La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

Influenza delle condizioni di processo sulla morfologia dei rivestimenti di zinco

a cura di: V. Di Cocco, F. Iacoviello, C. Bellini, S. Natali

La zincatura a caldo è una delle tecniche di protezione contro la corrosione tra le più utilizzate, grazie alla duplice azione (una protezione catodica ed una protezione come barriera verso gli ambienti aggressivi) ed alla economicità di realizzazione. Dal punto di vista tecnologico, i principi della zincatura sono rimasti invariati sin da quando questo rivestimento è stato utilizzato, un paio di secoli fa. Tuttavia, a causa delle nuove applicazioni nell'industria automobilistica e nell'edilizia, nonché dell'eliminazione di alcuni elementi di lega dovuta alla loro pericolosità per la salute umana, sono state studiate soluzioni di processo alternative. Nuove indagini applicative sulla composizione del bagno sono state orientate ad ottenere un migliore comportamento meccanico del rivestimento.
In questo lavoro sono stati studiati gli effetti di alcuni elementi di lega nel bagno di zinco fuso, mettendo in evidenza la cinetica di formazione delle fasi intermetalliche a diversi tempi di immersione.

PAROLE CHIAVE: ZINCATURA A CALDO, ELEMENTI DI LEGA, FASI INTERMETALLICHE

La zincatura a caldo è ad oggi la tecnica di protezione contro la corrosione tra le più utilizzate al mondo in quanto garantisce una efficace protezione contro la corrosione in molteplici ambienti aggressivi, oltre che per per la semplicità di realizzazione e l'economicità di produzione [1-4]. I rivestimenti a base zinco offrono un'elevata resistenza contro la corrosione grazie al duplice effetto protettivo:

- un effetto barriera che garantisce l'isolamento del substrato metallico dall'ambiente aggressivo,
- una protezione galvanica dovuta al potenziale elettrochimico del rivestimento a base zinco che è minore di quello dell'acciaio [5-7].

I rivestimenti sono realizzati grazie ai fenomeni di interdiffusione di atomi di zinco e di ferro sulla superficie di acciaio, generando zone a diversa composizione chimica [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 [13].
Le fasi intermetalliche principali che costituiscono i rivestimenti a base zinco sono quattro [4]:

- una fase Γ, con la quale generalmente si identificano

Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Costanzo Bellini
Università di Cassino e del Lazio Meridionale, Cassino, Italia

Stefano Natali
Università di Roma "Sapienza", Roma, Italia

tutte le fasi contenenti quantità di ferro comprese tra il 17% ed il 28%. Generalmente nei rivestimenti questa fase è caratterizzata da un'elevata fragilità e da uno spessore a volte trascurabile rispetto agli spessori delle altre fasi;

- una fase δ, 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 ζ, 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 η, caratterizzata da un basso contenuto di ferro, la cui composizione chimica è simile a quella del bagno di zincatura. È 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]. La presenza di elementi di lega possono cambiare sia la cinetica di formazione delle fasi intermetalliche sia la natura delle stesse. In particolare, alcuni elementi di lega, che non cambiano la tipologia delle fasi intermetalliche Zn-Fe, possono agire sulla fluidità del bagno (in genere le aggiunte di piombo venivano fatte per questo) in modo da avere rivestimenti più omogenei e privi di difetti. Tali elementi agiscono essenzialmente sulla formazione della fase esterna η, 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 interdiffusione 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.

L'obiettivo di questo lavoro è lo studio degli effetti che alcuni elementi di lega presenti nel bagno di zinco fuso esercitano sulla cinetica di formazione delle fasi intermetalliche, analizzando diversi tempi di immersione.

MATERIALI E METODI

In questo lavoro sono stati utilizzati 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.

