



## Influence of 0.5%Ti and 1%Sn in intermetallic phases damage in Hot Dip Galvanizing Coating

## Influenza dello 0.5%Ti e 1%Sn sul danneggiamento dei rivestimenti a base zinco

V. Di Cocco, F. Iacoviello

*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 techniques to protect metallic materials against corrosion in many aggressive environments containing Cl<sup>-</sup>. In the last years new elements added in the bath have oriented many studies to obtain coatings characterized by different behaviors, optimized to large deformation or better external aspect. In this work an innovative zinc bath containing 0.5% wt of Titanium and 1% wt of Tin was used to generate coatings on rectangular specimens made on ipersandelin steel. Coatings, obtained for dipping times in the bath of 15, 60, 180, 360 and 900s were undergoing to bending tests. Finally metallographic analyses were performed on longitudinal section in order to evaluate intermetallic phases damage.

**SOMMARIO.** La zincatura a caldo è una delle tecniche di protezione contro la corrosione più utilizzate grazie alle elevate caratteristiche di protezione dei rivestimenti e al basso costo di realizzazione. Negli ultimi anni sono stati sperimentati diversi bagni a base zinco per l'ottenimento di rivestimenti dalle caratteristiche peculiari ottimizzati per i diversi aspetti via via richiesti nelle applicazioni pratiche. In questo lavoro è stato utilizzato un bagno di zinco innovativo contenente lo 0,5% in peso di titanio e l'1% in peso di stagno. I provini zincati sono stati realizzati in acciaio ipersandelin e sottoposti a prove di flessione. I provini piegati sono stati utilizzati per l'analisi metallografica del danno delle fasi intermetalliche.

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

---

### INTRODUZIONE

La zincatura a caldo è ancora oggi uno dei metodi di protezione dei materiali metallici più utilizzati grazie alla semplicità ed alla economicità di realizzazione dei rivestimenti ed alla elevata resistenza alla corrosione [1-4]. I rivestimenti a base zinco offrono una elevata resistenza alla corrosione grazie al duplice effetto protettivo; un effetto barriera che garantisce l'isolamento del substrato metallico dall'ambiente aggressivo ed una protezione galvanica dovuta al potenziale elettrochimico del rivestimento a base zinco che è minore di quello dell'acciaio [5-7].

---

La formazione dei rivestimenti è il risultato di fenomeni di interdizione, prevalentemente tra atomi di ferro e zinco, che generano delle zone a diversa concentrazione [8-12]. In particolare, le parti prossime al substrato sono più ricche di ferro, mentre le zone più esterne sono caratterizzate da una composizione chimica simile a quella del bagno di fusione. Ciò vuol dire che lo spessore è caratterizzato dalla presenza di diverse fasi stabili, come riportato nel diagramma di stato Fe-Zn (Fig.1) [13].

