

## **INFLUENZA DEL PIOMBO SULLA FORMAZIONE E SULLA PROPAGAZIONE DELLE CRICCHE NELLE FASI INTERMETALLICHE DEI RIVESTIMENTI DI ZINCO**

S. Natali<sup>a</sup>, F. Iacoviello<sup>b</sup>, V. Di Cocco<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Università di Roma "La Sapienza", ICMMPM via Eudossiana, 18 – Roma

<sup>b</sup> Università di Cassino, DiMSAT, via G. Di Biasio, 43 – 03043 Cassino (Fr)

### **RIASSUNTO**

La necessità di proteggere i materiali metallici tradizionali mediante tecniche sempre più efficaci, è uno degli aspetti più importanti non solo per la salvaguardia della integrità dei manufatti, ma anche per la loro durabilità, con conseguenti benefici in termini di risparmio energetico ed impatto ambientale. La zincatura a caldo discontinua è una delle tecniche più economiche ed efficaci, in grado di garantire buona resistenza alla corrosione in molteplici ambienti neutri o debolmente alcalini. Grazie alla natura duttile del rivestimento, che ben si presta alle elevate deformazioni plastiche, la zincatura a caldo è la principale tecnica di protezione utilizzata nella realizzazione di semilavorati, destinati per lo più a lavorazioni di piegatura e di imbutitura.

In questo lavoro si è studiata l'influenza del piombo sulla formazione di cricche all'interno di rivestimenti di provini sottoposti a flessione secondo tre diversi angoli. Al fine di osservare la formazione e la propagazione delle cricche sono state effettuate osservazioni al microscopio ottico metallografico. Inoltre l'analisi di immagine ha consentito di individuare l'influenza del piombo sulla formazione delle fasi intermetalliche di cui sono costituiti i rivestimenti, e sulla relativa capacità di resistenza alla formazione e propagazione delle cricche.

### **ABSTRACT**

Hot dip galvanizing is one of most important technique to protect metallic materials against corrosion, characterized by low costs and easy process. Zinc coatings are characterized by good ductility and high values of substrate adhesion.

In this work the influence of lead concentration in zinc bath on damaging mechanisms (cracks growth and propagation) are investigated by means of bending test, considering three different deformation angles.

Cracks are observed by means of light optical microscope, and analyzed by means of a quantitative image analysis software in order to determine cracks density evolution in all the observed intermetallic layers.

### **1. INTRODUZIONE**

La necessità di proteggere i materiali metallici contro la corrosione è uno degli obiettivi principali non solo per motivi economici, ma anche per problematiche, sempre più attuali, di riduzione dell'inquinamento e dello sfruttamento delle risorse ambientali. Tra i vari metodi di protezione disponibili, la zincatura a caldo è una delle principali tecniche contro la corrosione ed è utilizzata soprattutto negli acciai grazie alla semplicità di realizzazione ed alle buone caratteristiche meccaniche e chimico-fisiche del rivestimento [1]. I rivestimenti di zinco ottenuti con la tecnica ad immersione nel bagno sono in grado di garantire:

- i. un effetto barriera, tale da permettere l'isolamento del substrato dall'ambiente esterno in molteplici condizioni;
- ii. una efficace protezione catodica, dovuta al minore potenziale elettrochimico dello zinco rispetto a quello dell'acciaio;
- iii. una elevata aderenza del rivestimento al substrato dovuta alla sua morfologia.

Infatti i meccanismi di formazione dei rivestimenti di zinco, basandosi su fenomeni di interdiffusione nel substrato, generano zone a tenore di ferro crescente dall'esterno del rivestimento (composto quasi esclusivamente da zinco) fino al substrato di partenza e determina la formazione di fasi intermetalliche secondo il diagramma in Fig. 1.

La fase più esterna è la  $\eta$  ed ha comportamento molto duttile ed è costituita dalla composizione del bagno, saturo in ferro (0,06%) dovuta alla corrosione da metallo liquido delle zincature precedenti [2]-[3].

La fase a contatto con la fase  $\eta$  è la  $\zeta$ , ha contenuto di ferro compreso tra 5 e 6%. La sua morfologia, tipicamente colonnare, può diventare non orientata a causa di prolungate immersioni oppure dalla presenza di piombo nel bagno [4].

Per tenori di ferro tra il 7 e l'11,5% si ha la formazione della fase  $\delta$ , la cui morfologia è molto compatta, tale da conferirle valori di durezza confrontabili con quelli del substrato ma con comportamento fragile [2].

Infine per tenori di ferro maggiori si ha la formazione di diverse fasi generalmente tutte denominate come fase  $\Gamma$ . Il loro modesto spessore non le rende visibili al microscopio ottico [2].

