

FORMAZIONE DI CRICCHE RADIALI NELLE FASI INTERMETALLICHE SU ACCIAI ZINCATI SOTTOPOSTI A FLESSIONE

V. Di Cocco¹, F. Iacoviello¹, S. Natali²

¹ Università di Cassino, DiMSAT, via G. Di Biasio, 43 – 03043 Cassino (Fr)

² Università di Roma “La Sapienza”, ICMMPM via Eudossiana, 18 – Roma

SOMMARIO

La zincatura a caldo è uno dei metodi contro la corrosione più utilizzati nelle applicazioni civili ed industriali, è generalmente effettuata su prodotti finiti ed è realizzata prevalentemente su lamiere e trafilati. Tuttavia i prodotti zincati subiscono durante il processo di rivestimento, sensibili sollecitazioni di natura termica che ne possono compromettere la funzionalità; inoltre una volta messi in opera possono danneggiarsi in modo significativo per effetto delle sollecitazioni applicate.

In questo lavoro è stato affrontato lo studio del comportamento meccanico a flessione di rivestimenti zincati, realizzati per immersione in bagni a 460°C, contenenti quattro diversi tenori di piombo (dallo 0 all'1%) per quattro diversi tempi da 60 a 900 secondi.

La formazione delle cricche delle fasi intermetalliche è stata analizzata al microscopio ottico (LOM) ed è stata valutata la loro densità in corrispondenza della superficie sollecitata a trazione.

INTRODUZIONE

La zincatura a caldo è uno dei metodi contro la corrosione più utilizzati in quanto unisce un basso costo di realizzazione ad una efficace protezione galvanica del substrato [1]. Questa è ottenuta tramite la formazione di una barriera protettiva che isola l'acciaio dall'ambiente esterno [2-3].

La formazione del rivestimento è controllata dall'interdiffusione tra zinco e ferro ed è caratterizzata tenori di ferro crescenti dall'esterno del rivestimento fino al contatto con la superficie del metallo base. Il tenore di ferro nel rivestimento determina la formazione di alcune fasi intermetalliche, le cui strutture cristallografiche sono riportate in Tabella 1 [4].

Tabella 1 – Struttura cristallografica dei composti intermetallici presenti nella zincatura.

| Fase | Struttura cristallina |
|-----------------------|-----------------------|
| Γ - Γ_1 | CCC-CFC |
| δ | Esagonale |
| ζ | Monoclina |
| η | Esagonale compatta |

La fase più esterna (Figura 1) è la η il cui contenuto massimo di ferro è 0.3% (wt). Si tratta di una fase generata dalla solidificazione dello zinco del bagno, nel quale il contenuto di ferro, per effetto della saturazione del bagno, non è nullo. La η ha la struttura cristallina esagonale compatta tipica dello zinco puro.

All'aumentare del tenore di ferro si forma la fase ζ la cui morfologia è tipicamente colonnare, ma può modificarsi all'aumentare del tempo di immersione e presentarsi in forme non orientate. Il contenuto di ferro varia tra il 5 ed il 6% ed il suo comportamento meccanico risulta essere più fragile rispetto alla fase η .

Per tenori di ferro compresi tra il 7 e l'11.5%, si ha la formazione della fase δ , il cui comportamento è ancora più fragile. Tale fase, insieme alla η è la prima che si forma durante il processo, mentre la fase ζ si forma solo in tempi successivi.

Per tenori di ferro ancora più alti si forma la fase Γ , il cui spessore è talmente limitata da renderla difficilmente osservabile al microscopio ottico.

La cinetica di formazione delle fasi intermetalliche è condizionata dai parametri chimici e fisici del processo.

Il principale parametro chimico è la composizione del bagno. Infatti, oltre allo zinco, possono essere presenti altri elementi che portano vantaggiose modifiche sia alla cinetica del processo sia alla morfologia del rivestimento [3].

Fra tutti i componenti addizionati i principali sono: il ferro, l'alluminio, il piombo e il rame.

Il ferro limita la bagnabilità del materiale ed aumenta la viscosità del bagno.

L'interdiffusione tra ferro e zinco in prossimità dell'interfaccia, porta alla presenza di piccole quantità di ferro nel bagno. Tuttavia quest'ultimo è scarsamente solubile e precipita sul fondo come scoria [5-7].

