

Valutazione dell'efficacia protettiva di trattamenti di passivazione a base Cr(III) condotti su acciai zincati per impieghi in campo automobilistico

F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, G. Lunazzi

Due diversi trattamenti di passivazione entrambi a base di cromo trivalente sono stati applicati su acciai non legati utilizzati in campo automobilistico, zincati per via galvanica. Sono state studiate sia le caratteristiche degli strati passivanti ottenuti sia la loro efficacia protettiva.

Il comportamento a corrosione degli acciai zincati e passivati è stato valutato mediante l'impiego di tecniche elettrochimiche quali rilievo di curve di polarizzazione, misure del potenziale di libera corrosione e di impedenza elettrochimica in funzione del tempo, condotte in soluzione di NaCl 0.1 M a 25°C. Analoga caratterizzazione è stata condotta su acciai zincati sottoposti a passivazione di tipo tradizionale mediante immersione in bagno contenente cromo esavalente. Gli strati passivanti sono stati caratterizzati sia prima che dopo i test di corrosione mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata a microanalisi EDS. Il contenuto in cromo degli strati è stato determinato mediante spettrometria di assorbimento atomico (AAS).

I risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare l'efficacia protettiva dei due trattamenti e di metterla a confronto con quella ottenuta per effetto del trattamento di passivazione con Cr(VI). I test elettrochimici hanno evidenziato una maggiore efficacia protettiva degli strati passivanti originatisi in seguito al trattamento in bagno contenente Cr(III) e sali di Co, rispetto alla classica cromatazione, al contrario di quelli formati in seguito al trattamento in bagno con solo Cr(III).

PAROLE CHIAVE:

acciaio, corrosione, rivestimenti, microscopia, spettroscopia

INTRODUZIONE

La zincatura è la tecnica di rivestimento metallico maggiormente usata per proteggere la superficie degli acciai sia in applicazioni decorative che industriali. Tuttavia a causa della reattività dello zinco, in atmosfera umida, si formano sul rivestimento prodotti di corrosione bianchi costituiti principalmente da idrossicarbonato di zinco, mentre in atmosfere di tipo industriale la superficie diviene grigia in breve tempo per l'azione degli inquinanti [1]. Per molti anni questi svantaggi sono stati ridotti mediante trattamenti di passivazione della superficie a base di Cr(VI) con lo scopo di diminuire la reattività dello zinco. Gli strati superficiali dopo trattamento contengono una complessa miscela di composti di cromo (VI) e (III) insieme a ossido ed idrossido di zinco e proteggono il rivestimento di zinco formando una barriera fisica tra il substrato metallico ed il mezzo corrosivo [2, 3, 4]. L'eccellente comportamento a corrosione degli strati protettivi ottenuti con il Cr(VI) è ben noto ma le nuove norme europee (2002/95/CE 27-01-2003) entrate recentemente in vigore hanno portato all'eliminazione dell'uso dei prodotti contenenti cromo (VI), in quanto nocivi per la salute. Il notevole lavoro di ricerca

sviluppatosi per individuare trattamenti alternativi alla cromatazione non ha ancora portato ad individuare processi di pari efficacia. Sono stati studiati metalli del gruppo delle terre rare, molibdati, vanadati, titanati, permanganati con risultati non pienamente soddisfacenti [5]. Molta attenzione è stata volta ai trattamenti a base di cromo (III) perché sono ritenuti alternative commerciali accettabili in quanto richiedono minori modifiche agli impianti industriali e rappresentano un valido passaggio intermedio al totale superamento dell'uso del cromo nei processi di passivazione [6]. Barnes et al. [7] hanno discusso il comportamento alla corrosione di un sistema per la passivazione dello zinco a base di Cr (III) contenente nitrato come ossidante e ipofosfito di sodio, come complessante del cromo trivalente, per aumentarne la stabilità nel bagno di trattamento. Analogamente ai trattamenti mediante cromati, il processo di base comporta una reazione di ossido-riduzione tra la superficie dello zinco, che viene ossidata, e l'agente ossidante che viene ridotto, provocando un locale aumento del pH che rende possibile la precipitazione dell'idrossido di cromo trivalente insolubile. Viene riferito che il colore e lo spessore dello strato di passivazione Cr (III) possono essere modificati variando la composizione della soluzione, il pH, la temperatura e il tempo di immersione. Zhang et al. [2] hanno confrontato i risultati ottenuti dallo studio di rivestimenti passivanti con bagni a base di Cr(VI) e con una soluzione commerciale a base di Cr (III). Gli strati ottenuti col cromo trivalente hanno presentato un'efficacia protettiva significativa ma non così elevata come quelli ottenuti col Cr(VI). Il differente

