



Effetto del titanio sui rivestimenti zincati

Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello

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

Stefano Natali

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

RIASSUNTO. La necessità di proteggere i materiali metallici contro la corrosione deriva sia dalla crescita dell'attenzione nei confronti dell'allungamento della vita utile dei manufatti, sia da una richiesta di maggiore sicurezza. Tra le tecniche di protezione maggiormente utilizzate, la zincatura a caldo è quella che garantisce doppia protezione contro la corrosione in molti ambienti (un effetto barriera verso l'ambiente aggressivo ed una protezione catodica) ed ottima aderenza del rivestimento protettivo dovuta ai processi diffusivi alla base dei meccanismi di formazione del rivestimento. Negli ultimi anni sono stati effettuati numerosi studi al fine di ricercare nuove composizioni chimiche di bagni al fine di ottimizzare alcuni aspetti per applicazioni particolari. In questo lavoro è stato investigato l'effetto del titanio sulla formazione e sul danneggiamento a flessione delle fasi intermetalliche dei rivestimenti, utilizzando un bagno a base zinco con $Ti=0,5$ (wt%). I risultati sono stati confrontati quelli ottenuti in analoghi rivestimenti realizzati in bagni di zinco puro disponibili in letteratura.

PAROLE CHIAVE. Zincatura a caldo; Bagni a base zinco; Fasi intermetalliche; Danneggiamento.

INTRODUZIONE

La necessità di proteggere i materiali metallici ferrosi contro la corrosione deriva da una maggiore attenzione, che negli ultimi anni cresce sempre di più, verso tematiche legate alla durabilità ed alla sicurezza dei manufatti [1]. La zincatura a caldo è una delle tecniche più utilizzate per realizzazione di rivestimenti a base zinco, a causa sia della efficienza dei rivestimenti ottenuti, sia dei bassi costi di produzione. L'attuale tendenza a studiare nuove composizioni dei rivestimenti nasce dalle nuove esigenze di natura sia legislativa, per eliminazione del piombo come elemento di lega, sia di mercato per l'ottimizzazione delle caratteristiche dei rivestimenti destinati ad applicazioni specifiche [2]. Uno degli aspetti, ancora poco indagati, è lo studio del danneggiamento delle fasi intermetalliche costituenti i rivestimenti a base zinco, quando questi vengono sottoposti ad elevate deformazioni plastiche. Queste problematiche risultano essere di grande importanza in molte applicazioni, per lo più nel campo della produzione di semilavorati destinati a lavorazioni di piegatura o di imbutitura. Infatti, lo studio del danneggiamento legato alla presenza ed al comportamento delle fasi intermetalliche, consente di definire le condizioni chimico-fisiche di zincatura che possono favorire o meno la formazione di alcune fasi, che ottimizzano il comportamento meccanico a cui i rivestimenti sono destinati [3-6].

Nei rivestimenti classici a base di zinco piombo, ma anche nei rivestimenti ottenuti da bagni di zinco puro, o industrialmente puro, i processi di interdiffusione dello zinco nel ferro e vice-versa, generano alcune zone nel rivestimento a contenuto di ferro crescente dall'esterno fino all'interfaccia acciaio-rivestimento [7-11]. Queste zone a composizione chimica differente determinano la stabilità di alcune fasi intermetalliche con caratteristiche meccaniche diverse. In particolare le principali fasi presenti nei rivestimenti tradizionali sono [2]:

- la fase Γ , ad alto tenore di ferro, ma dallo spessore molto limitato e non apprezzabile in molti casi 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 è verificata la presenza di cricche che propagandosi si arrestano all'interfaccia δ - ζ o all'interno della ζ ;
 - la fase ζ , più duttile delle precedenti e caratterizzata da una morfologia colonnare che può degenerare in morfologia non orientata per elevati tempi di immersione. La morfologia non orientata può fungere da arresto alle cricche che propagano dalla fase δ [3].
 - la fase η , molto duttile e dalla composizione chimica simile a quello del bagno di zinco.
- Nella Fig. 1 sono riportati tutte le principali topologie di cricche radiali che è possibile rilevare nelle zone caratterizzate da stati di di trazione.

