



Effetto del tempo di immersione nei rivestimenti a base Zn-Ti 0.5%

Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello

Università di Cassino, Di.M.S.A.T., via G. Di Biasio 43, 03043 Cassino (FR), v.dicocco@unicas.it

Stefano Natali

Dip.I.C.M.A. - Università di Roma "Sapienza", Via Eudossiana 18, Roma

RIASSUNTO. Tra le tecniche di protezione dei materiali metallici contro la corrosione, la zincatura a caldo riveste un ruolo molto importante grazie alla semplicità di esecuzione, all'efficacia del rivestimento ed ai bassi costi di realizzazione. I processi di zincatura a caldo sono stati riottimizzati negli ultimi anni alla luce delle nuove norme che vietano l'utilizzo di alcuni elementi solitamente aggiunti nei bagni di zinco (generalmente il piombo). Gli interventi di miglioramento dei nuovi processi sono orientati soprattutto allo sviluppo di nuovi flussanti e di nuove leghe Zn-Me al fine di ridurre l'insorgenza di difetti classici che portano al ricircolo degli elementi zincati, aumentandone i costi di produzione. Inoltre, soprattutto per quanto riguarda la sperimentazione di novi bagni, l'obiettivo è quello di ottenere un miglioramento delle capacità protettive e meccaniche quali l'aderenza al substrato o la resistenza alle deformazioni plastiche dei nuovi rivestimenti. In questo lavoro è stato investigato l'effetto del titanio e del tempo di immersione sulla formazione e sul danneggiamento a flessione delle fasi intermetalliche dei rivestimenti, utilizzando un bagno a base zinco con Ti=0,5 (wt%).

PAROLE CHIAVE. Zincatura a caldo; bagni a base zinco; fasi intermetalliche; danneggiamento.

INTRODUZIONE

L'umentata sensibilità al rispetto della natura e la necessità di ridurre i consumi energetici hanno portato ad una generale riconsiderazione dei processi di produzione, come ad esempio quelli dell'acciaio, che sono particolarmente gravosi per consumi energetici ed impatto ambientale, in quanto comportano il rilascio in atmosfera di grandi quantità di gas quali CO e CO₂. Preservare dalla corrosione i materiali metallici, significa bloccare o rallentare il processo di degrado di qualcosa che è già stato prodotto secondo questi processi. Tra le tecniche di protezione contro la corrosione, la zincatura a caldo è quella più utilizzata grazie al basso costo di produzione ed alla efficace azione protettiva che si basa su un duplice effetto:

- ✓ Un effetto barriera, generato dal completo rivestimento delle superfici da proteggere che risulteranno isolate dall'ambiente aggressivo esterno;
- ✓ Un effetto di protezione galvanica, dovuta al minor potenziale elettrochimico dello zinco rispetto a quello del ferro e che pertanto si comporterà da anodo sacrificale.

La formazione del rivestimento avviene principalmente per interdizione degli atomi di zinco e di ferro che formeranno zone a diversa concentrazione di questi elementi. In particolare nelle zone prossime alla superficie del pezzo si ha un'alta percentuale di ferro che diminuisce man mano che si va verso l'esterno del rivestimento. La presenza di queste zone determina la stabilità di diverse fasi intermetalliche come riportato in Fig. 1 nella quale si può osservare la presenza delle principali fasi dei rivestimenti tradizionali [2]:

- ✓ La fase Γ , ad alto tenore di ferro, ma dallo spessore limitato e in molti casi non apprezzabile al microscopio ottico;
- ✓ La fase δ , dura e fragile, anch'essa con contenuto di ferro elevato, ma di spessore che può superare anche la decina di micron. All'interno di tale fase, se sollecitata a trazione, si verifica la presenza di cricche che generalmente propagano fino ad arrestarsi o all'interfaccia δ - ζ o all'interno della ζ ;

✓ La fase ζ , più duttile delle precedenti, è caratterizzata da una morfologia colonnare che per elevati tempi di immersione, può degenerare in una morfologia non orientata e può fungere da fase di arresto delle cricche che provengono dalla fase δ [3].

✓ La fase η , molto duttile e dalla composizione chimica simile a quello del bagno di zinco.

Il diverso comportamento meccanico di tali fasi è stato più volte messo in evidenza in molti lavori [1-3], osservandone il danneggiamento in rivestimenti su lamierini sottoposti a flessione. In Fig. 1 viene riportata una schematizzazione di questi danneggiamenti nelle zone sottoposte a carichi di trazione, mentre nessun danneggiamento è stato messo in evidenza nelle zone sottoposte a compressione [3,7-10].