F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini
Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica,
Politecnico di Torino

G. Lunazzi
FIAT Auto S.p.A., Torino

grado di protezione nei confronti della corrosione fornito dai due tipi di rivestimento è stato messo in relazione con il differente spessore e con la presenza di specie solubili di cromo esavalente capaci di ripassivare lo strato.

Il presente lavoro si inserisce in un progetto di ricerca volto allo studio ed alla determinazione dell'efficacia protettiva di nuovi trattamenti di passivazione esenti da Cr (VI) e riporta i risultati ottenuti studiando acciai non legati, utilizzati in campo automobilistico, zincati per via galvanica e sottoposti a trattamento di passivazione a base di cromo trivalente con due diverse soluzioni, l'una contraddistinta dalla presenza di sali di Co e l'altra esente. Gli strati passivanti sono stati caratterizzati morfologicamente e ne è stata valutata la resistenza a corrosione mediante l'impiego di tecniche elettrochimiche. Per confronto, analogha caratterizzazione è stata condotta su acciai zincati non passivanti e sottoposti ad una passivazione di tipo tradizionale in bagno contenente Cr(VI).

MATERIALI E METODI

Il materiale studiato è un acciaio FeP04 impiegato in campo automobilistico, la cui composizione è riportata in Tabella 1.

Una serie di campioni di tale acciaio è stata sottoposta a zincatura per via galvanica in bagno alcalino come riportato in Tabella 2.

I trattamenti di passivazione e il relativo codice sono presentati in Tabella 3; alcuni dei campioni rivestiti in lega zinco-ferro sono stati sottoposti a trattamento di passivazione di tipo tradizionale, mediante utilizzo di un bagno contenente cromo esavalente, altri campioni a trattamenti passivanti a base di cromo trivalente.

Il trattamento di passivazione P1 è stato eseguito alla temperatura di 60 °C, mentre quello G1 a temperatura ambiente così come il trattamento di passivazione C1. Dopo trattamento i campioni P1 sono stati asciugati in stufa per 60 s a circa 100 °C mentre quelli G1 sono stati asciugati in stufa, a circa 80 °C, per 10 s. Dopo passivazione, la determinazione del deposito di cromo, espresso in mg/dm², è stata effettuata tramite spettrometria di

C	Mn	Si	Ni	P	S	Al	Ti
0,003	0,1	0,03	0,003	0,002	0,007	0,03	0,06

TAB. 1 *Composizione dell'acciaio utilizzato (% in peso).*
Chemical composition of the steel sheets (wt. %).

Composizione bagno	Densità di corrente	Temperatura
ZnCl ₂ 8-12 g/l	0,5 – 2 A dm ⁻²	25 °C
FeSO ₄ 0,1 g/l		
NaOH 80-100 g/l		

TAB. 2 *Composizione del bagno per l'elettrodeposizione dei rivestimenti in lega zinco-ferro*
Chemical composition of the bath for the electrodeposition of the Zn layers.

Codice	Passivazione	Composizione	Tempo di esposizione
Zn-Fe			
P1	Cr(III)	Cr(III), ossalati, nitrati, sali di Co	60 s
G1	Cr(III)	Cr(III), nitrati, cloruri, fluoruri	30 s
C1	Cr(VI) "yellow chromate"	Cr(VI), cloruri, nitrati, solfati	30 s

TAB. 3 *Caratteristiche dei trattamenti di passivazione.*
Kinds and codes of the analysed samples.

assorbimento atomico (AAS). La superficie del campione viene vaporizzata ed il vapore viene irradiato con una radiazione monocromatica emessa da una sorgente al Cr, radiazione assorbita selettivamente dagli atomi dell'elemento stesso. L'abbassamento dell'intensità del segnale luminoso, causato dall'assorbimento da parte degli atomi, è correlabile alla concentrazione dell'elemento presenti sulla superficie del campione.