La presenza di queste fasi implica un meccanismo di adesione non di tipo meccanico, ma caratterizzato prevalentemente da fenomeni di trasporto controllati dalla diffusione. Il loro spessore, la morfologia e le loro caratteristiche meccaniche, dipendono da molteplici fattori, tra i quali i più importanti sono la composizione del bagno, la sua temperatura ed il tempo di immersione [5]-[7].

In questo lavoro si è investigato il comportamento a flessione di rivestimenti di zinco ottenuti in bagni a diverso tenore di piombo. E' stato osservata, al variare dell'angolo di piegatura, la formazione di cricche nelle fasi intermetalliche sia nelle zone tese che nelle zone compresse del rivestimento.

I risultati, misurati dalle osservazioni al microscopio ottico (LOM) ed opportunamente elaborati, hanno messo in evidenza l'importanza del tenore di piombo nella realizzazione di rivestimenti su oggetti destinati a successive operazioni di deformazione plastica.

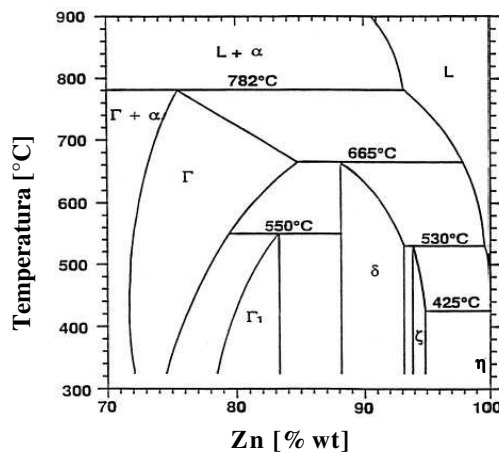


Fig. 1 – Parte del diagramma di equilibrio ferro-zinco [2].

## 2. MATERIALI E METODI

Sono stati realizzati lamierini rettangolari di dimensione 80x25mm ottenuti da lamiera di acciaio a basso tenore di carbonio dello spessore di 3mm la cui composizione chimica è riportata nella Tab. 1.

Tabella. 1 – Composizione chimica dell'acciaio zincato.

C	Si	Mn	P	S	N	Al
0,090	0,167	0,540	0,010	0,004	n.d.	0,051

Tutti i lamierini sono stati forati alle estremità con punte  $\phi=5\text{mm}$  per garantire un adeguato afferraggio per le operazioni di zincatura e di fissaggio all'attrezzatura utilizzata per le operazioni di piegatura. Per ogni campione sono state eseguite le seguenti operazioni:

- i. sgrassaggio, mediante soluzione con tensioattivi al fine di eliminare residui di olio dovuti alle lavorazioni meccaniche;
- ii. decapaggio, effettuato in bagno acido 18%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  per il tempo necessario per la completa rimozione degli ossidi superficiali fino alla comparsa della lucentezza metallica del substrato;
- iii. flussaggio, mediante bagno in soluzione 280g/l  $\text{ZnCl}_2$  + 220 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  alla temperatura ambiente;
- iv. essiccazione, mediante esposizione alla corrente di aria forzata alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$  circa;
- v. immersione in bagno di zinco fuso alla temperatura di  $460^\circ\text{C}$  per 1 minuto.
- vi. raffreddamento in aria calma.

Le fasi i. e ii. sono state seguite da pulitura mediante bagno con acqua di rete. I bagni sono stati caratterizzati da quattro tenori di piombo: 0 - 0,1 - 0,5 e 1% wt. Tutti i provini estratti dal bagno sono stati lasciati raffreddare in aria calma al fine di ridurre la formazione di cricche di natura termica [8].

I provini ottenuti sono stati sottoposti a prove di flessione mediante l'utilizzo di un'attrezzatura non standard (Fig. 2), la quale permette la piegatura dei lamierini applicando sul tratto utile (50 mm) un momento flettente costante senza contatti con le superfici sollecitate [9]-[14]. Le prove di flessione sono state effettuate in controllo di deformazione angolare fino a valori di semiangolo di  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $30^\circ$ . Dai provini piegati sono state prelevate alcune sezioni longitudinali lungo l'arco di deformazione a momento flettente costante [15]-[16]. La preparazione metallografica è stata ottenuta utilizzando carte al SiC a granulometria decrescente e la lucidatura è stata effettuata mediante sospensioni di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da 1 e  $0,3\ \mu\text{m}$ . Per evidenziarne le sue microstrutture, le superfici sono state attaccate mediante nital 3 per 15 secondi.