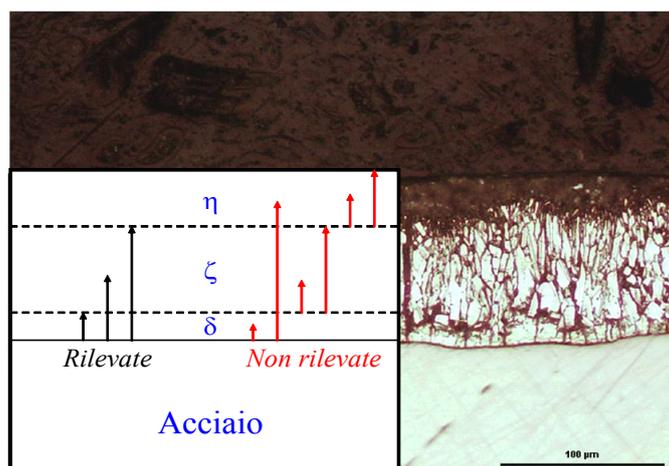


Figura 1: Possibili cricche radiali in rivestimenti classici a base zinco in lamierini sottoposti a flessione: zona tesa [3].

Le zincature effettuate in bagni con presenza di titanio non sono state ancora ben studiate, come pure l'influenza del tempo di immersione nei processi di diffusione dello zinco nel ferro alla presenza di questo elemento in lega. Anche il diagramma di stato Zn-Ti (Fig. 2) non è ancora ben noto, ma è possibile osservare di alcune fasi del tipo $Zn_{15}Ti$ o $Zn_{10}Ti$, presenti per lo più ai bassi tenori di titanio.

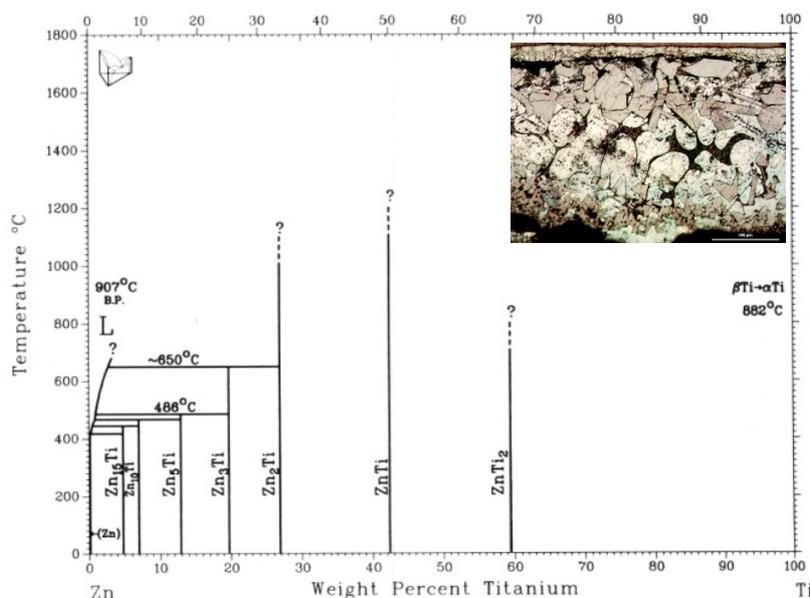


Figura 2: Diagramma di stabilità Zinco-Titanio [11].

Dalla Fig. 2, inoltre, si può notare come l'aggiunta di titanio quale elemento di lega nei bagni di zinco, aumenta sensibilmente la temperatura di fusione, pertanto, per il buon funzionamento dei forni attualmente in uso nelle realtà



industriali e per ragioni di economicità (il titanio è un elemento che costa molto), il suo contenuto non dovrà essere mai elevato.

In questo lavoro sono stati realizzati alcuni rivestimenti utilizzando un bagno di zinco con aggiunta dell'0,5% di titanio, studiandone la cinetica di formazione (cinque diversi tempi di immersione) ed il relativo comportamento a flessione in termini di resistenza meccanica e di danneggiamento delle fasi intermetalliche.

MATERIALI E METODI

Il processo di zincatura utilizzato per la produzione dei provini, è simile a quello che usualmente viene impiegato nelle realtà industriali tipiche del processo discontinuo. È stato utilizzato un bagno saturo di ferro contenente lo 0,5% in peso di Ti e la temperatura di zincatura è stata mantenuta a $460 \pm 2^\circ\text{C}$ per un tempo di immersione di 15, 60, 180, 360 e 900 s.