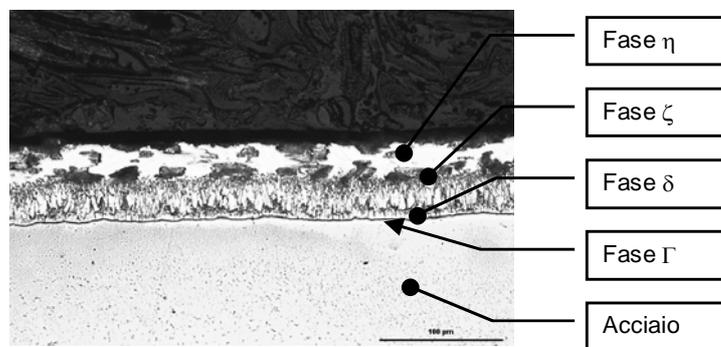


Figura 1 – Sezione del rivestimento di zinco ottenuto per immersione di 60 secondi in bagno di zinco senza piombo a 460°C: attacco nital 2% per 45 secondi [8].

L'alluminio garantisce al rivestimento un aspetto brillante, inoltre, già in tenori superiori allo 0,01% in peso svolge un'efficace azione d'inibizione alla crescita dei composti intermetallici nel sistema ferro-zinco. Ma la sua presenza in tenori superiori allo 0.05% comporta vaste problematiche di reattività per una diretta interazione con il flussante. Il piombo viene aggiunto in misura variabile tra 1÷2% in peso; la sua funzione è legata:

- al procurato incremento della velocità di fusione dello strato di zinco, inizialmente solidificato sulla superficie del pezzo;
- ad un sensibile effetto di stabilizzazione della temperatura del bagno;
- al tipico aspetto superficiale caratterizzato dalla fioritura (paillettes o shpngle).

La sua bassa solubilità nello zinco fuso comporta, come per il ferro, la precipitazione sul fondo della vasca.

L'aggiunta di rame, minore dell'1% in peso, è determinante per consentire una migliore resistenza alla corrosione.

Anche la composizione chimica dell'acciaio è molto importante. In particolare sia un alto contenuto di carbonio, sia la presenza di inclusioni non metalliche (solfuri ed ossidi) limitano quei fenomeni diffusivi che sono alla base della formazione del rivestimento.

Inoltre silicio e fosforo controllano anch'essi i fenomeni di interdiffusione e condizionano lo spessore del rivestimento. In particolare, per tenori di silicio fino allo 0.06% (acciaio reattivo o di Sandelin) si assiste all'aumento dello spessore a parità delle altre condizioni operative. Per tenori di silicio compresi tra 0.06 e 0.20 (acciai ipersandelin) si assiste ad una diminuzione della reattività all'aumentare del contenuto di silicio. Per tenori ancora superiori la reattività cresce.

I parametri fisici principali sono essenzialmente la temperatura del bagno fuso, generalmente intorno a 450-460 °C, ed il tempo di immersione, scelto in modo compatibile con gli spessori minimi di rivestimento richiesti [9-10].

Per ottenere superfici zincate omogenee, con assenza di difetti, si ricorre ad alcune operazioni preliminari di preparazione delle superfici. Per migliorare i fenomeni di diffusione, occorre che le superfici siano esenti da qualsiasi impurezza. Le impurezze di natura oleosa vengono eliminate mediante lavaggi in bagni con tensioattivi, mentre le impurezze quali ossidi o idrossidi sono eliminate mediante decapaggi in soluzioni acide. Inoltre prima dell'immersione in bagno, la superficie viene ricoperta da un sottile strato di sale di zinco – cloruro – ammonio (flussaggio). Il sale che si depone sulla superficie:

- protegge la superficie prima dell'immersione;
- protegge la superficie dalle ossidazioni ad elevata temperatura durante l'immersione nel bagno;
- favorisce i fenomeni di diffusione fungendo da catalizzatore.

L'azione protettiva prima della immersione si ha in quanto il sottile strato di sale costituisce una piccola barriera che separa la superficie dall'ambiente esterno; in alcuni flussanti si può avere anche un leggero potere decapante che elimina il residuo di ossidazione durante la sosta prima dell'immersione. La protezione durante l'immersione si ha per formazione di un'atmosfera a base di fumi ammoniacali, fortemente riducenti, conseguente alla sublimazione del sale di flussaggio a contatto con il bagno ad alta temperatura.

Le operazioni di immersione e di estrazione sono molto importanti per ottenere rivestimenti omogenei e privi di difetti.

MATERIALI E METODI

Sono state effettuate zincature su lamierini di acciaio ipersandelin la cui composizione chimica è riportata in Tabella 2.