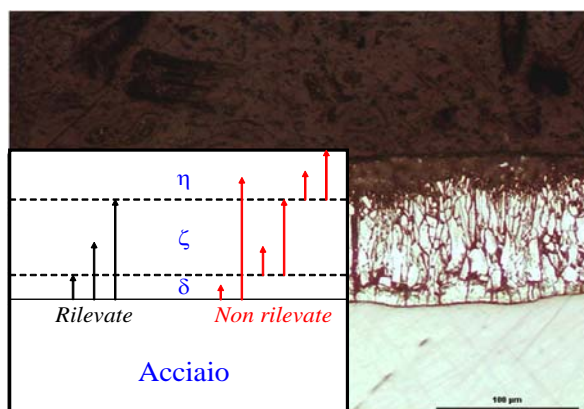


Figura 1: Schematizzazione della possibili cricche radiali in rivestimenti classici a base zinco [3].

Per quanto riguarda le zone di compressione, nessun danneggiamento è stato osservato nelle condizioni di zincatura classica [3,7-10].

Le zincature effettuate in bagni con presenza di titanio non sono state ancora ben studiate, come pure le problematiche di tipo diffusivo tra acciaio e bagni zinco-titanio. Anche il diagramma di stato Zn-Ti (Fig. 2) non è ancora ben noto. Tuttavia è possibile osservare la presenza di alcune fasi presenti per lo più ai bassi tenori di titanio. Inoltre l'aggiunta di titanio aumenta sensibilmente la temperatura di fusione.

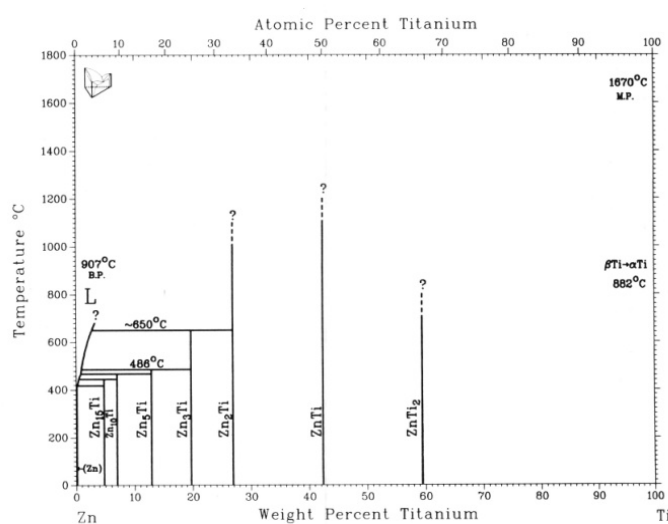


Figura 2: Diagramma di stabilità Zinco-Titanio [11].

In questo lavoro sono stati realizzati alcuni rivestimenti utilizzando un bagno a base zinco con aggiunta di titanio. Tali rivestimenti sono stati analizzati ed i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti da bagni di zinco puro in analoghe condizioni.



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. E' stato utilizzato un bagno saturo di ferro contenente lo 0,5% di Ti. La temperatura di zincatura è stata mantenuta a $460 \pm 2^\circ\text{C}$ per un tempo di immersione di 60s.

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 interdizione;
- 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 di dimensioni 80×25 mm forati agli estremi ottenuti da una lamiera laminata a caldo dello spessore di 3 mm mediante fresatura. La composizione è riportata nella Tab. 1. Il tratto utile sottoposto a flessione è 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, eseguite con la metodologia descritta in [10], sono state effettuate raggiungendo i semiangoli massimi di flessione riportati Tab. 2. Tali deformazioni massime nei rivestimenti ottenuti da bagni di zinco puro, hanno consentito semiangoli finali residui di 10° , 20° e 30° .

Infine è stata effettuata un'analisi del danneggiamento [8] i cui risultati sono stati comparati con quelli ottenuti con i rivestimenti ottenuti da bagni di zinco puro, nelle stesse condizioni di processo.

| | 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° .

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 del rivestimento con uno spessore totale medio di circa $106 \mu\text{m}$ con soli 60 s di immersione, contro i $70 \mu\text{m}$ ottenibili in bagni di zinco puro nelle medesime condizioni.

