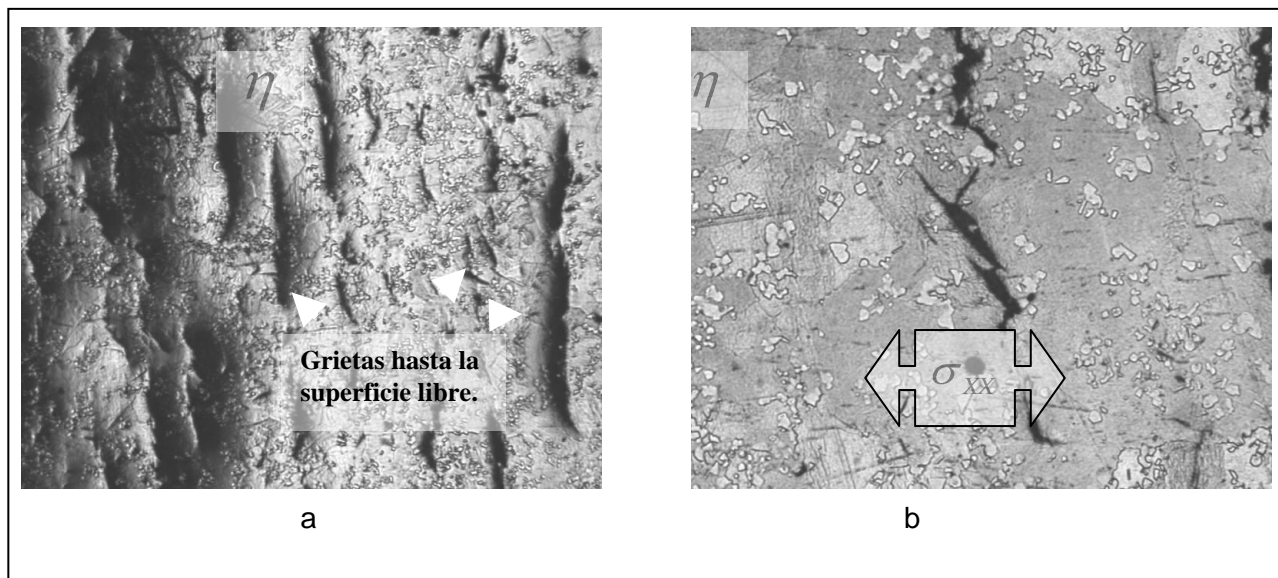
De este gráfico se podría pensar que existe un rango de esfuerzo crítico para el cual los ciclos no tendrán influencia alguna en la propagación de las fisuras. Esto queda manifestado para el baño 4C en un rango de esfuerzos igual a  $22.8 \frac{\text{kgf}}{\text{mm}^2}$  (ver figura 3.7.4).



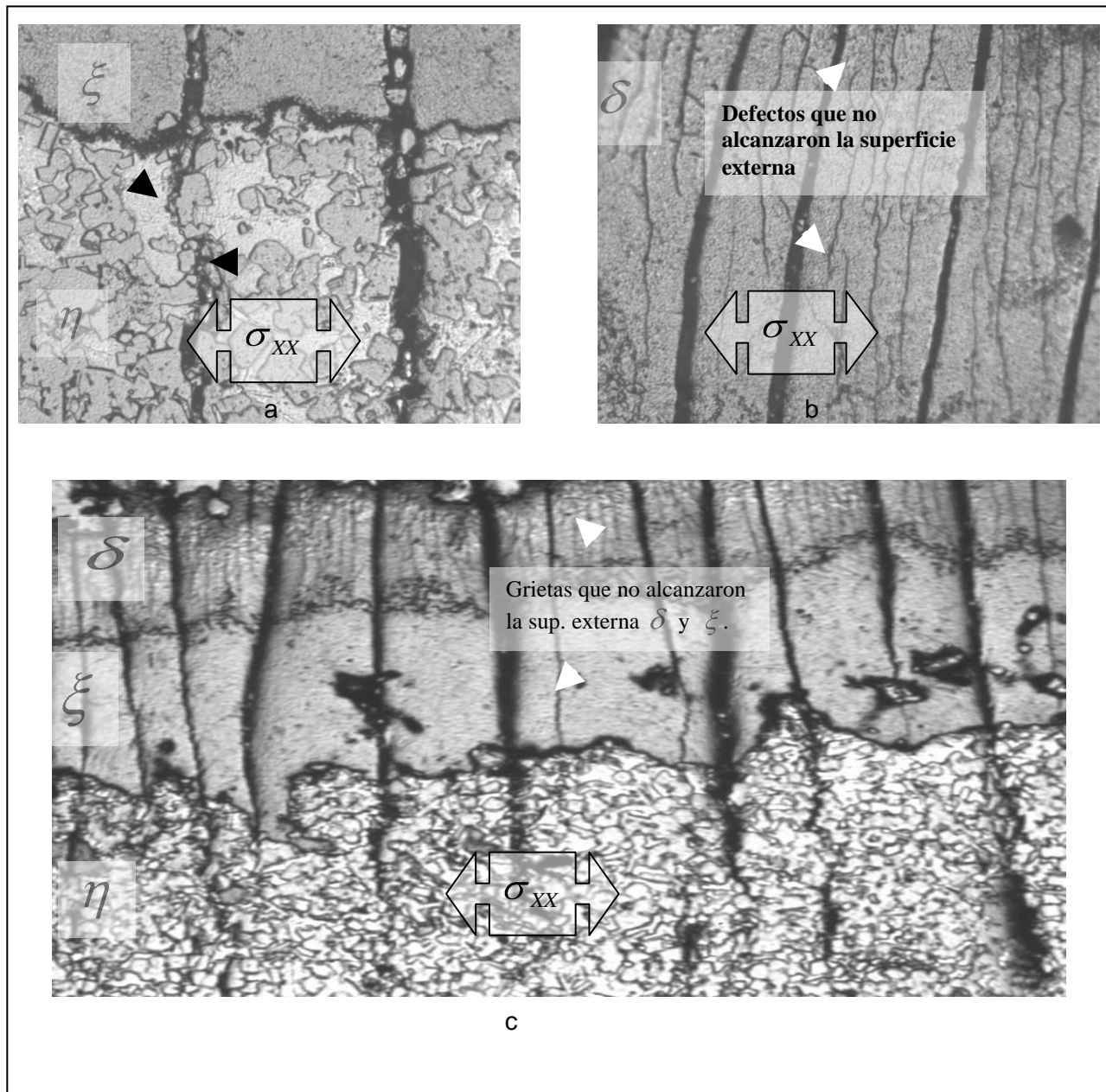
**Figura 3.7.4** Secuencia de ciclos para la composición 4C en un rango de esfuerzos igual  $22.8 \text{ Kg/mm}^2$ , todas x400.

### 3.8 Comportamiento del acero y recubrimiento en fatiga.

Debido a que la punta de una grieta actúa como concentrador de esfuerzos, esta está sujeta a posibles propagaciones siempre y cuando se exceda un umbral de sollicitación mínima, umbral determinado por las características del ensayo, tipo de material y longitud de la grieta. En este estudio tanto para flexión como para fatiga el acero presentó fisuras, agrietamiento de tipo intergranular para el último caso mencionado, no observándose su propagación dentro del sustrato a través de los ciclos analizados. Las siguientes *figuras 3.8.1, 3.8.2 y 3.8.3* muestran a través de una secuencia de pulido progresivo por capas hasta llegar al acero el daño provocado al film y acero para la probeta 5B (1), debido a la aplicación de 700 ciclos y un rango de esfuerzos igual a  $57.8 \text{ kgf/mm}^2$ .

