

# Determinación experimental de los factores que controlan el desprendimiento de polvos en el conformado de chapas de acero recubiertas con Zn-Ni<sup>(\*)</sup>

A.C. Cárcel<sup>(\*)</sup>, C. Ferrer-Giménez<sup>(\*)</sup> y G. de Gonzalo<sup>(\*\*)</sup>

**Resumen** El desprendimiento de polvos del recubrimiento durante la embutición constituye uno de los principales problemas en las líneas de prensas que emplean chapas de acero recubiertas con aleaciones Zn-Ni. El uso de técnicas de diseño de experiencias permitió determinar que la cantidad de polvos aumenta al incrementarse el espesor del depósito y la temperatura del baño, y disminuye al aplicar un *flash* intermedio de níquel o al aumentar la velocidad relativa cátodo-electrólito. Los efectos de la velocidad y de la temperatura afectan a la composición de la aleación. En el rango comprendido entre el 10-15 % Ni, el desprendimiento aumenta con el contenido en níquel, lo que se atribuye a los cambios de estructura y de ductilidad de la aleación.

**Palabras clave:** Aleaciones Zn-Ni. Chapas prerrecubiertas para automóviles. Diseño de experiencias. Desprendimiento de polvos. Conformado.

## A study on factors controlling adherence and powdering of Zn-Ni pre-coated steel sheets during forming

**Abstract** Powder detachment from coatings during press forming of Zn-Ni pre-coated steel sheets increases die wear and maintenance costs. Experimental design helped to establish that powder detachment rises by increasing coating thickness or bath temperature. Otherwise, the use of high flow rates and the presence of an intermediate layer of nickel help to reduce powdering. Temperature and flow rate affect the alloy composition. In the range 10 to 15 % Ni, powdering increases as the alloy becomes richer in nickel. This behaviour is attributed to changes in structure and ductility of the alloy.

**Keywords:** Zn-Ni alloys. Precoated steel sheets. Experimental design. Powdering. Forming.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las chapas de acero prerrecubiertas con cinc y las aleaciones de base cinc se emplean abundantemente en la construcción de carrocerías de automóviles con resistencia mejorada frente a la corrosión.

Entre estos recubrimientos, las aleaciones de Zn-Ni con estructura monofásica  $\gamma$  y con contenidos de níquel comprendidos entre el 11 y 15 % presentan una resistencia a la corrosión superior a los recubrimientos de cinc puro y mejor soldabilidad, empleándose especialmente en la construcción de piezas interiores con dificultades de pintado para evitar la perforación por corrosión desde el interior.

Durante la embutición en prensas de chapas recubiertas aparecen habitualmente, sin embargo, problemas derivados del desprendimiento de polvos de los depósitos que provocan frecuentes paradas de la instalación para limpieza con el fin de evitar marcas y arañazos en las piezas. Diversos estudios

(\*) Trabajo recibido el día 6 de junio de 1994.

(\*) Dpto. de Ingeniería Mecánica y de Materiales. E.T.S. de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n. 46022-Valencia (España).

(\*\*) Instituto Metal-Mecánico AIMME. Parc Tecnològic. 46980-Paterna (Valencia) (España).

llevados a cabo durante los primeros años en que las aleaciones Zn-Ni sobre chapas para carrocerías comenzaron a sustituir a los recubrimientos de cinc puro indicaban que la cantidad de polvos desprendida es menor con Zn-Ni que con cinc puro (1 y 2) mostrando una excelente adhesión tanto en ensayos de doblado como en ensayos de embutición en copa. Otros autores indican que los recubrimientos de Zn-Ni muestran un comportamiento superior a cualquier otro tipo de recubrimientos de base cinc (3). Este mejor comportamiento se atribuye a la mayor dureza de los depósitos de aleación y a la menor tendencia al gripado con el acero de las matrices.

A pesar de la reducción de la cantidad de polvos desprendidos en comparación con otros recubrimientos, trabajos más recientes ponen de manifiesto que también aparecen problemas severos de desprendimiento de polvos con aleación Zn-Ni, especialmente en piezas de embutición profunda (4), indicándose que la cantidad de polvos desprendidos depende exclusivamente de las condiciones de deformación y del espesor del recubrimiento, aumentando al incrementarse éste. Otros estudios, sin embargo, indican que el nivel de limpieza del acero y los tratamientos previos a la electrodeposición son también determinantes de la adherencia (5).

La influencia del proceso de fabricación se pone también de manifiesto en un reciente estudio realizado sobre chapas comerciales recubiertas con Zn-Ni, con contenidos de níquel entre 10-15 Ni y espesores de recubrimiento comprendidos entre 20 y 50 g/m<sup>2</sup>, obtenidas de diferentes suministradores europeos y japoneses (6). Tal como se muestra en la figura 1, incluso con espesores y condiciones de deformación similares, se ha encontrado que el desprendimiento de polvos varía notablemente de unos suministradores a otros. Estos resultados sugieren que el desprendimiento de polvo depende no sólo del espesor del depósito. Otras variables, que en principio deben asociarse con las que son características del proceso de fabricación utilizado o con las propias del depósito, parecen también ejercer una influencia notable. La determinación y cuantificación del efecto de dichas variables constituye el objetivo de este trabajo.

## 2. EFECTO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Dada la diversidad de baños de electrodeposición y de tecnologías disponibles para la obtención de depósitos Zn-Ni sobre chapas de acero, el estudio se ha llevado a cabo sobre un proceso de electrodeposición con baños de base sulfatos, que son los más ampliamente utilizados para el recubrimiento de bandas de acero. Como referencia para la

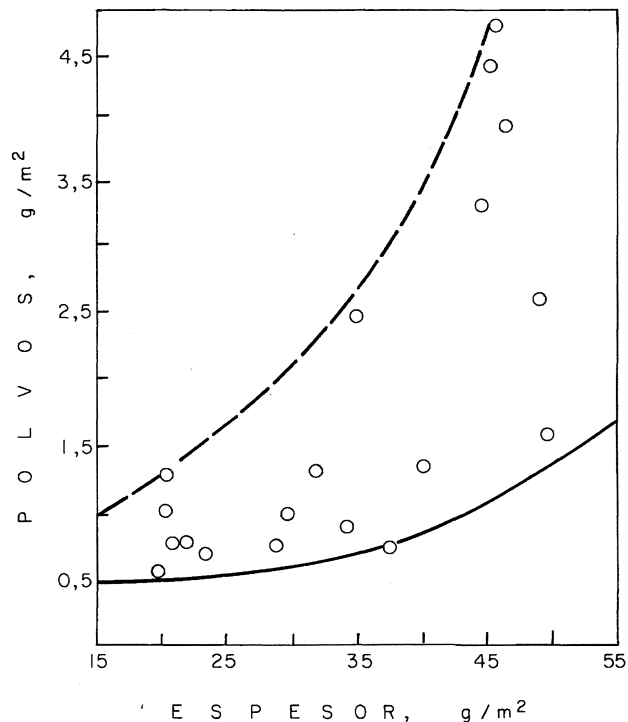


FIG. 1.— Desprendimiento de polvos en chapas comerciales recubiertas con Zn-Ni.