Tuttavia è stata riscontrata una rifinitura superficiale non ottimale, dovuta prevalentemente alla presenza di numerose protuberanze dell'ordine di $20 \mu\text{m}$. Tali difetti conferiscono alla superficie un aspetto rugoso come riportato in Fig. 3.

La presenza dell'elevata rugosità fa presupporre che le condizioni utilizzate non siano le migliori. Pertanto, studi futuri saranno orientati all'ottimizzazione del processo in termini di temperatura e di durata d'immersione.

Le metallografie effettuate evidenziano la presenza di quattro differenti fasi, il cui aspetto non è quello tipico dei rivestimenti ottenuti in bagni di zinco puro o con aggiunte di Pb o Sn.

In particolare, all'interfaccia acciaio-rivestimento si ha la presenza di una fase compatta, dall'aspetto simile alla fase δ tipica dei rivestimenti classici, ma di spessore superiore. Procedendo verso l'esterno si nota una zona costituita da tre differenti fasi (Fig. 4):

- la prima (A) è costituita da cristalli molto regolari, talvolta dispersi nella matrice oppure allineati lungo le asperità della superficie;
- la seconda (B), dall'aspetto molto compatto, mostra una morfologia prevalentemente globulare ed evidenzia una difficoltà dell'attacco metallografico con nital 2%;
- la terza (C) è caratterizzata da un aspetto lamellare prevalentemente orientato in direzione radiale.

Le seconda e la terza costituiscono la matrice nella quale si trovano i cristalli di (A).

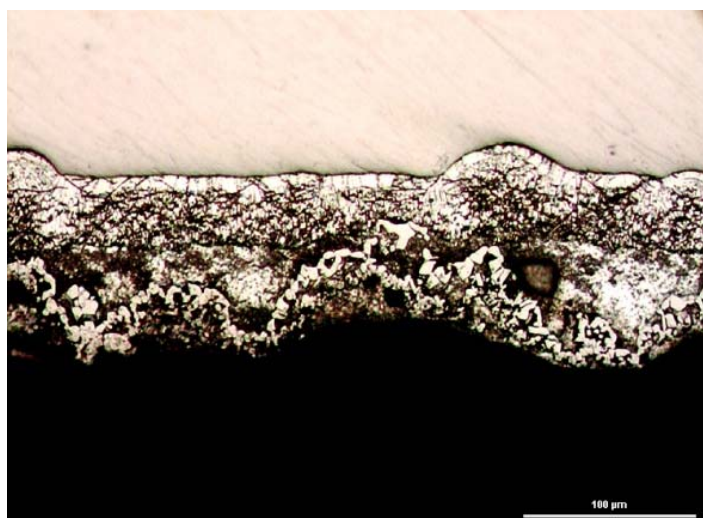


Figura 3: Le fasi intermetalliche del rivestimento Ti0,5%.

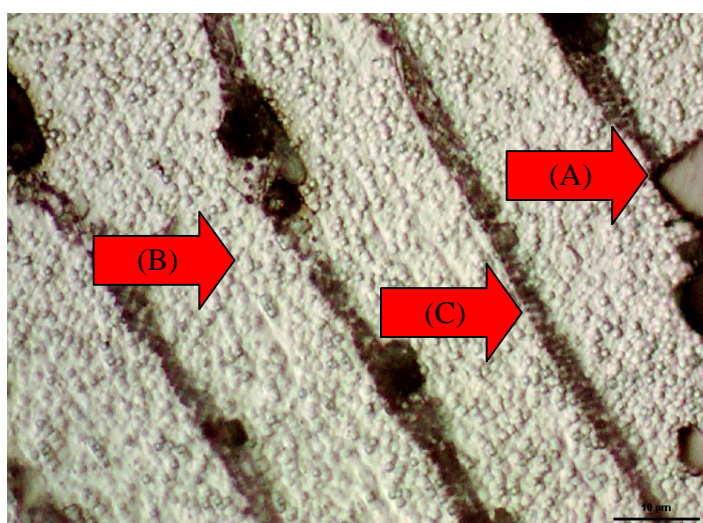
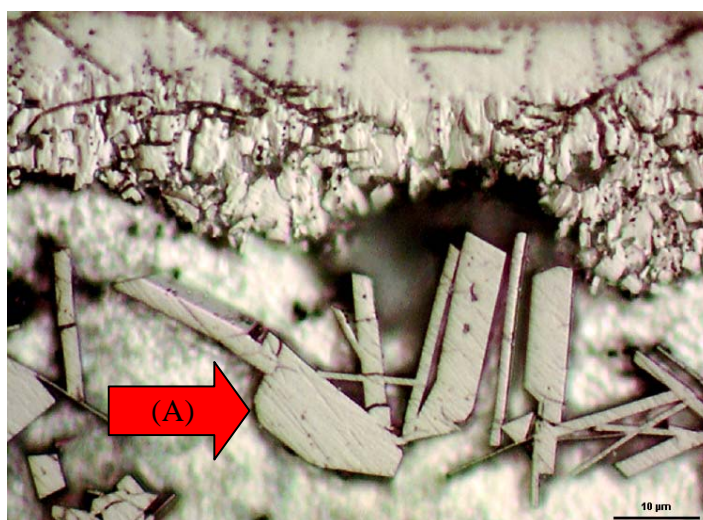