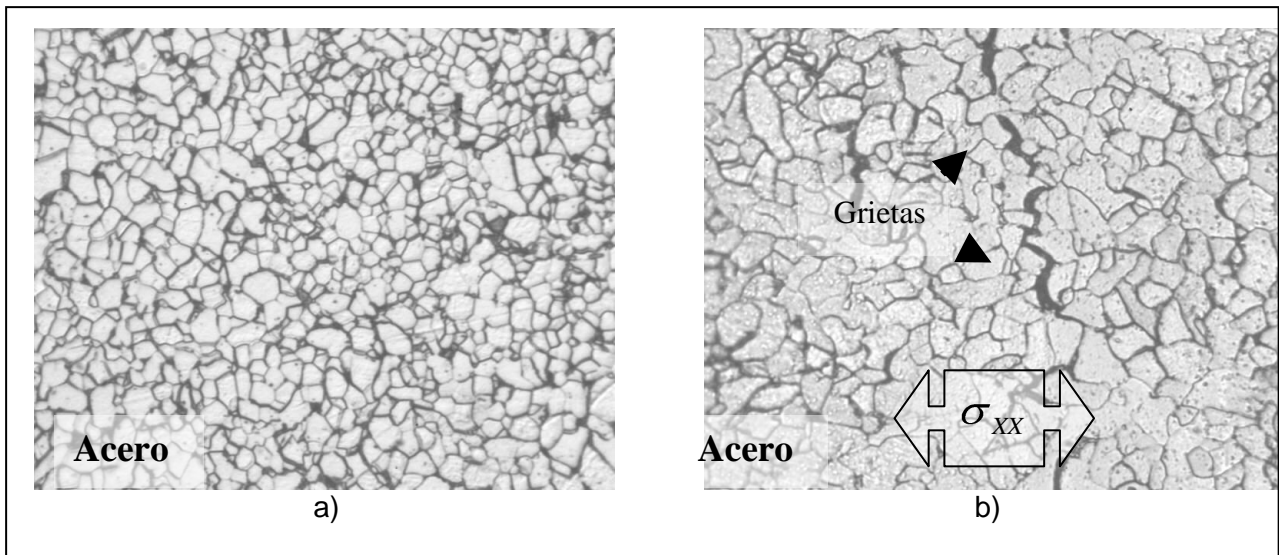


**Figura 3.8.1** a) Micrografía x50 b) micrografía x200. Ambas muestran el comportamiento de la capa  $\eta$  frente a esfuerzos de tracción al cabo de 700 ciclos para un  $Sr=57.8 \text{ kgf/mm}^2$  correspondiente a la composición 5B, se puede observar que gran cantidad de grietas han alcanzado la superficie externa del galvanizado.



**Figura 3.8.2** a) Micrografía x400, se aprecia el agrietamiento en las capas eta y zeta, además del rompimiento del precipitado  $Fe_2TiZn_{22}$ . b) Micrografía x400, agrietamiento de la fase delta. c) Micrografía x400, muestra el mayor agrietamiento sufrido de la capa delta, indicando que no todas las grietas llegan a la superficie externa.





**Figura 3.8.3** a) Micrografía del acero antes de galvanizar, sin deformación, x400 b) Micrografía del acero después de galvanizar x400, 700 ciclos aplicados,  $S_r=57.8 \text{ kgf/mm}^2$ .

En la figura 3.8.3 metalografía b) el acero galvanizado muestra que la grieta avanza intergranularmente siguiendo los límites de grano que asoma la presencia de mayor concentración de perlita, debido a que la interfase entre ellas que son estructuralmente diferentes es más débil.

## Capítulo IV: Discusiones.

### 4.1 Determinación de la fuerza aplicada a partir del desplazamiento para el ensayo de flexión.

Debido a que las lecturas de fuerza efectuada durante los experimentos en flexión pudiesen estar erróneas se decidió resolver la ecuación diferencial con condiciones de contorno:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{1}{R} \quad (4.1)$$

$$y(0) = y(38) = 0$$

$$y'(19) = 0$$

Que combinada con las ecuaciones 2.5 y 2.6 relacionan la fuerza aplicada en flexión con el desplazamiento sufrido por la probeta. La ecuación 4.1 es válida en el rango elasto-plástico de esfuerzos. Esta relación numérica se efectuó a través de una serie de algoritmos desarrollados mediante el software "mathcad 11" (ver ventanas 1, 2 y 3, donde se ejemplifican los cálculos para una fuerza aplicada de 92.5 kgf). De esta forma, como resultado se obtiene que el radio de curvatura de la fibra neutra en el rango elasto-plástico puede ser expresado por:

$$r(x, a) = a(e^{(X-L/2)^2}) \quad (4.2)$$

Con  $L=38$ , y donde "a" depende de la fuerza aplicada.

**Ventana 1** Aplicación mathcad.

$$n := 0.2 \quad E := 2400 \quad \sigma_0 := 24 \quad k := 70 \quad \underline{H} := 3 \quad B := 10 \quad \underline{L} := 38$$

$$r(x, a) := a \cdot e^{(x-19)^2} \quad \underline{F} := 92.5$$

$$gg(x, F) := F \cdot \frac{x}{2} \quad hh(x, a) := \frac{2 \cdot B \cdot H^3 \cdot k}{\left[ H^3 - 8 \cdot \left( \frac{\sigma_0 \cdot r(x, a)}{E} \right)^3 \right]} \cdot \int_{\frac{\sigma_0 \cdot r(x, a)}{E}}^{\frac{H}{2}} \left[ w \cdot \left( \ln \left( 1 + \frac{w}{r(x, a)} \right) \right)^n \right] dw$$

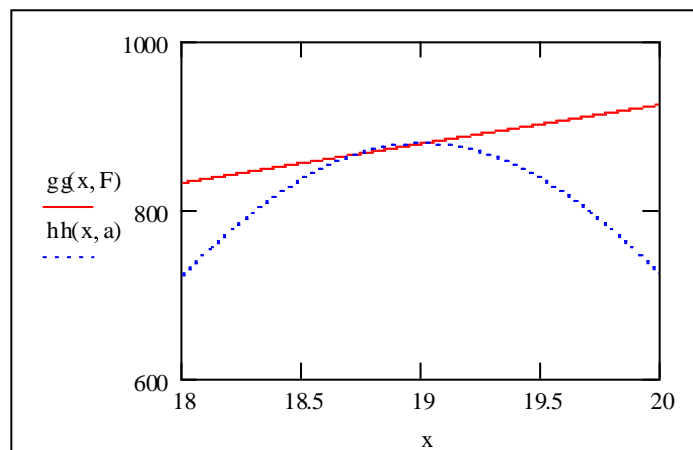
$$\underline{m}(a) := \sqrt{\int_{18.99995}^{19.00005} (gg(x, F) - hh(x, a))^2 dx}$$

$$\underline{a} := 16.714 \quad TOL := 0.00000000$$

Given

$$z := \text{Minimize}(m, a) \quad m(a) = 4.92 \times 10^{-5}$$

$$z = 16.714$$



**Grafico 4.1** Muestra las coordenadas donde las funciones  $gg(x, F)$  y  $hh(x, a)$  son iguales para el radio de curvatura,  $r(x, a)$ , supuesto con una fuerza aplicada de 92.5kgf.

