



## Influenza del piombo, dello stagno e del rame sul danneggiamento dei rivestimenti a base zinco

V. Di Cocco, F. Iacoviello, C. Cuteri

*DiMSAT, Università di Cassino, via G. Di Biasio 43, 03043, Cassino (FR)*

*v.dicocco@unicas.it*

S. Natali, L. Zortea

*D.I.C.M.A., Università di Roma "Sapienza", via Eudossiana 18, 00185 Roma*

---

**ABSTRACT.** Hot dip galvanizing is one of most important processing technique to protect metallic material against corrosion in many aggressive environments. In this work the effects of lead, tin and copper additions in the zinc bath are analyzed in terms of intermetallic damage due to bending tests, performed at three different angles. Morphologies of intermetallic cracks are characterized by means of light optical microscope observations and quantified by means of an image processing software analysis. Results were compared with the behavior of a zinc coating obtained by a pure zinc bath, to indentify differences between old optimized bath (with lead additions), actual optimized bath (with tin additions) and an innovative optimized bath (with copper additions).

**SOMMARIO.** In questo lavoro sono stati analizzati gli effetti degli elementi metallici aggiunti al bagno di zinco sul danneggiamento a flessione delle fasi intermetalliche dei relativi rivestimenti. Sono state prese in considerazione tre tipologie di elementi aggiuntivi, ed in particolare il piombo, elemento storicamente utilizzato ma ormai sostituito in quanto dannoso per la salute, lo stagno, elemento attualmente utilizzato ed il rame, elemento innovativo del quale ancora oggi non si ha una letteratura scientifica approfondita. I risultati, valutati attraverso un parametro di danno, forniscono un'indicazione dell'influenza di questi elementi sull'infragilimento del rivestimento.

**KEYWORDS.** Hot dip galvanizing; Damage; Bending.

---

### INTRODUZIONE

La zincatura a caldo rappresenta uno dei metodi più utilizzati contro la corrosione in diversi ambienti, anche molto aggressivi. La sua realizzazione avviene immergendo l'oggetto da proteggere in un bagno a base di zinco in modo da attivare fenomeni di interdifferusione di zinco e ferro sulla superficie. Il risultato di questi fenomeni diffusivi è la formazione di un rivestimento la cui composizione chimica varia a partire dall'esterno fino all'interfaccia manufatto-rivestimento. A tale interfaccia il contenuto di ferro può variare dal 29% fino all'11,5%, pertanto, come si può osservare dal diagramma di stato in Fig. 1, in tale zona si ha la stabilità di diverse fasi, tutte ad alto contenuto di ferro, che generalmente sono identificate con la lettera "Γ" [1-5]. Lo spessore di questa fase in genere è molto piccolo ed in molti casi la sua dimensione raggiunge valori estremamente limitati e pertanto, può essere non osservato con la classica microscopia ottica. Adiacente alla fase Γ si ha la presenza di una fase molto compatta, denominata fase δ (Fig. 2), il cui contenuto di ferro varia tra 7,0-11,5%; è caratterizzata da valori elevati di micro durezza, talvolta superiore a quelli dell'acciaio a basso contenuto di carbonio, inoltre è caratterizzata da una elevata fragilità. Tra la fase δ e la fase più esterna

---

si ha la presenza di una fase la cui morfologia è spesso di tipo colonnare con orientazione di tipo radiale secondo la direzione di accrescimento del rivestimento. Per tempi di immersione elevati, i fenomeni diffusivi radiali perdono importanza rispetto ai fenomeni di diffusione che tendono ad annullare i gradienti di composizione chimica nella fase, comportando la modifica della morfologia colonnare radiale in una nuova morfologia non orientata [6-8].