FIG. 1.— Observed powder detachment from commercially available Zn-Ni precoated steel sheets.

selección de las variables a considerar, se ha tomado el proceso de electrodeposición empleado actualmente por SIDMED, S.A., única planta de electrodeposición nacional dedicada a la producción de chapas recubiertas con aleaciones Zn-Ni para la industria del automóvil.

Ante el elevado número de variables que, *a priori*, pueden considerarse relevantes, se decidió abordar el problema en una primera etapa mediante un diseño de experiencias. Se empleó un diseño factorial que permitiese, con un reducido número de ensayos, determinar los efectos principales de las distintas variables del proceso. No se consideraron en este estudio los efectos de la composición del baño, que se mantuvo constante en todas las experiencias.

Se empleó un baño de electrodeposición a base de sulfatos de cinc y níquel, con una relación en peso  $[Ni] / [Ni + Zn] = 0,55$  y 100 g/l de sulfato sódico como agente de conductividad. El pH se mantuvo constante a un valor de 1,80.

### 2.1. Técnicas y equipos de ensayo

La electrodeposición se llevó a cabo en una planta piloto de caudal controlado, que reproduce las condiciones hidrodinámicas y de distribución de

corriente de las líneas de electrodeposición industriales. Permite obtener muestras recubiertas por una cara de  $210 \times 100 \text{ mm}^2$ , con el espesor deseado de depósito, sobre chapas de acero para embutición profunda de 0,75 mm de espesor. Los ánodos utilizados son insolubles, con una composición de Pb-10 % Sn.

Las características de adherencia de los depósitos y el consecuente desprendimiento de polvo se han evaluado en un ensayo de doblado a  $180^\circ$ . El ensayo se realiza sobre una muestra de chapa recubierta de  $100 \times 50 \text{ mm}^2$ . En todos los casos, las muestras se cortaron de la zona central de la chapa obtenida en la planta piloto, con su eje mayor en la dirección del flujo de electrolito. Sobre la cara recubierta se adhiere una cinta adhesiva flexible, de PVC o similar, cuyo peso se ha determinado previamente en una balanza analítica de  $\pm 0,1 \text{ mg}$  de precisión. Coincidiendo aproximadamente con el centro de la cinta, la chapa se somete a un doblado a tope a  $180^\circ$  con ayuda de un tornillo de banco, manteniendo la cara recubierta hacia el interior. Posteriormente se procede a abrir la chapa sin dañar la cinta adhesiva. La cinta se desprende manualmente y se determina el peso de polvos del recubrimiento recogidos sobre la misma mediante diferencia de peso con el inicial.

La composición de las aleaciones se determinó mediante disolución de los depósitos en una solución acuosa con 10 % HCl, 15 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 110 vol., 20 % de formaldehído al 30 % en vol. y análisis por ICP en un equipo Jobin Yvon JY24.

La estructura cristalina se determinó mediante difracción de rayos X directamente sobre el depósito, empleando muestras de chapa de  $15 \times 9 \text{ mm}^2$ . Se empleó un equipo Philips PW-1830/20/1710, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  a 40 kV y 25 mA. El montaje en el portamuestras del goniómetro se efectúa de forma que el plano de la superficie de la muestra coincida con el plano de referencia para la determinación de ángulos  $2\theta$ . El análisis de resultados se efectuó mediante *software* de difracción PW-1877. La determinación de las fases presentes se realiza por comparación con los archivos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (7).

## 2.2. Diseño de las experiencias

Como variables a estudiar se consideraron las indicadas en la tabla I, que son las consideradas características del proceso de fabricación sobre las que se tiene capacidad de control.

Se seleccionó un diseño factorial fraccionado a dos niveles, de tipo  $2^{6-2}$ , que con 16 experimentos permite determinar los efectos principales de las seis variables consideradas sin confusión con efectos de segundo orden entre dos variables (8). El

TABLA I.— Variables consideradas y definición de niveles empleados en los experimentos

TABLE I.— Factors considered in the study and coding of levels

Variable	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
a) Limpieza	Desengrase catódico, 10 A/dm <sup>2</sup> , 65 °C  Decapado, 60 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 30 °C	Desengrase catódico, 10 A/dm <sup>2</sup> , 85 °C  Decapado, 80 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
b) <i>Flash</i> de níquel	No	Sí
c) Velocidad	1 m/s	2 m/s
d) Temperatura	60 °C	70 °C
e) Densidad de corriente	60 A/dm <sup>2</sup>	120 A/dm <sup>2</sup>
f) Espesor depósito	20 g/m <sup>2</sup>	40 g/m <sup>2</sup>

diseño y tratamiento de los datos obtenidos se efectuó mediante un programa STATGRAPHICS®<sup>1</sup>. En la citada tabla I se indican, asimismo, los valores seleccionados de las variables para ambos niveles. Dichos valores se hallan dentro del intervalo admisible para la fabricación de chapas recubiertas en la planta real y garantizan la obtención de aleaciones con composiciones estándar para los recubrimientos de Zn-Ni comprendidas entre 10-15 % Ni (6).

La variable limpieza previa hace referencia al proceso de pretratamiento anterior a la electrodeposición. Obviamente, es bien conocido que un desengrase o decapado defectuoso impide una correcta adherencia del recubrimiento. En este caso, se contempla exclusivamente la posibilidad de aplicar distintas intensidades de pretratamiento, en función de las concentraciones y temperaturas de los baños de desengrase y decapado previos a la electrodeposición, pero considerando que ambos niveles proporcionan una limpieza aceptable. El desengrase electrolítico se efectuó en una solución alcalina con 30 g/l de NaOH. El decapado ácido se realizó, en ambos casos, a una temperatura de la solución de 60 °C. Los tiempos de tratamiento fueron 20 y 10 s, respectivamente.

La variable denominada *flash* de níquel hace referencia a la posibilidad, ofertada por algunos fabricantes, de aplicar un pretratamiento adicional consistente en la electrodeposición de un *flash* de níquel o de una aleación Zn-Ni con un contenido muy elevado de níquel, del orden de 0,2 a 0,4 g/m<sup>2</sup>, sobre la chapa de acero inmediatamente antes de la electrodeposición del recubrimiento estándar

<sup>1</sup> STATGRAPHICS® es marca registrada de Statistical Graphics Corp. Princeton (NJ, EE.UU.).