Tabella 2 – Composizione chimica dell'acciaio utilizzato per la realizzazione dei provini [wt%].

| C | Si | Mn | P | S | N | Al |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 0.090 | 0.167 | 0.540 | 0.010 | 0.004 | n.d. | 0.051 |

I lamierini, di forma rettangolare 80x25x3mm, sono stati forati (\varnothing 5mm) per permettere un adeguato afferraggio sia durante il processo di zincatura, sia durante le operazioni di deformazione.

Successivamente sono stati sottoposti alle seguenti operazioni:

- sgrassaggio, effettuato a freddo, mediante una soluzione acquosa contenente tensioattivi;
- decapaggio, effettuato in una soluzione contenente il 18% in volume di H_2SO_4 a 50°C per 4 - 25 minuti, in funzione dello stato superficiale dei provini;
- flussaggio, effettuato alla temperatura ambiente in soluzione contenente 280g/l di $ZnCl_2$ e 220 g/l di NH_4Cl per circa 5 minuti;
- essiccazione in corrente di aria calda alla temperatura di circa 70°C.

Fra le operazioni di decapaggio e di flussaggio è stato effettuato un risciacquo in acqua di rete per limitare i trascinalenti di acido nella soluzione flussante.

I rivestimenti sono stati realizzati mediante immersioni in quattro bagni a tenori crescenti di piombo (0, 0.1, 0.5 ed 1%) alla temperatura di $460 \pm 2^\circ C$ per tempi di immersione di 60, 180, 360 e 900 secondi.

I provini zincati sono stati sottoposti a flessione utilizzando il meccanismo di Duncan (Figura 2) che permette:

- di ottenere sollecitazioni di flessione costanti su tutto l'arco deformato;
- di eliminare gli effetti di slittamento e di indeterminazione della posizione di punti di contatto sugli appoggi tipici della convenzionale flessione su quattro punti [11-14].

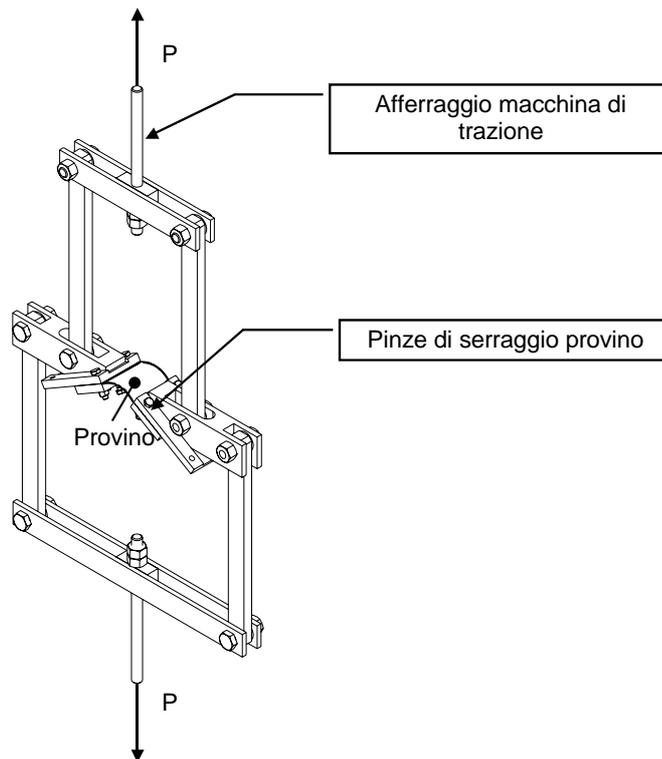


Figura 2 – Meccanismo di Duncan utilizzato per le prove di flessione [11].

Inoltre tale meccanismo permette di ricavare in ogni istante, sia il momento flettente applicato, sia il semiangolo di deformazione del provino.

Tutti i provini sono stati deformati fino ad un semiangolo di 30° e successivamente sezionati per ricavare porzioni di arco di circa 20 mm. I campioni così ottenuti sono stati preparati metallograficamente e sottoposti ad attacco chimico (Nital 2 per 30 secondi).

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati delle prove di flessione effettuate sui provini deformati sono riportati nelle Figure 3 a, b, c, d, dalle quali si può notare l'influenza del tempo di immersione sui valori di momento flettente.