Figura 4: Ingrandimento delle fasi della parte esterna del rivestimento Ti=0,5%:
(A) – cristallo regolare, (B) – fase compatta, (C) – fase lamellare.



Le prove di flessione dei provini rivestiti sono state riportate nella Fig. 5. Esse evidenziano che i rivestimenti ottenuti da bagni Ti0,5% presentano un limite di primo snervamento più alto rispetto a quelli ottenuti dallo zinco puro, mentre nella zona di forte plasticizzazione, la coppia resistente diminuisce.

L'effetto dell'innalzamento del momento necessario per il primo snervamento, è attribuibile all'aumento dello spessore del rivestimento rispetto a quello classico, mentre la diminuzione del momento resistente in corrispondenza delle alte deformazioni può attribuirsi soltanto al danneggiamento del rivestimento che perde completamente le sue caratteristiche resistenziali e determina, di conseguenza, una complessiva diminuzione della rigidità dal provino.

Si nota inoltre, nei provini rivestiti in Zn-Ti, un minore recupero elastico rispetto a quelli zincati in modo classico. La diminuzione del recupero elastico è stata osservata in tutte e tre le condizioni di prova.

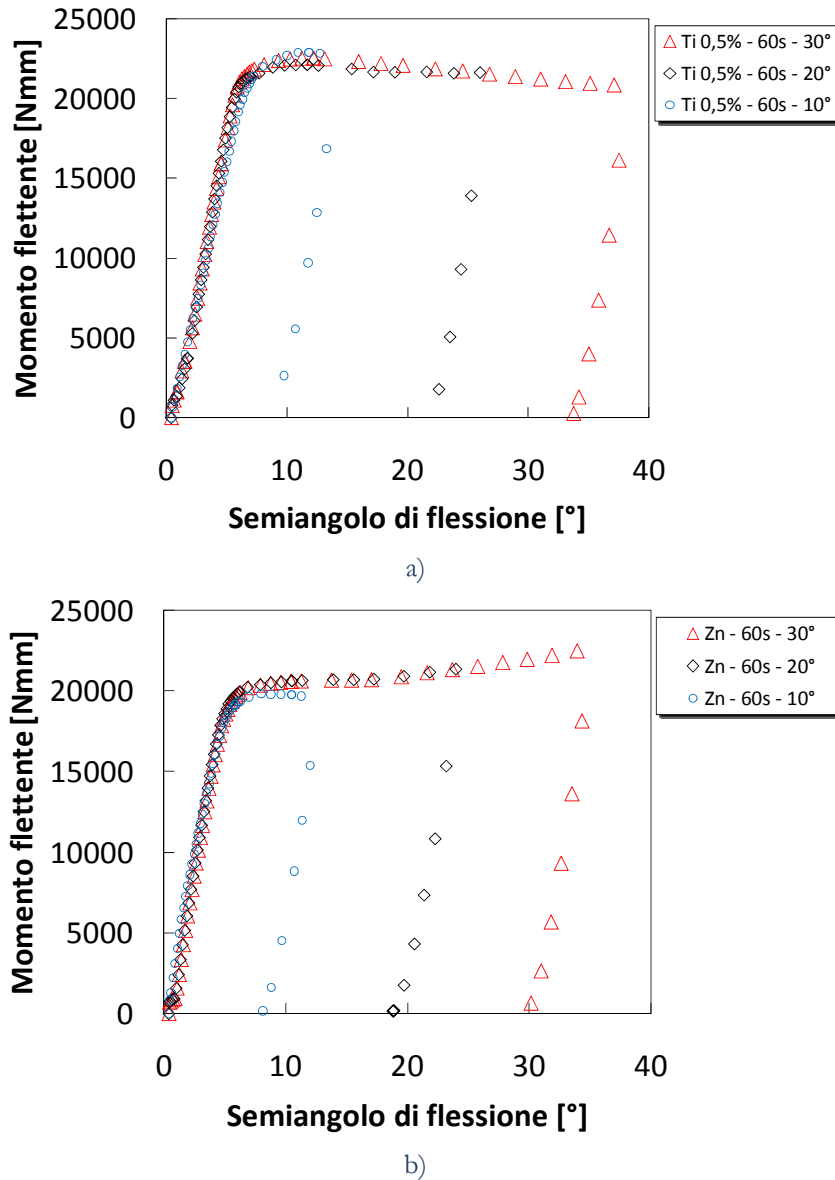


Figura 5: Curve di deformazione a flessione: a) provini rivestiti in bagno Ti0,5%, b) provini rivestiti in bagno di zinco puro.

Le osservazioni della morfologia del danneggiamento, eseguite nella zona tesa dei provini, sono riportate nella Fig. 6. Già a 10° di deformazione viene evidenziata la presenza di cricche radiali nella fase più interna; mentre nelle stesse condizioni il rivestimento classico non presenta alcuna forma di danneggiamento.