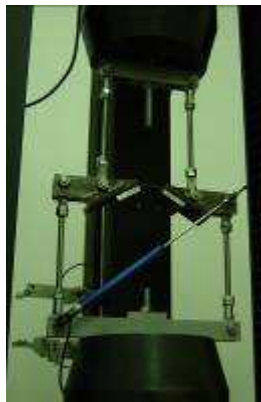


Fig. 2 – Meccanismo non standard utilizzato per le prove di flessione.

Le osservazioni sono state effettuate con il microscopio ottico metallografico e le immagini relative alla parte tesa, sono state elaborate mediante software di analisi di immagine per la quantificazione della densità di cricca espressa come numero di cricche per millimetro di arco deformato.

Tutti i provini zincati, una volta raffreddati in aria calma, sono stati preventivamente sottoposti alla misurazione dello spessore del rivestimento utilizzando una sonda a correnti parassite.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella Tab. 2 sono riportate le medie delle misurazioni dello spessore totale dei rivestimenti di zinco realizzati nei bagni a diverso contenuto di piombo, ottenute da una serie di 18 misurazioni per bagno. Da esse si può rilevare che non si ha una forte influenza della percentuale di piombo sullo spessore totale e questo è da attribuire alla elevata reattività dell'acciaio verosimilmente attribuibile alla percentuale di Si così come da Tab. 1.

Tuttavia anche se la presenza di piombo non modifica lo spessore del rivestimento, condiziona la formazione e l'accrescimento delle fasi intermetalliche.

Tabella. 2 – Spessori dei rivestimenti zincati ottenuti in bagni a 460 °C a diversi tenori di piombo per immersioni di 60 secondi.

	Pb=0,0%	Pb=0,1%	Pb=0,5%	Pb=1,0%
<b>Spessore [μm]</b>	70	71	69	72
<b>Dev. St</b>	16.88	18.23	12.04	9.61

Nella Fig. 3.a, infatti, vengono riportate le percentuali dello spessore delle fasi intermetalliche riferite allo spessore totale. Si può osservare come la presenza di piombo nel bagno determini una mutua competizione nell'accrescimento della fase ζ e della fase η, mentre la fase δ risulta essere pressoché costante.

Nel rivestimento ottenuto in assenza di piombo la fase ζ ha spessore di poco superiore a quello della fase η, mentre con l'aggiunta dello 0,1%Pb si ha maggiore formazione della fase η rispetto alla fase ζ, e quindi una predominanza della fase più duttile rispetto alle due fasi più fragili.

Nel rivestimento Pb=0,5% sia ha la netta predominanza della fase ζ (fase che ha caratteristiche meccaniche intermedie tra la δ e la η) mentre nel rivestimento Pb=1% sia la fase ζ che la η hanno spessore comparabile.

Le prove di flessione, delle quali si riportano in Fig. 3.a solo quelle con semiangolo finale di 30°, mostrano un aumento della resistenza nei provini zincati con Pb=0,5% nei quali la maggiore presenza della fase ζ nel rivestimento, determina l'aumento sia del momento di snervamento apparente (il lamierino non è costituito da materiale isotropo ma è un composito di diverse fasi metalliche orientati in strati), sia dei valori di incrudimento.

Le resistenze minori per molti degli angoli investigati sono state ottenute nei lamierini rivestiti con Pb=1% e l'effetto è attribuibile al basso valore dello spessore della fase ζ comparabile con lo spessore della fase η (Fig. 3.a e Tab. 2) la quale è in grado di fornire alti contributi alla resistenza a flessione, soprattutto nel campo plastico dove è importante avere un buon compromesso tra resistenza meccanica e duttilità.

