

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CASSINO E DEL LAZIO MERIDIONALE



Tesi di Dottorato di Ricerca in
Metodi, Modelli e Tecnologie per l'Ingegneria
Curriculum in Ingegneria Meccanica
XXXIII Ciclo di Dottorato

**INFLUENZA DEGLI ELEMENTI DI LEGA NEI BAGNI DI
ZINCATURA SULLA FORMAZIONE DELLE FASI
INTERMETALLICHE E SULLA RESISTENZA A FLESSIONE
DEI RIVESTIMENTI A CALDO**

SSD: (ING-IND/21)

COORDINATORE DEL CORSO:

Chiar.ma Prof.ssa Wilma Polini

SUPERVISORE:

Chiar.mo. Prof. Vittorio Di Cocco

CANDIDATO:

Ing. Francesco Carlino

RINGRAZIAMENTI

La prima persona che vorrei ringraziare è il mio Tutor, Prof. Vittorio Di Cocco, per avermi guidato nel mio percorso di ricerca con saggi consigli e per avermi seguito costantemente nella realizzazione di tutti quei lavori che hanno portato alla presente tesi.

Ringrazio tutti i componenti del gruppo di Metallurgia, presso il cui laboratorio ho svolto gran parte delle mie attività in questi tre anni, il prof. Francesco Iacoviello ed il prof. Costanzo Bellini, per avermi dato preziosi consigli inerenti le mie attività.

Esprimo la mia gratitudine anche agli studenti che hanno realizzato il proprio lavoro di tesi nel nostro laboratorio, con cui ho interagito e scambiato idee e pareri.

Un sentito ringraziamento alla coordinatrice del corso per dottorandi, la prof.ssa Wilma Polini, per l'attività di guida e supporto che ha svolto per noi in questi tre anni.

Un sentito, più che doveroso, ringraziamento alla mia famiglia, che mi ha sempre sostenuto lungo l'intero percorso.

INDICE GENERALE

RINGRAZIAMENTI	II
INDICE GENERALE	III
INDICE DELLE FIGURE	V
INDICE DELLE TABELLE.....	IX
ABSTRACT	X
INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1. ZINCATURA: GENERALITÀ, PROCESSI, APPLICAZIONI	5
1.1 La Corrosione	5
1.1.1 I fenomeni della Corrosione	6
1.1.2 Il processo di Corrosione Elettrolitica.....	8
1.1.3 I metodi di protezione dai fenomeni corrosivi.....	17
1.2 Lo Zinco: le proprietà e le applicazioni	20
1.2.1 Le tipologie di Zincatura	22
1.2.2 Le fasi preliminari della Zincatura a Caldo	26
1.2.3 Vantaggi e Svantaggi della Zincatura a Caldo	31
1.2.4 Le classi di acciaio da Zincare a Caldo	33
CAPITOLO 2. LE CARATTERISTICHE DELLO STRATO PROTETTIVO	36
2.1 Leghe Ferro – Zinco	36
2.1.1 Meccanismi di formazione degli strati intermetallici.....	39
2.1.2 Le trasformazioni di fase sull’interfaccia	41
2.1.3 Formazione dello Strato Protettivo.....	51
2.1.4 I fattori che influenzano lo Strato Protettivo	59
2.1.5 Influenza del Nichel.....	71
2.2 Durezza del rivestimento	74
2.3 Durata del rivestimento.....	75
CAPITOLO 3. ZINCATURE TRADIZIONALI ED INNOVATIVE	79
3.1 Obiettivo del lavoro	79