I campioni zincati, passivati e non, sono stati caratterizzati sia in superficie che in sezione mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata a microanalisi EDS al fine di stabilire le caratteristiche morfologiche e lo spessore del rivestimento in Zn-Fe e dei film di passivazione.

La resistenza a corrosione è stata valutata sui campioni zincati dopo i diversi trattamenti di passivazione mediante l'impiego di tecniche elettrochimiche quali: rilievo di curve di polarizzazione; determinazione del potenziale di libera corrosione nel tempo; misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), anch'esse condotte in funzione del periodo di esposizione all'ambiente aggressivo impiegato: una soluzione aerata di NaCl 0,1 M a 25 °C.

La misura del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo è stata condotta per intervalli di tempo crescenti da 1 fino a circa 900 ore di esposizione all'ambiente aggressivo considerato, utilizzando come riferimento un elettrodo a calomelano saturo (SCE). Le curve di polarizzazione sono state registrate in regime potenziodinamico ad una velocità di scansione dE/dt = 0,5 mV/s dopo 1 ora di esposizione all'ambiente di prova, sempre impiegando come riferimento un elettrodo a calomelano saturo (SCE). Le misure di impedenza elettrochimica sono state condotte alla temperatura di 25 °C per tempi di esposizione variabili da 1 fino a 30 giorni. La superficie dei campioni esposta all'ambiente aggressivo era 13 cm². Gli spettri di impedenza sono stati registrati al potenziale di libera corrosione, applicando un segnale sinusoidale di 10 mV in ampiezza e frequenza variabile nell'intervallo 100 kHz ÷ 10 mHz.

La caratterizzazione dei campioni passivati al termine delle prove elettrochimiche è stata condotta mediante microscopia SEM accoppiata a microanalisi EDS.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Tabella 4 è riportato lo spessore del rivestimento in lega zinco-ferro e degli strati di passivazione unitamente al contenuto in cromo di questi ultimi.

Codice	Spessore (µm)	Cr (mg dm ⁻²)
Zn-Fe	10	-
P1	0,3	2
G1	0,03	0,4
C1	0,3	0,8

TAB. 4 *Spessore del rivestimento in Zn-Fe e degli strati di passivazione unitamente al loro contenuto in cromo.*
Thickness of both the Zn and the passivating layers coupled with the Cr content.

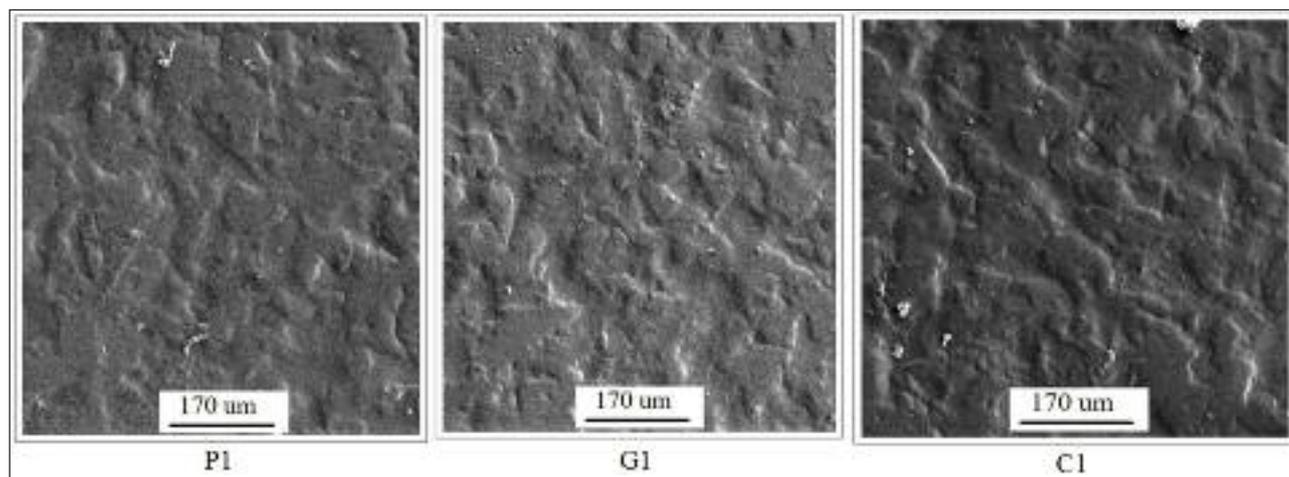


FIG. 1 Micrografie SEM della superficie dei campioni rivestiti in lega zinco-ferro e passivati.