**Ventana 2** Aplicación mathcad.

$$a := 16.714$$

$$r(x) := a \cdot e^{-(x-19)^2}$$

$$y'' = \frac{1}{r(x)}$$

$$D(x, y) := \begin{pmatrix} y_1 \\ \frac{1}{r(x)} \end{pmatrix}$$

$$xf := 19$$

$$v1_0 := 0.75$$

$$v2_0 := 0.75$$

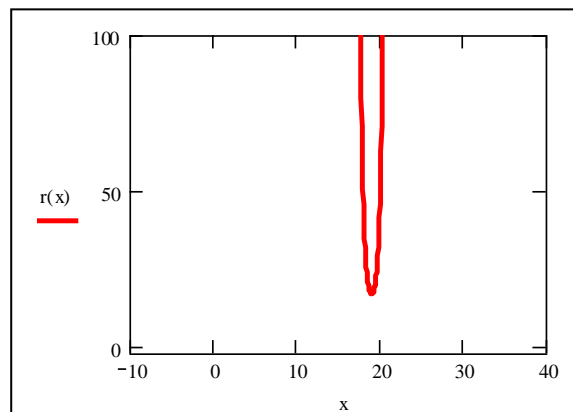
$$\text{load1}(x1, v1) := \begin{pmatrix} 0 \\ v1_0 \end{pmatrix}$$

$$\text{load2}(x2, v2) := \begin{pmatrix} 0 \\ v2_0 \end{pmatrix}$$

$$\text{score}(xf, y) := y$$

$$S := \text{bvalfit}(v1, v2, 0, 38, 19, D, \text{load1}, \text{load2}, \text{score})$$

$$S = (-0.053 \ 0.053)$$



**Gráfico 4.2.** Variación del radio de curvatura  $r(x)$  a lo largo de la probeta de 38mm. para una fuerza de 92.5 kgf.

**Ventana 3.** Aplicación Mathcad.

$$a := 16.714$$

$$r(x) := a \cdot \left[ e^{(x-19)^2} \right]$$

$$x := 19.24$$

$$x0 := 0 \quad y0 := 0$$

$$x1 := 38 \quad y1 := -0.05$$

$$N := 500$$

$$r(x) = 17.705$$

$$y_0(x) = y(x)$$

$$y_1(x) = \frac{d}{dx} [y_0(x)]$$

$$\frac{d}{dx} [y_1(x)] = \frac{1}{r(x)}$$

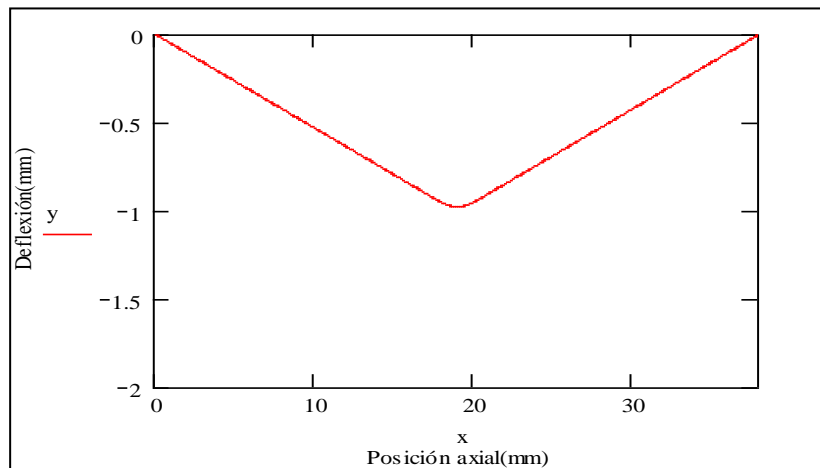
$$D(x, y) := \begin{pmatrix} y_1 \\ \frac{1}{r(x)} \end{pmatrix}$$

$$ic0 := \begin{pmatrix} y0 \\ y1 \end{pmatrix}$$

$$S := \text{rkfixed}(ic0, x0, x1, N, D)$$

$$x := S^{(0)}$$

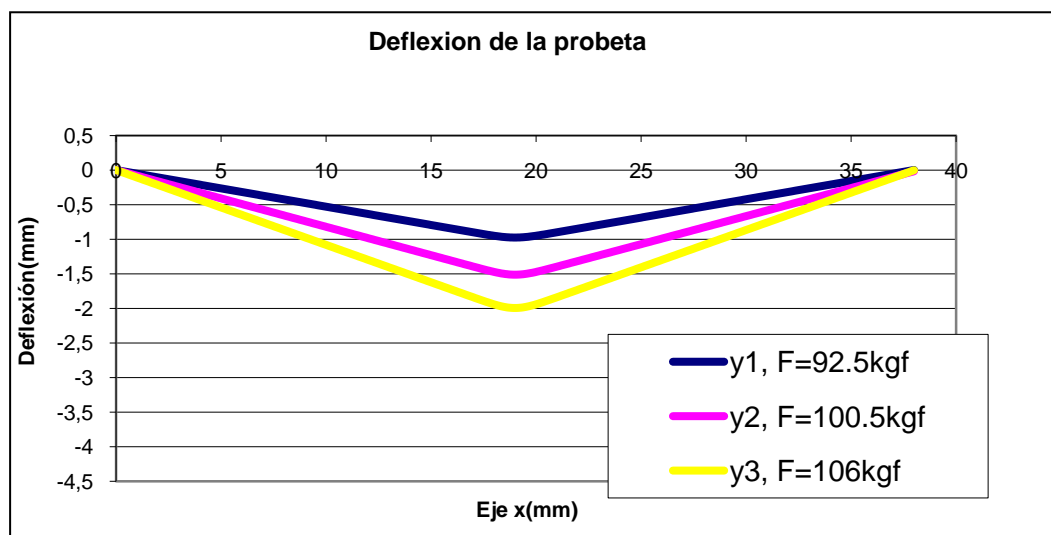
$$y := S^{(1)}$$



**Gráfico 4.3** Deflexión de 1mm obtenida para la probeta de 38mm a lo largo del eje x. Fuerza aplicada de 92.5kgf.

El algoritmo desarrollado opera primeramente encontrando el valor del parámetro "a" que minimiza la magnitud de la diferencia entre las funciones  $gg(x,F)$  y  $hh(x,a)$ , para la función  $r(x)$  supuesta. Se debe notar que existen infinitas soluciones para  $r(x)$  que cumplen esta condición, sin embargo, el radio de curvatura  $r(x)$  propuesto cumple esto al menos para  $x=19$ , punto medio del largo de las probetas estudiadas de 38mm, donde es aplicada la fuerza. Luego, la función "bvalfit" definida por el software *mathcad* transforma el problema de valores de contorno (PVC) en un problema de valores iniciales (PVI) a través del método de *shooting*. Y finalmente la aplicación definida como "rkfixed" resuelve la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden 4.1 mediante el método de *Runge-Kutta* de cuarto orden para un PVI.