Zn-Ni. Se indica que la presencia de esta capa intermedia parece mejorar la resistencia al desprendimiento del recubrimiento y mejora la resistencia a la corrosión del mismo (9 y 10). En este estudio, la aplicación del *flash* de níquel se llevó a cabo inmediatamente después del pretratamiento, empleando un baño de níquel Watts. En todos los casos, la densidad de corriente fue de 1 A/dm<sup>2</sup> y el tiempo de electrodeposición de 10 s, lo que permite obtener capas de níquel de aproximadamente 200 mg/m<sup>2</sup>.

La temperatura de trabajo del baño es, junto con la proporción relativa de cationes [Ni] / [Ni + Zn], un factor determinante de la composición de la aleación. Un aumento de cualquiera de estos parámetros permite incrementar el contenido de níquel obtenido. La temperatura del baño es, por lo tanto, un parámetro que normalmente puede regularse a voluntad en un margen de  $\pm 10$  °C, con el fin de ajustar las composiciones al valor establecido.

La velocidad relativa cátodo-electrólito influye sobre las condiciones hidrodinámicas en la interfase catódica, afectando a las concentraciones catiónicas y a la distribución de corriente en la capa límite. Los valores empleados reproducen de forma aproximada las variaciones de la velocidad de procesado de bandas entre 60 y 120 m/min.

Debe indicarse que las variables velocidad, densidad de corriente y espesor no son independientes en los procesos continuos reales. Para un espesor de depósito y una velocidad de proceso de banda determinados, un sistema automático calcula la densidad de corriente necesaria y, en función del ancho de banda, regula la intensidad en las celdas de electrodeposición. En la planta piloto, tanto la densidad de corriente como el espesor se han estudiado como variables independientes de la velocidad de la línea. El diseño de experiencias empleado permite, en este caso, determinar tanto los efectos individuales como los combinados de varias variables.

Finalmente, se incluye el estudio del espesor para comprobar su importancia relativa sobre el desprendimiento de polvos. La obtención del espesor de depósito deseado exigió determinar previamente el rendimiento catódico y emplear tiempos de electrodeposición diferentes para cada densidad de corriente. El espesor real obtenido se determinó gravimétricamente tras la disolución del depósito.

### 2.3. Análisis estadístico. Determinación de las variables de control

La tabla II muestra el diseño factorial fraccionado que se ha utilizado. Se siguió rigurosamente el orden aleatorio de realización de ensayos generado por el programa. Los símbolos negativos indican que dicha variable se ensayó en su nivel bajo, mientras que los símbolos positivos indican el nivel alto. La última

TABLA II.- Diseño experimental: Combinación de variables y resultados obtenidos

TABLE II.- Experimental design. Combinations of factors and observed data

Núm de orden del experimento	Valores de las variables						Polvos $\times 10^{-4}$ g
	A	B	C	D	E	F	
3	-	-	-	-	-	-	5
1	+	-	-	-	+	-	3
14	-	+	-	-	+	+	53
6	+	+	-	-	-	+	50
16	-	-	+	-	+	+	71
5	+	-	+	-	-	+	34
15	-	+	+	-	-	-	10
11	+	+	+	-	+	-	19
4	-	-	-	+	-	+	196
7	+	-	-	+	+	+	161
10	-	+	-	+	+	-	49
8	+	+	-	+	-	-	36
12	-	-	+	+	+	-	56
13	+	-	+	+	-	-	13
2	-	+	+	+	-	+	61
9	+	+	+	+	+	+	135

columna muestra los resultados obtenidos para cada combinación de variables, expresados por el peso de polvo desprendido en el ensayo de doblado a 180°.

A partir de estos resultados pueden determinarse los efectos relativos de cada una de las variables por el método de Yates (8). La tabla III muestra el valor medio de los polvos desprendidos en todos los

TABLA III.- Estimación de efectos de las variables

TABLE III.- Estimated effects for powder detachment from coatings

Variables independientes y combinaciones obtenidas	Efecto relativo, $\pm 10^{-4}$ g polvos
Valor medio X	59,50
A Nivel de pretratamiento	-6,25
B Capa intermedia de níquel	-15,75
C Velocidad	-19,25
D Temperatura del baño	57,75
E Densidad de corriente	17,75
F Espesor de recubrimiento	71,25
AB, CE	23,00
AC, BE	7,00
AD, EF	2,00
AE, BC, DF	28,50
AF, DE	6,00
BD, CF	-20,50
BF, CD	-25,00
ABD, CDE, ACF, BEF	11,75
ABF, ACD, BDE, CEF	12,75

ensayos y la estimación de los efectos de las distintas variables. El valor numérico de la última columna indica la variación en el desprendimiento de polvos que tiene lugar como consecuencia de cambiar dicha variable desde el nivel bajo al nivel alto. También se incluyen los efectos de segundo orden, es decir, los que se deben a la combinación de dos variables, así como los efectos de tercer orden no confundidos con los de variables independientes.

Para distinguir entre los efectos realmente significativos de aquellos debidos al error experimental se utilizó una representación gráfica de Daniel (11), que se muestra en la figura 2. Previamente, se determinó que la distribución de los residuos se ajustaba a una recta en papel probabilístico normal, confirmando así que el error experimental sigue una distribución normal. Aquellos efectos que obedecen al azar se ajustan en el gráfico semilogarítmico de Daniel a una recta, mientras que los efectos significativos aparecen claramente fuera de la recta ajustada. A pesar de su simplicidad, el análisis gráfico de Daniel es más eficaz que el análisis gráfico de la varianza como técnica de análisis estadístico, cuando, como en este caso, no se han replicado los experimentos y por lo tanto, no se puede estimar con precisión qué interacciones de alto orden, que aparecen confundidas con los efectos de las variables principales, son despreciables (8).

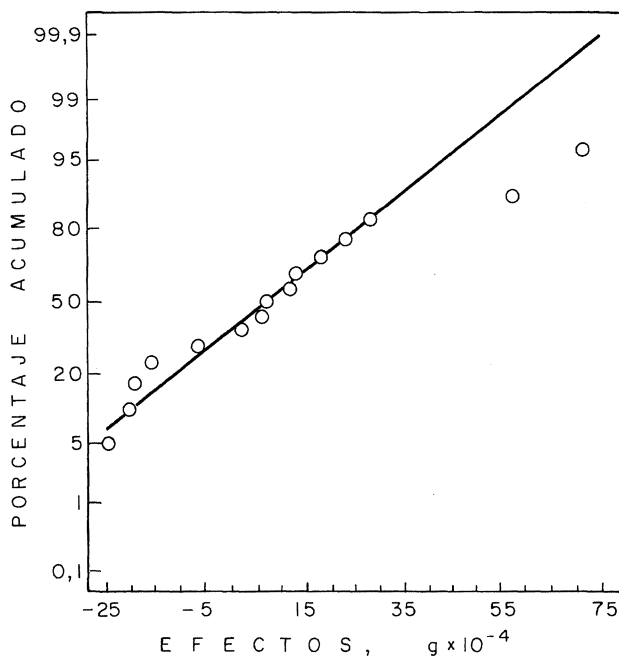


FIG. 2.— Representación gráfica de Daniel de los efectos. Los significativos se apartan de la recta ajustada.