SEM micrographs of the galvanized steels surface after the passivation treatment.

Si osserva come lo strato passivante del campione P1 presenti uno spessore uguale a quello dello strato che si origina in seguito a cromatazione ma un contenuto in cromo superiore, mentre lo strato passivante formatosi sul campione G1 possiede uno spessore di un ordine di grandezza inferiore agli altri due.

I campioni passivati presentano morfologie superficiali molto simili come si evidenzia dalla caratterizzazione SEM le cui immagini sono riportate in Figura 1.

In Figura 2 è riportato l'andamento del potenziale di libera corrosione, E_{corr} , in funzione del periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato. In tutti i casi si assiste ad una progressiva diminuzione dei valori di E_{corr} al crescere del periodo di esposizione, indicativo dell'attività dello strato presente sulla superficie dei campioni stessi. Il fenomeno di dissoluzione risulterebbe più accentuato per il campione G1, passivato in bagno di Cr(III), come si evince dai valori del potenziale di libera corrosione, inferiori a quelli del campione P1 passivato nel bagno contenente anche sali di Co e del campione sottoposto a cromatazione, C1, sull'intero periodo di esposizione all'ambiente aggressivo. Al contrario, una maggior efficacia protettiva si evidenzia nel caso del campione P1 i cui valori di E_{corr} risultano più nobili di quelli del campione C1 nell'arco dell'intero periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato.

La Figura 3 illustra l'andamento delle curve di polarizzazione registrate in soluzione di NaCl 0.1 M. Considerando il comportamento degli strati passivanti si nota innanzitutto come il campione P1 presenti il valore più nobile del potenziale di corrosione, -1330 mV/SCE, seguito dal campione G1, -1370 mV/SCE, e dal campione C1, cromatato, -1420 mV/SCE. Dall'esame dei rami catodici delle curve, in corrispondenza del limite inferiore dell'intervallo di potenziale esplorato, -1900 mV/SCE, si osserva come il campione G1 possieda il valore più basso di densità di corrente, -0.8 mA cm^{-2} , mentre i campioni P1 e C1 presentano un valore sostanzialmente uguale e pari a -1.15 mA cm^{-2} . Le maggiori differenze, tuttavia, si riscontrano sul ramo anodico delle curve di polarizzazione. In tutti i casi si osserva un comportamento attivo-passivo più accentuato, tuttavia, per il campione P1, seguito da un rapido incremento iniziale della densità di corrente, indicativo di un regime di dissoluzione attiva, cui fa seguito un aumento molto meno accentuato attribuibile alla formazione, sulla superficie dei campioni, di uno strato di prodotti di corrosione con caratteristiche parzialmente protettive. Tuttavia, considerando i valori della densità di corrente anodica, si evidenzia come sia sempre il campione P1 a

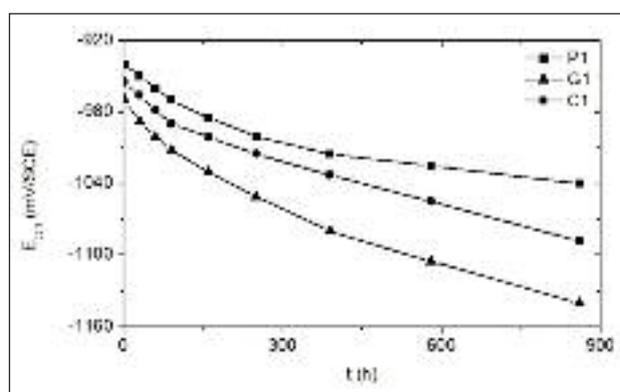


FIG. 2 Andamento del potenziale di libera corrosione, E_{corr} in funzione del periodo di esposizione alla soluzione di NaCl 0.1 M a 25°C.

Free corrosion potential vs time of exposure to aerated 0.1 M NaCl solution at 25°C.

far registrare i valori più bassi in un ampio intervallo di potenziale (-1260 ÷ -840 mV/SCE), confermando in tal modo la migliore efficacia protettiva del relativo strato di passivazione.