3.2 Preparazione dei provini	80
3.3 Tipologie di bagni considerati	81
3.4 La prova di Flessione	82
3.5 Attrezzatura di Duncan	85
CAPITOLO 4. ANALISI E COMMENTO DEI DATI OTTENUTI.....	93
4.1 Zincatura da bagno FS Zn.....	93
4.2 Zincatura da bagno FS Zn – Pb 1%	99
4.3 Zincatura da bagno FS Zn – Al 5%	106
4.4 Zincatura da bagno FS Zn – Sn 3%	111
4.5 Zincatura da bagno FS Zn – Ti 0.5%.....	118
CAPITOLO 5. CONFRONTO DEI RISULTATI.....	125
5.1 Confronto Spessori – Tipologia Zincatura.....	125
5.2 Confronto Danni – Tipologia Zincatura	131
5.3 Confronto Momento Flettente – Tipologia di Zincatura	141
CONCLUSIONI.....	143
BIBLIOGRAFIA.....	145

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1-1: Ciclo Metallurgia - Antimetallurgia	5
Figura 1-2: Schema del meccanismo della Corrosione Electrochimica.....	13
Figura 1-3: Differente comportamento sistema chiuso - sistema aperto	14
Figura 1-4: Corrosione elettrochimica in ambiente aerato e in ambiente acido.....	16
Figura 1-5: Rappresentazione delle fasi salienti nel processo di Zincatura a caldo	30
Figura 1-6: Micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di classe 1	34
Figura 1-7: Micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di classe 2	34
Figura 1-8: Micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di classe 3	35
Figura 2-1: Diagramma di Fase Fe – Zn.....	36
Figura 2-2: Dettaglio fasi Diagramma Fe - Zn.....	38
Figura 2-3: Formazione delle fasi in funzione del tempo.....	39
Figura 2-4: Micrografia del rivestimento protettivo.....	40
Figura 2-5: Morfologia tipica del rivestimento protettivo.....	40
Figura 2-6: Diagramma Ternario Fe – Al – Zn a 450°C (angolo ricco in Zinco).....	42
Figura 2-7: Angolo ricco in Zinco a 460°C nel diagramma ternario Zn – Fe - Al.....	43
Figura 2-8: Meccanismo di formazione degli strati inibitori.....	44
Figura 2-9: Cinetica di crescita dello strato Fe ₂ Al ₅ in funzione del tempo di immersione.....	45
Figura 2-10: Influenza della temperatura sul periodo di incubazione.....	45
Figura 2-11: Microstruttura Acciaio con 0.10% Alluminio	46
Figura 2-12: Tipica esplosione per 0.20% Alluminio	46
Figura 2-13: Fasi della crescita dell'esplosione Fe-Zn	47
Figura 2-14: Esplosione con e senza Fosforo (NP=no phosphorous)	48
Figura 2-15: Diverse perdite di Ferro per differenti tempi di immersione e %Si	49
Figura 2-16: Diagramma Al - Zn.....	52
Figura 2-17: Tipica morfologia di una struttura zincata.....	53
Figura 2-18: Influenza del Piombo sui lustrini.....	54
Figura 2-19: Microstruttura tipica del Galfan.....	55
Figura 2-20: Solidificazione di un rivestimento Galfan	55
Figura 2-21: a) Noduli e b) Colonie del rivestimento Galfan.....	56
Figura 2-22: Microstruttura del rivestimento Galvalume.....	57
Figura 2-23: Effetto velocità di raffreddamento sulle particelle di Si.....	58
Figura 2-24: Crescita delle particelle di Silicio nel bagno fuso	58
Figura 2-25: Classificazione acciai in funzione delle %Si e %P.....	61
Figura 2-26: Spessore del rivestimento in presenza di Silicio.....	63
Figura 2-27: Geometrie provini utilizzati: a) A clessidra; b) Intagliati; c) CT.....	67
Figura 2-28: Rivestimento ottenuto dal bagno 1 (Pb = 1.008%).....	68
Figura 2-29: Rivestimento ottenuto dal bagno 2 (Pb = 0.010%).....	69
Figura 2-30: Relazione K-CMOD	71