Prima della zincatura i provini sono stati sottoposti alle seguenti operazioni preliminari:

- ✓ Lavaggio in soluzione contenente tensioattivi per eliminare le impurezze di natura grassa (oli da taglio, oli per etichettature di imballaggio, ecc.);
- ✓ Risciacquo in acqua di rete;
- ✓ Decapaggio in soluzione 18% H_2SO_4 alla temperatura di 50°C al fine di eliminare le zone ossidate che impediscono lo sviluppo dei fenomeni di interdiffusione;
- ✓ Flussaggio dei provini in soluzione contenente sali di zinco-cloruroammonio alla temperatura di 70°C ;
- ✓ Essiccazione in corrente di aria calda alla temperatura di 50°C .

Sono stati utilizzati provini di acciaio ipersandelin (Tab. 1) di dimensioni 80 x 25 mm forati agli estremi, ottenuti mediante fresatura da una lamiera laminata a caldo dello spessore di 3 mm. Il tratto utile sottoposto a flessione è stato di 50 mm.

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

Tabella 1: Composizione chimica dell'acciaio utilizzato per la realizzazione dei rivestimenti.

Le prove di flessione sono state eseguite con la metodologia descritta in [10], secondo la quale l'angolo di flessione massimo applicato è quello che, in rivestimenti ottenuti in bagni di zinco puro, hanno portato ad un semiangolo finale residuo (a momento flettente esterno nullo) pari a 10, 20 e 30° . Questi valori sono riportati in Tab. 2.

	Semiangolo finale 10°	Semiangolo finale 20°	Semiangolo finale 30°
Semiangolo massimo [$^\circ$]	10,99	23,69	34,32

Tabella 2: Semiangolo di deformazione massimo per l'ottenimento delle deformazioni residue nei rivestimenti classici di 10, 20 e 30° .

Infine è stata effettuata un'analisi del danneggiamento [8] i cui risultati sono stati riportati per alcune fasi intermetalliche in funzione del semiangolo di piegatura dei provini.

RISULTATI E COMMENTI

I risultati ottenuti nelle zincature effettuate con lo 0,5% di titanio evidenziano che con questo bagno è possibile avere la formazione di rivestimenti a spessori totali medi di circa $77 \mu\text{m}$ con soli 15 s di immersione (generalmente con i bagni di zinco puro raggiungono $70 \mu\text{m}$ per 60 s di immersione) [12] come mostrato in Fig. 3. Tuttavia è stata riscontrata una rifinitura superficiale non ottimale, dovuta prevalentemente alla presenza di numerose protuberanze dell'ordine di $20 \mu\text{m}$ che conferiscono alla superficie un aspetto "rugoso" e pertanto, studi futuri dovranno essere orientati all'ottimizzazione del processo. All'aumentare del tempo di immersione si ha un aumento dello spessore totale del rivestimento fino a 360 s. Per tempi superiori il rivestimento non cresce con la stessa velocità, ma si ha una diversa ripartizione delle fasi intermetalliche.

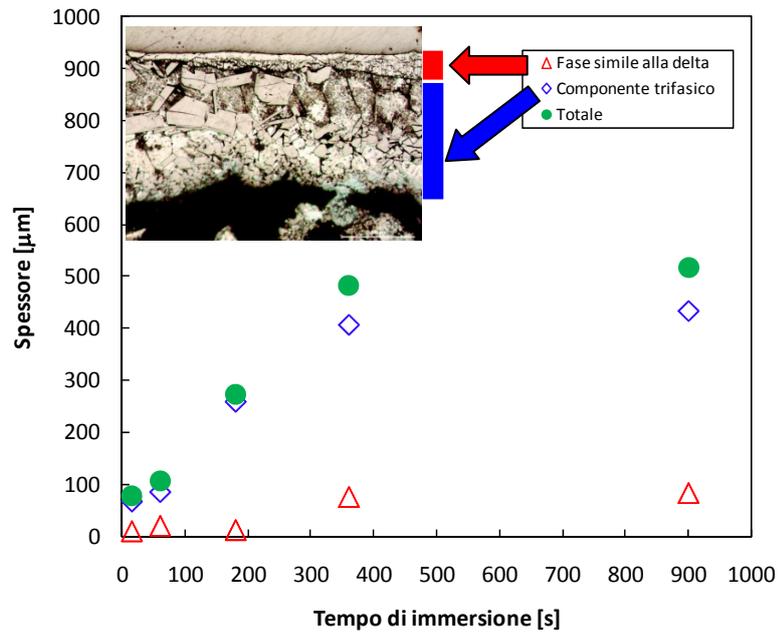


Figura 3: Cinetica di formazione delle fasi intermetalliche in rivestimenti di zinco Ti0,5%.