Tab.1 - composizione chimica dell'acciaio utilizzato [% peso] / chemical composition of the steel [weight %]

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

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 a 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 la zincatura, grazie alla sublimazione del sale che forma, in prossimità del contatto acciaio-bagno di zinco, un'atmosfera a base di fumi ammoniacali, fortemente riducenti. I bagni utilizzati per le zincature sono stati:

- Bagno di zinco puro
- Bagno di zinco con aggiunta del 3% di stagno
- Bagno di zinco con aggiunta dello 0.5% di rame
- Bagno di zinco con l'aggiunta dello 0,5% di titanio

Tutti i bagni sono stati utilizzati dopo 24 ore di omogeneizzazione a 480°C e portati a 460°C per la realizzazione delle zincature. Successivamente le zincature sono state effettuate mediante l'immersione di tre provini per 15 s, 60 s, 180 s, 360 s e 900 s in modo da ottenere una cinetica dettagliata della formazione del rivestimento.

La preparazione metallografica tradizionale, con attacco al nital 2 per 15 secondi, ha permesso di effettuare analisi al LOM delle fasi intermetalliche presenti nella sezione dei rivestimenti, e l'analisi di immagine ha consentito di misurarne i relativi spessori a diversi tempi di immersione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Per mettere in evidenza l'effetto del tempo di immersione e della composizione chimica sui rivestimenti di zincatura sono state realizzate da prima alcune zincature utilizzando un bagno di zinco senza nessun elemento di lega. L'analisi al microscopio ottico ha messo in evidenza la presenza di tre fasi intermetalliche: la prima fase, più vicina alla superficie del provino di acciaio, è la fase δ. Come si può vedere dalle metallografie riportate nella fig. 1, la fase δ risulta essere danneggiata per la presenza di cricche radiali dovute alla diversa dilatazione termica durante il raffreddamento. Inoltre, in tutti i tempi di immersione investigati sono presenti fasi ζ a morfologia colonnare ben sviluppata. In tali fasi sono assenti cricche di alcun tipo, a dimostrazione di un comportamento meno fragile rispetto a quello della fase δ. Nella parte esterna è possibile osservare la presenza di una fase ancora più duttile, detta fase η. La sua presenza è dovuta alla ridotta fluidità del bagno di zinco puro.