Figura 2-31: Durata rivestimento in funzione dell'ambiente.....	78
Figura 3-1: Rappresentazione del provino di flessione	83
Figura 3-2: Differenze schema 3 - 4 punti.....	84
Figura 3-3: Meccanismo Duncan utilizzato nella prova di flessione	86
Figura 3-4: Sistema di afferraggio: A) bulloncini serraggio; B) vite antislittamento	87
Figura 3-5: Macchina trazione elettromeccanica 100 kN.....	87
Figura 3-6: Meccanismo Duncan (Laboratorio LaMeFi).....	88
Figura 3-7: Differenti configurazioni del sistema di afferraggio	88
Figura 3-8: Schematizzazione del Meccanismo	90
Figura 3-9: Schema analisi dell'equilibrio alle traslazioni orizzontali e verticali	92
Figura 4-1: Influenza Tempo Immersione sullo spessore del rivestimento.....	93
Figura 4-2: Spessore Rivestimento a 15 secondi.....	94
Figura 4-3: Spessore Rivestimento a 900 secondi.....	94
Figura 4-4: Effetto del tempo d'immersione sulla curva	95
Figura 4-5: Immersione 15 secondi – angolo flessione 30°	96
Figura 4-6: Immersione 60 secondi – angolo flessione 30°	96
Figura 4-7: Immersione 180 secondi – angolo flessione 30°	96
Figura 4-8: Immersione 360 secondi – angolo flessione 30°	96
Figura 4-9: Immersione 900 secondi – angolo flessione 30°	97
Figura 4-10: Effetto Tempo Immersione sul numero di cricche	97
Figura 4-11: Densità cricche in funzione dell'angolo di flessione	98
Figura 4-12: Provino zincato per 360 secondi (angolo piegatura 30°).....	98
Figura 4-13: Provino zincato per 900 secondi (angolo piegatura 30°).....	99
Figura 4-14: Influenza Tempo Immersione sullo spessore del rivestimento.....	100
Figura 4-15: Momento flettente al variare dei tempi di immersione.....	101
Figura 4-16: Effetto Tempo Immersione sul numero di cricche	101
Figura 4-17: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 15 secondi – angolo flessione 30°	102
Figura 4-18: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 60 secondi – angolo flessione 30°	102
Figura 4-19: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 180 secondi – angolo flessione 30°	102
Figura 4-20: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 360 secondi – angolo flessione 30°	103
Figura 4-21: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 900 secondi – angolo flessione 30°	103
Figura 4-22: Assenza fase η	104
Figura 4-23: Zona compressa - immersione 15 secondi – angolo flessione 30°	104
Figura 4-24: Zona compressa - immersione 30 secondi – angolo flessione 30°	105
Figura 4-25: Zona compressa - immersione 180 secondi – angolo flessione 30°	105
Figura 4-26: Zona compressa - immersione 360 secondi – angolo flessione 30°	105
Figura 4-27: Zona compressa - immersione 900 secondi – angolo flessione 30°	106
Figura 4-28: Morfologia Rivestimento Zn-Al5%.....	107
Figura 4-29: Spessore Rivestimento in funzione del tempo d'immersione	108