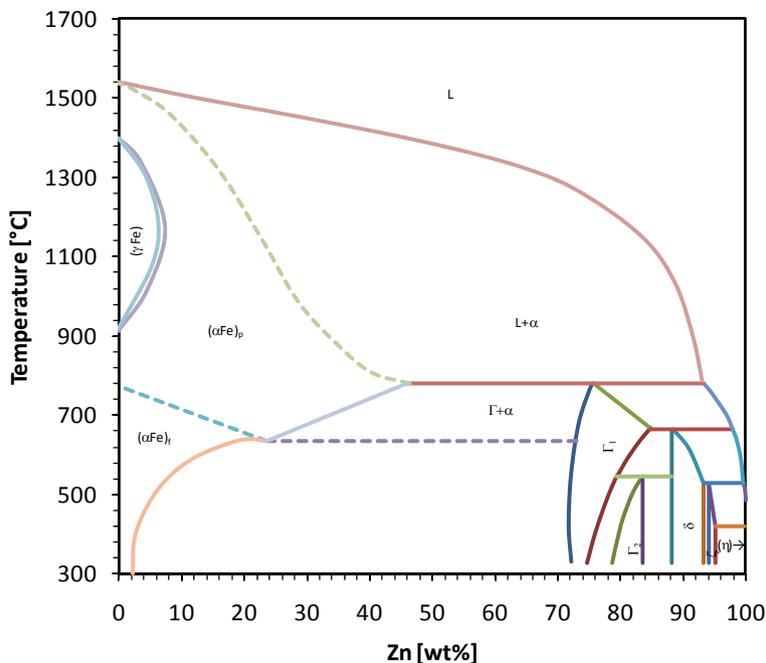


Figura 1: Diagramma di stato Fe-Zn.

Figure 1: Fe-Zn diagram.

Tale fase, solitamente denominata fase  $\zeta$ , ha un contenuto di ferro compreso tra 5-6%, ed il suo comportamento risulta essere meno fragile di quello della fase  $\delta$  [7]. La parte più esterna, esposta all'ambiente, ha una composizione molto simile a quella del bagno di zincatura e la sua formazione avviene sia a causa dei fenomeni diffusivi citati, sia per la presenza di una superficie "bagnata" dallo zinco fuso che si solidifica immediatamente al di fuori del bagno. Tale zona è caratterizzata dalla presenza di una fase compatta, molto duttile denominata fase  $\eta$  [9-11].

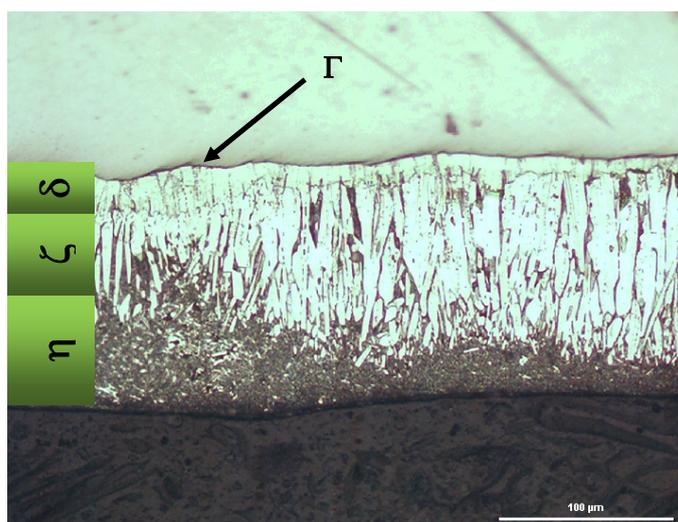


Figura 2: Microstruttura della sezione di un rivestimento di zincatura con evidenza delle fasi intermetalliche (attacco nital 2 - 10 s).

Figur3 2: Hot dip zinc coating microstructure (nital 2 – 10 s).



La formazione del rivestimento che si ottiene semplicemente immergendo nel bagno a base di zinco l'oggetto da proteggere, in realtà coinvolge complessi fenomeni di interdizione che possono essere migliorati. Infatti dalla loro scoperta, che risale ad oltre 200 anni fa, i processi di zincatura hanno subito molte migliorie al fine di ottimizzare sia i processi di produzione continui o discontinui, sia le caratteristiche dei rivestimenti stessi. Tali migliorie sono state introdotte modificando i processi di pre-zincatura, mediante l'utilizzo di flussanti o pre-riscaldamenti, o direttamente in fase di zincatura mediante la variazione di parametri fisici quali il tempo di immersione o la temperatura del bagno, o chimici quali ad esempio la composizione chimica del bagno [12-15]. Tra i diversi elementi utilizzati per modificare la composizione del bagno di zincatura, il piombo è stato fino a pochi anni fa l'elemento di lega più utilizzato che consentiva di migliorare la fluidità dello zinco e garantiva sia una migliore omogeneità del rivestimento sia un migliore controllo delle fasi intermetalliche. Con l'imposizione legislativa della sua limitazione prima e della sua completa eliminazione dovuta alla elevata tossicità, i processi di zincatura tradizionali non si sono rilevati più ottimizzati, con conseguente aumento dei costi di produzione e diminuzione della qualità dei rivestimenti [16-17]. La sostituzione con lo stagno è oggi la soluzione più comunemente adottata, la sua influenza non sembra essere simile a quella del piombo, con ulteriori controindicazioni che riguardano un effetto di infragilimento anche dell'acciaio base, i cui meccanismi tuttavia non sono ancora chiari. In questo lavoro ci si è occupati dello studio dell'effetto di piombo, stagno e del rame come alligante innovativo, al fine di verificare l'influenza sulla formazione di cricche nelle fasi intermetalliche dei rivestimenti realizzati su lamierini sottoposti a flessione, osservando sezioni di rivestimento sia in zona tesa che in zona compressa. Il tutto è stato comparato con rivestimenti ottenuti in bagno di zinco puro.