La maggiore efficacia protettiva degli strati passivanti ottenuta con il bagno contenente sali di Co risulta confermata dalle misure di impedenza elettrochimica condotte in funzione del periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato. Occorre, innanzitutto, sottolineare che l'elaborazione degli spettri di impedenza attraverso l'impiego di un modello circuitale equivalente rappresentante in modo fisicamente attendibile i sistemi in esame si è rivelata alquanto complessa. È stato, di conseguenza, considerato il valore del modulo dell'impedenza in corrispondenza del limite inferiore dell'intervallo di frequenze esplorato (10 mHz), $Z_{(f=10 \text{ mHz})}$. Tale parametro, infatti, può considerarsi una misura attendibile dell'efficacia protettiva di un rivestimento, sia esso organico o inorganico [8, 9].

In Figura 4 è riportato l'andamento di $Z_{(f=10 \text{ mHz})}$ in funzione del periodo di esposizione all'ambiente aggressivo. In tutti i casi si assiste ad una diminuzione nel valore di $Z_{(f=10 \text{ mHz})}$ al crescere del tempo di esposizione, indicativo di un fenomeno di degrado interessante la superficie dei campioni. Tale fenomeno appare più accentuato per il campione sottoposto a passivazione in bagno contenente solo Cr(III), G1, come si evince dai valori di impedenza, inferiori a quelli del campione passivato in bagno

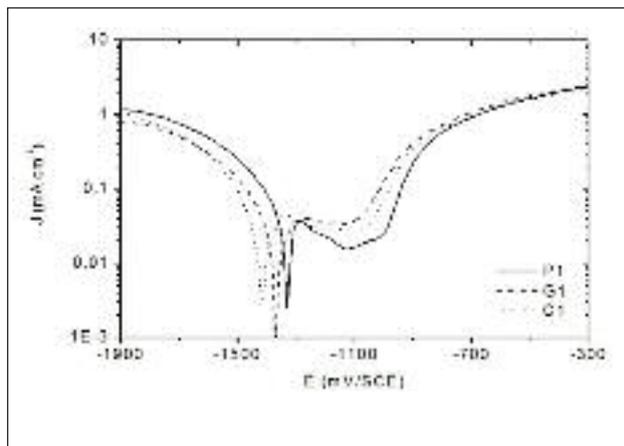


FIG. 3 *Curve di polarizzazione registrate in soluzione aerata di NaCl 0.1 M a 25°C.*

Polarization curves recorded in aerated 0.1 M NaCl solution at 25°C.

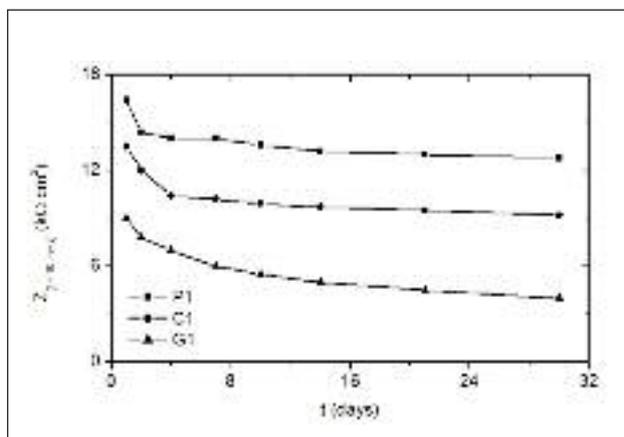


FIG. 4 *Andamento del parametro $Z_{(f=10\text{ mHz})}$ in funzione del periodo di esposizione alla soluzione di NaCl 0.1 M a 25°C.*

$Z_{(f=10\text{ mHz})}$ parameter vs time of exposure to aerated 0.1 M NaCl solution at 25°C.

contenenti anche sali di Co, P1, e del campione sottoposto a cromatazione, C1, sull'intero periodo di esposizione all'ambiente aggressivo. Al contrario, una maggior efficacia protettiva si evidenzia nel caso del campione P1 i cui valori di $Z_{(f=10\text{ mHz})}$ risultano superiori a quelli del campione C1 nell'arco dell'intero periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato.