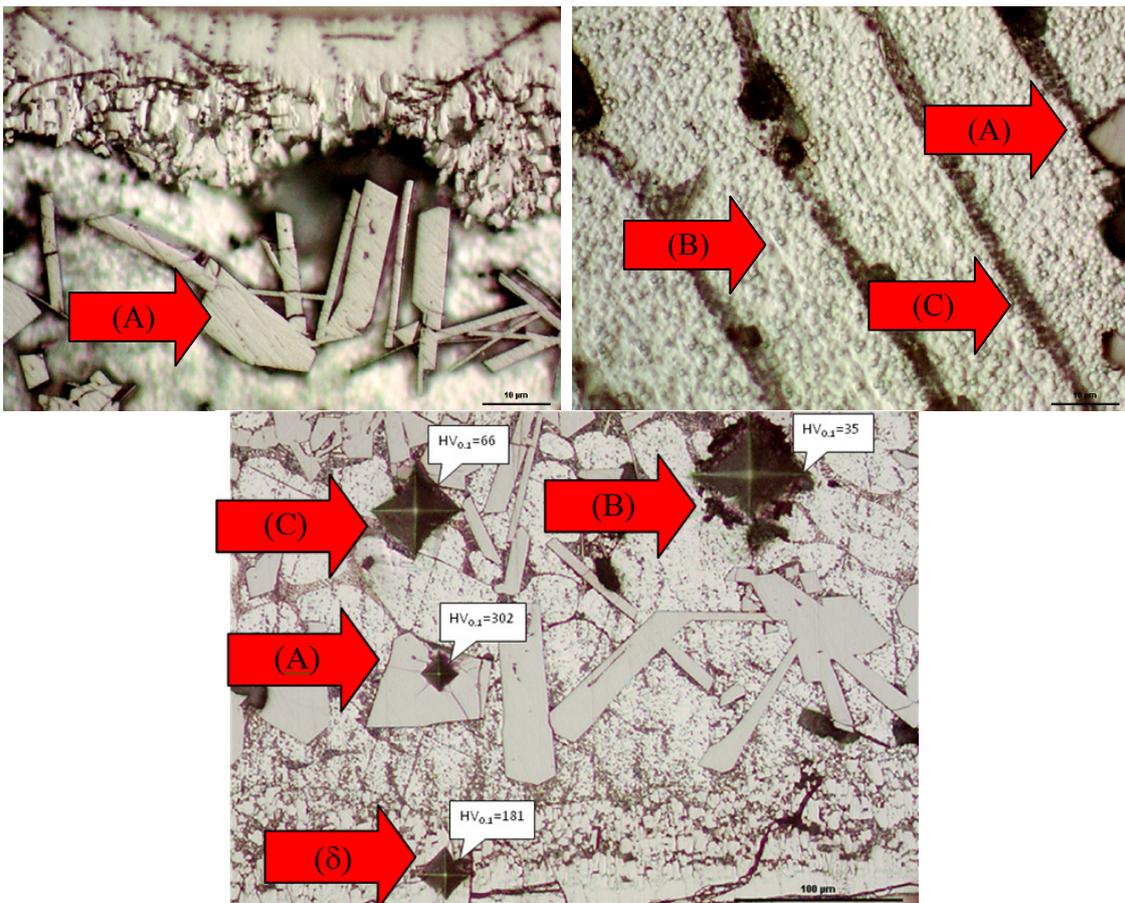


Figura 4: Ingrandimento delle fasi della parte esterna del rivestimento Ti=0,5%: (A) – cristallo regolare, (B) – fase compatta, (C) – fase lamellare.



In particolare, in corrispondenza dell'interfaccia acciaio-rivestimento si ha la presenza di una fase compatta, dall'aspetto simile alla fase δ dei rivestimenti classici, ma di spessore superiore e caratterizzata da una microdurezza $HV_{0,1}=181$ (Fig. 4). Procedendo verso l'esterno si nota una zona costituita da tre differenti fasi (Figg. 3 e 4):

- ✓ La prima (A) è costituita da cristalli molto regolari, talvolta dispersi nella matrice oppure allineati lungo le asperità della superficie caratterizzata da microdurezza $HV_{0,1}=302$, superiore anche al valore riscontrato nella fase δ ;
- ✓ La seconda (B), dall'aspetto molto compatto, mostra una morfologia prevalentemente globulare ed evidenzia una difficoltà dell'attacco metallografico con nital 2%. E' caratterizzata da bassi valori di microdurezza ($HV_{0,1}=35$) tipici della lega di zinco;
- ✓ La terza (C) è caratterizzata da un aspetto lamellare prevalentemente orientato in direzione radiale con microdurezza quasi doppia rispetto a quella della (B) e pari a $HV_{0,1}=66$.