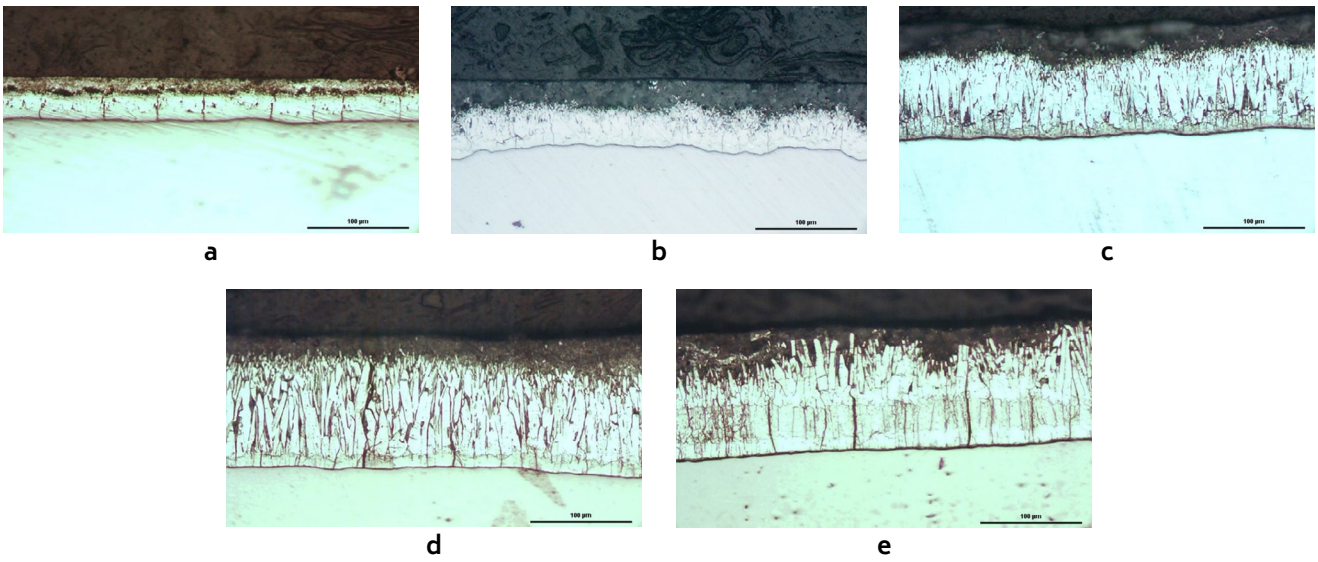

Fig.1 - Analisi LOM delle sezioni dei rivestimenti ottenuti da bagno di zinco puro a diversi tempi di immersione: a) 15 s, b) 60 s, c) 180 s, d) 300 s ed e) 900 s / LOM analysis of the coatings sections obtained from a pure zinc bath at different immersion times: a) 15 s, b) 60 s, c) 180 s, d) 300 s and e) 900 s

I risultati dell'analisi d'immagine sugli spessori delle fasi intermetalliche e sull'intero spessore dei rivestimenti sono riportati nella fig. 2. Si può notare come lo spessore della fase ζ sia prossimo allo spessore totale in tutti i tempi investigati. Questo è dovuto al fatto che è la fase principale dei rivestimenti ottenuti in bagno di zinco puro ed è quindi la fase che determina la natura dei rivestimenti ferro-zinco. La fase η è caratterizzata da uno spessore comparabile con quello della fase δ.

Al fine di migliorare le caratteristiche dei rivestimenti a base zinco, per anni sono stati utilizzati alcuni elementi di lega che garantissero una maggiore fluidità del bagno. L'elemento principale utilizzato fino a qualche decina di anni fa è stato il piombo, ma oggi tale elemento è stato eliminato in quanto è riconosciuto dannoso per la salute umana. A seguito della riduzione prima, e della completa eliminazione dopo di questo elemento, molti processi di zincatura non sono più ottimizzati, generando un maggior numero di scarti dovuti alla difettosità dei rivestimenti con conseguente aumento dei costi di produzione. Uno degli elementi attualmente utilizzati in luogo del piombo è lo stagno.

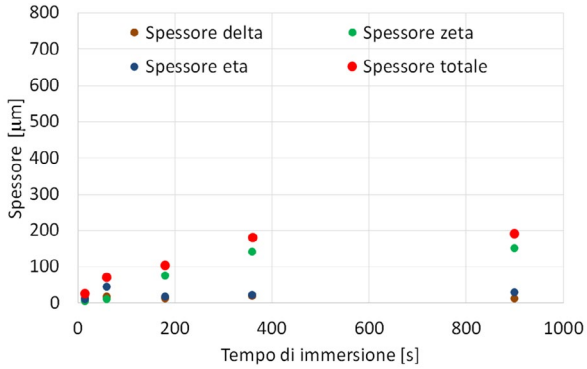

Fig.2 - spessori delle fasi intermetalliche e dell'intero rivestimento ottenuto in bagno di zinco puro a 460°C, per diversi tempi di immersione / intermetallic phases and entire coating thicknesses obtained in pure zinc bath at 460 °C, for different immersion times

Per analizzare l'effetto dello stagno nella formazione dei rivestimenti a base zinco, è stato utilizzato un bagno con un alto contenuto di stagno (3%). L'analisi metallografica ha evidenziato la presenza delle stesse fasi intermetalliche che caratterizzano i rivestimenti ottenuti dal bagno di zinco puro (e che sono le stesse che si ottengono con l'aggiunta del piombo), ma le cinetiche di formazione sono diverse. Come è possibile osservare dall'analisi degli spessori delle fasi intermetalliche e dell'intero rivestimento in funzione dei tempi di immersione (fig. 3), la presenza di stagno determina una riduzione dell'intero spessore del rivestimento, soprattutto agli alti tempi di immersione. Infine, in termini di spessori di fasi intermetalliche, si può osservare come si sia ridotto lo spessore della fase ζ, i cui valori sono comparabili con quelli delle fasi δ ed η. Tuttavia, lo spessore totale risulta essere crescente con il tempo di immersione, con un andamento che non segue quello tipico dei fenomeni di diffusione. Ciò è dovuto alla importanza della fase η (formata per bagnabilità della lega Zn-Sn) e dalla ridotta reattività del bagno di zinco dovuta proprio alla presenza di stagno.