In particolare, nel caso dei provini rivestiti in bagni fino allo 0.5% di piombo (Figure 3 a, b e c) l'influenza del tempo di immersione è evidente:

- la sovrapposizione del tratto rettilineo;
- l'aumento del momento flettente all'aumentare del tempo di immersione;
- la diminuzione della concavità.

Nel caso del bagno contenente l'1% di Pb (Figura 3 d) si ha una forte differenza tra la curva dei rivestimenti ottenuti ad immersioni di 60 secondi e le altre, mentre si ha una sostanziale ininfluenza sui provini zincati a tempi di immersione superiori.

I valori di momento flettente massimo si raggiungono nelle zincature effettuate in bagno contenente lo 0.5% di Pb e ciò è dovuto principalmente al maggiore spessore del rivestimento ottenibile in questo bagno a parità di tempo di immersione.

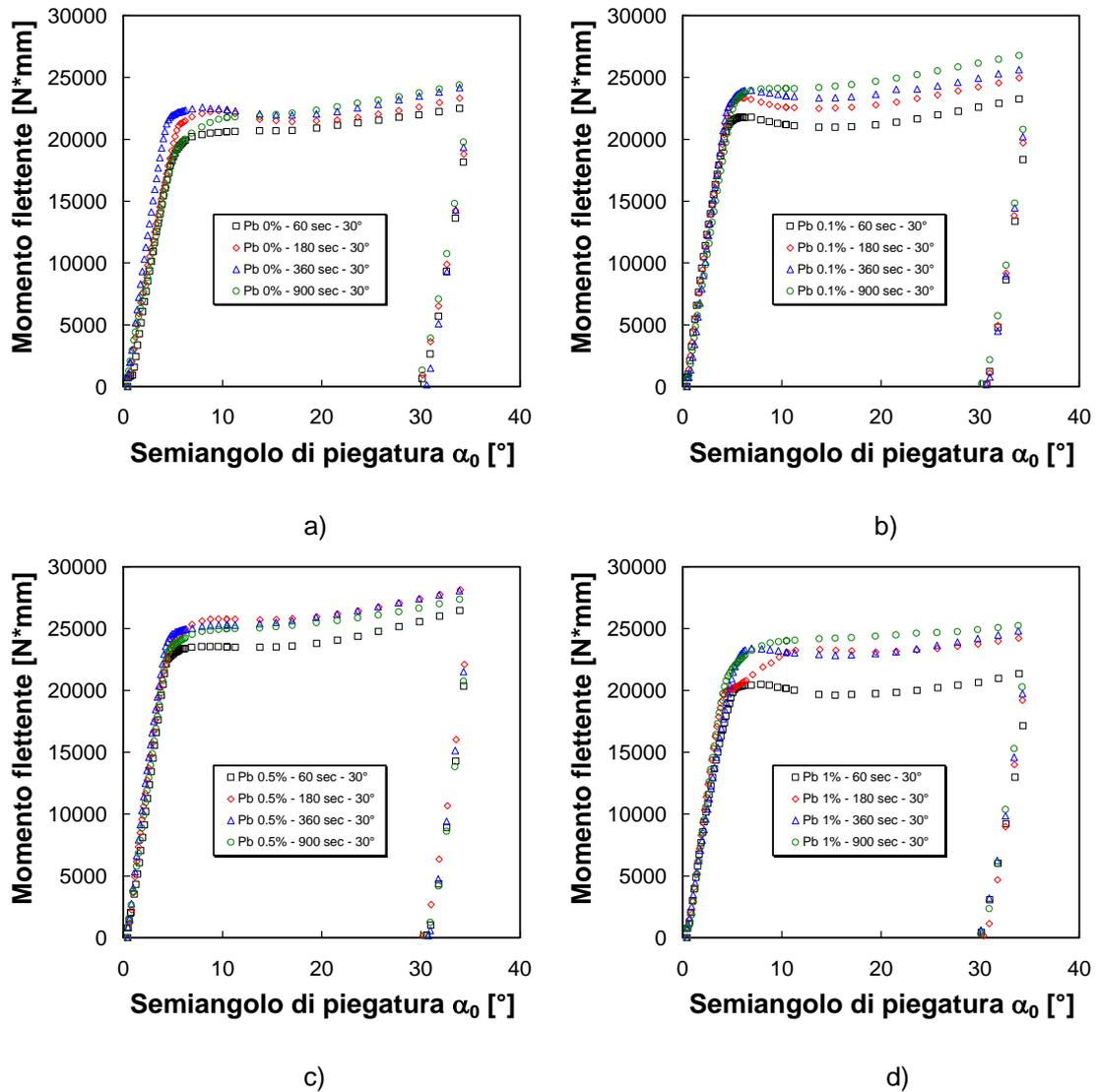


Figura 3 – Curve “Semiangolo di piegatura-Momento flettente” risultate dalle piegature a 30°: a) rivestimento a Pb=0%, b) rivestimenti a Pb=0.1%, c) rivestimenti a Pb=0.5%, d) rivestimenti a Pb=1%.