## MATERIALI E METODI

Sono stati utilizzati quattro bagni di zincatura di diversa composizione chimica, il primo costituito da zinco industrialmente puro, il secondo da una percentuale di piombo pari all'1%, il terzo da una percentuale di stagno del 3% ed il quarto da 0,5% di rame. Tutti i bagni sono stati omogeneizzati alla temperatura di  $450 \pm 2^\circ\text{C}$  per due giorni e sono stati saturati in ferro al fine di ottenere le condizioni tipiche delle zincherie industriali dove l'elevato tonnellaggio di prodotto porta alla presenza di ferro in bagno dovuta alla corrosione da metallo liquido. Per ogni bagno di zincatura sono stati realizzati rivestimenti su provini ottenuti da un unico processo di pre-zincatura che prevede il decapaggio in acido solforico al 18% in peso, a  $50^\circ\text{C}$  ed il flussaggio in una soluzione 250gr/l di sale doppio commerciale di cloruro di zinco e di cloruro di ammonio ed il successivo asciugamento in corrente di aria calda. L'immersione è stata effettuata nei diversi bagni alla temperatura di  $460 \pm 2^\circ\text{C}$  per un tempo di 60s [8][8]. Il raffreddamento è stato effettuato in aria in modo da limitare la formazione di cricche dovute a fenomeni termici.

I rivestimenti a base zinco sono stati realizzati su lamierini in acciaio ipersandelin la cui composizione chimica è riportata in Tabella 1. I provini, di forma rettangolare e dimensioni pari ad 80x25mm, sono stati ricavati mediante fresatura da lamiere di spessore pari a 3mm.

C	Si	Mn	P	S	N	Al
[wt%]						
0.090	0.167	0.540	0.010	0.004	n.d.	0.051

Tabella 1: Composizione chimica dell'acciaio dei lamierini.

Table 1: Steel chemical composition.

Ai lati sono stati praticati due fori del diametro di 5mm per poter introdurre il filo necessario per le operazioni di immersione. Tali fori inoltre, sono stati utilizzati per il montaggio nelle teste dell'attrezzatura utilizzata per le operazioni di flessione su un tratto utile di 50mm. Lungo il tratto utile è stato generato un momento flettente costante derivante dalle deformazioni angolari imposte al provino secondo tre angoli massimi che corrispondono a semiangoli di deformazione residui finali prossimi a 10, 20 e  $30^\circ$  in lamierini di pari geometria ma non zincati. Dai provini piegati sono stati ricavati alcuni saggi mediante alcuni tagli longitudinali e preparati metallograficamente per le osservazioni al microscopio ottico. Le metallografie sono state processate mediante software di analisi d'immagine Scion Image al fine di quantificare il danneggiamento, assumendo come parametro di danno il numero di cricche radiale per millimetro di arco deformato [18, 19].

## RISULTATI E DISCUSSIONE

L'analisi metallografica effettuata sui provini realizzati hanno mostrato la formazione delle fasi intermetalliche come riportato nella Fig. 2. L'analisi dello spessore totale ha mostrato che per tempi di immersione di 60 s, che sono i tempi tipici dei processi continui, si ha un minore spessore totale nei rivestimenti ottenuti con aggiunta di stagno (Fig. 3) e con uno spessore della fase fragile  $\delta$  che rappresenta una parte non trascurabile dell'intero rivestimento.