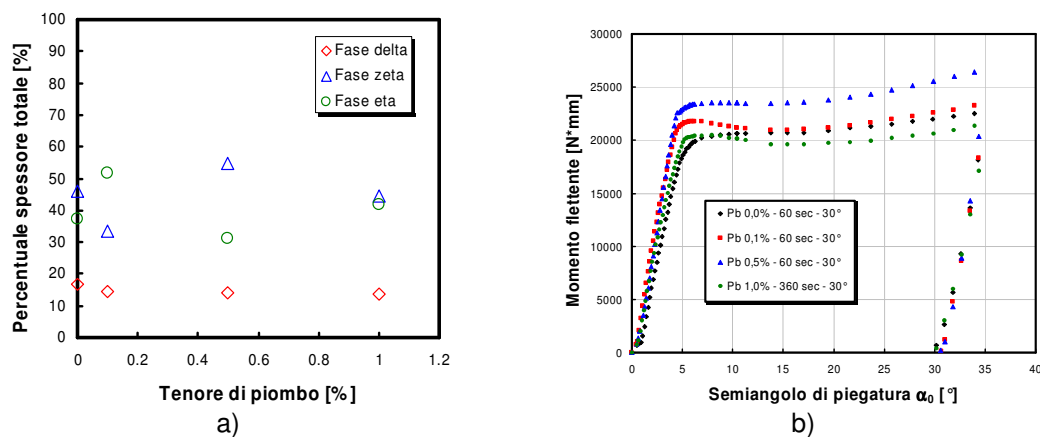


Fig. 3 – Influenza delle fasi intermetalliche sulla resistenza a flessione: a) percentuale dello spessore delle fasi intermetalliche rispetto allo spessore totale nei rivestimenti di zincatura; b) andamento del momento flettente in funzione del semiangolo di piegatura.

Il diverso comportamento meccanico, dovuto alla diversa distribuzione degli spessori delle fasi intermetalliche, determina differenti valori di sollecitazione nel rivestimento attribuibili al diverso contributo che possono dare alla rigidità totale del lamierino rivestito. L'analisi metallografica si è resa necessaria per osservare se a livello di fasi intermetalliche si fossero generate cricche.

In Fig. 4 sono riportate le metallografie più significative effettuate sulla sezione relativa alla parte tesa dei lamierini deformati a 10, 20 e 30°. Appare evidente la formazione di numerose cricche radiali che interessano le fasi δ e ζ in tutte le condizioni esaminate, tranne nel caso di lamierino zincato in assenza di piombo e deformato con semiangolo di 10°. Si può inoltre osservare che (

Fig. 5):

- i. non tutte le cricche presenti nella fase  $\delta$  sono propagate nella fase  $\zeta$ ;
- ii. tutte le cricche presenti in  $\zeta$  sono presenti anche nella fase  $\delta$ . Questo aspetto induce a pensare che le cricche hanno origine nelle fasi più fragili (tipicamente la fase  $\Gamma$  anche se non è osservabile) e quindi si ha una propagazione delle cricche dalla fase  $\delta$  alla fase  $\zeta$ ;
- iii. tutte le cricche presenti nella fase  $\delta$  la attraversano completamente in senso radiale fino all'interfaccia  $\delta$ - $\zeta$  o propagando in  $\zeta$ ;
- iv. non tutte le cricche presenti in  $\zeta$  attraversano completamente questa fase, ma una piccola quantità di queste si arrestano in essa, mentre le restanti si arrestano all'interfaccia  $\zeta$ - $\eta$ ;
- v. in nessuno dei casi investigati si è avuta la presenza di cricche nella fase  $\eta$ .