Dalle analisi metallografiche delle sezioni longitudinali, riportate in Figura 4, si può notare come il danneggiamento delle fasi, inteso come formazione di cricche radiali, riguardi esclusivamente le fasi δ e ζ . La formazione di diversi spessori delle suddette fasi, oltre ad influenzare le curve “semiangolo-momento flettente”, influisce sulla formazione delle cricche radiali.

Nel caso dei rivestimenti generati da bagni contenenti 0.1 e 0.5% di piombo la lunghezza delle cricche risulta essere inferiore nei rivestimenti ottenuti per tempi di immersione di 360 e 900 secondi rispetto a quelli ottenuti per tempi più bassi, mentre nel caso dei rivestimenti ottenuti da bagni senza piombo le cricche hanno una lunghezza maggiore quanto maggiore è il tempo e quindi lo spessore totale del rivestimento. Ciò è dovuto, oltre all'estensione della fase η , soprattutto alla morfologia della fase ζ . Infatti, nel caso di rivestimento con 0.1 e 0.5% di Pb, ottenuto per lunghi tempi di immersione, la morfologia della fase ζ perde il suo aspetto colonnare e diventa più omogenea; di conseguenza i tipici percorsi di propagazione radiale caratteristici delle strutture colonnari ottenibili dai bagni in assenza di piombo ovviamente scompaiono e la nuova morfologia della ζ offre all'avanzamento della cricca una discreta barriera, mentre nel caso di fase ζ a morfologia colonnare, ottenibile per prolungati tempi di immersione in bagno senza piombo, l'unica fase in grado di arrestare la propagazione delle cricche è la sola fase η .

Per quanto riguarda i rivestimenti ottenuti da bagni all'1% di piombo, si nota la formazione di una fase δ molto estesa, mentre si ha la formazione di una fase η il cui spessore diminuisce all'aumentare del tempo di immersione fino ai 360 secondi, dove tale fase risulta essere addirittura assente in alcuni punti.