La (B) e la (C) costituiscono la matrice nella quale si trovano i cristalli di (A). Inoltre, dalla Fig. 3, si ha che lo spessore della fase simile alla δ risulta essere sempre contenuto rispetto allo spessore totale del rivestimento, ma la sua entità non è trascurabile agli alti tempi di immersione in quanto, per tempi di 360 e 900 s, cioè nelle condizioni in cui si ha il massimo sviluppo del rivestimento (circa 500 μm), tale fase è caratterizzata da spessori dell'ordine dei 75-80 μm .

Tuttavia la maggior parte del rivestimento è costituita dalla zona trifasica con valori dello spessore dell'ordine del decimo di millimetro per immersioni da 60 s in su.

Le prove di flessione dei provini rivestiti sono state riportate nella Fig. 5. Esse evidenziano che i rivestimenti ottenuti da bagni Ti 0,5% presentano un limite di primo snervamento crescente con il tempo di immersione. Questa tendenza si riscontra anche in termini di resistenza alla flessione in campo completamente plastico.

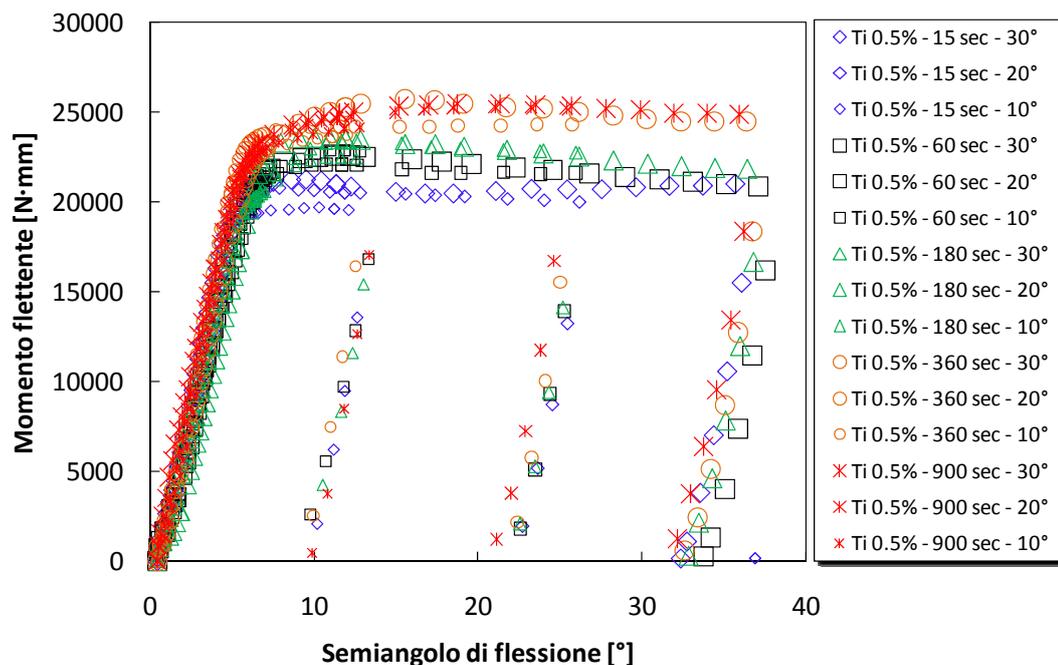


Figura 5: Curve di deformazione a flessione di provini rivestiti in bagno Ti0,5% a diversi tempi di immersione.

L'effetto dell'innalzamento del momento necessario per il primo snervamento, è attribuibile all'aumento dello spessore del rivestimento, mentre la diminuzione del momento resistente in corrispondenza delle alte deformazioni, può attribuirsi al danneggiamento delle fasi interne del rivestimento che perde le sue caratteristiche resistenziali e determina una complessiva diminuzione della rigidità dal provino [10, 12].