A continuación se presenta la deflexión a 1, 1.5, y 2mm (gráfico 4.4) para fuerzas aplicadas de 92.5, 100.5 y 106kgf respectivamente, calculadas mediante el modelo propuesto:



**Gráfico 4.4** Deflexión de la probeta según modelo propuesto para fuerzas aplicadas de 92.5, 100.5 y 106kgf.

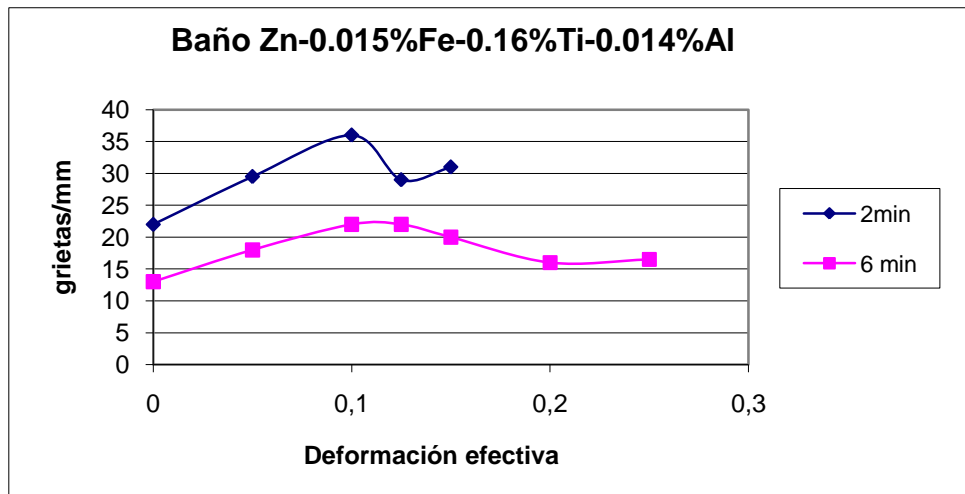
A modo de comprobación modelo-experiencia, puede notarse que para una deflexión de 1mm, la fuerza experimental observada se sitúa en el rango medio de 90kgf. Además, la *figura 4.1* muestra la deformación en el rango elasto-plástico de esfuerzos, de donde se verifica la similitud de la deflexión con respecto al modelo propuesto.



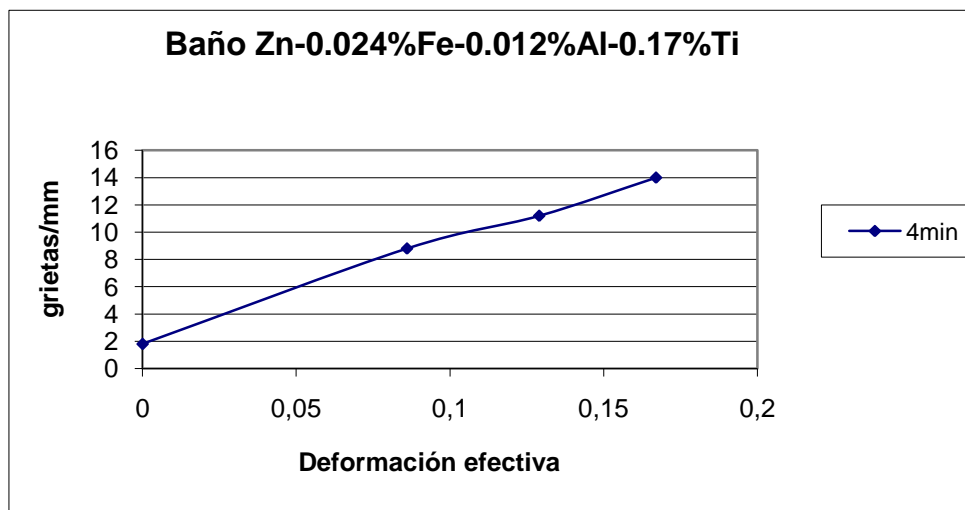
**Figura 4.1** Deflexión en el rango elasto-plástico de esfuerzos.

#### 4.2 Efecto mecánico del flux.

Para tener una percepción mas clara del efecto producido por la solución flux empleada,  $ZnCl_2$  en etanol, ante sollicitaciones, ha sido necesario comparar el trabajo desarrollado por A. San Martín, investigador que probó la solución flux  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot nH_2O$  (43°Be). Esta comparación es posible debido a la similitud en las composiciones químicas y demás variables estudiadas. La respectiva respuesta mecánica se ilustra a continuación en los gráficos 4.5 y 4.6:



**Gráfico 4.5** Resultados para solución flux  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot nH_2O$  (43°Be).



**Gráfico 4.6** Resultados para solución flux  $ZnCl_2$  en etanol (este estudio).



Si bien el tiempo de inmersión de 4 minutos no aparece en el *gráfico 4.5* este debería encontrarse entre el de 2 y 6 minutos debido a que mayores tiempos de inmersión disminuyen la cantidad de grietas iniciales <sup>(7)</sup> esperándose una respuesta similar a sus pares. Como se ve la composición correspondiente al flux  $ZnCl_2$  en etanol no muestra una saturación en grietas para las deformaciones estudiadas, lo cual implicaría que el efecto de este es trascendental en la respuesta mecánica del recubrimiento. Una posible explicación a este fenómeno sería que el flux  $ZnCl_2$  en alcohol etílico disminuye la formación de  $AlCl_{3(s)}$ ,  $NH_{3(g)}$  y  $H_{2(g)}$  durante la inmersión de las probetas en el baño fundido, disminuyendo la perturbación atómica durante la formación del recubrimiento.

#### **4.3 Etapas en el proceso de deformación.**

De estudios anteriores <sup>(7,18)</sup> se ha propuesto la existencia de diferentes etapas para caracterizar la fenomenología del recubrimiento en el proceso de deformación, tales como:

- Agrietamiento primario <sup>(18)</sup>
- Agrietamiento secundario <sup>(18)</sup>
- Despegue <sup>(18)</sup>
  
- Nucleación <sup>(7)</sup>
- Crecimiento <sup>(7)</sup>
- Coalescencia <sup>(7)</sup>

De acuerdo al estudio llevado a cabo, en este caso se reconocen la existencia de estas etapas pero a la vez se propone la existencia de un paso gradual de una fase a otra, al menos hasta la ocurrencia de la saturación en grietas que fue la última etapa presenciada en los experimentos. Las etapas fueron redefinidas de la siguiente forma:

- Etapa 1: Formación de grietas iniciales. Asociada al primer punto en el gráfico densidad de grietas versus deformación efectiva en flexión (ver *gráficos 3.6.4* y *3.6.5*).