FIG. 2.— Daniel's plot (normal probability plot) of effects. The important effects fall off the adjusted straight line.

En este caso, puede concluirse que los efectos con valores de 71,25 y 57,75, debidos respectivamente al espesor del recubrimiento y a la temperatura, son los realmente significativos, ya que se apartan claramente de la línea recta. En términos prácticos, los resultados obtenidos indican que un incremento del espesor del recubrimiento desde 20 a 40 g/m<sup>2</sup> provoca un incremento de 0,0071 g en el valor del polvo desprendido, mientras que un aumento de temperatura desde 60 a 70 °C da lugar a un incremento de 0,0058 g en la cantidad de polvo.

En menor medida, también son significativos los efectos debidos a la presencia de un *flash* previo de níquel y los de la velocidad relativa cátodo-electrólito. En ambos casos, el paso desde el nivel bajo al nivel alto reduce el desprendimiento. Así, la presencia del *flash* de níquel proporciona una reducción media de 0,0015 g en el polvo desprendido, mientras que el aumento de velocidad de flujo desde 1 a 2 m/s proporciona una reducción de 0,019 g en el peso de polvo.

## 2.4. Interpretación y discusión de resultados

Los resultados confirman que el espesor del depósito es la variable de mayor influencia, tal como se indica en otros trabajos (4). Como consecuencia de interés se destaca que la influencia del espesor obliga a un compromiso entre la resistencia a la corrosión, que aumenta al aumentar el espesor (2), y el desprendimiento de polvos en prensas, que también aumenta con el espesor de la capa de aleación obtenida.

Asimismo, aunque en menor medida, la presencia del *flash* previo de níquel permite mejorar la adherencia del recubrimiento y reducir el desprendimiento de polvos, confirmando los resultados de otros trabajos (9 y 10).

El espesor del recubrimiento y la aplicación de una capa intermedia son, sin embargo, cualidades del depósito habitualmente seleccionadas por el fabricante de automóviles, dependiendo de las exigencias anticorrosivas y del tipo de pieza de la carrocería. No ocurre así con las variables temperatura y velocidad relativa cátodo-electrólito, que son factores regulables y característicos del proceso de fabricación.

La interpretación y la justificación de los importantes efectos de la temperatura de trabajo del baño llevan, de forma inmediata, a la consideración de sus efectos sobre la composición del depósito. En efecto, tal como se indicó en el apartado 2.2., la temperatura es un parámetro de control que permite regular el contenido de níquel dentro de los límites considerados aceptables, es decir, entre el 10-15 % Ni, que es el intervalo considerado de máxima resistencia a la corrosión.

Por otra parte, la velocidad relativa cátodo-electrólito también afecta a la composición de la aleación obtenida, tal como se muestra en la figura 3. Un incremento de esta velocidad provoca una ligera disminución del contenido de níquel de la aleación, con independencia de la densidad de corriente aplicada. La figura 4, por otra parte, muestra que los incrementos de temperatura desde 60 a 70 °C dan lugar también a un incremento del contenido de níquel de la aleación. Ambos fenómenos son característicos de la electrodeposición anómala en baños ácidos de aleaciones Zn-Ni, encontrándose similares resultados incluso con diferentes composiciones y formulaciones de baños (12 y 13).

El hecho significativo en este caso es que los cambios de estas variables que permiten disminuir el contenido de níquel son también los cambios que, de acuerdo con los resultados del apartado anterior, permiten lograr una significativa disminución de la cantidad de polvo desprendido. Esto sugiere que la composición de la aleación, aún dentro del rango estándar 11-14 % Ni, puede ser un factor determinante del nivel de desprendimiento de polvos que tiene lugar durante los procesos de conformación.

### 3. EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN

Para confirmar esta hipótesis, se llevó a cabo una segunda etapa de la investigación, enfocada a determinar la influencia de la composición de la aleación. Debido a que la composición provoca cambios en la estructura de los depósitos y que esta estructura es determinante para la resistencia a la corrosión obtenida,

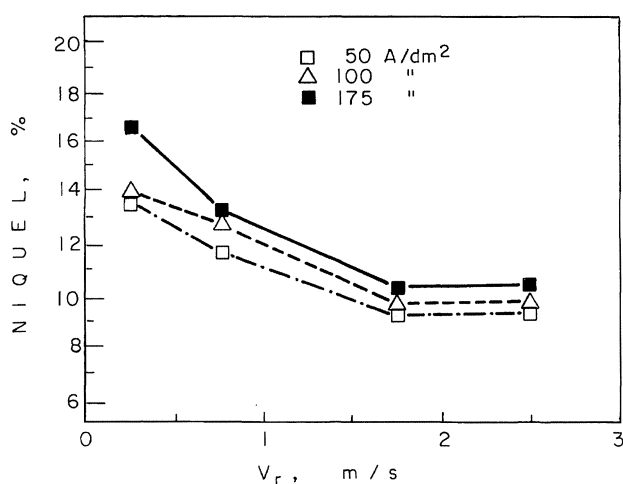


FIG. 3.— Influencia de la velocidad relativa cátodo-electrólito sobre la composición de la aleación.

FIG. 3.— Influence of flow velocity of electrolyte on the Zn-Ni alloy composition.

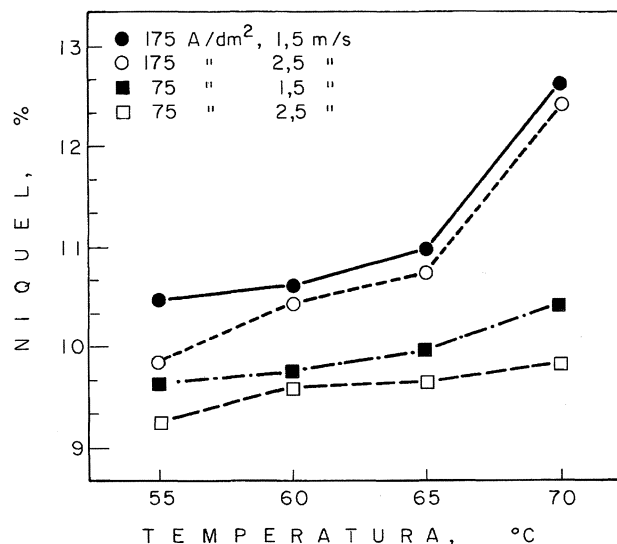


FIG. 4.— Influencia de la temperatura del baño sobre la composición de la aleación.