Le osservazioni delle morfologie del danneggiamento, eseguite nella zona tesa dei provini, sono riportate nella Fig. 6. Già a 10° ed a 20° di deformazione viene evidenziata la presenza di cricche radiali nella fase più interna (la fase simile alla δ) per i tempi di immersione di 15, 60 e 180 s. Per tempi superiori (360 e 900 s) si nota la presenza di cricche radiali, ma anche di cricche oblique rispetto alla superficie dell'acciaio e che in alcuni casi, nei rivestimenti ottenuti a 900 s, degenerano o in cricche longitudinali, o in veri e propri scollamenti del rivestimento all'interfaccia "acciaio"- "fase simile alla δ ".

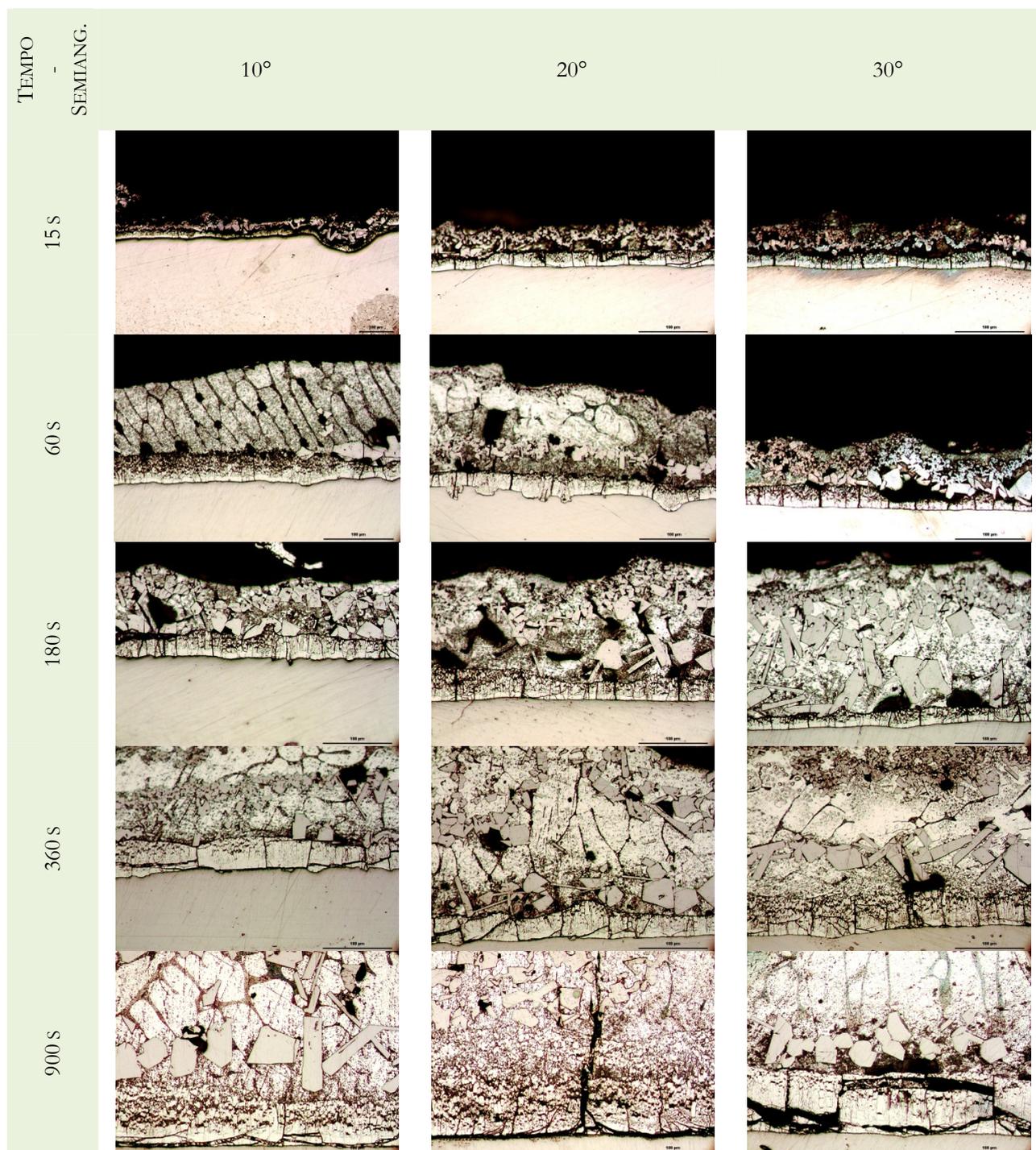


Figura 6: Morfologia del danneggiamento delle fasi intermetalliche nei rivestimenti Ti 0,5%.