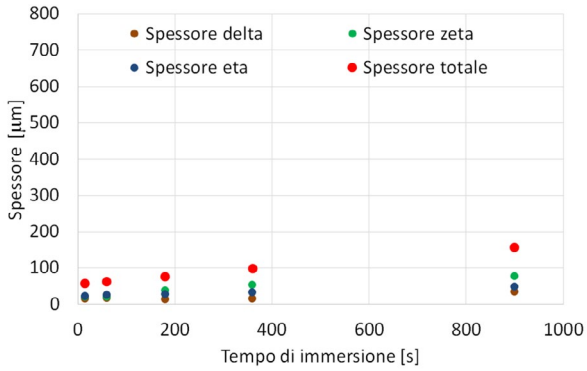

Fig.3 - spessori delle fasi intermetalliche e dell'intero rivestimento ottenuto in bagno di zinco con aggiunta del 3% di stagno a 460 °C, per diversi tempi di immersione / intermetallic phases and entire coating thicknesses obtained in zinc - 3% tin bath at 460 °C, for different immersion times

L'aggiunta di rame nel bagno di zinco puro (0.5%) riduce fortemente i fenomeni di diffusione all'interno della fase ζ, aumentando l'importanza dei fenomeni che governano la formazione della fase delta ricca in ferro. Il risultato delle analisi della cinetica di formazione delle fasi è riportato nella fig. 4, nella quale si osserva appunto la presenza di una fase δ caratterizzata dal maggior spessore tra le fasi intermetalliche in quasi tutti i tempi di immersione investigati.

Lo spessore totale del rivestimento risulta essere il più piccolo tra quelli ottenuti dai bagni di zinco puro, o con aggiunta di stagno, ma presentano valori debolmente crescenti con il tempo. Ciò implica che tali bagni risultano essere poco sensibili ai tempi di immersione, e pertanto i processi nei quali vengono utilizzati risultano più robusti nel garantire lo spessore desiderato, caratteristica richiesta soprattutto nei processi di zincatura discontinui.

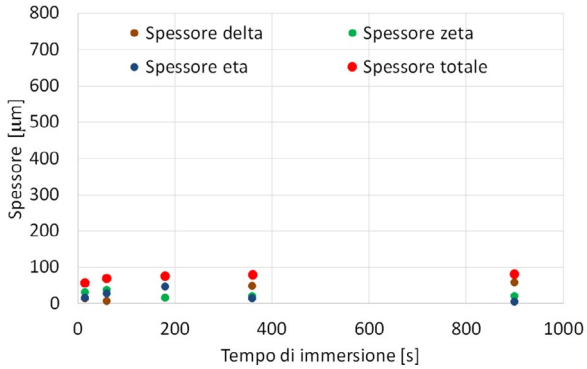

Fig.4 - spessori delle fasi intermetalliche e dell'intero rivestimento ottenuto in bagno di zinco con aggiunta dello 0.5% di rame a 460 °C, per diversi tempi di immersione / intermetallic phases and entire coating thicknesses obtained in zinc – 0.5% copper bath at 460 °C, for different immersion times

L'aggiunta di titanio nel bagno di zinco puro, fino ad un valore dello 0.5%, determina non solo una maggiore reattività del bagno di zinco sulla superficie dell'acciaio, con conseguente aumento dello spessore dei rivestimenti, ma anche una diversa formazione delle fasi intermetalliche. Come è possibile osservare nella fig. 5, i rivestimenti ottenuti da questo bagno presentano non solo una fase δ ricca in ferro molto sviluppata (alta reattività del bagno), ma anche una matrice caratterizzata dalla presenza di una fase compatta ma duttile, simile alla fase η, con presenza di una fase lamellare (evidente in fig. 5c).
Inoltre, all'interno di questa matrice è possibile osservare la presenza di una fase compatta, ricca in ferro e titanio, detta fase τ. Tale fase si sviluppa dalla fase δ per arricchimenti di titano e se ne distacca migrando nella matrice compatta a formare diversi layer (fig. 5d), soprattutto agli alti tempi di immersione. Tale fase, soprattutto nelle parti più esterne, può essere dispersa nel bagno se raggiunge la superficie (fig. 5e) o cedere titanio alla matrice compatta, formando la fase lamellare. La caratteristica principale della fase τ è l'elevata durezza. Come è possibile osservare dalle indentazioni riportate nella fig. 6, la fase τ raggiunge valori superiori a quelli dell'acciaio del substrato, e superiori ai valori di durezza della fase delta.
L'analisi delle cinetiche di formazione del rivestimento è riportata nella fig. 7 e mostra l'effetto dell'elevata reattività dei bagni con aggiunta di titanio. In particolare, per alti tempi di immersione (360 e 900s) si raggiungono valori prossimi al mezzo millimetro.