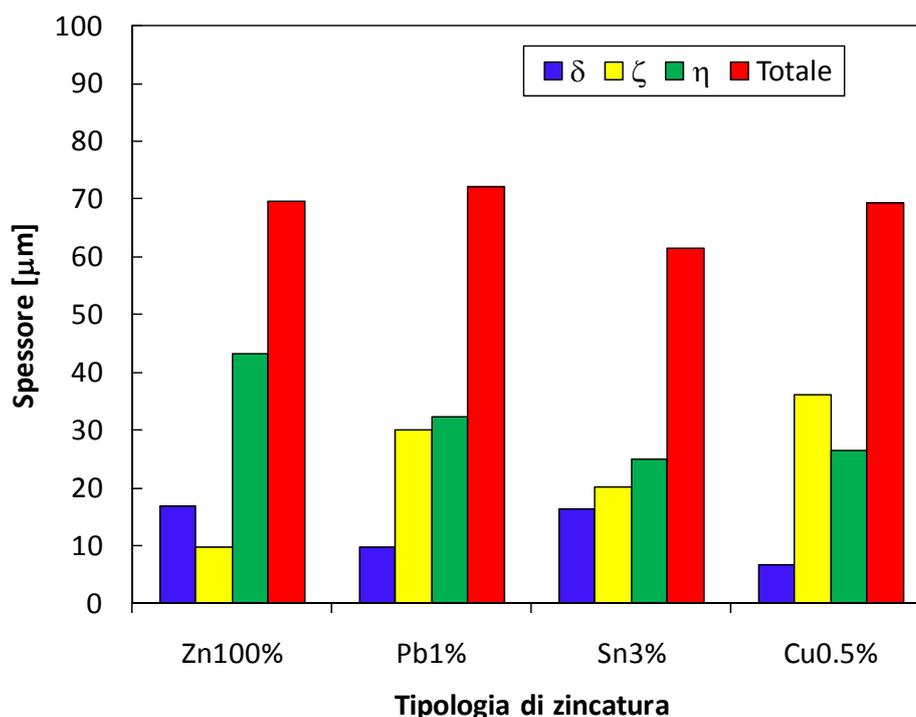


Figura 3: Analisi dello spessore delle fasi intermetalliche e dell'intero rivestimento nelle zincature ottenute da diversi bagni.

Figure 3: Intermetallic phases and zinc coating thickness (different Zn baths).

In questo caso lo spessore della  $\delta$  risulta essere comparabile con quello della  $\delta$  del rivestimento ottenuto da bagno di zinco puro, ma in questo caso si ha la presenza di un forte spessore della fase  $\eta$  che ha un comportamento molto duttile. Ne consegue che l'aggiunta di stagno, oltre a fornire rivestimenti di spessore minore determina la formazione di fasi fragili molto più sviluppate di quelle duttili. La presenza di piombo, utilizzato in passato per ottimizzare non solo il processo, ma anche le prestazioni del rivestimento, comporta la formazione di un rivestimento dallo spessore leggermente maggiore dovuto ad una migliore bagnabilità ed una maggiore diffusività degli atomi di zinco e di ferro, ed una esaltazione delle fasi più duttili come la  $\zeta$  e la  $\eta$ .

Il rivestimento ottenuto dal bagno con presenza di rame presenta uno spessore totale maggiore rispetto a quanto ottenuto con la presenza di stagno, ma comunque inferiore a quanto ottenibile con presenza di piombo o in bagni con zinco puro, ma rispetto a questi ultimi rivestimenti, si ha la presenza di una fase  $\delta$  dallo spessore molto limitato con una predominanza della fase  $\zeta$  e la presenza di una fase  $\eta$  abbastanza sviluppata.

Le curve relative alle prove di flessione hanno messo in evidenza l'influenza delle fasi intermetalliche sul momento resistente in funzione dell'angolo di piegatura e sul recupero elastico allo scarico (Fig. 4). In particolare i rivestimenti ottenuti da bagni con stagno presentano i valori massimi di momento flettente resistente ed insieme ai rivestimenti ottenuti con presenza di rame, presentano i valori minori di recupero della deformazione. Inoltre i rivestimenti ottenuti dal bagno contenente rame presentano un momento flettente poco variabile con l'aumentare della deformazione plastica senza presentare la diminuzione che è stata osservata per alcuni angoli di deformazione nei rivestimenti con piombo e rame.