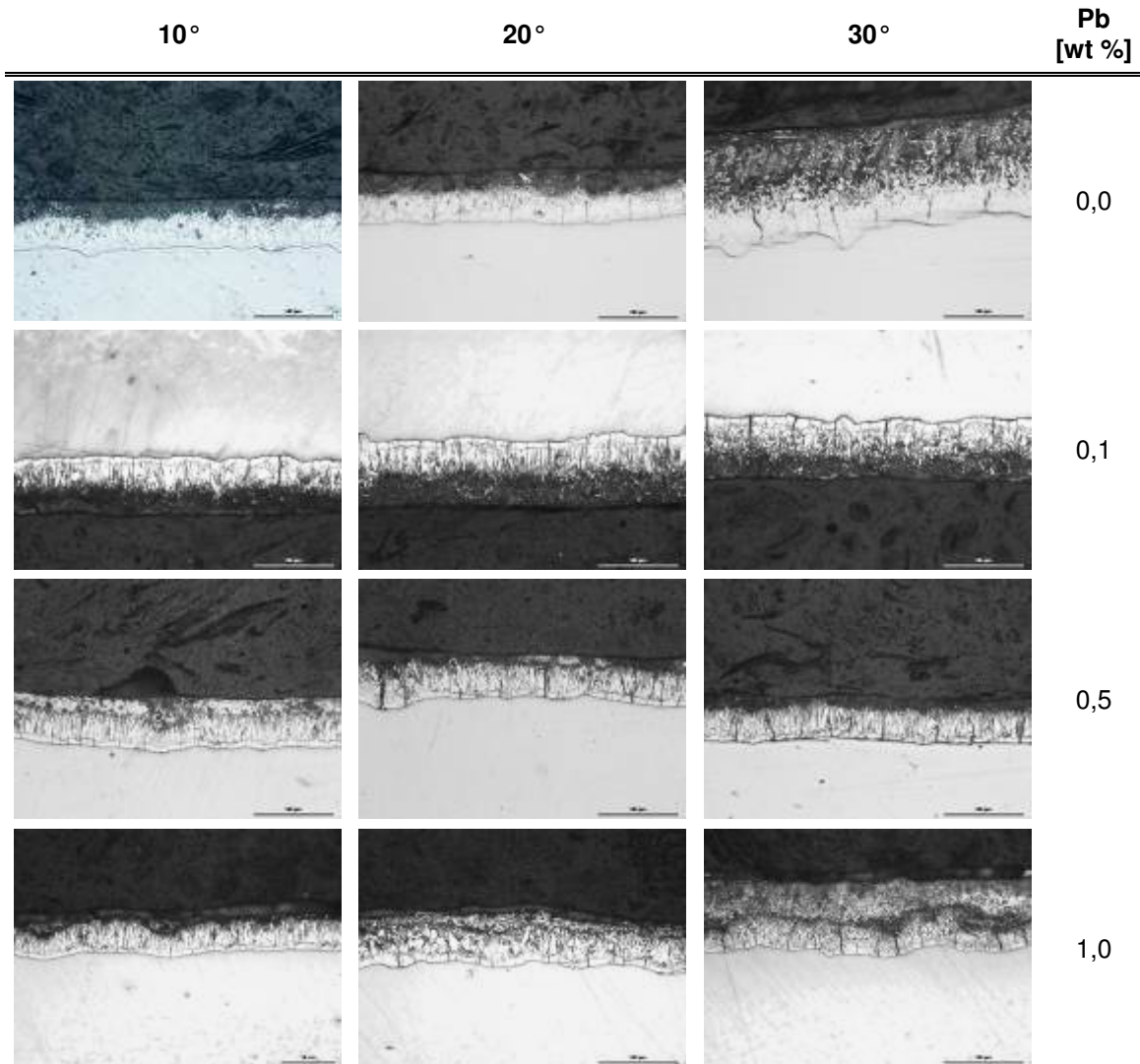


Fig. 4 – Metallografie relative alla parte tesa dei rivestimenti di zincatura.

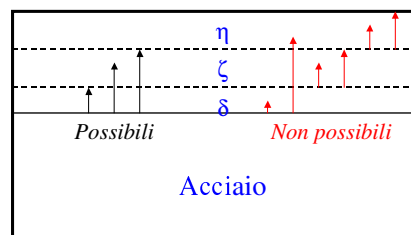


Fig. 5 – Tipologia di propagazione delle cricche.

Queste modalità di propagazione implicano che la fase  $\eta$ , grazie alla sua duttilità, ha un'ottima resistenza alla propagazione delle cricche, mentre una seppur limitata resistenza è posseduta anche dalla fase  $\zeta$ .

Infine in tutti i provini zincati in presenza di piombo e piegati con semiangolo di  $30^\circ$ , si è riscontrata nella parte tesa la presenza di cricche secondarie in fase  $\delta$  con un andamento inclinato che, attraversando tutta la fase tendono a ricongiungersi con la cricca radiale più vicina arrestandosi in essa o all'interfaccia  $\delta$ - $\zeta$ . In nessun caso è stata riscontrata la presenza di queste cricche nella fase  $\zeta$ . Ciò è attribuibile alla orientazione colonnare di questa fase.

In Fig. 6 sono riportate le metallografie relative ai provini zincati nelle diverse condizioni relative alla parte compressa del rivestimento.