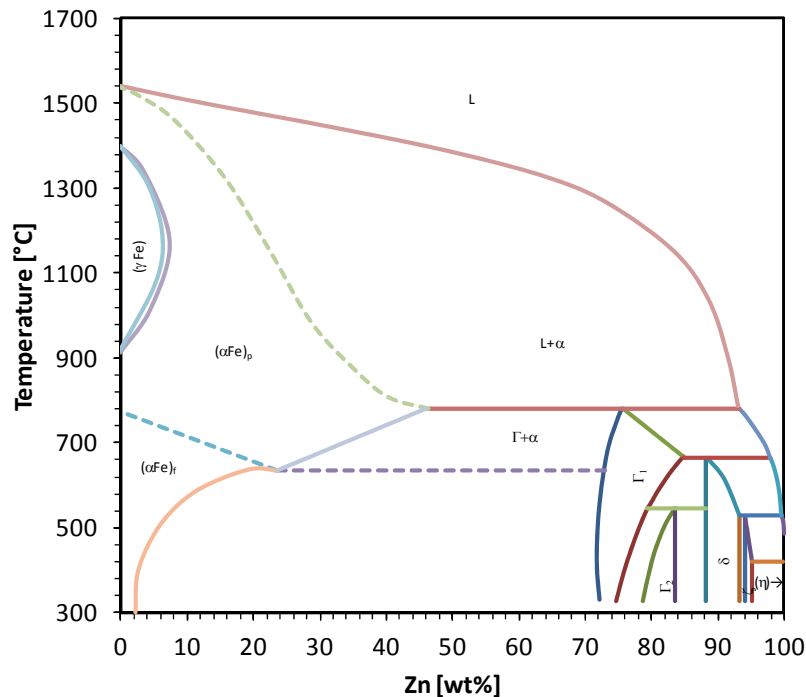


Figura 1: Diagramma di stato Fe-Zn.

Figure 1: Equilibrium diagram Fe-Zn.

In particolare in letteratura le fasi intermetalliche riscontrate nei rivestimenti ottenuti in modo tradizionale sono di quattro tipi [4]:

- ✓ una fase  $\Gamma$ , con la quale generalmente si identificano tutte le fasi contenenti quantità di ferro comprese tra il 17 ed il 28 %. Generalmente nei rivestimenti questa fase è caratterizzata da una elevata fragilità e da uno spessore a volte trascurabile rispetto agli spessori delle altre fasi;
- ✓ una fase  $\delta$ , caratterizzata da un contenuto di ferro compreso tra il 7 e l'11,5 % in peso. La morfologia è di tipo compatto ed il suo comportamento è di tipo fragile. Inoltre la sua durezza a volte risulta essere maggiore della durezza dell'acciaio utilizzato come substrato da proteggere, specie se costituito da acciai a basso contenuto di carbonio;
- ✓ una fase  $\zeta$ , il cui contenuto di ferro è compreso tra il 5 ed il 6% ed è caratterizzata da una morfologia tipicamente colonnare che, con una maggiore permanenza ed alta temperatura (ad esempio in bagni a 460°C per tempi superiori ai 360s) può degenerare in una morfologia non orientata;
- ✓ una fase  $\eta$ , caratterizzata da un basso contenuto di ferro, la cui composizione chimica è simile a quella del bagno di zincatura. E' caratterizzata da bassi valori di durezza e da una maggiore tenacità rispetto alle altre fasi intermetalliche. Rappresenta la parte più esterna del rivestimento e la sua formazione è principalmente dovuta alla bagnabilità della lega a base ferro utilizzata per la formazione dei rivestimenti.

Questa tipologia di rivestimento è tipica dei bagni tradizionali, nei quali a volte vengono fatte delle aggiunte di elementi in lega che hanno lo scopo di migliorare la bagnabilità e la fluidità degli stessi [14-16]. Pertanto questi elementi non cambiano la tipologia delle fasi che si formeranno ed influenzano in modo più marcato la formazione della fase più esterna (la fase  $\eta$ ) in quanto deriva essenzialmente dalla solidificazione della lega presente nei trascinamenti del bagno durante l'operazione di estrazione [17-19].

L'aggiunta di elementi che interferiscono sui fenomeni di interdizione tra Fe e Zn, come per esempio il titanio, porta alla formazione sia di fasi simili a quelle riscontrabili nei rivestimenti tradizionali, sia alla formazione di fasi diverse.



## MATERIALI E METODI

In questo lavoro sono stati utilizzati 15 provini in acciaio ipersandelin, la cui composizione chimica è riportata nella Tab. 1. Tali provini, a forma rettangolare 80x25, sono stati ricavati dalla lavorazione di un laminato a caldo dello spessore di 3mm. Alle estremità sono stati realizzati due fori di afferraggio del diametro di 5mm che garantiscono un tratto utile di flessione della lunghezza di 50mm.

C	Si	Mn	P	S	N
0,090	0,167	0,540	0,010	0,004	---

Tabella 1: Composizione chimica dell'acciaio utilizzato [% peso].

Table 1: Chemical composition of specimens [%wt].