FIG. 4.— Influence of bath temperature on the alloy composition.

nida, se estudia en esta etapa tanto el efecto de la composición química como el de la estructura sobre el desprendimiento de polvo.

#### 3.1. Condiciones operatorias

Para la obtención de un amplio número de muestras con contenidos variables de níquel y diferentes condiciones de proceso, se estableció un diseño compuesto central con 26 experimentos, en el que se consideraron como variables la temperatura, la densidad de corriente y la velocidad relativa cátodo-electrólito. En este caso, los pretratamientos de desengrase y decapado se emplearon en su nivel alto, tal como se indica en la tabla I, y no se aplicó la capa intermedia de níquel. Se seleccionaron los tiempos de electrodeposición para obtener, en todos los casos, muestras de espesor constante de 20 g/m<sup>2</sup>. La tabla IV muestra las condiciones operatorias utilizadas para la electrodeposición en planta piloto.

La caracterización de las muestras incluyó tanto la determinación analítica de las composiciones como la determinación de las estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X. Las modificaciones superficiales provocadas por la deformación plástica se estudiaron por microscopía electrónica de barrido, MEB, en un equipo ISI DS130.

#### 3.2. Composición de las aleaciones

La composición de las aleaciones obtenidas para cada combinación de variables se incluye en la tabla V.

TABLA IV.- Rango de variables de electro-deposición empleadas para la obtención de aleaciones con 9-15 % Ni

TABLE IV.- Selected range of electroplating conditions to obtain alloys with 9-15 % Ni

Temperatura, °C	Velocidad, m/s	Densidad de corriente, A/dm <sup>2</sup>	Tiempo, s
60	0,5	50	15
62,5	1	75	10
65	1,5	100	7,5
67,5	2	125	6
70	2,5	150	5

### 3.3. Estructuras de los depósitos

Se encontró que las muestras con contenido de níquel inferior a 10,54 %, obtenidas a baja temperatura, presentan una estructura bifásica  $\eta + \gamma$ . Por encima de este valor, la estructura es únicamente de fase  $\gamma$ . En todos los casos, el pico de mayor intensidad en los espectros es el correspondiente a la distancia  $d_{hkl} = 2,11 \text{ \AA}$ , correspondiente a planos de índices (411) de la fase  $\gamma$  paralelos a la superficie del sustrato. Junto a éste, se detectaron otros picos menores de la misma fase, con intensidades siempre inferiores al 7 % de la máxima, correspondientes a planos de índices (600), (552) y (321). Los picos correspondientes a los planos (321) aparecen exclusivamente en las tres muestras con estructura bifásica  $\eta + \gamma$ .

En las aleaciones bifásicas, la presencia de fase  $\eta$  Zn(Ni) se pone de manifiesto por los picos correspondientes a la difracción sobre planos de índices (101) con  $d_{hkl} = 2,09 \text{ \AA}$  y por un pico de menor intensidad correspondiente a los planos (100) con  $d_{hkl} = 2,31 \text{ \AA}$ .

La intensidad relativa del pico en  $d_{hkl} = 2,09 \text{ \AA}$  de la fase  $\eta$  con respecto al pico en  $d_{hkl} = 2,11 \text{ \AA}$  de la fase  $\gamma$  disminuye al aumentar el contenido de níquel, pasando de un 66,7 % para la muestra con 9,15 % Ni a un 36 % para la muestra con 10,54 % Ni, y desaparece para contenidos de níquel superiores, poniendo de manifiesto la transición entre la zona  $\eta + \gamma$  a la zona monofásica  $\gamma$  en este intervalo de composiciones.

Los resultados obtenidos, en cuanto a estructuras cristalinas, coinciden significativamente con los encontrados en un estudio anterior sobre las estructuras y textura de aleaciones Zn-Ni obtenidas en baños de cloruros (14).

### 3.4. Desprendimiento de polvos

La determinación de la cantidad de polvos desprendidos durante las operaciones de conformado se

TABLA V.- Condiciones de electrodeposición y composición de los depósitos obtenidos. Baño de sulfatos con  $[Ni] / [Ni + Zn] = 0,55$  y 100 g/l de sulfato sódico

TABLE V.- Electroplating conditions and observed nickel content in the zn-Ni alloy coatings. Sulfate baths with  $[Ni] / [Ni + Zn] = 0.55$  and 100 g/l of sodium sulfate

Temperatura, °C	Velocidad, de flujo, m/s	Densidad de corriente, A/dm <sup>2</sup>	Composición, % Ni
60	2,5	50	9,15
60	1,5	100	10,10
60	2,5	150	10,54
60	0,5	150	12,30
60	9,5	50	11,65
62,5	2	75	11,90
62,5	1	75	12,93
62,5	1	125	13,10
62,5	2	125	12,48
65	1,5	100	13,09
65	0,5	100	13,55
65	1,5	150	12,96
65	1,5	100	12,72
65	2,5	100	12,10
65	1,5	100	13,14
65	1,5	50	11,73
65	1,5	100	13,03
67,5	2	125	13,35
67,5	2	75	12,26
67,5	1	125	13,71
67,5	1	75	13,79
70	0,5	50	13,44
70	0,5	150	14,43
70	2,5	150	13,45
70	1,5	100	14,14
70	2,5	50	12,07

llevó a cabo mediante el ensayo de doblado a 180°, tal y como se indica en el apartado 2.1. Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la figura 5, en función del contenido de níquel de la aleación y de la estructura cristalina de la misma.

El mejor comportamiento se obtiene con las muestras de estructura bifásica con contenido de níquel inferior al 10,54 %. Con estructuras monofásicas  $\gamma$ , y en el rango estudiado, el desprendimiento aumenta conforme aumenta el contenido de níquel.