La caratterizzazione SEM della superficie dei campioni al termine delle misure di impedenza ha rivelato la presenza di uno strato di prodotti di corrosione aventi morfologia molto simile, come si evince dalle immagini riportate in Figura 5. Mediante microanalisi EDS e diffrazione di raggi X si è evidenziato che lo strato in questione risulta costituito principalmente da ossi-idrossi-cloruri di zinco.

Grazie al maggior spessore e al maggiore contenuto in cromo, gli strati che si originano in seguito al trattamento di passivazione in bagno contenente Cr(III) e sali di Co appaiono più efficienti nell'incrementare la resistenza a corrosione degli acciai zincati, rispetto a quelli ottenuti in bagno con solo Cr(III), per l'intero periodo di esposizione all'ambiente aggressivo considerato. La maggiore efficacia protettiva è da attribuirsi ad un incremento dell'azione barriera esercitata dai composti insolubili del cromo trivalente, normalmente ossi-drossidi di cromo [10, 11], nei confronti delle specie aggressive presenti in soluzione (ioni Cl⁻).

Il miglior comportamento del campione P1 rispetto a quello cromatato, C1, è da attribuirsi al maggiore contenuto in cromo dello strato passivante, a parità di spessore (300 nm). A ciò deve aggiungersi che gli strati passivanti ottenuti da bagni contenenti ioni di metalli di transizione quali Co(II), Ni(II) e Fe(II), sembrano possedere una maggior efficacia protettiva rispetto a quelli che si originano da bagni in cui tali ioni risultano assenti [12].

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti in questo studio hanno permesso di valutare l'efficacia protettiva di due trattamenti di passivazione a base di Cr(III) applicati acciai non legati per impieghi in campo automobilistico, rivestiti per via galvanica con lega zinco-ferro.

I test elettrochimici hanno evidenziato come uno dei due trattamenti di passivazione a base Cr(III) (contenente sali di Co) comporti un maggiore incremento della resistenza a corrosione degli acciai zincati in soluzione di cloruri rispetto alla cromatazione, al contrario dell'altro trattamento (effettuato in bagni contenente solo Cr(III)). Il diverso comportamento osservato può essere attribuito al differente spessore degli strati passivanti che si ori-

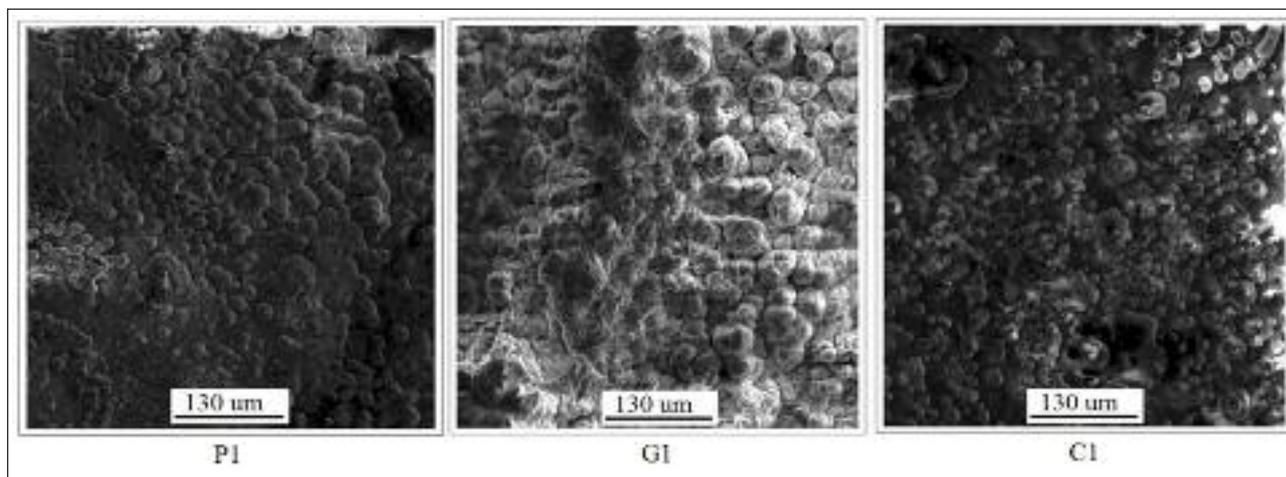


FIG. 5 *Micrografie SEM della superficie dei campioni rivestiti in lega zinco-ferro e passivati, dopo 30 giorni di esposizione alla soluzione di NaCl 0.1 M a 25°C.*

SEM micrographs of the galvanized and passivated steels surface after 30 days exposure to 0.1 M NaCl solution at 25°C.

ginano in seguito a tali trattamenti, il quale gioca un ruolo importante sull'entità dell'effetto barriera esercitato dai composti insolubili del Cr(III) nei confronti delle specie aggressive presenti in soluzione.