I provini sono stati sottoposti a preparazione pre-zincatura mediante pulitura delle superfici sia con soluzioni contenente tensioattivi per l'eliminazione delle impurezze di natura grassa, sia mediante bagni acidi, ottenuti mediante diluizione di acido cloridrico alla temperatura ambiente, in grado di eliminare ossidi di ferro e altri composti presenti sulla superficie derivanti da fenomeni di corrosione. Infine le superfici da zincare sono state sottoposte a flussaggio mediante immersione in soluzione 500gr/l di sale doppio di cloruro di zinco e di cloruro di ammonio al fine di ottenere un sottile strato superficiale che è in grado di proteggere l'acciaio durante l'immersione a causa della sublimazione del sale che formerà, in prossimità del contatto acciaio-bagno di zinco, un'atmosfera a base di fumi ammoniacali, fortemente riducenti.

Successivamente le zincature sono state effettuate mediante l'immersione di tre provini per 15, 60, 180, 360 e 900s in modo da ottenere una cinetica dettagliata della formazione del rivestimento.

I provini sono stati sottoposti a prove di flessione, caratterizzate dall'applicazione di una deformazione angolare imposta che genera uno stato flessionale a momento flettente costante su tutto il tratto utile. Il massimo semiangolo di deformazione è stato scelto pari a 37,5° che corrisponde ad un recupero elastico della deformazione finale di un provino non rivestito dello stesso acciaio di 30° [20].

I provini deformati sono stati sottoposti a preparazione metallografica tradizionale al fine di mettere in evidenza sia la formazione delle fasi intermetalliche, sia la tipologia di danneggiamento. Inoltre, definendo il numero di cricche radiali per unità di lunghezza di arco deformato quale parametro di danno è stata effettuata una comparazione dei danni delle diverse fasi al variare del tempo di immersione.

## RISULTATI

L'analisi dei rivestimenti realizzati ha messo in evidenza una forte crescita dello spessore totale fino a 360s di immersione, mentre per tempi superiori si ha una modesta crescita, tipica dei processi di accrescimento governati da fenomeni diffusivi. Si possono distinguere due parti principali del rivestimento, una più interna caratterizzata dalla presenza di una fase simile alla fase delta dei rivestimenti tradizionali, ed una zona esterna nella quale si ha la presenza di tre differenti fasi (Fig. 2). La quantificazione degli spessori ha messo in evidenza una sostanziale invarianza dello spessore della fase delta con il tempo di immersione, mentre la zona trifasica, che rappresenta la quasi totalità dell'intero rivestimento, ha un andamento crescente simile a quello riscontrato per lo spessore totale. Ciò vuol dire che i fenomeni di interdifferusione atomica sono presenti anche all'interno del rivestimento tra fasi diverse quale la fase delta e la zona trifasica. La fase delta, che non presenta aumenti dello spessore, è caratterizzata dal uno stato di equilibrio che vede una sostanziale equivalenza delle cinetiche di accrescimento per diffusione di ferro dall'acciaio ed i meccanismi di cessione di ferro verso la zona trifasica nella quale si ha la presenza di fasi più o meno ricche di ferro e titanio. Ne consegue che per tempi di immersione maggiori si ha un aumento dell'importanza della zona trifasica, l'unica ad accrescersi, che tende ad affermare il suo comportamento meccanico.

Le prove di flessione hanno evidenziato l'influenza del tempo di immersione sul comportamento meccanico dei provini zincati, sia nel tratto elastico, sia nel tratto di alta deformazione plastica. In particolare con riferimento alla Fig. 3, le maggiori differenze si possono riscontrare nella zona plastica dove si riscontra un aumento della resistenza all'aumentare del tempo di immersione, attribuibile in larga parte allo spessore del rivestimento.