### 3.5. Mecanismos de desprendimiento

La justificación de los efectos de la composición requiere un conocimiento previo de los mecanismos que actúan en el desprendimiento de polvos de los depósitos. En condiciones de deformación en las que predominan los esfuerzos derivados de la



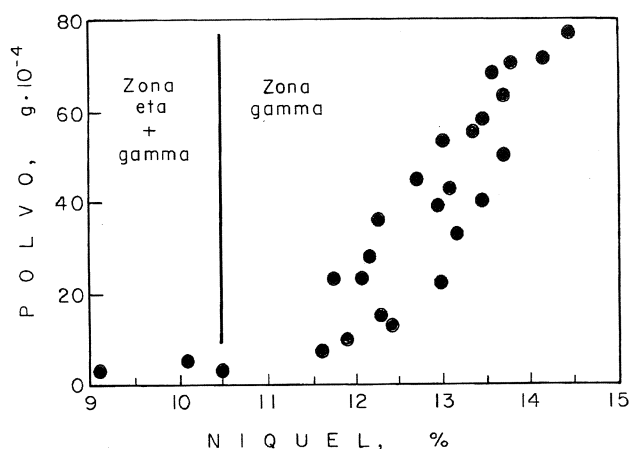


FIG. 5.— Influencia del contenido de níquel y de la estructura de la aleación sobre el desprendimiento de polvos.

FIG. 5.— Influence of alloy composition and structure on powdering from Zn-Ni coatings.

fricción con la matriz, pero no existe deformación plástica apreciable del metal base, el desprendimiento de los recubrimientos de cinc puro se debe fundamentalmente a la deformación plástica del recubrimiento y a fenómenos de gripado con el acero de las matrices y punzones de embutición. Por el contrario, las aleaciones Zn-Ni presentan menor tendencia al gripado con la matriz (2 y 15) y no sufren prácticamente deformación plástica. Ello, unido a que se requieren depósitos de menor espesor para garantizar una resistencia a la corrosión equivalente, justifica el menor desprendimiento observado en prensas cuando se emplean chapas recubiertas con Zn-Ni. Las diferencias de comportamiento pueden apreciarse en las figuras 6 y 7, tomadas de un trabajo anterior (15). La figura 6 muestra el aspecto de un recubrimiento de cinc electrolítico tras haber sido sometido a un ensayo de fricción (16) entre mordazas planas de acero templado, observándose una total plastificación del recubrimiento bajo la acción de los esfuerzos de cizalladura. La figura 7 muestra el aspecto de un recubrimiento Zn-Ni sometido a un ensayo similar, observándose una ligera deformación superficial; sin embargo, la morfología de tipo globular característica de estas aleaciones no se ve prácticamente afectada por el proceso.

El comportamiento es diferente cuando, como en este caso, se emplea un ensayo que provoca intensas deformaciones en el metal de base y, como consecuencia, en el recubrimiento. Las figuras 8, 9 y 10 muestran, respectivamente, el aspecto del depósito en la zona de doblado de muestras con recubrimiento de cinc puro electrolítico, y el de dos muestras obtenidas en este trabajo, una con 10,1 % Ni y estructura bifásica  $\eta + \gamma$ , y otra con 13,55 % Ni y estructura monofásica  $\gamma$ .

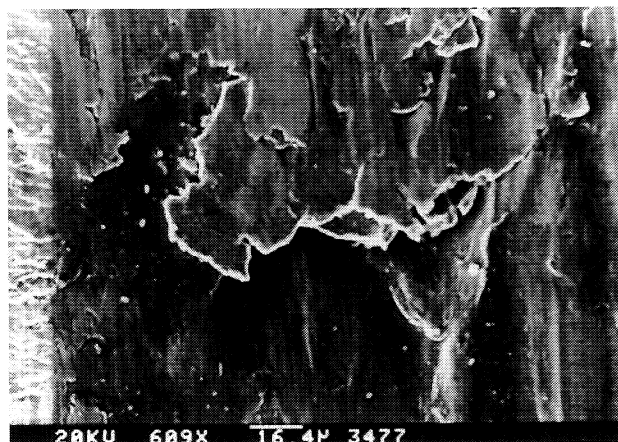


FIG. 6.— Aspecto observado con MEB de un recubrimiento electrolítico de 70 g/m<sup>2</sup> de Zn tras un ensayo de multifricción plana. Lubricante: Aceite de protección anticorrosiva, 2 g/m<sup>2</sup>.

FIG. 6.— SEM image of a 70 g/m<sup>2</sup> Zn electroplated sheet after the multifriction test. Lubrication: 2 g/m<sup>2</sup> of antirust oil.

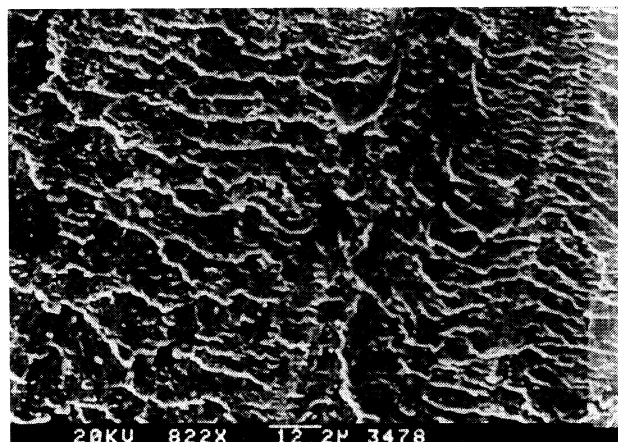


FIG. 7.— Aspecto observado con MEB de un recubrimiento Zn-Ni (11,9 % Ni), tras un ensayo de multifricción plana. Lubricante: Aceite de protección anticorrosiva, 2 g/m<sup>2</sup>.

FIG. 7.— SEM image of a Zn-Ni (11.9 % Ni) coating after the multifriction test. Lubrication: 2 g/m<sup>2</sup> of antirust oil.

Debido a su alta ductilidad, el recubrimiento de cinc se pliega sobre sí mismo plásticamente, pero permanece adherido al metal de base. En la cresta del pliegue es apreciable la morfología original de los cristales de cinc. Un resultado similar se aprecia en la muestra con 10,10 % Ni (Fig. 9), en la que se observa la deformación plástica sufrida por el depósito. El recubrimiento de aleación monofásica con 13,55 % Ni, en cambio, es incapaz de seguir la deformación del acero durante el doblado, agrietándose y desprendiéndose del metal de base en la zona



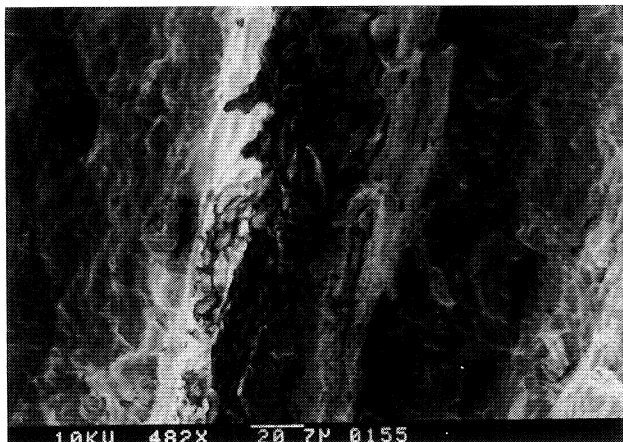


FIG. 8.— Ensayo de doblado a 180°. Aspecto observado con MEB del depósito en el eje de doblado. Recubrimiento de cinc electrolítico de 70 g/m<sup>2</sup>.