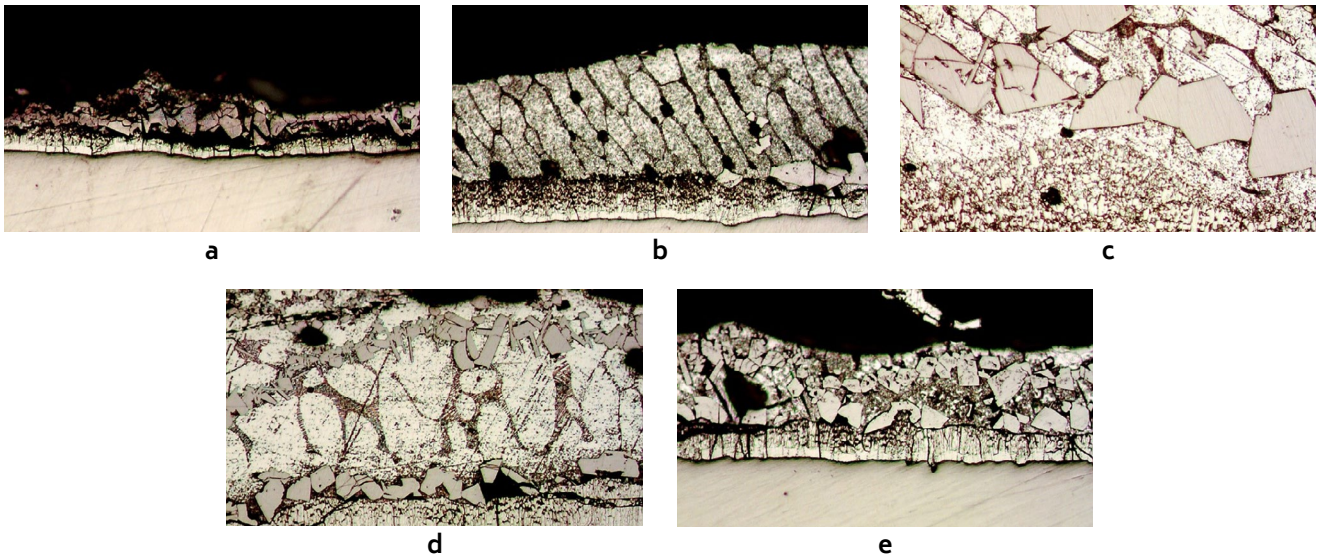

Fig.5 - analisi LOM delle sezioni dei rivestimenti ottenuti da bagno di zinco con aggiunta dello 0.5% di titanio a diversi tempi di immersione: a) 15 s, b) 60 s, c) 180 s, d) 300 s ed e) 900 s / LOM analysis of the coatings sections obtained from zinc – 0.5% titanium bath at different immersion times: a) 15 s, b) 60 s, c) 180 s, d) 300 s and e) 900 s