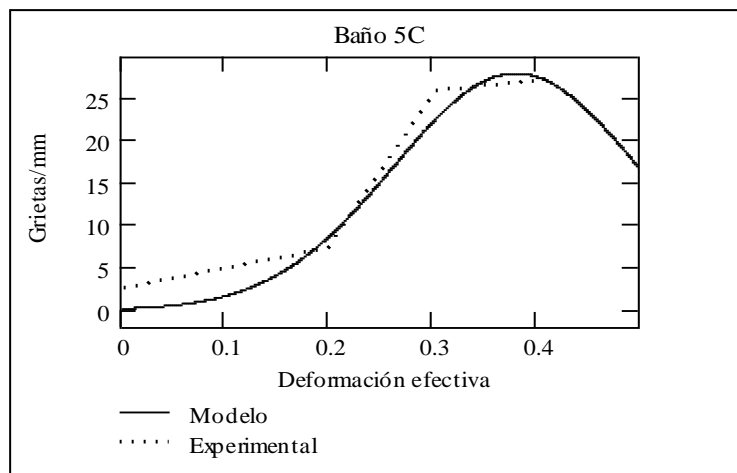
- ☑ Etapa 2: Formación de nuevas grietas y crecimiento o propagación de grietas. Asociada a una pendiente positiva del gráfico (ver *gráficos 3.6.4 y 3.6.5*).
- ☑ Etapa 3: Crecimiento o propagación de grietas. Asociada a una pendiente nula del gráfico densidad de grietas versus deformación efectiva (ver *gráficos 3.6.4 y 3.6.5*).

#### 4.4 Modelo matemático para la variación de la densidad de grietas en flexión.

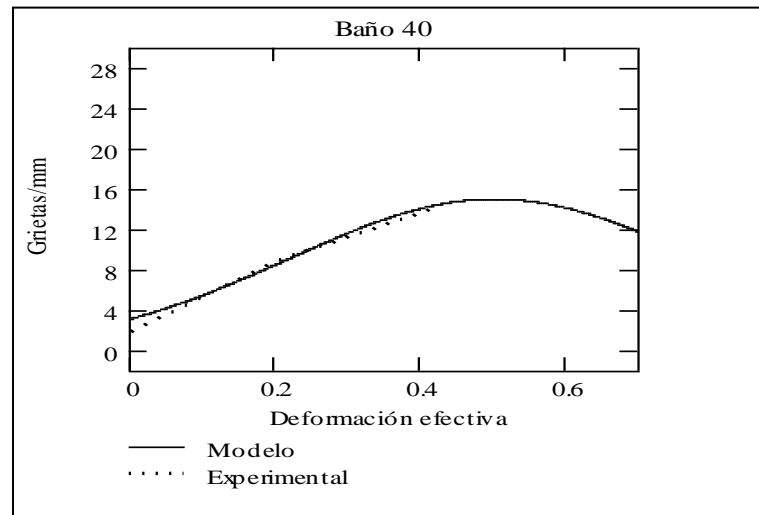
De investigaciones anteriores <sup>(7)</sup> se ha encontrado la siguiente dependencia que cuantifica la densidad de grietas existentes en un recubrimiento galvanizado obtenido por inmersión en caliente para una determinada deformación efectiva:

$$\frac{d(\bar{\varepsilon})}{dsat} = e^{-C(\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_{sat})^2} \quad (4.3)$$

Esta ecuación se ajusta perfectamente a la experiencia desarrollada para todas las composiciones estudiadas. En los siguientes *gráficos 4.7 y 4.8* se puede apreciar la concordancia de los valores:



**Gráfico 4.7** Validez del modelo propuesto.



**Gráfico 4.8** Validez del modelo propuesto.

Se debe señalar que  $d_{sat}$  se alcanzará para un determinado  $\bar{\epsilon}_{sat}$ . Como se ha indicado no todas las experiencias en flexión entregaron un máximo para la densidad de grietas o mejor dicho una saturación en grietas. La tabla que sigue muestra los valores estimados para la saturación en grietas a partir de la ecuación 4.3 y valores experimentales obtenidos.

**Tabla 4.1**

Baño	C	Saturación en grietas( $d_{sat}$ ) Grietas/mm		Deformación efectiva de saturación $\bar{\epsilon}_{sat}$	
		Experimental	Modelo	Experimental	Modelo
4O/5B	2.5	No	15	No	0.5
4A	2.5	No	15	No	0.48
4B	3	15	15	0.35	0.35
5C	5	28	28	0.38	0.38

Donde C es un parámetro que depende principalmente del tiempo de galvanización y del contenido de Titanio de acuerdo a lo establecido por A. San Martín <sup>(7)</sup>. El valor para C=5 es explicado por una disminución en el contenido de Titanio (0.14%Ti baño 5C).

Asumiendo como criterio válido que  $\bar{\epsilon}_{máx} = \bar{\epsilon}_{sat}$  para que el recubrimiento no pierda su rol protector, en donde gran cantidad de grietas habrán alcanzado la superficie externa pero no el despegue del film, se puede concluir que las composiciones con mejor comportamiento

mecánico son 4O/5B y 4A, es decir, estas composiciones soportan un nivel mayor de deformación para alcanzar su respectiva saturación en grietas.

#### **4.5 Propagación de grietas en fatiga, la curva de Kitagawa.**

Debido a la necesidad de establecer algún parámetro que determine la propagación de una grieta dentro de la capa galvanizada en un ensayo cíclico combinando el efecto de esfuerzos y defectos, la teoría de mecanismos de fractura ha sido aplicada. En este caso la ecuación para el efecto incrementador de esfuerzos en frente de la superficie del defecto para flexión de tres puntos puede ser escrita como <sup>(20)</sup>:

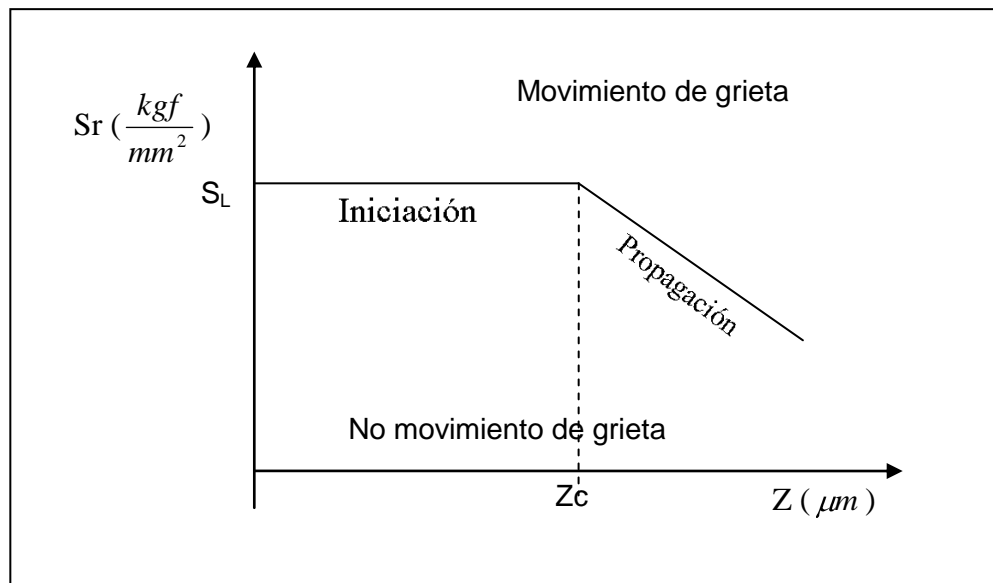
$$\Delta K = Y * S_r \sqrt{Z} \quad (4.4)$$

La propagación de la grieta ocurrirá si  $\Delta K > \Delta K_{TH}$ , donde  $\Delta K_{TH}$  es el “umbral de la variación del factor intensificador de esfuerzos”.