FIG. 8.— SEM image of a 70 g/m<sup>2</sup> electroplated Zn coating after the 180° bending test (micrographs

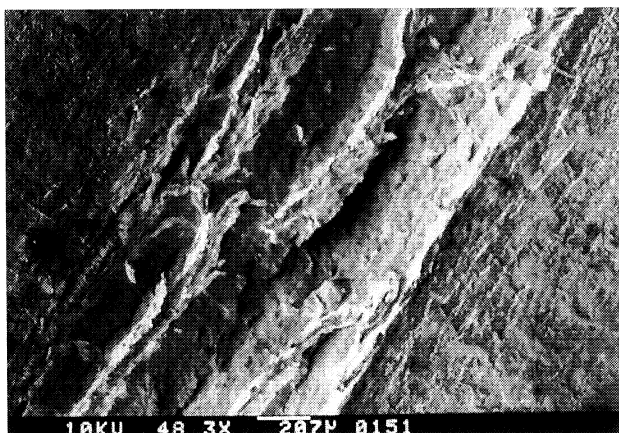


FIG. 9.— Ensayo de doblado a 180°. Aspecto observado con MEB del depósito en el eje de doblado. Recubrimiento de Zn-Ni con 10,10 % Ni. Estructura  $\eta + \gamma$ .

FIG. 9.— SEM image of a Zn-Ni (10.10 % Ni) alloy coating after the 180° bending test. Structure of the alloy was  $\eta + \gamma$ .

de máxima deformación. Similares resultados se producen con otras muestras con alto contenido de níquel.

Los resultados ponen de manifiesto que el mecanismo de desprendimiento predominante en recubrimientos de Zn-Ni está provocado por la baja ductilidad de los depósitos, que impiden al recubrimiento seguir las deformaciones del metal de base. Ensayos mecánicos realizados por Shibuya (1) sobre aleaciones con 12 % Ni proporcionan valores de 260 MPa para la carga de rotura y alargamientos de sólo el 0,7 %. La baja ductilidad de los depósitos de Zn-Ni

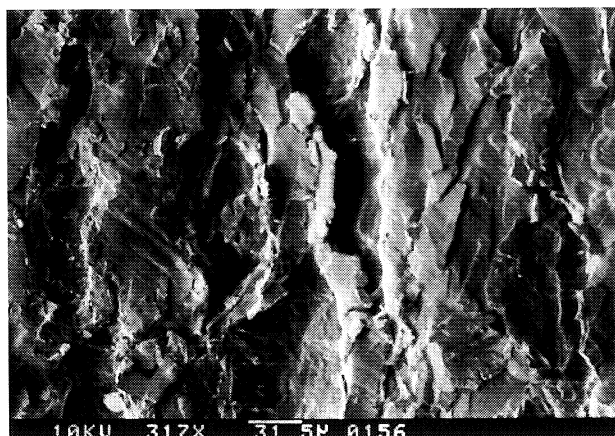


FIG. 10.— Ensayo de doblado a 180°. Aspecto observado con MEB del depósito en el eje de doblado. Recubrimiento de Zn-Ni con 13,55 % Ni. Estructura  $\eta + \gamma$ . Se aprecia la fractura del depósito en pequeñas partículas.

FIG. 10.— SEM image of a Zn-Ni (13.55 % Ni) alloy coating after the 180° bending test. Structure of the alloy was monophase  $\eta + \gamma$ . Cracking and flaking of coating can be observed.

se pone también de manifiesto por la presencia de grietas en los depósitos, que son visibles en muchos casos inmediatamente después de la electrodeposición (17 y 18).

El ensayo de doblado utilizado reproduce las condiciones de deformación severa que tienen lugar en operaciones de embutición profunda, por lo que los resultados obtenidos en este trabajo son extrapolables a dichas condiciones de embutición. No obstante, este ensayo de doblado no reproduce totalmente las severas condiciones de fricción con la matriz encontradas en los procesos reales de embutición. Así, el ensayo empleado resulta adecuado para determinar la sensibilidad al agrietamiento y el desprendimiento de polvos de las aleaciones Zn-Ni por efecto de la deformación del metal de base, pero no resulta apropiado si los ensayos se realizan sobre recubrimientos electrolíticos de cinc puro, que presentan un mecanismo de deformación diferente. En este caso, resultan preferibles ensayos de embutición en copa o ensayos de fricción en los que intervenga tanto el fenómeno de deformación del metal de base como los efectos superficiales de contacto.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS. EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN Y DE LA ESTRUCTURA

A la vista de los resultados y de las consideraciones contempladas en los apartados anteriores, las diferencias encontradas en el peso de los polvos desprendidos parecen obedecer a la diferente ductilidad

de los mismos conforme cambia el contenido de níquel de la aleación. El efecto del espesor es también determinante. Sin embargo, debe atribuirse al mayor peso de las partículas desprendidas.

Los cambios de ductilidad al incrementarse el contenido de níquel pueden asociarse con el efecto de endurecimiento provocado por un mayor contenido de este metal. Varios estudios coinciden en señalar que la dureza de las aleaciones Zn-Ni electrodepositadas aumenta siempre al incrementarse el contenido de níquel, tanto en la zona bifásica  $\eta + \gamma$  como en la zona monofásica  $\gamma$  (2 y 19-21). No obstante, la estructura de la aleación es también determinante del comportamiento observado. Los valores mínimos de desprendimiento se obtienen en muestras recubiertas con aleaciones Zn-Ni de estructura bifásica  $\eta + \gamma$ . El mejor comportamiento debe atribuirse a la presencia de fase  $\eta$  dúctil, lo que proporciona al depósito un comportamiento plástico suficiente para soportar sin rotura las deformaciones del ensayo de doblado. Entre las aleaciones Zn-Ni, el empleo de aleaciones con estructura bifásica, es decir, con contenidos de níquel por debajo del 10,5 % Ni, presentaría, por tanto, evidentes ventajas en cuanto al desprendimiento de polvos. Esta solución, sin embargo, resulta inviable desde el punto de vista práctico debido a la menor resistencia a la corrosión de estas aleaciones en comparación con las monofásicas  $\gamma$ .