All'aumentare dell'angolo di deformazione le cricche radiali aumentano di numero, e per tempi di immersione fino a 180s, si arrestano all'interfaccia tra la fase più interna e la parte esterna del rivestimento, quella cioè costituita dalle tre fasi (A)+(B)+(C) di Fig. 4.

Inoltre, per elevate deformazioni (30°), nei rivestimenti ottenuti a partire da 60 s di immersione, si osservano alcune microcricche che nascono alla base delle cricche radiali più aperte ed in essa confluiscono secondo una direzione di circa



60° rispetto alla superficie dell'acciaio. La parte più esterna non è interessata da cricche radiali; tuttavia si notano alcune zone nere molto regolari, presumibilmente dovute all'assenza di cristalli di fase (A) inizialmente posti all'interno della matrice (B+C). Questa tipologia di danneggiamento, non quantificato in questo lavoro, è più evidente nelle deformazioni maggiori dove è possibile osservare la mancanza di intere catene di cristalli che, se poste in prossimità dell'interfaccia con la fase più interna, possono dar luogo a veri e propri distacchi delle fasi intermetalliche più esterne.

La quantificazione del danneggiamento radiale in tutte le tipologie di rivestimenti è riportata nella Fig. 7. È da notare che l'utilizzo di questo parametro non permette di valutare il danno nella zona più esterna del rivestimento Ti0,5%.

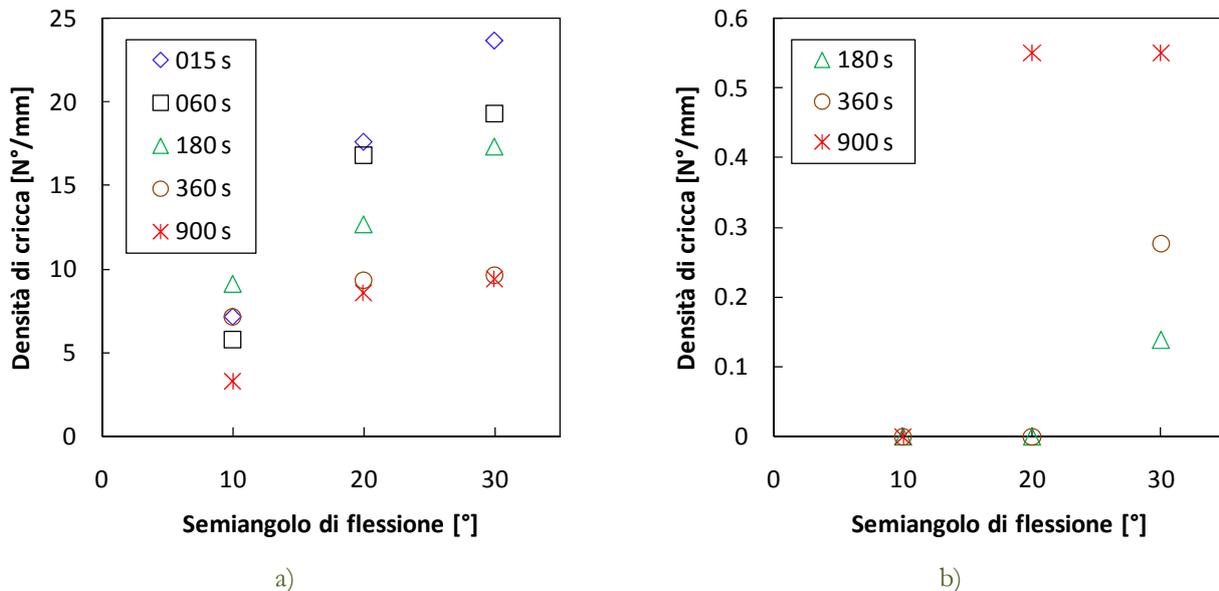


Figura 7: Danneggiamento a flessione delle fasi intermetalliche nei rivestimenti ottenuti da bagni Ti0,5%:
a) danneggiamento della fase simile alla δ , b) danneggiamento della zona trifasica (A+B+C).