Si los valores de  $\Delta K_{TH}$ ,  $S_r$  e  $Y$  son conocidos, entonces el tamaño crítico del defecto “ $Z_c$ ” para la propagación de la grieta puede ser calculado desde:

$$\Delta K_{TH} = Y * S_r \sqrt{Z_c} \quad (4.5)$$

En el caso de un tamaño de grieta menor a  $Z_c$  la resistencia a la fatiga se determina por las propiedades de iniciación en la superficie más que las propiedades de propagación en frente de la grieta. Esta transición de iniciación a propagación es ilustrada por la llamada curva de *Kitagawa* <sup>(21,22)</sup>, que se muestra en el *gráfico 4.9*. Para valores de defectos menores a  $Z_c$ , en el *gráfico 4.9*, las características de iniciación determina la resistencia a la fatiga.

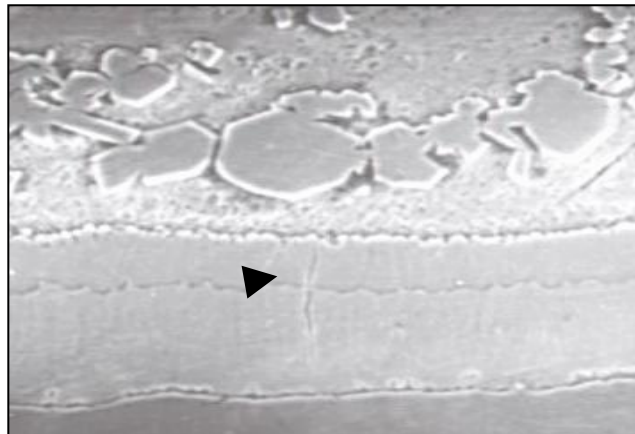


**Gráfico 4.9** Curva de Kitagawa.

Para estimar el tamaño crítico de grieta en el caso del galvanizado de acero, se supuso:

- ☑  $Y = 1.95$ , factor de forma en flexión de tres puntos <sup>(20)</sup>.
- ☑  $\Delta K_{TH} = 3 \text{ MPa} \sqrt{m}$ . Diversos autores <sup>(21,22,26)</sup> proponen un valor entre  $3-3.9 \text{ MPa} \sqrt{m}$  como umbral para el factor intensificador de esfuerzos para el acero, donde *J.B. Voct, O. Boussac and J. Foct* <sup>(22)</sup> proponen un comportamiento similar entre el acero y capa galvanizada debido a las características del agrietamiento. En rigor para efectos de cálculos este valor debiera ser el de la capa galvanizada y diferente para cada composición, diferencia que sería leve debido al hecho que todas las aleaciones son base  $0.02\% \text{Fe-Zn-}0.16\% \text{Ti}$ , donde el Titanio es el principal responsable del comportamiento mecánico como se ha demostrado.
- ☑  $Z = 0.75 \cdot \text{Espesor de la capa galvanizada}$ . Se asumió este valor como largo inicial de la grieta en la probeta sin deformar, ya que este fue el mayor tamaño inicial del defecto observado, extendiéndose para este caso entre las capas  $\delta$  y  $\xi$ , ver *figura 4.2*.
- ☑  $S_L = 380 \text{ MPa}$ , que es el límite de la resistencia a la fatiga para un acero SAE 1020, valor que es alcanzado para  $10^7$  ciclos <sup>(20)</sup>, en rigor para efectos de cálculo este valor debiera ser el de la capa galvanizada. Autores tales como *T. Nilsson* <sup>(21)</sup> concuerdan en que  $S_L$  tanto

para el acero como para la capa galvanizada son iguales para aceros de baja y media resistencia, en cambio para aceros de alta resistencia, esto es para  $\sigma_o > 600$  MPa equivalente a  $61.18 \text{ kgf/mm}^2$  es observada una reducción de un 35% en el  $S_L$  para el acero. En cambio, otros como *B. Vogt* <sup>(22)</sup> dicen que el límite de resistencia a la fatiga del acero se ve disminuido para recubrimientos de espesores gruesos, sobre los  $105 \mu\text{m}$ . Sin embargo, el acero ocupado para esta experiencia corresponde A3724 ES ( $\sigma_o = 24 \text{ kgf/mm}^2$ ) y el espesor de galvanizado obtenido para las probetas ensayadas en fatiga fue de alrededor de  $80 \mu\text{m}$ , por lo que se asume que el valor de  $S_L = 380 \text{ MPa}$  es representativo para el film.



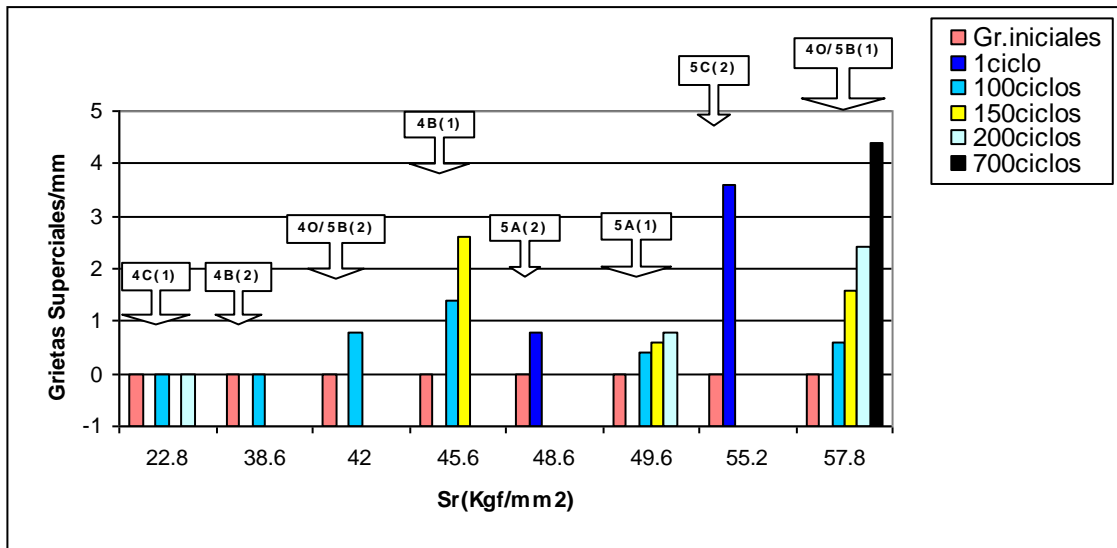
**Figura 4.2** SEM, baño 50x800, agrietamiento inicial.