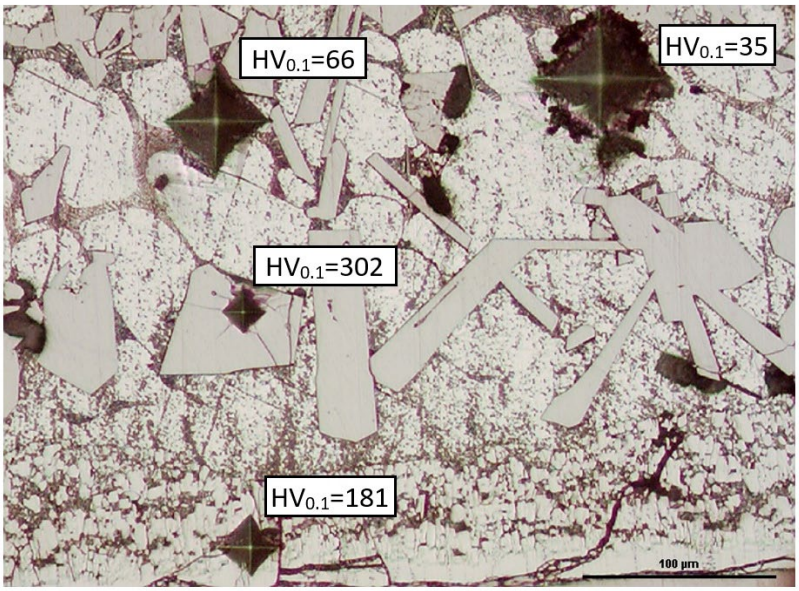

Fig.6 - Microindentazioni e valori di microdurezza Vickers delle diverse fasi intermetalliche / Micro-indentations and Vickers micro-hardness values of the different intermetallic phases

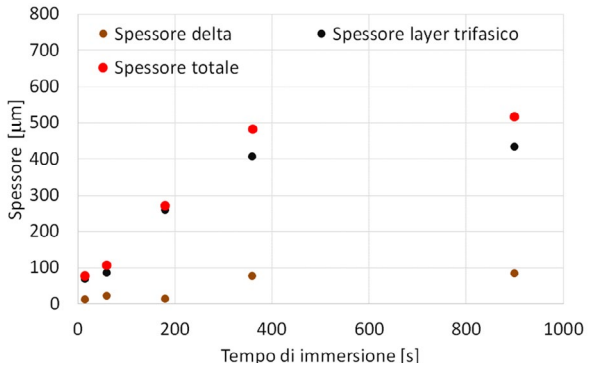

Fig.7 - spessori delle fasi intermetalliche e dell'intero rivestimento ottenuto in bagno di zinco con aggiunta dello 0.5% di titanio a 460°C per diversi tempi di immersione / intermetallic phases and entire coating thicknesses obtained in zinc – 0.5% titanium bath at 460 °C, for different immersion times

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato investigato l'effetto di diversi elementi di lega sulla cinetica di formazione delle fasi intermetalliche che costituiscono i rivestimenti a base di zinco. In particolare, i diversi rivestimenti ottenuti da bagni con aggiunta di elementi di lega sono stati comparati con i rivestimenti ottenuti in un bagno di zinco puro. Si è riscontrato che l'aggiunta di elementi, quali stagno e rame, non modifica la natura delle fasi intermetalliche che costituiscono i rivestimenti stessi, ma modifica fortemente le cinetiche di formazione. L'aggiunta dello stagno e riduce la reattività del bagno di zinco e consente la formazione di un rivestimento più omogeneo in cui la fase ζ, predominante nei rivestimenti ottenuti da bagno di zinco puro, risulta essere di spessori comparabili con quelli delle altre fasi (fase δ e fase η).

La presenza di titanio nel bagno di zinco ha determinato invece una diversa formazione delle fasi intermetalliche. In particolare, rispetto ai rivestimenti ottenuti da bagno di zinco puro o con l'aggiunta di rame o stagno, l'unica fase presente in tutti i casi è la fase δ. Tuttavia, non è stata osservata la presenza di una fase colonnare ζ, ma la presenza di una matrice costituita da una fase compatta e da una fase lamellare, nella quale sono presenti grani di una fase dura e compatta, ricca in titanio, denominata τ. L'elevata reattività del bagno contenente titanio consente di ottenere spessori di zincatura totali che per elevati tempi di immersione possono raggiungere anche il mezzo millimetro.