Figura 4-30: Momento Flettente in funzione dei Tempi di Immersione con piegatura 30° ...	108
Figura 4-31: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 15 secondi	109
Figura 4-32: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 60 secondi	109
Figura 4-33: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 180 secondi ..	110
Figura 4-34: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 360 secondi ..	110
Figura 4-35: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 900 secondi ..	110
Figura 4-36: Spessori Zn-Sn3% in funzione del tempo d'immersione.....	111
Figura 4-37: Spessore del rivestimento Zn-Sn3% dopo 900 secondi.....	112
Figura 4-38: Momento Flettente in funzione del tempo d'immersione con piegatura di 30° .	113
Figura 4-39: Metallografia zona a trazione (Immersione 15 secondi)	114
Figura 4-40: Metallografia zona a trazione (Immersione 60 secondi)	114
Figura 4-41: Metallografia zona a trazione (Immersione 180 secondi)	114
Figura 4-42: Metallografia zona a trazione (Immersione 380 secondi)	115
Figura 4-43: Metallografia zona a trazione (Immersione 900 secondi)	115
Figura 4-44: Metallografia zona compressa – prove flessione 30° (Immersione 15 secondi)	116
Figura 4-45: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 60 secondi) .	116
Figura 4-46: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 180 secondi)	116
Figura 4-47: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 360 secondi)	117
Figura 4-48: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 900 secondi)	117
Figura 4-49: Densità Danno / Tempo immersione. (Fase δ per Zn-Sn3%).....	117
Figura 4-50: Spessori Zn-Ti0.5% in funzione del tempo d'immersione.....	119
Figura 4-51: Morfologia delle fasi (Zn-Ti0.5%)	120
Figura 4-52: Presenza Fase A.....	121
Figura 4-53: Zona Trifasica a 900 secondi – Angolo Piegatura 30°	121
Figura 4-54: Momento Flettente – Tempi di Immersione (Flessione a 10°, 20° e 30°).....	122
Figura 4-55: Metallografia con angolo di deformazione di a) 10°, b) 20° e c) 30°.....	123
Figura 4-56: Densità cricca nella Fase δ - Angolo Piegatura	124
Figura 5-1: Spessori Totali Rivestimento – Tipologia Zincatura	125
Figura 5-2: Crescita Spessore Rivestimento in funzione del tempo d'immersione	126
Figura 5-3: Confronto Fasi Intermetalliche - Tipologia Zincatura.....	127
Figura 5-4: Morfologia del Rivestimento a base Zn	129
Figura 5-5: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Pb1%.....	129
Figura 5-6: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Al5%.....	130
Figura 5-7: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Sn3%.....	130
Figura 5-8: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Ti0.5%	131
Figura 5-9: Danno Fase δ a 10°	132
Figura 5-10: Danno Fase δ a 20°	132
Figura 5-11: Danno Fase δ a 30°	133
Figura 5-12: Danno Fase ζ a 10°	133

Figura 5-13: Danno Fase ζ a 20°	134
Figura 5-14: Danno Fase ζ a 30°	134
Figura 5-15: Micrografia a 360 secondi - 30°. Cricche longitudinali e radiali	135
Figura 5-16: Rivestimento Zn-Pb1% a 360 secondi - angolo piegatura 30°	137
Figura 5-17: Zona Compressa Rivestimento Zn-Pb1%; presenza di cricche longitudinali ...	137
Figura 5-18: Rivestimento Zn-Al 5% - Fase η lamellare	138
Figura 5-19: Formazione Cricche Longitudinali	140
Figura 5-20: Possibile scollamento a 900 secondi – 30°	140
Figura 5-21: Cricche radiali arrestate dalla zona trifasica (180 secondi – 30°)	141
Figura 5-22: Momento Flettente a 900 secondi - 30° di piegatura.....	142

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1.1: Principali caratteristiche chimico-fisiche dello zinco.....	21
Tabella 2.1: Fasi e relativi composti intermetallici	38
Tabella 2.2: Fasi presenti in funzione del tempo di immersione a 610°C.....	51
Tabella 2.3: Caratteristiche classi acciai normativa UNI EN ISO 14713-2:2010	62
Tabella 2.4: Composizione tipica del bagno di Zinco fuso	66
Tabella 2.5: Composizione chimica dei due differenti bagni di Zinco	67
Tabella 2.6: Proprietà Meccaniche rilevate dai due differenti bagni.....	69
Tabella 2.7: Proprietà Meccaniche in presenza di intagli nei due differenti bagni	70
Tabella 2.8: Risultati Proprietà Meccaniche provini CT	70
Tabella 2.9: Categorie di Corrosività normativa UNI EN ISO 14713	77
Tabella 2.10: Durata di un rivestimento zincato con spessore 70 µm	77