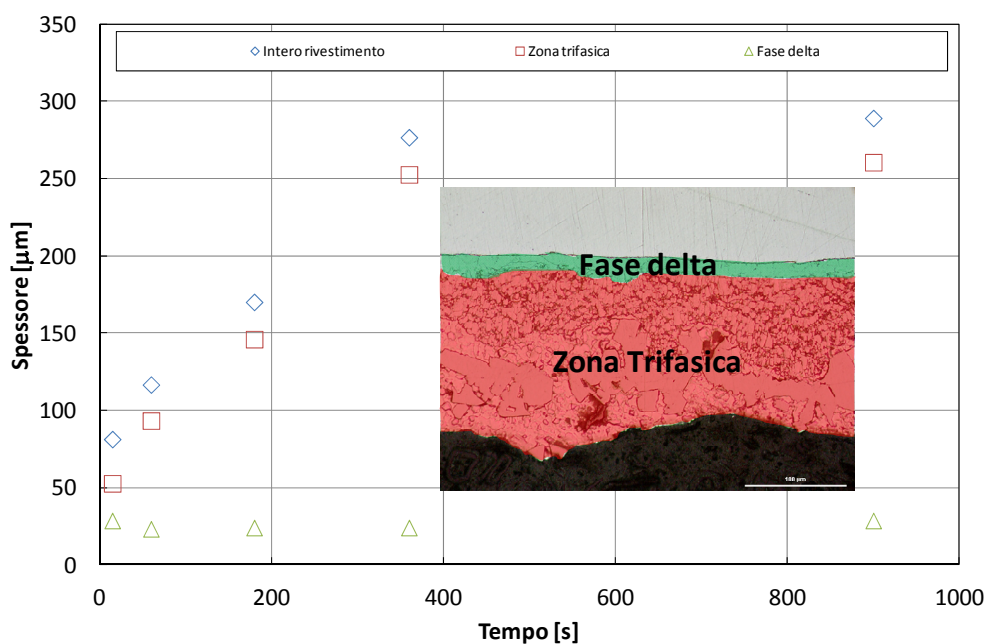


Figura 2: Comportamento a flessione dei provini zincati.

Figure 2: Bending behavior of hot dip galvanized specimens.

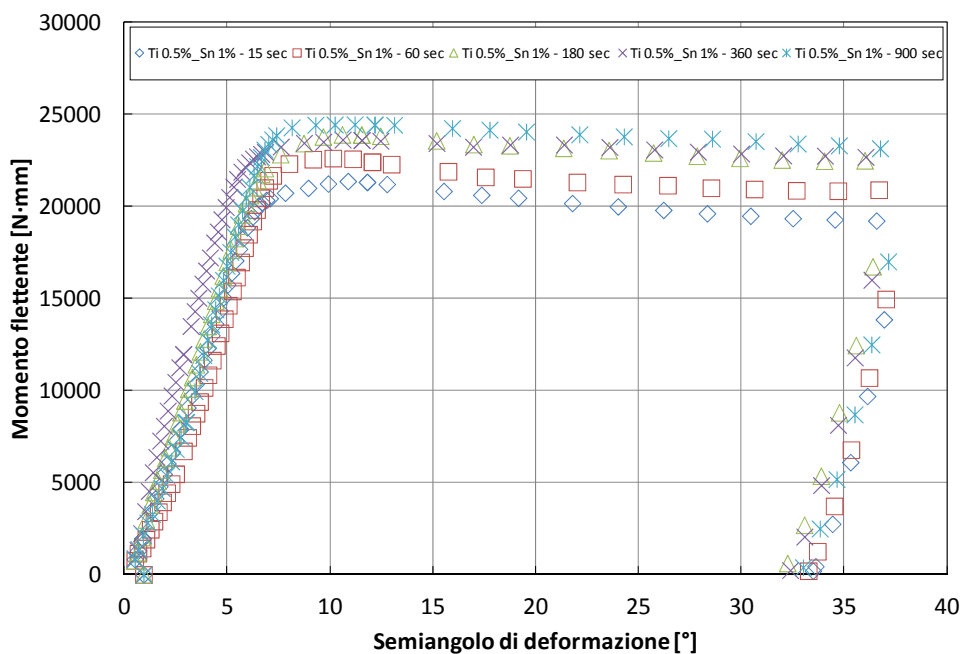


Figura 3: Comportamento flessione dei provini zincati.