BIBLIOGRAFIA

[1] Sjoukes F. Chemical reactions in fluxes for hot dip galvanizing. Anti-Corros Method M. 1990;37:12-14.
[2] Amadeh A, Pahlevani B, Heshmati-Manesh S. Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings. Corros Sci. 2002;44:2321-2331.
[3] Guttmann M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing. Mater Sci Forum. 1994;155-156: 527-548.
[4] Marder AR. The metallurgy of zinc-coated steel. Prog Mater Sci. 2000;45:191-271.
[5] Proskurkin EV and Gorbunov NS. Metallurgiya Press, Moscow (1972).
[6] Mackowiak J and Short NR. Metallurgy of galvanized coatings. Int Mater Rev. 1979;1:1-19.
[7] Tzimas E and Papadimitriou G. Cracking mechanisms in high temperature hot-dip galvanized coatings. Surf Coat Tech. 2001;145:176-185.
[8] Iacoviello F, Natali S, Di Cocco V. Prove di flessione non tradizionale su acciai zincati: caratterizzazione cinematica e statica del meccanismo ed identificazione dello stato di danneggiamento dei rivestimenti La Metallurgia Italiana (2004) 47.
[9] Natali S, Di Cocco V, Iacoviello F. Meccanismi di danneggiamento nei rivestimenti ottenuti mediante zincatura a caldo discontinua. Atti del XXX Convegno Nazionale AIM, Vicenza, 2004.
[10] Iacoviello F, Di Cocco V, Natali S. Fatigue damaging mechanisms in a hot-dip zinc coated steel. Atti del Crack Path 2006, Parma, 2006.
[11] Natali S, Iacoviello F, Di Cocco V. Influenza del piombo sulla formazione e sulla propagazione delle cricche nelle fasi intermetalliche dei rivestimenti di zinco. Atti del XIX Convegno Nazionale del Gruppo Italiano Frattura, Milano, 2007.
[12] Natali S, Di Cocco V, Iacoviello F. Caratterizzazione meccanica dei rivestimenti di lega Galfan mediante prove cicliche. Atti del XXXI Convegno Nazionale AIM, Milano, 2006.
[13] Massalski TB, Okamoto Hl, Subramanian PR, Kacprzak L (Eds.). Binary alloy phase diagrams. ASM International, 1996.
[14] Nairin JA and Kim SR. A fracture mechanics analysis of multiple cracking in coatings. Eng Fract Mech. 1992; 42:195-208.
[15] Kim SR and Narin JA. Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems: Part I: Analysis of tensile and bending experiments. Eng Fract Mech. 2000; 65:573593.
[16] Lin KL, Chue CH, CHING KOU B. Deformation and corrosion of hot dip galvanized coatings. Mater Chem Phys. 1997;50:82-87.
[17] Iacoviello F, Di Cocco V, Natali S. Effetto del tempo di immersione nei rivestimenti a base Zn-Ti 0.5% Atti del Workshop IGF "Problematiche di frattura nei materiali per l'ingegneria", Forni di Sopra (UD), 2010:161-168.
[18] Di Cocco V, Iacoviello F, Cuteri C, Natali S, Zortea L. Influenza del piombo, dello stagno e del rame sul danneggiamento dei rivestimenti a base zinco. Atti del XXI convegno nazionale IGF, Cassino, 2011, 137.
[19] Duncan JL, DING SC, JIANG VL. Moment-curvature measurement in thin sheet-part I: equipment. Int J Mech Sci. 1999;41:249-260.

Influence of process conditions on the morphology of zinc coatings

Hot-dip galvanizing is one of the most widely used corrosion protection techniques, thanks to the dual action (cathodic protection and barrier effect towards aggressive environments) and to the cost-effectiveness. From a technological point of view, the principles of galvanizing have remained unchanged since this coating was used, a couple of century ago. However, due to new applications in the automotive and construction industries, as well as the elimination of some alloy elements dangerous for human health, alternative process solutions have been studied. New applicative investigations on the bath composition were aimed at obtaining a better mechanical behaviour of the coating.
In this work, the effects of different alloying elements in the molten zinc bath were studied, paying attention to the formation kinetics of the intermetallic phases at different immersion times.

KEYWORDS: HOT DIP GALVANIZING, ALLOYNG ELEMENTS, INTERMETALLIC PHASES