ABSTRACT

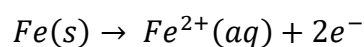
In almost all industrial applications metallic materials are the most widely used and they are employed in a wide range of applications. These materials work in continuous contact with the surrounding environment; in fact, in this environment they fulfil the functions for which they are designed and manufactured. The interaction between the metallic material and the environment in which it operates is a chemical one and it is known as corrosion. Hot-dip galvanising is the most effective and widely used protection technique against corrosion. This technique is valuable because it has a dual action: firstly, a barrier is created that insulates the metal from the aggressive environment, and secondly, the zinc in the coating has a lower electrochemical potential than iron; therefore, the substrate is protected by the Zn-based coating even if this latter is damaged. The relationship between the mechanical properties of the coating and the parameters of the hot dip galvanising process can be understood by analysing the kinetics of coating developments. Indeed, the mechanical characteristics can be profoundly modified by intermetallic phases. For this reason, to supervise the phases present in the composition of the coating is necessary for improving the mechanical properties. In the scientific literature, there are some models that consider the kinetic development of intermetallic phases. Considering both the phenomena of interdiffusion between zinc and iron atoms, and the stability of the phases for a precise chemical composition, to anticipate the thickness of the phase is substantial. The formation and propagation of cracks can be anticipated through a damage model, which should be developed by analysing the damage micro-mechanisms of the intermetallic phases. In this activity, the hot dip galvanizing process was applied to low carbon steel samples, considering different bath compositions. Then, the obtained coatings were studied by optical microscopy, analysing and identifying the formation of different intermetallic phases, depending on the composition of the bath. After, bending tests were carried out in the laboratory using the Duncan mechanism, which was suitably mounted on a 100 kN electromechanical machine. Five different protective zinc coatings were characterised and compared, which derived from immersion in different baths. Specifically, the five baths used were: pure Zn, Zn - Pb 1%, Zn - Al 5%, Zn - Sn 3% and Zn - Ti 0.5%; moreover, five different immersion times were considered: 15, 60, 180, 360 and 900 seconds. The temperature used in the galvanizing phase was instead kept constant at about 460 °C for all the investigated conditions. The obtained thicknesses and the various damage caused by the stress were then compared and analysed, through various comparisons carried out by means of optical microscope observations on the sections of the different galvanised specimens. Therefore, through this study, it was possible to identify the various damage mechanisms of the intermetallic phases as a function of the dipping time and the bath composition. It was found that the damage mechanisms were mainly represented by

nucleation and growth of radial cracks in correspondence of the hardest and most fragile phases of the coating. It was also possible to evaluate the importance of ductile phases presence and how their thickness growth tended to stop the propagation of defects. Finally, replacing toxic elements such as Lead in favour of elements such as Tin, Aluminium and Titanium was preliminary evaluated; however, further studies are necessary in order to improve the homogeneity and uniformity of the zinc coating for avoiding possible problems of coating adhesion and detachment.

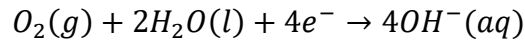
INTRODUZIONE

In quasi tutte le applicazioni industriali, i materiali metallici sono i più utilizzati e trovano impiego in una vastità di applicazioni. Tali materiali lavorano in continuo contatto con l'ambiente circostante, ed è in tale ambiente che adempiono alle funzioni per le quali sono stati progettati e realizzati.