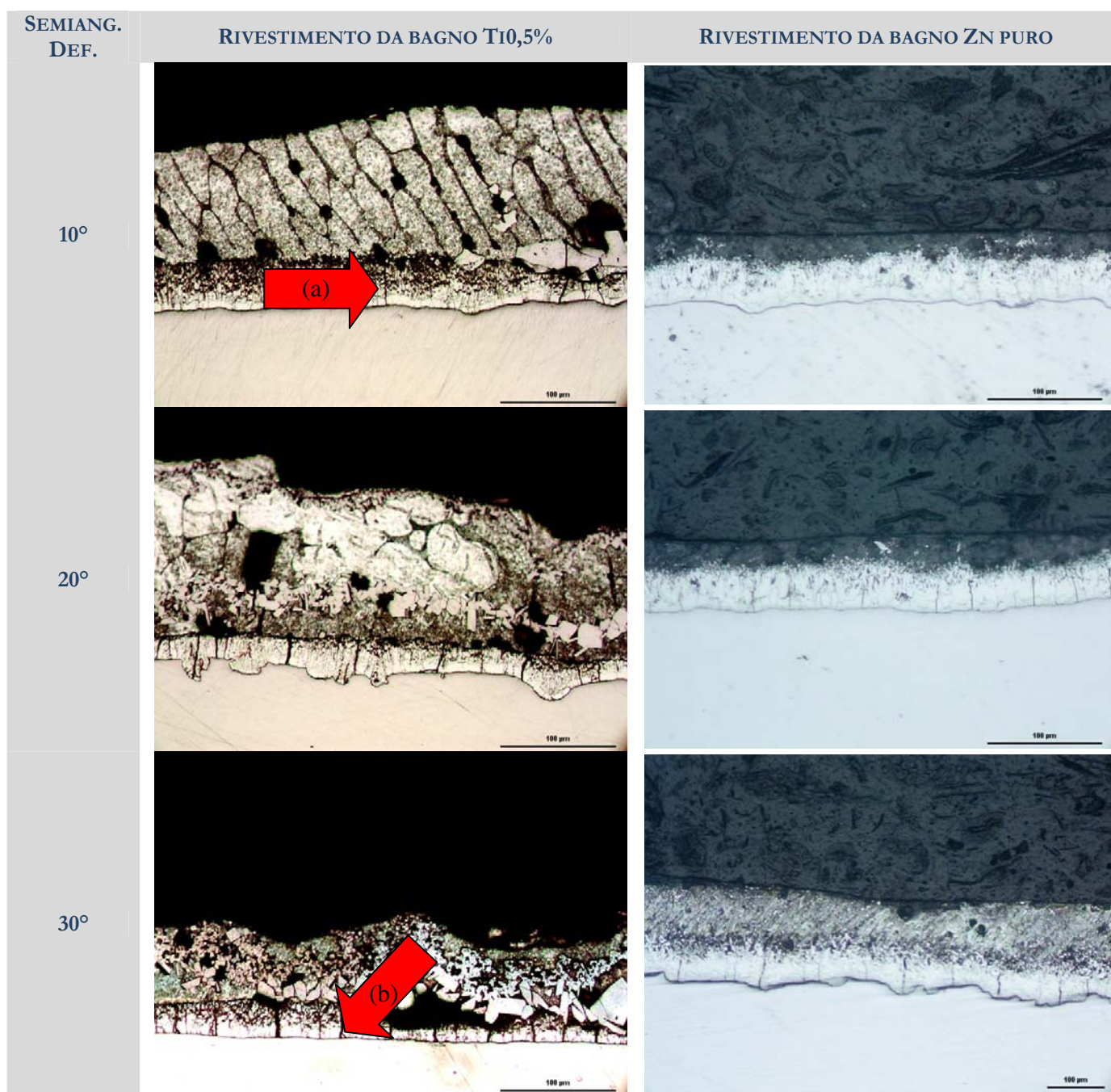


Figura 6: Morfologia radiale del danneggiamento delle fasi intermetalliche nei due rivestimenti:
(a) cricche radiali già per deformazioni 10° nei rivestimenti Ti0,5%, (b) cricche orientate a circa 60°.

All'aumentare dell'angolo di deformazione le cricche radiali aumentano di numero, ma 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°), si osservano alcune microcricche che nascono alla base delle cricche radiali più aperte ed in essa confluiscono secondo una direzione con la superficie dell'acciaio di circa 60° ((b) di Fig. 6). La parte più esterna non è interessata da cricche radiali; tuttavia si notano alcune zone nere molto regolari, presumibilmente dovute alla assenza di cristalli di fase (A) di Fig. 4 inizialmente posti all'interno della matrice (B+C) di Fig. 4. 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 (Fig. 5 – rivestimento Ti0,5%, semiangolo di deformazione di 30°). Nelle condizioni analoghe i rivestimenti classici presentano cricche radiali che attraversano la fase δ arrestandosi o all'interfaccia δ/ζ oppure all'interno di ζ .

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 di danno non permette di valutare il danno nella fase più esterna del rivestimento Ti0,5%, e pertanto l'unico danneggiamento quantificabile è riferito alla sola fase più interna.