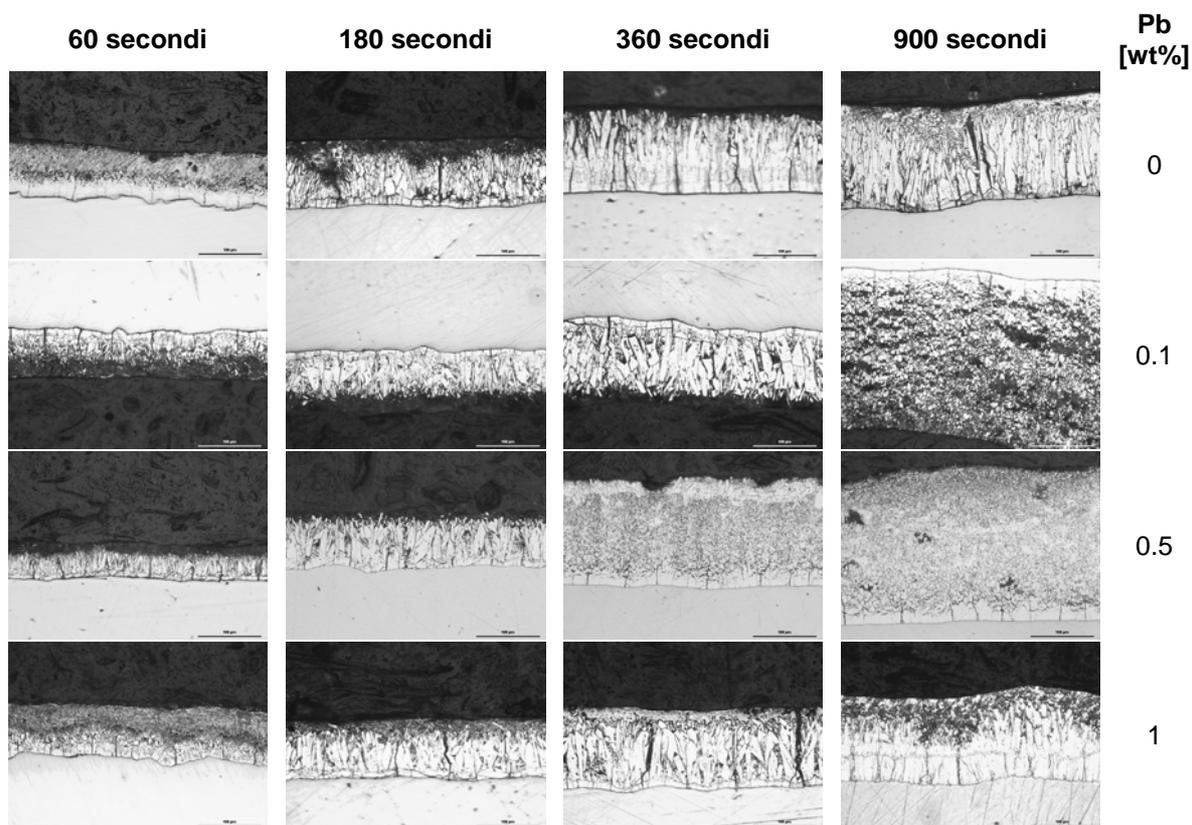


Figura 4 – Analisi metallografica delle sezioni longitudinali delle fasi intermetalliche nei provini sottoposti a flessione con semiangolo di 30°.

La morfologia colonnare conseguente alle zincature ottenute per permanenze in bagno di 180 e 360 secondi influisce sulla formazione delle cricche in maniera diversa rispetto agli altri casi in quanto si passa dalla formazione di cricche in fase δ , che si arrestano direttamente in fase η (rivestimento per 60 secondi), all'affioramento in superficie di alcune cricche nelle zone in cui la fase η non esiste e la fase ζ affiora in superficie (rivestimenti ottenuti per 360 secondi di immersione). Infine nei rivestimenti ottenuti con un tempo di immersione di 900 secondi, le cricche non propagano oltre la fase δ a causa della morfologia non più solo colonnare della fase ζ .

Per quantificare l'entità delle cricche radiali sono state analizzate diverse metallografie rappresentative di ogni condizione di rivestimento. Sono state contate le cricche radiali che attraversano la fase δ e le cricche che coinvolgono la fase ζ , anche se non la attraversano completamente.

La differenza tra i due conteggi è il numero delle cricche che si arrestano all'interfaccia δ - ζ . I valori ottenuti da questa analisi, riferiti per millimetro di lunghezza di arco, sono riportati nella Figura 5.

I diversi andamenti, sia in fase δ che in fase ζ , del numero di cricche al millimetro, attribuibili alla presenza o meno di piombo (Figura 5 a) rispetto alle b), c) e d), sono dovuti essenzialmente alle diverse estensioni delle fasi δ e ζ ed alla morfologia di quest'ultima.

Tuttavia l'alto numero di cricche nei rivestimenti ottenuti da bagni senza piombo, si ha solo nelle zincature effettuate per tempi di immersione prolungati: in tal caso le fasi più fragili sono molto sviluppate, mentre per tempi di immersione di 60 secondi la formazione di cricche è bassa e limitata alla sola fase δ , mentre nei rivestimenti ottenuti a basso tempo di immersione in bagni contenenti Pb si ha la formazione di un alto numero di cricche che interessano sia la fase δ che la fase ζ .