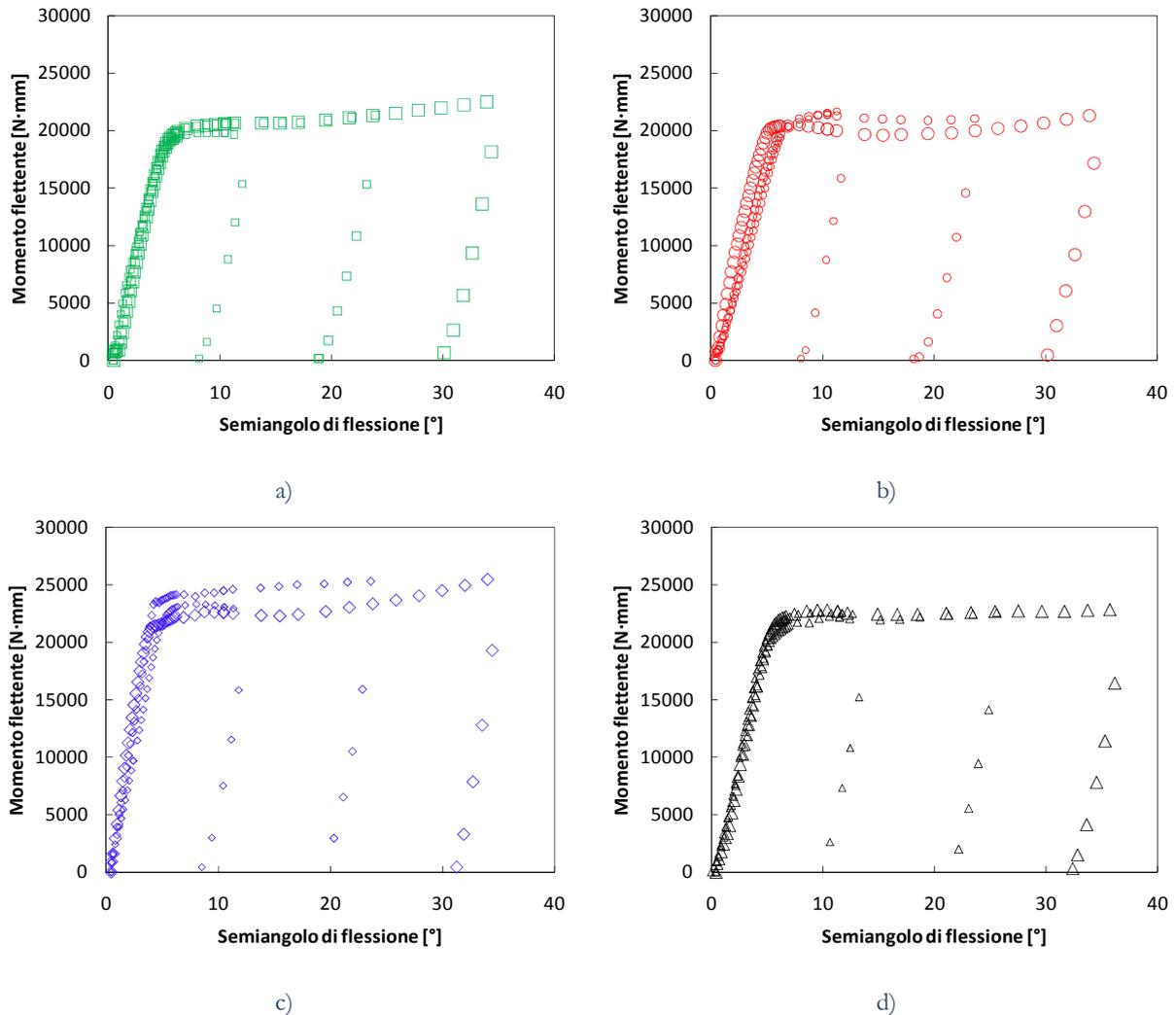


Figura 4: Curve “deformazione angolare” – “momento flettente”: a) rivestimento di Zn puro, b) rivestimento Pb1%, c) rivestimento Sn3%, d) rivestimento Cu0,5%.

Figure 4: “Bending angle” – “Bending moment”: a) pure Zn coating, b) Zn+Pb1% coating, c) Zn + Sn3% coating, d) Zn + Cu0.5% coating.

I rivestimenti che presentano la più bassa resistenza a flessione sono quelli ottenuti dal bagno contenente piombo anche se, come osservabile dalla Fig. 3, tali rivestimenti sono caratterizzati dallo spessore totale maggiore.

L’osservazione delle sezioni longitudinali nelle zone di compressione dei rivestimenti piegati a i diversi angoli non ha mostrato alcun tipo di danneggiamento; nelle zone tese invece si è rilevata la presenza di alcune cricche radiali sia nelle fasi  $\delta$  che nelle fasi  $\zeta$  (Fig. 5). Tali cricche sono sempre presenti nella fase  $\delta$  e si arrestano o all’interfaccia  $\delta$ - $\zeta$  o si propagano nella fase  $\zeta$  arrestandosi in essa o all’interfaccia  $\zeta$ - $\eta$ . In nessun caso si sono osservate cricche generate in fase  $\zeta$ , ma quelle presenti in questa fase provengono tutte dalla fase  $\delta$ . Non è possibile determinare se le cricche in  $\delta$  sono propagate dalla fase  $\Gamma$  in quanto il suo ridotto spessore non la rende osservabile al microscopio ottico.