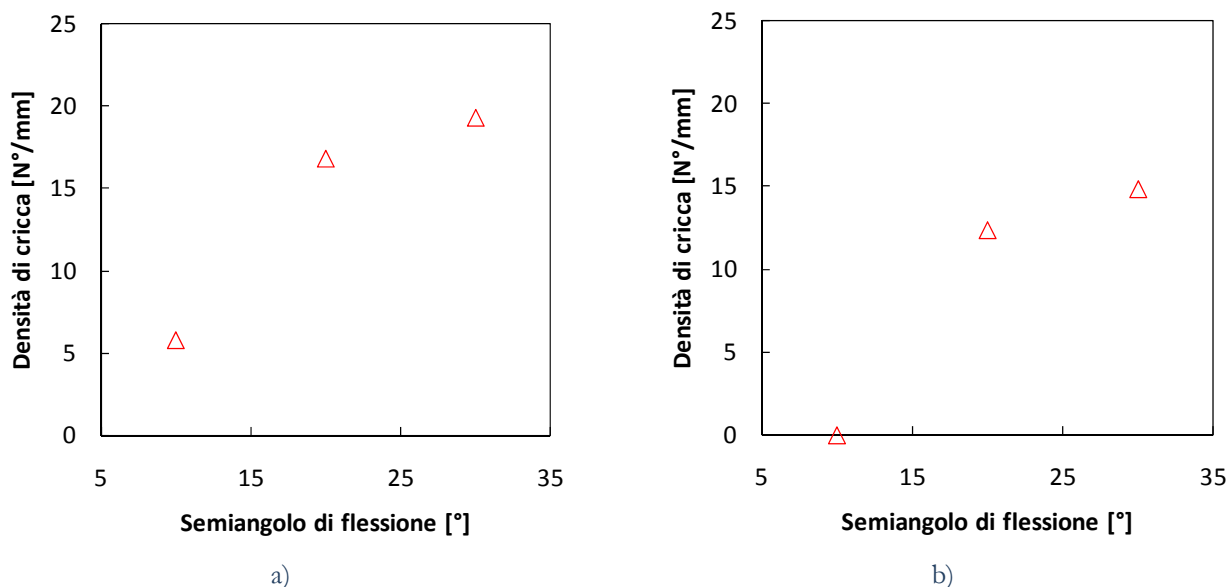


Figura 7: Danneggiamento a flessione delle fasi intermetalliche: a) danneggiamento della fase delta nei rivestimenti ottenuti da bagni Ti0,5%, b) danneggiamento della fase δ nei rivestimenti ottenuti da bagni di zinco puro.

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 superiori a quelli trovati nei rivestimenti classici. Dai valori si nota inoltre che il danno radiale nella fase più interna del rivestimento Ti0,5% a 20°, è maggiore del danno radiale della fase δ del rivestimento classico dovuto a deformazioni di 30°. Ne consegue che l'aggiunta di titanio nel bagno di zinco comporta un aumento della fragilità del rivestimento anche se, nei casi investigati, non si sono viste cricche radiali che propagano oltre la fase più interna del rivestimento.

CONCLUSIONI

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

L'analisi microstrutturale del rivestimento ha rilevato che, rispetto a quelli classici, i rivestimenti ottenuti da bagni Ti0,5% sono costituiti da quattro differenti fasi. In particolare si 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 manifestano 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 d'aspetto compatto e la seconda, lamellare e con morfologia allungata radialmente.

Lo spessore totale medio dei rivestimenti ottenuti da bagno Ti0,5% risulta essere maggiore di circa 30 μ m rispetto a quelli ottenuti con un bagno di zinco puro nelle stesse condizioni.