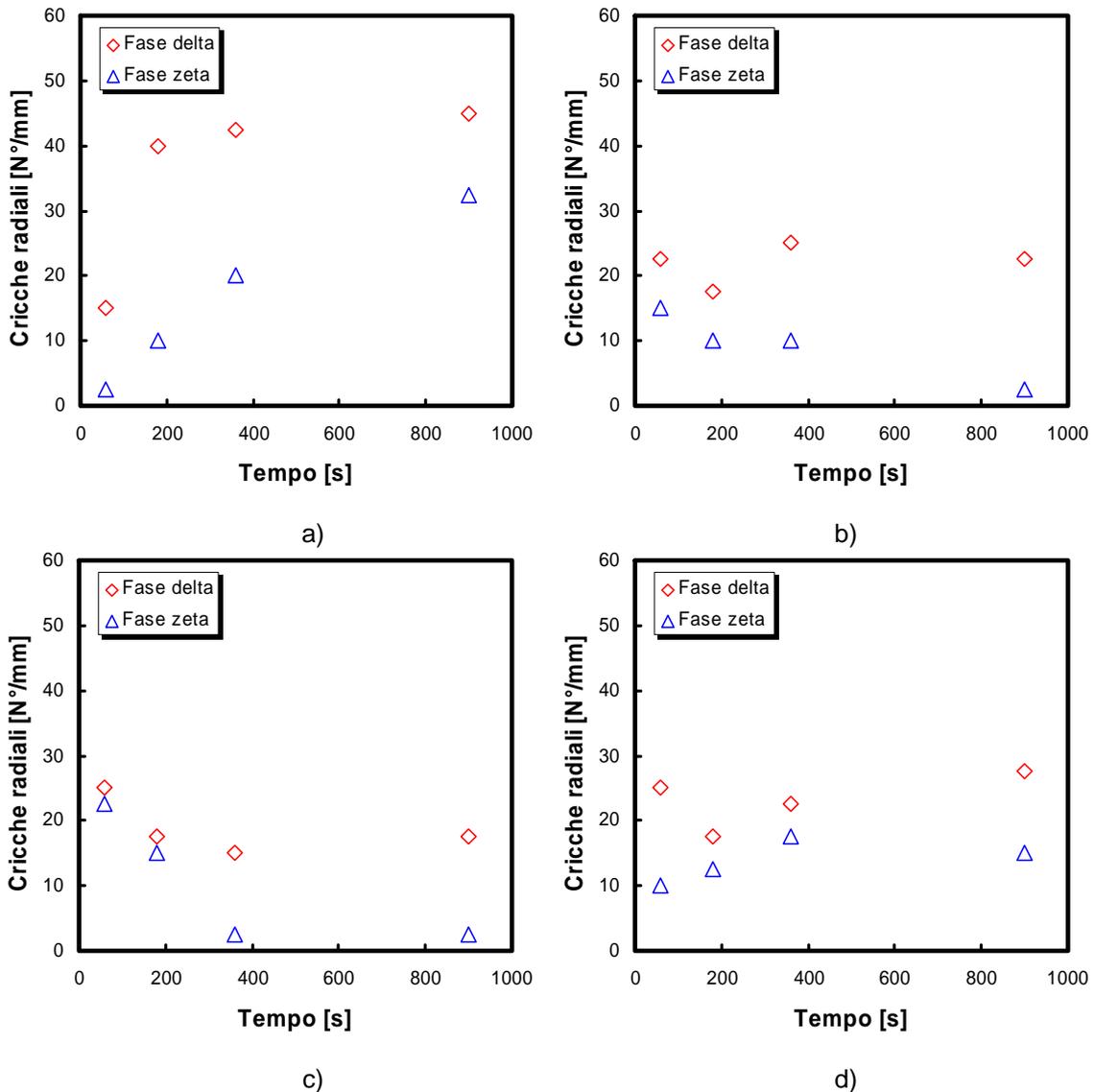


Figura 5 – Valutazione del numero di cricche radiali in fase δ ed in fase ζ nei provini sottoposti a flessione a 30° : a) rivestimento ottenuto da bagno senza piombo, b) rivestimento ottenuto da bagno con 0.1% di piombo, c) rivestimento ottenuto da bagno con 0.5% di piombo, d) rivestimento ottenuto da bagno con 1% di piombo.

CONCLUSIONI

Questo lavoro ha evidenziato il comportamento meccanico e la formazione di cricche nelle fasi intermetalliche nei rivestimenti di lega a base di zinco, sottoposti a flessione statica fino ad un semiangolo di 30° .

Le prove di flessione condotte su provini zincati hanno dimostrato che nelle zincature effettuate con Pb 0.1 e 0.5% per tempi di immersione superiori ai 360 secondi, si raggiungono valori di momento flettente maggiori agli altri casi investigati. Ciò è dovuto essenzialmente all'aumento dello spessore del rivestimento.

L'analisi LOM ha messo in evidenza la formazione di cricche radiali che interessa tutti i rivestimenti. In particolare da essa si è potuto constatare che:

- la fase δ è interessata da formazione di cricche radiali in ogni condizione investigata, ed in essa propagano attraversandolo completamente;
- la fase ζ a morfologia colonnare, può essere interessata alla propagazione delle cricche radiali, talvolta in tutto il suo spessore, talvolta in parte di esso;

- la fase ζ a morfologia isotropa e la fase η non sono interessate dalla formazione e dall'attraversamento di cricche radiali, ma fungono da fasi di arresto per le cricche generate nelle fasi δ o ζ a morfologia colonnare.