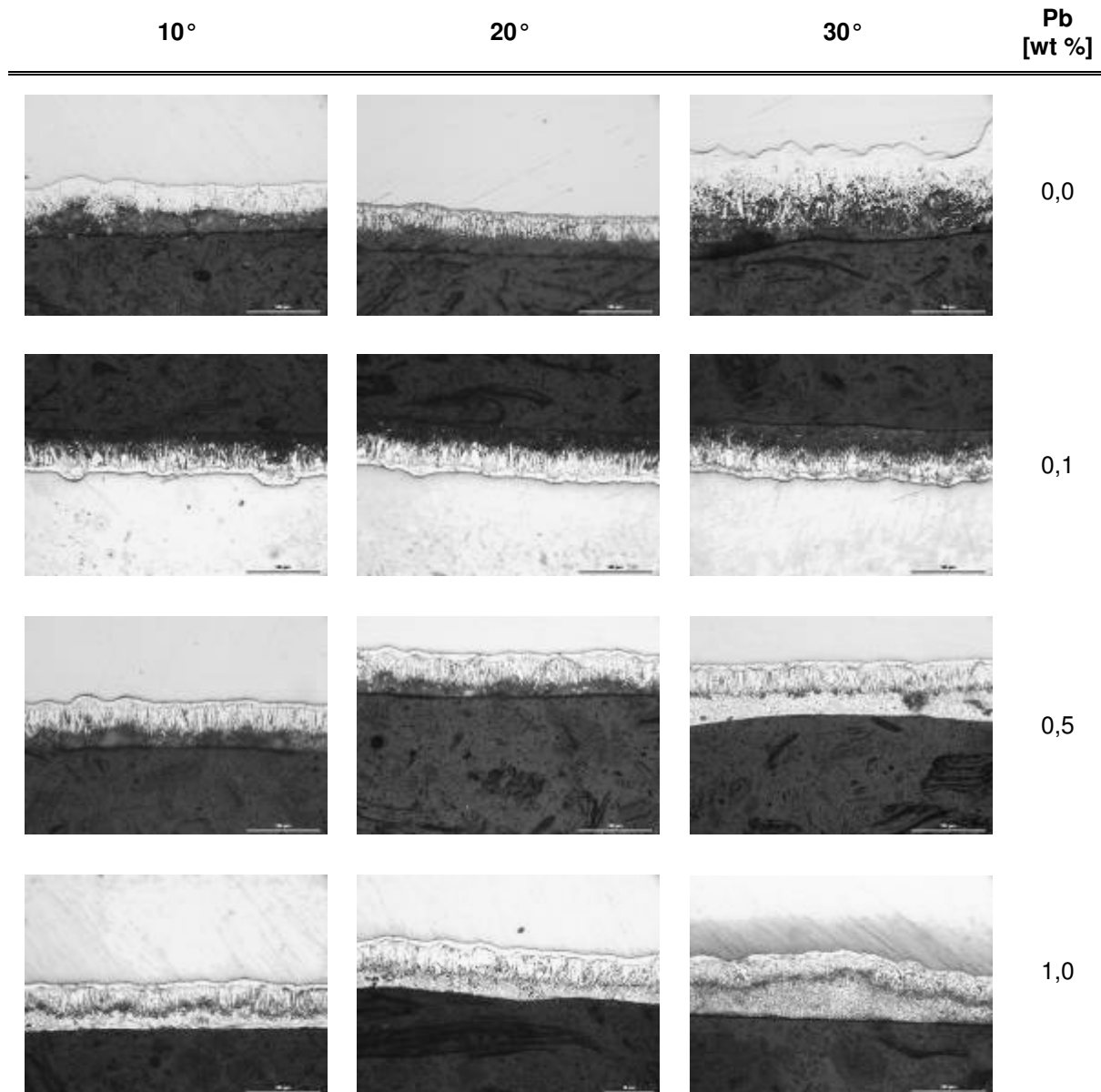


Fig. 6 – Metallografie relative alla parte compressa dei rivestimenti di zincatura.

In esse si è riscontrata la presenza di sporadiche cricche radiali in fase  $\delta$  in quasi tutte le condizioni di prova, imputabile a fenomeni di natura termica che comunque si è cercato di contenere nella realizzazione del rivestimento. Tuttavia nel caso dei provini realizzati in bagno Pb=0,5%, si ha la presenza in fase  $\delta$  di cricche inclinate che si intersecano arrestandosi in  $\zeta$  per semiangoli di piegatura pari 20 e  $30^\circ$ . Tale presenza non può derivare da fenomeni termici, ma è da attribuire alle diverse caratteristiche meccaniche delle due fasi.

L'analisi di immagine ha permesso di valutare un parametro, definito come "numero di cricche radiali per unità di arco deformato". Queste misurazioni sono state effettuate solo sulle zone sollecitate a trazione. Considerando che tutte le cricche presenti in  $\zeta$  provengono dalla fase  $\delta$ , la differenza della densità di cricca in  $\delta$  con quella in  $\zeta$  fornisce un parametro che rappresenta la densità di cricche in  $\delta$  con non propagano in  $\zeta$  e rappresenta una sorta di capacità della fase  $\zeta$  di fungere da arresto delle cricche radiali. I grafici sono riportati nella Fig. 7.

Nel rivestimento senza piombo (Fig. 7-a) si ha assenza di qualunque cricca per semiangoli di deformazione di  $10^\circ$ , mentre per semiangoli di  $20^\circ$  si ha un'alta densità di cricche in fase  $\delta$  e la presenza di qualche cricca in fase  $\zeta$ . Questo significa che tra  $10$  e  $20^\circ$  esiste un angolo limite al di sopra del quale si ha l'innescò della formazione di queste cricche che raggiungono subito valori elevati. Per semiangoli di deformazione maggiori la densità di cricca continua a crescere soprattutto in fase  $\delta$  come mostrato dall'andamento crescente del numero di cricche in  $\delta$  che non propagano.