Le prove di flessione hanno evidenziato un aumento del momento flettente di primo snervamento attribuibile al maggiore spessore del rivestimento, mentre per angoli di deformazione elevati si è notato un abbassamento del momento resistente.



Questa caratteristica è stata attribuita alla comparsa di cricche radiali che riguardano principalmente la fase compatta più interna.

Le osservazioni al microscopio ottico del danneggiamento 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, confermando l'andamento decrescente del momento resistente osservato nelle prove di flessione. Per alti valori del semiangolo di deformazione si è notato un aumento del danno, superiore a quanto riscontrato nella fase δ dei rivestimenti classici.

Si è infine messo in evidenza che le condizioni chimico-fisiche utilizzate per la realizzazione dei rivestimenti Ti0,5% in questo primo lavoro non sono quelle ottimali, ma ulteriori studi devono essere effettuati al fine di ottenere rivestimenti migliori in termini sia di resistenza meccanica, sia di rifinitura superficiale.

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, *atti XIX IGF, Milano* (2007).
- [4] E.V. Proskurkin, N.S. Gorbunov, *Metallurgiya Press, Moscow*, (1972).
- [5] J. Mackowiak, N.R. Short, *International Metals Reviews*, 1 (1979) 1.
- [6] E. Tzimas, G. Papadimitriou, *Surface & coating technology*, (2001) 176.
- [7] F. Iacoviello, V. Di Cocco, S. Natali, *Crack Path 2006, Parma*, (2006).
- [8] S. Natali, V. Di Cocco, F. Iacoviello, *atti XXXI Convegno Nazionale AIM, Milano* (2006).
- [9] S. Natali, V. Di Cocco, F. Iacoviello, *Atti del 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).