Per quanto riguarda i rivestimenti ottenuti con aggiunta di rame si è notato che tutte le cricche presenti nella fase  $\delta$  non si arrestano all’interfaccia  $\delta$ - $\zeta$ , ma propagano in  $\zeta$  fino ad arrestarsi all’interfaccia  $\zeta$ - $\eta$ , pertanto in questi rivestimenti si ha in fase  $\zeta$  l’identico danneggiamento osservabile in fase  $\delta$ , come se le due fasi avessero comportamento fragile simile.

Infine, nei rivestimenti ottenuti dal bagno contenente piombo si è osservata la presenza di alcune cricche longitudinali all’interfaccia  $\delta$ - $\zeta$ .

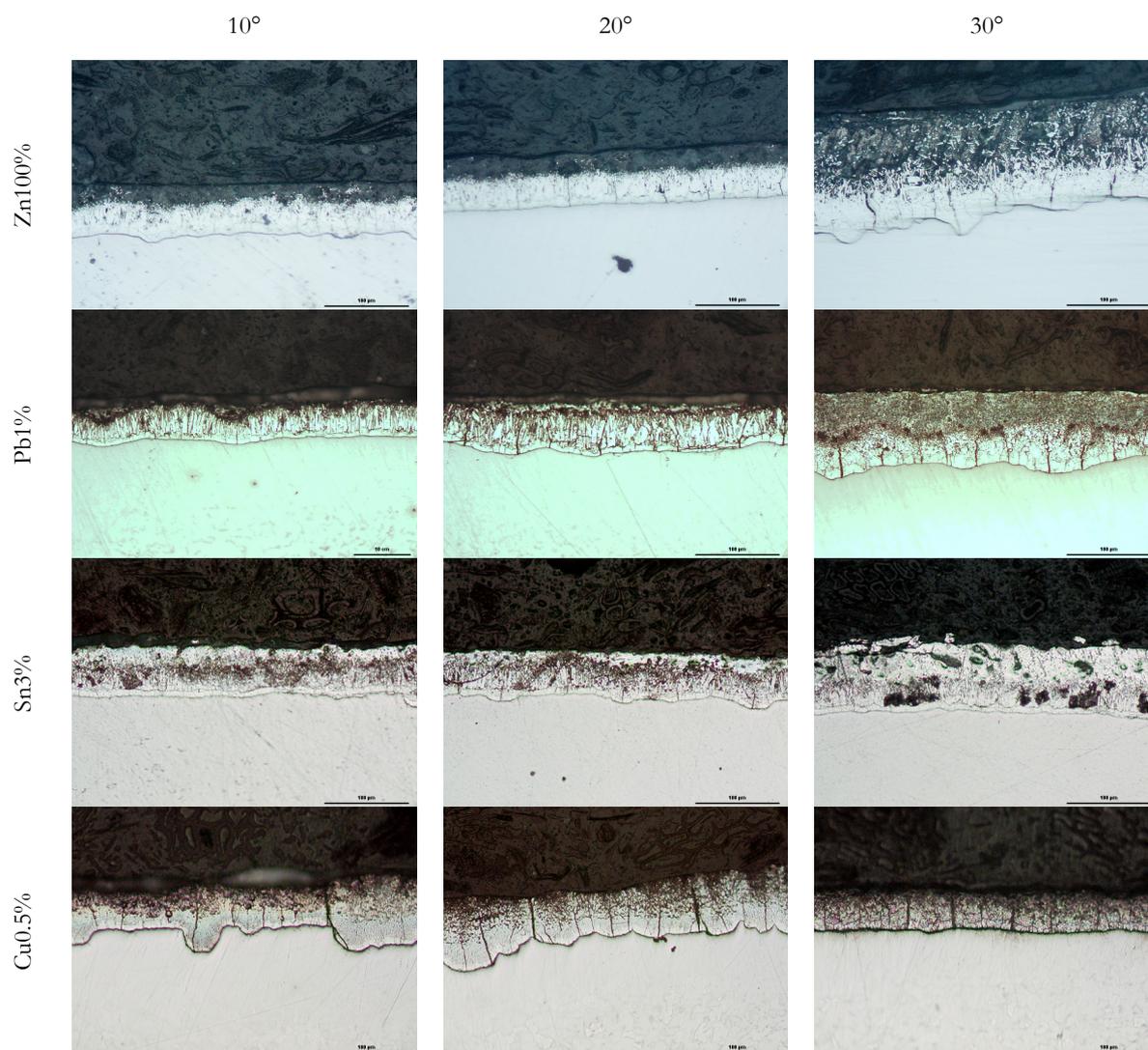


Figura 5: Cricche nelle sezioni longitudinali dei rivestimenti in zona tesa.