Si è inoltre osservato che le zincature effettuate con permanenza di 360 secondi in bagni con Pb = 1% permettono la formazione di estese fasi ζ colonnari che possono raggiungere la superficie del rivestimento, ed in alcuni casi le cricche in essa generate possono affiorare compromettendo l'effetto barriera del rivestimento.

Dall'analisi del livello di danneggiamento ottenuto sollecitando i campioni a flessione si è osservato che:

- i rivestimenti ottenuti in bagni in assenza di Pb presentano una densità di cricche che cresce al crescere del tempo di immersione sia in fase δ che in fase ζ , e, quindi, con gli spessori delle fasi; ciò è pienamente giustificato sia dalla diminuzione dello spessore della fase η , sia dall'aumento dello spessore della fase ζ colonnare;
- nel caso di rivestimenti ottenuti in bagni Pb 0,1% la densità di cricche non segue più l'andamento crescente riscontrato nei rivestimenti ottenuti in assenza di Pb; ciò è attribuibile alla diminuzione dello spessore fase η ed al permanere della morfologia colonnare della fase ζ per durate dell'immersione fino a 360 secondi.
- i rivestimenti ottenuti in bagni contenuti Pb = 0,5% hanno comportamento simile a quelli ottenuti in bagni Pb 0,1%, e le differenze sono da attribuire essenzialmente alle diverse cinetiche di formazione della fase intermetallica ζ , la cui morfologia isotropa è riscontrabile già per permanenze superiori ai 180 secondi.
- nel caso di rivestimenti ottenuti da bagni contenuti un tenore di Pb = 1% si ha, per tempi limitati a 60 secondi, una presenza di η che controlla la densità di cricche; per durate di immersione superiori (180 e 360 secondi) la fase η tende a scomparire a fronte di una crescita di una fase ζ colonnare che permette la propagazione della cricca fino alla superficie; per tempi ancora superiori (900 secondi) si perde tutta la fase η , ma la variazione morfologica della fase ζ ne limita la propagazione.

I meccanismi di formazione delle cricche radiali sono determinati dalla presenza e dalla morfologia di alcune fasi intermetalliche. Queste caratteristiche possono essere controllate agendo sia sulla composizione chimica del bagno che sulla durata dell'immersione, che agendo su altri parametri chimici e fisici non investigati in questo lavoro (ad esempio, composizione del fluossido). Pertanto le operazioni di zincatura possono essere ottimizzate in funzione delle prestazioni meccaniche e di resistenza alla corrosione richieste nelle molteplici applicazioni pratiche cui questa tipologia di rivestimenti sono generalmente utilizzati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. SJOUKES, *Anti-Corrosion*, April 1990, 12-14.
- [2] A.R. Marder, *Progress in Materials Science*, 45, 2000, 191-271.
- [3] M. GUTTMANN, *Materials Science Forum*, 1994, 527-548.
- [4] E. TZIMAS, G. PAPADIMITRIOU, *Surface & coating technology*, 2001, 176-185.
- [5] A. AMADEH, B. PAHLEVANI, S. HESHMATI-MANESH, *Corrosion Science*, 44, 2002, 2312-2331.
- [6] E.V. PROSKURKIN, N.S. GORBUNOV, *Metallurgiya Press*, Moscow, 1972.
- [7] J. MACKOWIAK, N.R. SHORT, *International Metals Reviews*, 1, 1979, 1-19.
- [8] S. NATALI, V. DI COCCO, F. IACOVIELLO, *Atti del XXX Convegno Nazionale AIM*, Vicenza, 17-19 Novembre 2004, memoria n°016.
- [9] K.L. LIN, C.H. CHUE, B. CHING KOU, *Materials chemistry and physics*, 1997, 82-87.
- [10] J.L. DUNCAN, S.C. DING, W.L. JIANG, *International Journal of Mechanical Sciences*, 41, 199, 249-260.
- [11] S. NATALI, F. IACOVIELLO, V. DI COCCO, *La Metallurgia Italiana*, 7-8 2004, 47-55.
- [12] J.A. NAIRIN, S.R. KIM, *Engineering Fracture Mechanics*, 42, 1, 1992, 195-209.
- [13] S.R. KIM, J.A. NARIN, *Engineering Fracture Mechanics*, 65, 2000, 573-593.
- [14] S.R. KIM, J.A. NARIN, *Engineering Fracture Mechanics*, 65, 2000, 595-607.