Las aleaciones con estructura  $\gamma$  se caracterizan globalmente por su baja ductilidad. Sin embargo, los cambios observados en el desprendimiento de polvos dentro del campo de composiciones donde existe esta fase son lo suficientemente significativos y permiten establecer que no existe un comportamiento homogéneo en el rango de interés industrial, comprendido entre el 11 y el 14 % Ni. La evolución del desprendimiento conforme aumenta el contenido de níquel, mostrada en la figura 5, indica que ligeros cambios en la composición pueden afectar de forma notable a la ductilidad y al desprendimiento de polvos del depósito.

Desde un punto de vista práctico, la optimización de la respuesta anticorrosiva y del comportamiento en prensas requiere la utilización de aleaciones monofásicas  $\gamma$  con el mínimo contenido de níquel necesario para garantizar dicha estructura. Ello se consigue, independientemente del proceso, con aleaciones cuyo contenido de este metal se encuentra en un estrecho margen comprendido entre 10,5 y 11,5 % Ni.

Por tanto, resulta inadecuado considerar como equivalentes, bajo una misma designación, las distintas aleaciones Zn-Ni en el amplio intervalo de 10-15 % Ni, aun siendo todas monofásicas  $\gamma$  y presentando una resistencia a la corrosión superior a los recubrimientos de cinc puro. Los cambios de dureza y de ductilidad de la aleación en este margen de

composiciones provocan un apreciable incremento del peso de los polvos desprendidos del depósito.

## 5. CONCLUSIONES

Con objeto de disminuir el desprendimiento de polvos de los depósitos de Zn-Ni durante la embutición, se ha estudiado la influencia de distintos factores asociados con el proceso de electrodeposición y con las características del recubrimiento. Como conclusiones más importantes, cabe destacar las siguientes:

El desprendimiento de polvos disminuye al reducir el espesor del depósito y la temperatura del baño de electrodeposición. La aplicación de una capa intermedia de níquel y el empleo de altas velocidades relativas cátodo-electrolito contribuyen también, en menor medida, a reducir el desprendimiento.

Los cambios de temperatura y de la velocidad relativa afectan a la composición de la aleación. Sus efectos sobre el desprendimiento son atribuibles a las variaciones del contenido de níquel. Para aleaciones con composiciones entre 9 y 15 % Ni, se encuentra que el desprendimiento de polvos es muy sensible a ligeros cambios en la composición y en la ductilidad de la aleación electrodepositada.

Los menores valores de desprendimiento se obtienen en aleaciones con contenidos de níquel inferiores al 10,5 %, debido a la mayor ductilidad que presentan las estructuras bifásicas  $\eta + \gamma$ . Estas aleaciones, sin embargo, muestran una resistencia a la corrosión inferior a las de estructura monofásica  $\gamma$ , que se obtienen con contenidos superiores al 10,5 % Ni.

Para las aleaciones monofásicas  $\gamma$ , el desprendimiento de polvos aumenta con el contenido de níquel. Este comportamiento se atribuye al efecto de endurecimiento y reducción de ductilidad que provoca el mayor contenido de este metal de las aleaciones. La respuesta óptima se obtiene con depósitos de aleación 10,5-11,5 % Ni, mínimo imprescindible para asegurar que la estructura es monofásica  $\gamma$ .

## Agradecimiento

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Siderúrgica del Mediterráneo, S.A., mediante el Convenio de Investigación núm. 60910064 con la Universidad Politécnica de Valencia.

## REFERENCIAS

- (1) SHIBUYA, A. *Sumitomo Search*, 31 (Nov.), 1985: 75-90.
- (2) YAMATO, K. y col. *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, 12 (Jul.), 1985: 75-84.

- (3) MIURA, N. y col. *Trans. ISIJ*, 23, 1983: 913-922.
- (4) PIMMINGER, M. y col. Zinc-nickel alloy electroplated steel sheet. Production and properties. 3rd. Int. Zinc Coated Sheet Conf. EGGA, ATEG. Barcelona, 6-7 de junio de 1991.
- (5) ANDROSCH, F.M. y col. Laboratory results on high speed Zn-Ni electroplating. Proc. AESF 6th Continuous Strip Plating Symposium, Pittsburgh (EE.UU.), 1990.
- (6) FERRER, C., SAURA, J., CÁRCEL, A. y AMIGÓ, V. Caracterización de aleaciones Zn-Ni-Co sobre chapa laminada en frío para automóviles. Convenio de Investigación SID-MED-Universidad Politécnica de Valencia. Enero de 1992.
- (7) Joint Committee on Powder Diffraction Data. Powder Diffraction File of Inorganic Phases. Int. Center for Diffraction Data. (EE.UU.), 1990.
- (8) BOX, G.E.P., HUNTER, W.G. y HUNTER, J.S. Estadística para investigadores. Ed. Reverté. Barcelona, 1989: 385-481.
- (9) SCHANTZ, J. Pat. EE.UU. 2,149.231. 22 de abril de 1947.
- (10) HIRT, T.A. y DILLON, R.H. Pat. EE.UU. 4,282.073. 4 de agosto de 1981.
- (11) DANIEL, C. *Technometrics*, 1, 1959: 311-341.
- (12) KOMODA, A. y MATSUDA, A. Zn-Ni alloy plating at high current densities. AESF 4th Continuous Strip Plating Symposium. Chicago (EE.UU.), mayo de 1984.
- (13) AMIGO, V. y CÁRCEL, A. Proc. VIII Congreso Nacional de Ingeniería Química. Ciencia y Tecnología de Materiales Metálicos. Madrid, marzo de 1989.
- (14) CÁRCEL, A. y FERRER, C. *Rev. Metal. Madrid*, 29 (2), 1993: 83-91.
- (15) CÁRCEL, A., FERRER, C. y SAURA, J. Comportamiento tribológico en la embutición de elementos de carrocerías para automóviles. Proc. 1º Cong. Iberoamericano de Ingeniería Mecánica. Madrid, septiembre de 1993.
- (16) HOCHON, B. y col. Methods for evaluating the formability of precoated sheet metal and repercussions on the quality of car components. I.D.D.R.G. Biennial Congress. Colonia (R.F.A.), 1986.
- (17) KOSTERS, K. y col. Gravigal-ZnNi electroplated steel sheet. AESF Fifth Continuous Strip Plating Symposium, Dearborn. Michigan (EE.UU.), mayo de 1987.
- (18) KELLER, J. y col. Feasibility and properties of Zn-Ni electroplated steel sheet. Proc. Int. Conf. on Zn and Zn alloy coated steel sheet. ISIJ. Tokio (Japón), 1989: 161-169.
- (19) RAJAGOPALAN, S.R. *Met. Finish.* 70 (Dic.), 1972: 52-56.
- (20) RAMAN, V. y col. *Met. Finish.*, 81 (May.), 1983: 85-90.
- (21) CÁRCEL, A. y FERRER, C. Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion. Vol 1. The Institute of Materials. (R.U.), 1993: 315-323.