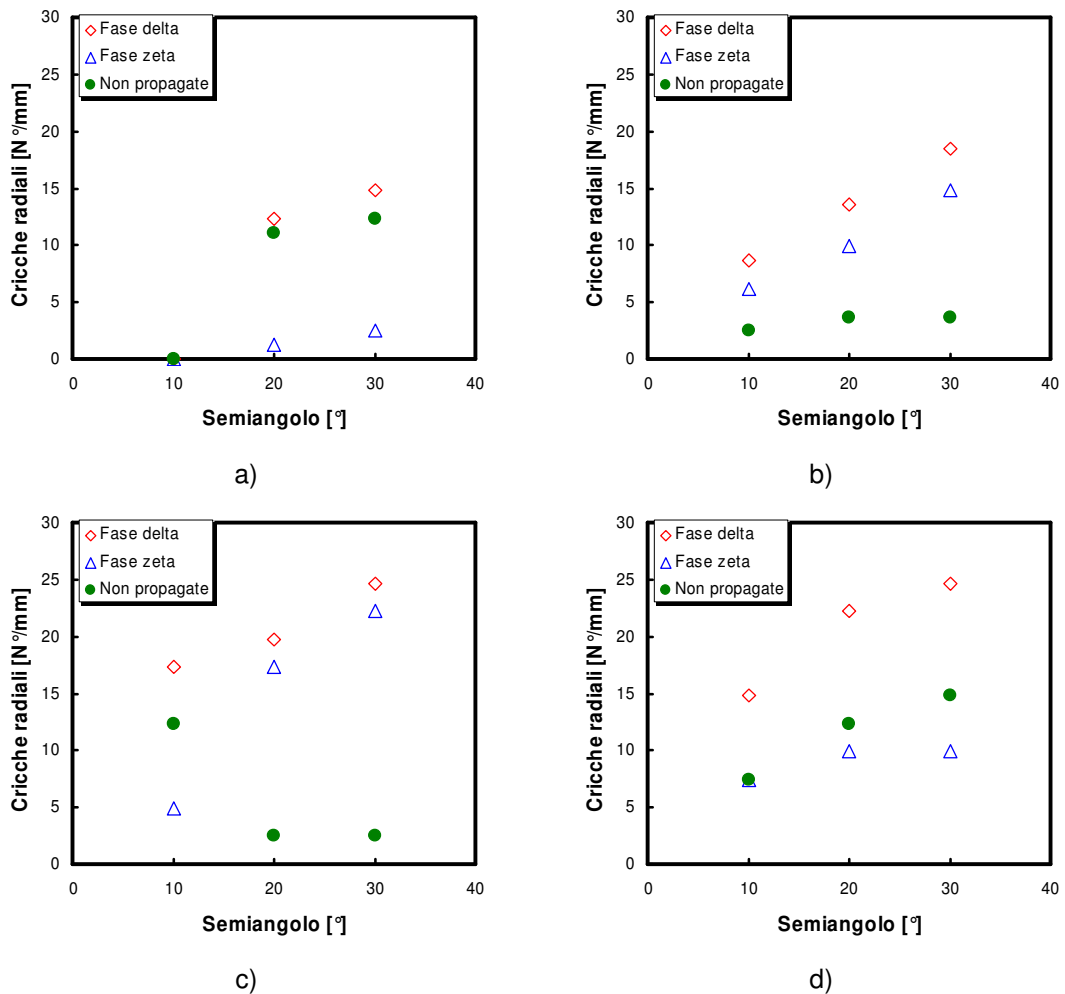


Fig. 7 – Andamento del numero di cricche per millimetro di arco per semiangoli di piegatura di  $10$ ,  $20$  e  $30^\circ$ : a) zincatura senza piombo, b) zincatura con  $0,1\%$  di piombo, c) zincatura con  $0,5\%$  di piombo, d) zincatura con  $1\%$  di piombo.

In tutti gli altri casi si ha presenza di cricche in fase  $\delta$  ed in fase  $\zeta$  già ai bassi valori di deformazione (la presenza di piombo infragilisce il rivestimento) con andamenti crescenti che nel caso del rivestimento  $Pb=0,1\%$  assume un andamento pressoché lineare che comporta una capacità di resistenza alla propagazione in fase  $\zeta$  quasi costante per angoli di deformazione pari a  $20$  e  $30^\circ$  (Fig. 7-b).