Come già dedotto dal comportamento a flessione riportato in Fig. 5, il danno radiale, già presente per angoli di 10°, cresce velocemente a 20 e 30°, raggiungendo valori maggiori nei rivestimenti ottenuti per tempi di immersione di 15 s e che, a parità di angolo di flessione, diminuisce all'aumentare del tempo di immersione (Fig. 7a). Tuttavia nei rivestimenti ottenuti per tempi di immersione superiori a 180 s, agli alti valori di deformazione si è riscontrata la presenza di alcune cricche radiali che sono propagate nella zona trifasica e la loro densità aumenta all'aumentare del tempo di immersione (Fig. 7b).

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato investigato il comportamento a flessione di rivestimenti ottenuti a diversi tempi di immersione in un bagno di zinco con lo 0,5% di titanio. Le condizioni di zincatura, in termini di composizione chimica del flussante e temperatura della fusione, sono quelle usualmente utilizzate nei processi di zincatura discontinui.

L'analisi microstrutturale ha mostrato che i rivestimenti ottenuti da bagni Ti 0,5% sono costituiti da quattro differenti fasi. In particolare è stata evidenziata la presenza di una fase molto compatta all'interfaccia con la superficie dell'acciaio, simile alla fase δ dei rivestimenti classici. Le altre tre fasi sono presenti nella parte più esterna del rivestimento. Tra loro, la fase caratterizzata da cristalli regolari risulta essere dispersa nella matrice, oppure prossima ad altri cristalli e manifesta la tendenza a formare strutture simili a catene orientate più o meno parallelamente o alla superficie esterna del rivestimento o all'interfaccia con la fase intermetallica più interna. La matrice è costituita da una doppia fase; la prima dall'aspetto compatto e la seconda a morfologia lamellare allungata radialmente.

Lo spessore totale medio dei rivestimenti ottenuti da bagno Ti 0,5% risulta essere elevato già dai 15 s di immersione e cresce fortemente con il tempo fino a 360 s. Per 900 s lo spessore totale non varia molto ma si ha una diversa redistribuzione delle fasi nella parte più esterna del rivestimento. La fase più interna, simile alla fase δ dei rivestimenti classici, raggiunge spessori dell'ordine dei 75-80 μm per i tempi di immersione di 360 e 900 s.



Le prove di flessione hanno evidenziato un aumento del momento flettente di primo snervamento all'aumentare del tempo di immersione. Tale aumento è attribuibile al maggiore spessore del rivestimento, mentre per angoli di deformazione elevati, in zona completamente plastica, si è notato un abbassamento del momento resistente. Questa caratteristica è stata attribuita alla comparsa di cricche.

Le osservazioni del danneggiamento al microscopio ottico hanno evidenziato la scomparsa di alcuni grani a morfologia regolare nella parte più esterna del rivestimento e la formazione di cricche radiali nella fase più interna. La quantificazione del danno radiale, effettuata utilizzando come parametro la densità di cricca, ha evidenziato la presenza di danno già ai bassi angoli di deformazione in tutte le condizioni investigate, confermando l'andamento decrescente del momento resistente osservato nelle prove di flessione. Inoltre, a parità di angolo di deformazione, si ha un aumento della densità di cricca nella fase simile alla δ al diminuire del tempo di immersione. Tuttavia per alti tempi di immersione, dai 180 s in su, si è notato un aumento del danno nella zona trifasica, presente già a 20° di deformazione nei rivestimenti ottenuti per tempi di immersione di 900 s.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Sjoukes, *Anti-Corrosion*, (1990) 12.
- [2] A.R. Marder, *Progress in Materials Science*, 45 (2000) 191.
- [3] S. Natali, F. Iacoviello, V. Di Cocco, In: XIX IGF, Milano (2007).
- [4] E.V. Proskurkin, N.S. Gorbunov, *Metallurgiya Press, Moscow*, (1972).
- [5] J. Mackowiak, N.R. Short, *Int. Metals Reviews*, 1 (1979) 1.
- [6] E. Tzimas, G. Papadimitriou, *Surface & coating technology*, (2001) 176.
- [7] F. Iacoviello, V. Di Cocco, S. Natali, In: *Crack Path 2006, Parma*, (2006).
- [8] S. Natali, V. Di Cocco, F. Iacoviello, In: XXXI Convegno Nazionale AIM, Milano (2006).
- [9] S. Natali, V. Di Cocco, F. Iacoviello, In: XXX Convegno Nazionale AIM, Vicenza (2004).
- [10] S. Natali, F. Iacoviello, V. Di Cocco, *La Metallurgia Italiana*, 7-8 (2004) 47.
- [11] T.B. Massalshi, J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Backer, *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, 2 (1987).
- [12] V. Di Cocco, F. Iacoviello, S. Natali, In: XX IGF, Torino (2009).