Figure 3: Bending behavior of hot dip galvanized specimens.

Le analisi metallografiche delle sezioni deformate dei rivestimenti (Fig. 4) hanno messo in evidenza un danneggiamento prevalente di tipo radiale, presente solo nelle fasi delta delle zone sottoposte a trazione. Tali cricche, attraversano completamente la fase delta in tutte le condizioni investigate e si arrestano all'interfaccia con la zona trifasica che pertanto dimostra un comportamento più duttile.

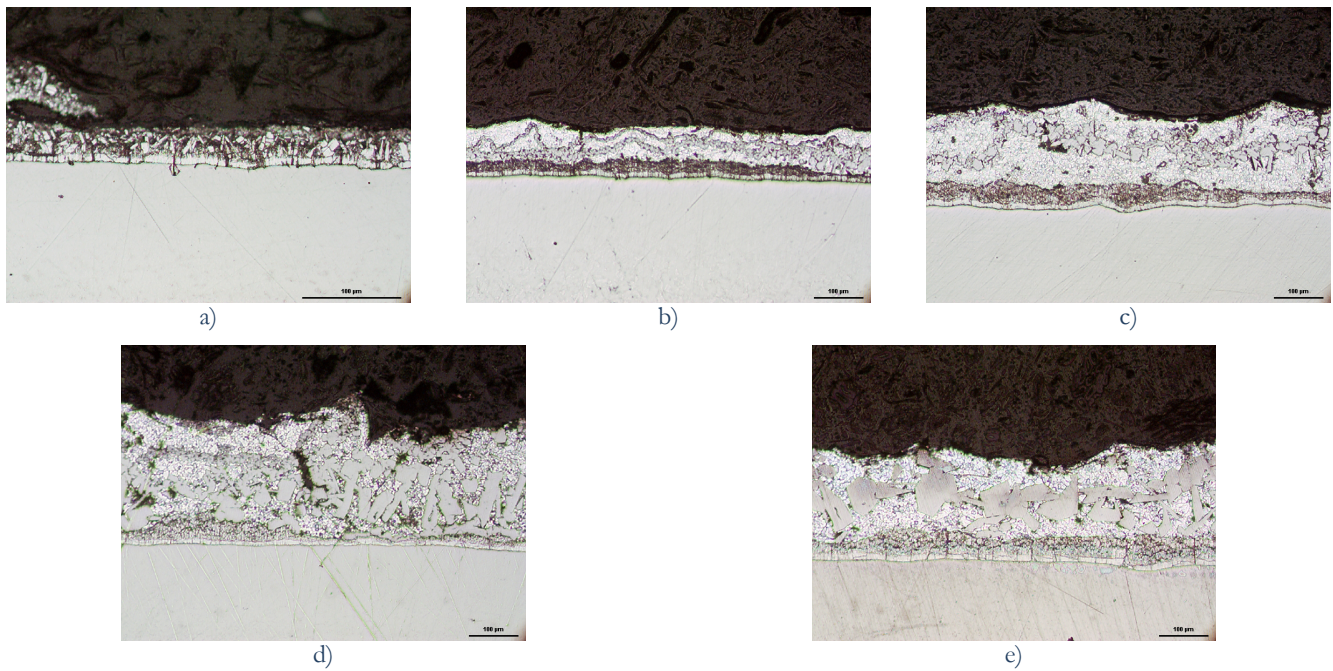


Figura 4: Morfologia del danno: a) 15s, b) 60s, c) 180s, d) 360s, e) 900s.

Figure 4: Damage morphology: a) 15s, b) 60s, c) 180s, d) 360s, e) 900s.