De acuerdo a estas suposiciones es posible tabular la siguiente *tabla 4.2* para la determinación de la posible propagación de defectos:

**Tabla 4.2**

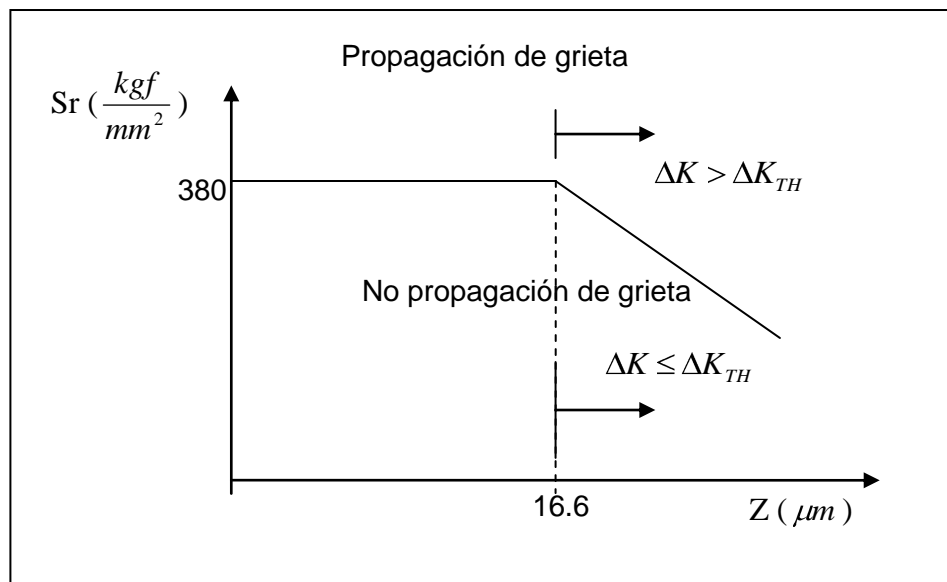
Baño	Sr		Zc (S <sub>L</sub> =380MPa)		Espesor capa frágil $\mu m (\Gamma, \delta, \xi)$	Z =Espesor capa frágil *0.75 $\mu m$	$\Delta K$ MPa $\sqrt{m}$	$\Delta K_{TH}$ MPa $\sqrt{m}$
	$\frac{kgf}{mm^2}$	MPa	m*10 <sup>-5</sup>	$\mu m$				
<b>4C(1)</b>	22.8	223.5	1.66	16.6	29.88	22.41	2.063	3
<b>4B(2)</b>	38.6	378.5	1.66	16.6	22.16	16.62	3.009	3
<b>4O/5B(2)</b>	42	411.7	1.66	16.6	23.4	17.55	3.36	3
<b>4B(1)</b>	45.6	447.1	1.66	16.6	22.16	16.62	3.55	3
<b>5A(2)</b>	48.6	476.6	1.66	16.6	35	26.25	4.76	3
<b>5A(1)</b>	49.6	486.4	1.66	16.6	35	26.25	4.86	3
<b>5C(2)</b>	55.2	541.3	1.66	16.6	27.1	20.325	4.76	3
<b>4O/5B(1)</b>	57.8	566.8	1.66	16.6	23.4	17.55	4.63	3

En relación a esfuerzos, la tabla anterior señala que S<sub>r</sub> menores a 38.6 kgf/mm<sup>2</sup> no producen propagación de grietas, lo que efectivamente se comprueba al observar el *gráfico 3.7.8*, en donde para ese rango de esfuerzos no hay incremento de grietas superficiales al aumentar el número de ciclos, es decir no existe propagación de estos defectos.



**Gráfico 3.7.8** Densidad de grietas hasta la superficie v/s rango de esfuerzos.

Para obtener una mejor interpretación de los resultados de la *tabla 4.2*, llevaremos estos al siguiente gráfico 4.10:



**Gráfico 4.10** Curva de Kitagawa.



Del gráfico 4.10 (interpretación gráfica de la tabla 4.2) se puede apreciar que para cualquier composición base 0.02%Fe-Zn-0.16%Ti, para  $Z > 16.6$  ( $=0.75 \cdot \text{espesor de capas frágiles}$ ), es decir, para espesores de capas frágiles mayores a  $22.16 \mu\text{m}$ , con un  $\Delta K > 3$  el defecto sufrirá propagación, en cambio, para  $\Delta K < 3$  la grieta no crecerá. Ahora bien, para  $Z < 16.6$  el rango de esfuerzo aplicado debería encontrarse bajo los  $38.6 \text{ kgf/mm}^2$ , equivalente a  $380 \text{ MPa}$ , para que la grieta no crezca dentro del recubrimiento para un número infinito de ciclos.

Como el valor de  $Z$  queda fijado por la composición química tanto del baño como del acero y de las condiciones operacionales del galvanizado, el valor del máximo esfuerzo cíclico (lo que implica una deflexión máxima) tal que no se propaguen las grietas, queda especificado por la condición:

Para  $Z \geq Z_c$

$$\Delta K = \Delta K_{TH} \quad (4.6)$$

**Capítulo V: Conclusiones.**

- ☑ La solución Flux de  $ZnCl_2$  en etanol, entregó óptimos resultados desde un punto de vista de adherencia y visual.
- ☑ La solución Flux de  $ZnCl_2$  en etanol, para el sistema cuaternario Zn-Fe-Ti-Al soporta como máxima concentración de Aluminio la de 0.028%p/p, para un resultado visual de buena calidad, dadas las condiciones de trabajo.
- ☑ Dentro del sistema Fe-Zn-Ni-Ti-Al, para contenidos en Níquel superiores a 0.11% en peso, precipita gran cantidad de “dross”, tornándose importante el consumo de elementos aleantes desde el baño fundido.
- ☑ La adición de Al y Ni mejora el aspecto superficial para probetas de acero galvanizadas en los sistemas “Zn-Fe-Ti-Al” y “Zn-Fe-Ti-Ni-Al” respectivamente.
- ☑ La adición de Aluminio desde 0 a 0.028%p/p en el sistema Fe-Zn-Ti-Al disminuye el espesor tanto para las capas frágiles así como para el recubrimiento total.
- ☑ La adición de Níquel desde 0 a 0.07%p/p en el sistema Fe-Zn-Ti-Ni-Al aumenta el espesor de la capa  $\eta$  y espesor total del recubrimiento.
- ☑ El flux  $ZnCl_2$  en etanol le otorgó al recubrimiento propiedades mecánicas superiores en cuanto a resistencia a la deformación y adherencia al ser comparado con el flux  $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot nH_2O$  en solución acuosa para ensayos de flexión. Lo que se podría explicar por una menor producción de  $AlCl_{3(s)}$ ,  $NH_{3(g)}$  y  $H_{2(g)}$ .
- ☑ El Flux  $ZnCl_2$  en etanol minimizó considerablemente el número de grietas iniciales.
- ☑ El efecto de la deformación es aumentar el número de grietas y además, fomentar la propagación de los defectos ya sea perpendicularmente o paralelamente al sustrato.

- ☑ Para un determinado rango de esfuerzos ( $S_r$ ) el incremento de los ciclos contribuye principalmente a una propagación de grietas en el film, sin observar un incremento significativo de la cantidad de grietas, al menos para el número de ciclos considerados.
- ☑ La influencia del primer ciclo no es despreciable en el aumento de la densidad de grietas.
- ☑ El efecto de las deformaciones y ciclos en el acero es el agrietamiento de este, pero no su propagación, al menos para las condiciones de estudio.
- ☑ Las adiciones de Aluminio o Níquel al sistema 0.02%Fe-Zn-0.16%Ti no presentaron una influencia en la variación en la densidad de grietas para un rango de esfuerzos similares y ciclos diversos.
- ☑ Una solución para el radio de curvatura de la fibra neutra en el rango elasto-plástico de esfuerzos para un ensayo de flexión de tres puntos con una fuerza aplicada en la mitad de la longitud de la viga es:

$$r(x, a) = a(e^{(X-L/2)^2})$$

Donde “a” depende de la fuerza aplicada.