Nel caso del rivestimento  $Pb=0,5\%$  si nota la scarsa capacità della fase  $\zeta$  di arrestare le cricche provenienti dalla  $\delta$ , soprattutto per angoli di deformazione pari a  $20$  e  $30^\circ$  (Fig. 7-c)

Questa capacità di arrestare le cricche provenienti dalla fase  $\delta$  è maggiore nei rivestimenti  $Pb=1\%$ , ed è da attribuirsi alla differente morfologia della fase  $\zeta$  che in molti tratti è non orientata (Fig. 4, Fig. 6 e Fig. 7-d).

#### 4. CONCLUSIONI

Dai metodi di rivestimento e dalle prove meccaniche si evidenzia che:

- i. lo spessore totale non dipende dalla quantità di piombo nel bagno a causa dell'elevata reattività dell'acciaio utilizzato;
- ii. il tenore di piombo controlla lo spessore solo delle fasi intermetalliche;
- iii. alte concentrazioni di piombo influiscono anche sulla morfologia della fase  $\zeta$  che tende a perdere il suo aspetto colonnare e diventa non orientata.

Le prove di flessione effettuate su tutti i provini rivestiti hanno evidenziato che la fase  $\zeta$  è responsabile dell'aumento della resistenza alla flessione statica e che si ha il massimo di resistenza nei provini zincati Pb=0,5%, nei quali si ha una predominanza dello spessore di tale fase che ha ancora morfologia colonnare.

Per quanto riguarda la formazione di cricche si è osservata la presenza di cricche radiali soprattutto nelle zone relative alla parte tesa dei rivestimenti.

In tutti i rivestimenti contenenti piombo si è avuta la formazione di cricche radiali nella parte tesa. Nella parte compressa si è avuta evidenza di cricche inclinate solo nel caso del rivestimento Pb=0,5% relativamente ai semiangoli di flessione pari a 20 e 30°. Tali cricche hanno una orientazione inclinata rispetto alla direzione radiale.

La presenza di piombo infragilisce il rivestimento, testimoniato dall'assenza di cricche radiali nella parte tesa per semiangoli di flessione fino a 10° nei rivestimenti Pb=0%.

La fase  $\eta$  è l'unica a non essere interessata dalla presenza di cricche, e funge da fase di arresto della propagazione dalla fase  $\zeta$ .

La stessa fase  $\zeta$ , più fragile della fase  $\eta$ , ma più duttile della  $\delta$ , riesce limitare la propagazione di alcune cricche provenienti dalla fase  $\delta$ . Tale caratteristica è presente soprattutto nei rivestimenti ottenuti in assenza di piombo, o con forti quantitativi di piombo a causa rispettivamente dell'esiguità dello spessore della fase  $\zeta$ , e della morfologia non colonnare, caratteristica dei rivestimenti ottenuti con elevate percentuali di piombo.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Sjoukes F., Anti-Corrosion, April 1990, 12.
- [2] Marder A.R., Progress in Materials Science, 45, 2000, 191.
- [3] Guttman M., Materials Science Forum, 1994, 527.
- [4] Iacoviello F., Di Cocco V., Natali S., Crack Path 2006, Parma, 14-16 September 2006,
- [5] Amadeh B., Pahlevani S., Heshmati-Manesh, Corrosion Science, 44, 2002, 2312.
- [6] Proskurkin E.V., Gorbunov N.S., Metallurgiya Press, Moscow, 1972.
- [7] Mackowiak J., Short N.R., International Metals Reviews, 1, 1979, 1.
- [8] Ruffini N., Tesi di dottorato, Università degli studi di Ancona, 2002.
- [9] Natali S., Iacoviello F., Di Cocco V., La Metallurgia Italiana, 7-8 2004, 47.
- [10] Nairin J.A., Kim S.R., Engineering Fracture Mechanics, 42, 1, 1992, 195.
- [11] Kim S.R., Narin J.A., Engineering Fracture Mechanics, 65, 2000, 573.
- [12] Kim S.R., Narin J.A., Engineering Fracture Mechanics, 65, 2000, 595.
- [13] Tzimas E., Papadimitriou G., Surface & coating technology, 2001, 176.
- [14] Natali S., Di Cocco V., Iacoviello F., Atti del XXX Convegno Nazionale AIM, Vicenza, 17-19 Novembre 2004.
- [15] Lin K.L., Chue C.H., Ching Kou B., Materials chemistry and physics, 1997, 82.
- [16] Mackowiak J., Short N.R., Int. Metals Review, 1, 1979.
- [17] Reumont G., Perrot P., Foc J., Journal of Materials Science, 33, 1998, 4759.