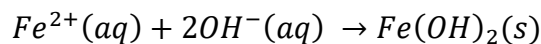
L'interazione tra il materiale metallico e l'ambiente in cui si trova ad operare è di tipo chimica ed è conosciuta con il termine Corrosione. Il processo di corrosione è in esatta contrapposizione a quello della metallurgia estrattiva, infatti con il passare del tempo, il metallo tende a ritrovarsi nelle condizioni che aveva originariamente in natura, in pratica come combinazione di vari elementi, ed è questo il motivo per il quale al processo di corrosione, viene associato il termine di "antimetallurgia". Con questo termine si intende il decadimento progressivo e spontaneo delle proprietà di partenza del materiale. Il contatto continuativo nel tempo tra il metallo e l'ambiente determina un decadimento sia di tipo strutturale, sia delle sue proprietà meccaniche del metallo stesso, che diventa, con il passare del tempo incapace e non più in grado di garantire le proprietà meccaniche fissate in fase progettuale e rispettate in fase di realizzazione, che avevano determinato la scelta di quello specifico metallo. In pratica, tutto ciò, significa che dopo un certo tempo, potrebbe non essere più in grado e nelle condizioni di svolgere correttamente le funzioni ed il compito per il quale era stata progettato e realizzato. Il processo di corrosione è, di fatto, un processo naturale ed irreversibile, che determina un logoramento ed un deterioramento lento, ma continuo del materiale. E' inoltre, un evento di natura elettrochimica, ed è in pratica il risultato di una serie di reazioni di ossidoriduzione, durante le quali i metalli si ossidano, giacché i loro atomi cedono alcuni elettroni alle altre specie chimiche, principalmente all'ossigeno. I maggiori e principali fenomeni corrosivi sono quelli che riguardano il Ferro, questo soprattutto perché nel corso dei secoli è stato interessato da un vastissimo utilizzo ed è il principale componente dei materiali metallici utilizzati, sicuramente su tutti l'acciaio. I fenomeni corrosivi iniziano a causa del fatto che nel metallo si viene a creare un sistema, il cui comportamento è quello di una cella elettrochimica, in pratica sulla superficie più esterna del manufatto si forma una zona anodica, in cui il Ferro viene interessato da una reazione di ossidazione, ed una conseguente cessione di elettroni:



Gli elettroni migrano attraverso il metallo verso una nuova zona, che è caratterizzata da un comportamento catodico, ed è proprio in questa zona che avviene la riduzione dell'ossigeno in presenza di acqua:



Gli ioni Fe^{2+} , entrando in contatto con gli ioni OH^- , determinano la formazione di un composto solido, che ha una scarsa solubilità in acqua:



L'idrossido ferroso, in presenza di ossigeno ed acqua, muta in un secondo momento in ruggine, un miscuglio di composti solidi contenenti ioni ferrici Fe^{3+} , derivanti dall'ossidazione degli ioni ferrosi Fe^{2+} . La ruggine si presenta come un materiale poroso e friabile, solitamente tende a staccarsi dalla superficie, esponendo le zone sottostanti ad un'ulteriore ossidazione, e ciò chiarisce il carattere incessante ed inarrestabile della corrosione del manufatto. La rapidità del fenomeno della corrosione è direttamente proporzionale alla conducibilità elettrica della soluzione acquosa.

Ecco che si spiega l'assoluta esigenza e la fondamentale necessità di andare a studiare ed indagare continue soluzioni ed ogni possibilità che impediscano o che comunque rallentino questo fenomeno. Le motivazioni che inducono gli studiosi ed i ricercatori, ancora oggi, ad investigare ed a trovare nuove soluzioni per fronteggiare questo problema sono tantissime. Innanzitutto i materiali metallici trovano applicazione nella maggior parte delle applicazioni tecnologiche realizzate dall'uomo e dai Paesi industrializzati. Quindi essendo i materiali metallici inevitabilmente interessati dalla corrosione, tale problema coinvolge in pratica i più disparati settori, il settore civile e meccanico, i settori energetico, chimico e petrolifero, quello dei trasporti, ma può anche riguardare infrastrutture di qualsiasi genere, da quelle portuali ed aereoportuali, passando per quelle stradali, la sua azione distruttiva si spinge anche ad elementi presenti nelle centrali termiche e nucleari, fino ad interessare anche le apparecchiature elettroniche. Interessando una tale vastità di settori, è facilmente intuibile quali siano i danni arrecati da questo fenomeno, soprattutto in termini economici e di sicurezza, e ciò spiega il motivo per cui, ancora oggi, nonostante questo fenomeno della corrosione sia ben noto agli studiosi da circa due secoli, si continuano a ricercare soluzioni sempre più accurate e performanti.