Figure 5: Cracks (longitudinal section, tensile side).

L'analisi quantitativa del danno, ottenuta valutando il numero di cricche per millimetro di arco deformato, non tiene conto di queste cricche, ma solo delle cricche radiali che sono predominanti rispetto agli altri danneggiamenti anche nei rivestimenti contenenti piombo. Come ci si aspettava dalla morfologia delle cricche e dal loro percorso di propagazione, nel caso dei rivestimenti ottenuti dal bagno contenente rame il danneggiamento in fase  $\delta$  è uguale a quello in fase  $\zeta$  ed è crescente con l'angolo di flessione fino ad arrivare a più di dieci cricche per millimetro di arco di deformazione in corrispondenza del semiangolo di flessione di  $30^\circ$ , valore massimo in fase  $\zeta$  tra tutti i rivestimenti investigati (Fig. 6). Questo è attribuibile all'importanza dello spessore della fase  $\zeta$ , che in questi rivestimenti risulta essere la fase intermetallica dallo spessore maggiore (Fig. 3). Per quanto riguarda il danno in fase  $\delta$  invece, i valori di danneggiamento sono certamente migliori rispetto a quanto ottenibile nei rivestimenti ottenuti da bagni contenenti piombo che risultano essere tra i più danneggiati anche in fase  $\zeta$  limitatamente ai semiangoli di  $10^\circ$  e  $20^\circ$ .

L'aggiunta di piombo nel bagno incrementa la fragilità dei rivestimenti. Un danneggiamento radiale nullo si riscontra solo nel caso di rivestimento ottenuto da bagno di zinco puro con semiangolo di deformazione di  $10^\circ$ .

I rivestimenti ottenuti dal bagno contenente stagno sono quelli che presentano oltre ad una maggiore resistenza alla flessione anche un danneggiamento minore nella fase  $\delta$  a  $30^\circ$ , mentre in fase  $\zeta$  i danneggiamenti sono di poco superiori a quelli ottenibili nei rivestimenti in zinco puro. Questo comportamento può essere attribuito proprio alla importanza in



termini di spessore delle fasi  $\delta$  e  $\zeta$  che nei rivestimenti ottenuti dal bagno contenente stagno rappresentano la gran parte dell'intero rivestimento.

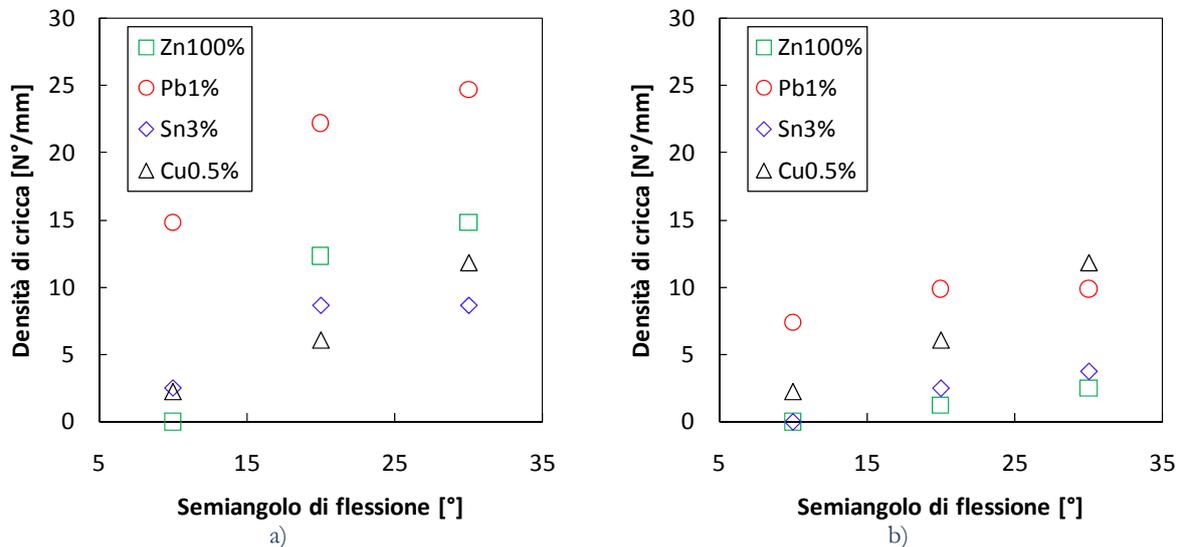


Figura 6: Andamento del danneggiamento delle fasi intermetalliche in funzione del semiangolo di flessione nei diversi rivestimenti: a) danneggiamento in fase  $\delta$ , b) danneggiamento in fase  $\zeta$ .