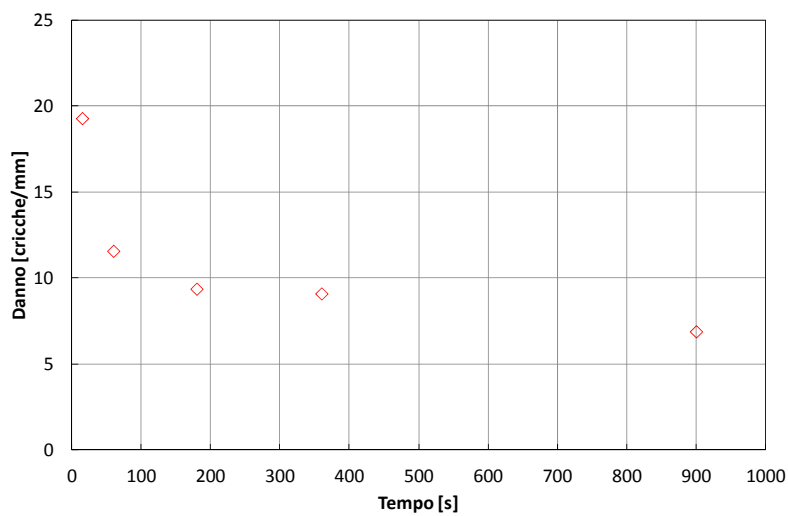


Figura 5: Danneggiamento della fase delta dei rivestimenti.

Figure 5: Delta phase damage.

La presenza della zona trifasica, quindi, è molto importante in quanto determina non solo l'arresto delle cricche radiali della fase delta, ma consente di accumulare quella parte di energia che altrimenti avrebbe portato ad un maggiore danneggiamento della fase più fragile. Infatti, come riportato nella Fig. 5, per bassi valori di tempo di immersione, e quindi per bassi spessori della zona trifasica, ma con fase delta già sviluppata, si hanno valori del danno elevati. Il danno è quasi dimezzato al crescere della zona trifasica (già a 60s) e tale valore decresce con l'aumentare del tempo di immersione e quindi con l'aumentare dell'importanza della zona trifasica. Per tempi di immersione di 900s il danno radiale della fase delta risulta essere diminuito circa tre volte rispetto al danno ottenibile nei rivestimenti ottenuti a 15 secondi di immersione.



## CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato studiato il comportamento meccanico di un rivestimento a base zinco ottenuto da un bagno di fusione non tradizionale contenente 0,5%Ti e 1%Sn in relazione alla formazione delle fasi intermetalliche. I rivestimenti ottenuti per diversi tempi di immersione hanno messo in evidenza la formazione di alcune fasi non presenti nei rivestimenti tradizionali ed in particolare sono state evidenziate due zone, una più interna il cui aspetto è simile alla fase delta dei rivestimenti tradizionali, ed una zona trifasica più esterna. Si è evidenziato come i tempi di immersione investigati hanno avuto poca influenza sullo sviluppo della fase delta, mentre si è riscontrata una crescita della zona trifasica il cui andamento temporale è tipico degli accrescimenti secondo meccanismi di diffusione.

Si è inoltre osservato come al crescere del rivestimento si abbia un aumento della resistenza a flessione, mentre dal punto di vista del danno, si è riscontrata la presenza di cricche radiali che hanno interessato solo la fase delta nella zona di trazione dei provini. La quantificazione del danno, espressa come numero di cricche radiali per unità di arco deformato, ha mostrato una diminuzione del danno all'aumentare del tempo di immersione, attribuibile all'effetto della zona trifase che risulta essere maggiore al crescere del tempo di immersione.

## 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) 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: *Atti del 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: *XIX Convegno Nazionale del Gruppo Italiano Frattura, Milano* (2007).
- [12] S. Natali, V. Di Cocco, 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: "Problematiche di frattura nei materiali per l'ingegneria" *Workshop IGF, Udine*, (2010) 161.
- [18] V. Di Cocco, F. Iacoviello, C. Cuteri, S. Natali, L. Zortea, In: *XXI Convegno Nazionale IGF, Cassino* (2011) 137.
- [19] J.L., Duncan, S.-C. Ding, V.-L. Jiang, *International Journal of Mechanical Sciences* 41 (1999) 249.
- [20] F. Iacoviello, S. Natali, V. Di Cocco, *La Metallurgia Italiana* (2004) 47.