Rispetto alla cromatazione, la maggiore efficacia protettiva espressa dal trattamento di passivazione in bagno contenente Cr(III) e sali di Co, a parità di spessore degli strati passivanti originatisi, è attribuibile al maggiore contenuto in cromo posseduto nonché alla presenza degli ioni Co(II) i quali contribuirebbero ad incrementare le proprietà anticorrosione dello strato stesso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.E. Svensson, L.G. Johansson, *Corros. Sci.*, 34 (1993), 721
- [2] X. Zhang, C. van den Bos, W. G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, J.H.W. De Wit, *Surface & Coating technology* in press
- [3] W. E. Pockock, *Met. Finish.* 52 (1954) 48.
- [4] E. Akiyama, A. J. Markworth, J. K. McCoy, G. S. Frankel, L. Xia, R. L. Mccreery, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B83
- [5] Z. Mekhalif, L. Forget, J. Delhalle, *Corros. Sci.*, 47 (2005), 547
- [6] P. C. Wynn, C. V. Bishop, *Trans. IMF* 79 (2001) B27
- [7] C. Barnes, J.J. B. Ward, T. S. Sehmbhi, V. E. Carter, *Trans. IMF* 60 (1982) 45
- [8] J.N. Murray, H.P. Jack, *Proc. 12th Intern. Corrosion Congr. Houston, TX, 1991, vol. 1, p. 151*
- [9] J.A. Grande, S.R. Taylor, *Corrosion* 50 (1994)
- [10] M. Kendig, R. Addison, S. Jeanjaquet, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999), 4419
- [11] P. McCluskey, *Trans. IMF*, 74 (1996), 119
- [12] B. Da Fonte, M.C. Mich, *US Patent* 4,359,345 (1982)

Abstract

Evaluation of the protective effectiveness of Cr(III)-based passivation treatments, on galvanized steel sheets for automotive applications

Keywords:

Cr(III)-based passivation treatments, zinc coated steels, corrosion resistance, SEM/EDS, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The characteristics and the protective effectiveness of two new kinds of Cr(III)-based passivation treatments, applied on galvanized steel sheets for car body making were studied. The parameters of the zinc deposition bath and the characteristics of the passivation treatments are reported in Table 2 and 3, respectively.

The corrosion behavior of the galvanized and passivated steels was evaluated by means of electrochemical techniques such as the recording of polarization curves, Figure 2, free corrosion potential measurements, Figure 3, electrochemical impedance measurements vs time, Figure 4, performed in aerated 0.1 M NaCl solution. For comparison purpose, the same characterization was performed on galvanized steel sheets passivated in a Cr(VI)-containing bath. The chromium content of the passivating layers was assessed by means of atomic absorption spectroscopy (AAS), Table 4. The passivating layers were characterized both before and after the corrosion tests by means of scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDS microanalysis, Figures 1 and 5.

The electrochemical tests showed a better protective effectiveness for the passivating layer obtained in the bath containing Cr(III) and cobalt salts, whereas the worst behavior was observed for the sample passivated in the bath containing Cr(III) only. The traditional passivation treatment with Cr(VI) exhibited an intermediate behavior.

The different corrosion resistance may be due to the different thickness of the passivating layers. This factor significantly influences the barrier effect of the insoluble Cr(III) compounds towards the aggressive species present in the aggressive environment.

Compared with the traditional Cr(VI) treatment the higher protective effectiveness of the passivating layer formed in the Cr(III)- and cobalt salts-containing bath, having the same thickness, can be attributed to its higher chromium content. Moreover, the presence of cobalt salts in the passivation bath can contribute to increase the anticorrosion properties of the passivating layer.