- ☑ De acuerdo a la curva de *Kitagawa* se pudo establecer como un factor de seguridad la siguiente condición:

Para  $Z > Z_c$ .

$$\Delta K = \Delta K_{TH}$$

Que determina un rango de esfuerzos máximo para una determinada longitud de grieta máxima, asegurando la no propagación del defecto para una cantidad infinita de ciclos. Esto es, dentro un sistema base 0.02%Fe-Zn-0.16%Ti, para espesores de capas frágiles menores a 22.16  $\mu m$  el recubrimiento garantizará una correcta protección si existen esfuerzos menores 38.6

kgf/mm<sup>2</sup>. Para espesores de capas frágiles mayores a 22.16  $\mu\text{m}$  se debe cumplir la relación  $\Delta K \leq 3$  para que el defecto no se propague en el film.

- La condición anterior implica que no interesa el número inicial de grietas sino el mayor tamaño inicial de fisura y las condiciones de trabajo.
  
- A partir de la curva de la *curva de Kitagawa* las composiciones que mejor comportamiento mecánico entregan son aquellas con espesores de capas frágiles delgados, que en nuestro caso son Fe-Zn-Ti-0.012%Al y Fe-Zn-Ti-0.01%Al-0.037%Ni, soportando un mayor rango de esfuerzos.

**Recomendaciones.**

- Para una composición fija determinar la solución flux que entregue los mejores resultados.
- Comprobar la estabilidad de la solución flux propuesta,  $\text{ZnCl}_2$  en etanol, debido a que se observó una tendencia a explotar cuando esta era introducida al baño fundido.
- Realizar microsonda electrónica para analizar la composición de precipitados en el sistema "Fe-Zn-Ti-Ni-Al".
- Realizar los ensayos de fatiga en una máquina adecuada para tales requerimientos, es decir, en algún tipo de maquinaria que otorgue una mayor cantidad de ciclos.
- Establecer los valores  $\Delta K_{TH}$  y  $S_L$  para cada composición de recubrimiento a estudiar.

## **Bibliografía.**

- 1.-“Principles of metal surface treatment and protection” D.R. Gabe, 2ªEdition International series on material science and technology, Vol-28, 1978.
- 2.- “Influencia de la composición química del baño en las características del recubrimiento, obtenido en el proceso de galvanizado por inmersión en caliente” Maria Hilda Flores, memoria de título, Universidad de Concepción, Chile, 1997.
- 3.- “Microstructure, growth kinetics, and corrosion resistance of hot dip galvanized Zn-5% Al coatings” L.A. Rocha and M.A. Barbosa, Corrosion - vol. 47, N°7, pp 536-541, July 1992.
- 4.-“Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviour of the batch type hot dip Al-Zn coatings” K-L. Lin, C-F. Yang, and J-T. Lee, Corrosion Vol. 47 N°1, part I, pp 9-16, 1991.
- 5.-“Galvanización General” Ficha Técnica Morgan & Fuenzalida.
- 6.-“Corrosion Control” L.L. Shreir, City Of London Polytechnic, Second edition 1976.
- 7.-“Influencia de adiciones de Titanio en las propiedades mecánicas de recubrimientos obtenidos mediante galvanización por inmersión en caliente de piezas de acero” Alejandro San Martín Bravo, memoria de título, Universidad de Concepción, Chile, 2002.
- 8.-“Diffusive Phase Transformations In Hot Dip Galvanizing” M. Guttmann, Materials Science Forum Vols. 155-156, pp. 527-548, 1994.
- 9.- <http://www.asm-intl.org>, ASM desk editions online.
- 10.- <http://www.webelements.com>
- 11.-“Characterisation of intermediate layers in hot-dip zinc coated steels” P. Karduck, T. Wirth y H. Pries., Fresenius J. Anal Chem. 358, pp 135-140, 1997 .

12.-"Structural comparison between the  $\Gamma_2$ -FeZn<sub>4</sub> compound obtained by mechanical alloying and the  $\Gamma_2$ -Fe<sub>6</sub>Ni<sub>5</sub>Zn<sub>89</sub> galvanizing dross" G.Reumont, R.S. Figueiredo, J.Foct, Journal of Materials Science Letters 18, pp. 1879-1882, 1999.

13.-<http://www.ckit.co.za>, Hot Dip Galvanizers Association Southern Africa web page.

14.-"New possibilities for the galvanizing process: the addition of Manganese and Titanium to the zinc bath", G.Reumont, J.Foct and P. Perrot, University of Lille, France, 2000.

15.-"The Zinc-rich corner of the Fe-Zn-Ni-Ti quaternary system at 450°C" G. Reumont, T. Gloriant y P. Perrot, Journal of material science letters 16, pp.62-65, 1997.

16.-"La influencia de aleaciones aleatorias al baño en el proceso de galvanización por inmersión en caliente" Richard P. Krepski, Departamento de desarrollo e investigación de la producción St Joe Minerals Corporation, Monaca , Pennsylvania 15061.

17.-"Cominco's direct alloying process for Ni-Zn galvanizing" revista de Cominco ltd.

18.-"Estudio del comportamiento mecánico y a la corrosión del recubrimiento de galvanizado en acero" Marco Carrasco, memoria de título, Universidad de Concepción, Chile, 1999.

19.-"Structure of metals, crystallographic methods, principles and data" C.S.Barret and T.B. Massalski, international series on materials science and technology, third revised edition, vol. 35, 1980.

20.-"Deformation and fracture mechanics of engineering materials" Richard W.Hertzberg, third edition, 1989.

21.-"Fatigue properties of hot-dip galvanized steels" T.Nilsson, G.Enberg and H.Trogen, Scandinavian Journal of Metallurgy 18, pp 166-175, 1989.

22.-"Prediction of fatigue resistance of a hot-dip galvanized steel" J.B. Voct, O. Boussac and J. Foct, Fatigue and fracture of engineering materials and structures, vol 23, pp 33-39, 2001.

23.-"Cracking and loss adhesion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiO}_2\text{:P}$  films deposited on Al substrates" P.Scafidi and M.Ignat, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 12, N°11, pp. 1219-1242, 1998.

24.-"Mecánica de sólidos" C. Camurri P., Universidad de Concepción, Chile, 1998.

25.-"Introducción al análisis numérico" H. A. Weller, E. F. Huidobro, Universidad de Concepción, Chile, 1994.

26.-"Influence of hot dip galvanizing on fatigue and corrosion fatigue resistance of a B-Mn steel" Pedro de la Cruz and Torsten Ericsson, Scandinavian Journal of Metallurgy 26, pp 145-152, 1997.

27.-"Testing for fatigue crack growth" A. Riddick, Advanced Material Processes Vol. 161, N°10, pp 53-55, 2003.

28.-"Deformation and damage mechanisms of zinc coatings on hot dip galvanizing steel sheets: part II. Damage modes" R. Parisot, S. Forest, A. Pineau, F. Nguyen, X. Demonet and J-M. Maigne, Metallurgical and Materials Transactions A, vol 35A, pp 813-823, 2004.

29.-"Introducción a las ecuaciones diferenciales ordinarias" F. Cheuquepan, E. Cisternas y A. Contreras, Universidad de Concepción, Chile, 1992.