La soluzione, ad oggi più diffusa ed utilizzata, consiste nel creare un vero e proprio rivestimento sul metallo, la finalità è quella di andare a proteggere direttamente quest'ultimo dall'interazione

con l'ambiente in cui si trova ad operare e dal conseguente fenomeno della corrosione. Il processo attraverso il quale vien realizzato ed applicato questo rivestimento su un manufatto metallico, generalmente costituito da acciaio, è conosciuto con il termine di Zincatura. Il nome è legato proprio al fatto che un rivestimento protettivo particolarmente efficace, lo si ottiene ricoprendo il manufatto in Ferro con uno strato di Zinco. La realizzazione di questo strato protettivo può essere ottenuta attraverso un processo elettrolitico oppure eseguendo una semplice immersione del manufatto metallico in un bagno di Zinco fuso. Quest'ultima soluzione, vista la relativa semplicità del procedimento e della realizzazione, con la garanzia comunque di una buona efficacia nei confronti della corrosione, e vista la buona economicità, anche questo un aspetto assolutamente non trascurabile, rispetto ad altre possibili soluzioni attualmente esistenti, è la più diffusa ed è stata scelta per affrontare questo lavoro di ricerca. In pratica, lo Zinco si ossida, ed il sottile strato di ossido che lo ricopre lo protegge da una ulteriore corrosione. I metalli come lo Zinco hanno una tendenza maggiore ad ossidarsi, se paragonati al Ferro e vengono per questo motivo utilizzati per proteggere quest'ultimo in diverse condizioni. Le protezioni di Zinco sono quindi impiegate per aumentare la resistenza propria del metallo rispetto alla corrosione, l'azione viene garantita da un duplice effetto. Agiscono contemporaneamente sia l'effetto "protezione barriera", grazie al quale il rivestimento in Zinco, mantiene separato fisicamente l'acciaio dall'ambiente di corrosione, si consuma prima che il fenomeno corrosivo vada ad interessare l'acciaio, sia la protezione galvanica, grazie alla quale, essendo lo Zinco meno nobile del Ferro costituente l'acciaio alle condizioni ambiente, si corrode al fine di proteggere il substrato d'acciaio, anche se parte della superficie di quest'ultimo è esposta al fenomeno corrosivo per via della presenza di bordi tagliati o graffi nel rivestimento stesso. La formazione del rivestimento sul manufatto avviene mediante l'immersione dello stesso in bagni contenenti Zinco fuso, tale protezione è caratterizzata dall'aver uno spessore che generalmente è di circa 100 μm , all'interno dello strato protettivo è possibile individuare la formazione di quattro fasi η , ζ , δ e Γ che sono caratterizzate da un tenore percentuale in peso di Ferro crescente dall'esterno del rivestimento (fase η) verso la zona più interna (fase Γ). Le caratteristiche e l'efficacia del rivestimento e la formazione delle suddette fasi, sono influenzate da numerosi fattori, tra i principali vanno evidenziati la composizione chimica dell'acciaio sottoposto a zincatura, i tempi di immersione nei bagni contenenti Zinco fuso, la presenza di ulteriori elementi di lega, aggiunti al fine di incrementare le proprietà meccaniche della zincatura stessa, ed ovviamente gli ambienti in cui tali acciai zincati si troveranno ad esplicare le funzionalità per le quali sono stati progettati e realizzati. L'efficacia del rivestimento protettivo è influenzata dalla sua capacità di risposta meccanica e dal suo danneggiamento. La finalità di questo lavoro è quello di analizzare, mettere a confronto e migliorare le proprietà meccaniche di laminati in acciaio