Figure 6: Alloy components influence on intermetallic phases damage: a) phase  $\delta$  damaging b) phase  $\zeta$  damaging.

## CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata studiata l'influenza dell'aggiunta di piombo, stagno e rame nei bagni di zinco nella realizzazione di rivestimenti, sia in termini microstrutturali, sia in termini di danneggiamento conseguente alla flessione su lamierini zincati.

La presenza di stagno è l'unica che permette di ridurre lo spessore totale del rivestimento, mentre la presenza di rame è quella che consente lo sviluppo maggiore della fase intermetallica colonnare  $\zeta$  e lo sviluppo minore della fase  $\delta$ .

La resistenza a flessione risulta essere maggiore nel caso di aggiunta di stagno, mentre nei rivestimenti ottenuti dal bagno contenente rame si ha una resistenza poco crescente in zona plastica con l'aumento dell'angolo di deformazione. Inoltre tali rivestimenti non presentano un andamento decrescente in zona plastica presente per alcuni angoli negli altri rivestimenti investigati. Questa particolarità attribuibile al particolare danneggiamento delle fasi intermetalliche  $\delta$  e  $\zeta$  le quali sembrano comportarsi in modo molto simile.

L'analisi del danneggiamento ha messo in evidenza che:

- 1) In tutti i rivestimenti investigati non si ha danneggiamento nelle zone compresse;
- 2) I valori di danno in fase  $\delta$  ed in fase  $\zeta$  nei rivestimenti da bagno contenente rame sono uguali;
- 3) L'andamento del danno nelle fasi intermetalliche nei rivestimenti contenenti rame è sempre crescente con l'angolo di deformazione;
- 4) I rivestimenti più danneggiati sono quelli ottenuti dal bagno contenente piombo.

Ne consegue che i rivestimenti ottenuti dal bagno contenente rame sono quelli che presentano un comportamento molto stabile in termini di resistenza a flessione e molto lineare in termini di danneggiamento delle fasi intermetalliche in tutti gli angoli di flessione investigati, mentre il comportamento di rivestimenti ottenuti dagli altri bagni sono molto influenzati dagli spessori e morfologie delle fasi intermetalliche.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Sjoukes, Anti-Corrosion, (1990) 12.



- [2] Amadeh, B. Pahlevani, S. Heshmati-Manesh, *Corrosion Science*, 44 (2002), 2312.
- [3] M. Guttman, *Materials Science Forum*, (1994) 527.
- [4] A.R. Marder, *Progress in Materials Science*, 45 (2000) p.191.
- [5] E.V. Proskurkin, N.S. Gorbunov, *Metallurgiya Press, Moscow* (1972).
- [6] J. Mackowiak, N.R. Short, *International Metals Reviews*, 1 (1979) 1.
- [7] E. Tzimas, G. Papadimitriou, *Surface & coating technology*, (2001) 176.
- [8] S. Natali, F. Iacoviello, V. Di Cocco, *La Metallurgia Italiana*, 7-8 (2004) 47.
- [9] S. Natali, V. Di Cocco, F. Iacoviello, In: *XXX Convegno Nazionale AIM, Vicenza* (2004).
- [10] F. Iacoviello, V. Di Cocco, S. Natali, In: *Crack Path 2006, Parma* (2006).
- [11] S. Natali, F. Iacoviello, V. Di Cocco, In: *IXX Convegno Nazionale del Gruppo Italiano Frattura, Milano* (2007).
- [12] S. Natali, V. Di Cocco and F. Iacoviello, In: *XXXI Convegno Nazionale AIM, Milano* (2006).
- [13] T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2 (1986) 2140.
- [14] J.A. Nairin, S.R. Kim, *Engineering Fracture Mechanics*, 42 (1992) 195.
- [15] S.R. Kim, J.A. Narin, *Engineering Fracture Mechanics*, 65 (2000) 573.
- [16] K.L. Lin, C.H. Chue, B. Ching Kou, *Materials chemistry and physics*, (1997)82.
- [17] F. Iacoviello, V. Di Cocco, F. Franzese, In: *Workshop IGF "Problematiche di frattura nei materiali per l'ingegneria", Udine*, (2010) 161.
- [18] J.L., Duncan, S.-C., Ding, V.-L., Jiang, *International Journal of Mechanical Sciences*, 41(3) (1999) 249.
- [19] F. Iacoviello, S. Natali, V. Di Cocco, *La Metallurgia Italiana*, 7 (2004) 47.