zincati a caldo, agendo su diversi elementi di lega che sono stati aggiunti nel bagno di Zinco fuso e variando i tempi di immersione nel bagno di zincatura. Il confronto e la caratterizzazione dei diversi laminati sono stati eseguiti nel laboratorio LaMeFi, presente nell'Università Degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, mediante prove di flessione di tipo non tradizionale, fatte con l'ausilio dell'attrezzatura di Duncan. La scelta di questa prova è stata condizionata dal fatto che ci ha permesso di individuare alcune proprietà, non riscontrabili da una prova di trazione, di rilevare gli stati difettivi che possono insorgere nell'interfaccia acciaio/zinco e di allargare le conoscenze relative alle caratteristiche meccaniche dei materiali rivestiti, in particolare della lamiera zincata, con l'obiettivo di migliorarne le proprietà e la lavorabilità. L'attrezzatura di Duncan, per la sua particolare configurazione meccanica, rispetto ad una tradizionale prova di flessione condotta a 3 o a 4 punti, consente nell'andare a sollecitare la superficie esterna dei campioni analizzati, permettendo di conseguenza, l'opportunità di simulare diverse modalità di sollecitazione, durante le quali ad essere maggiormente soggetti a tali sollecitazioni, saranno gli strati esterni dei campioni zincati, in pratica quegli strati di rivestimento dell'acciaio, che noi vogliamo analizzare e mettere a confronto. Il principale vantaggio conseguito con questa attrezzatura è rappresentato dalla opportunità di realizzare prove di flessione riducendo al minimo, sia le differenze di momento che possono sorgere lungo l'asse di piegatura dei campioni utilizzati, sia l'interazione degli appoggi con lo strato superficiale analizzato, in pratica viene eliminata l'interazione degli appoggi con lo strato superficiale del provino stesso. In laboratorio sono state eseguite prove di flessione adoperando l'anzidetta attrezzatura, che è stata opportunamente montata su una macchina elettromeccanica da 100 kN, che permette normalmente di eseguire prove di trazione a 10°, 20° e 30° (nello specifico è stata utilizzata una Galdabini presente nello stesso Laboratorio LaMeFi).

Sono stati caratterizzati e messi a confronto cinque differenti rivestimenti protettivi a base di Zinco, che sono derivati dall'immersione in altrettanti differenti bagni. Nello specifico i cinque bagni utilizzati sono stati: Zn puro, Zn – Pb 1%, Zn – Al 5%, Zn – Sn 3% e Zn – Ti 0.5% e sono stati eseguiti cinque differenti tempi di immersione: 15, 60, 180, 360 e 900 secondi. La temperatura utilizzata in fase di zincatura è stata invece mantenuta costante a circa 460°C per tutte le condizioni investigate. Sono stati quindi confrontati ed analizzati gli spessori ottenuti ed i diversi danneggiamenti provocati dalle sollecitazioni, effettuando i vari confronti mediante osservazioni al microscopio ottico delle sezioni dei diversi provini zincati, in modo da prevedere la formazione delle fasi intermetalliche ed analizzare l'influenza di diversi elementi nel processo di zincatura a caldo.

CAPITOLO 1. ZINCATURA: GENERALITÀ, PROCESSI, APPLICAZIONI

1.1 La Corrosione

Con il termine Corrosione si va ad indicare quel fenomeno di interazione chimica proprio dei materiali metallici con l'ambiente circostante in cui si trovano a lavorare [1]. A causa di questo contatto che si viene a stabilire, il materiale metallico risulta essere interessato da un decadimento strutturale e delle sue proprietà meccaniche. Essendo un processo chimico, ad esso si potranno applicare tutte le leggi chimiche in termini di reazioni stechiometriche, le leggi di conservazione della materia e dell'energia ed i criteri di equilibrio e di spontaneità della termodinamica chimica.

In origine tale fenomeno riguardava solo i metalli, ma da qualche decennio lo si utilizza anche per indicare il deterioramento di altri materiali.

Il processo di corrosione è in antitesi a quello della metallurgia estrattiva e per questo motivo è anche detto di antimetallurgia [2], poiché tende a riportare questi materiali allo stato in cui si trovano in natura, questo è il risultato di una combinazione con altri elementi ed in particolar modo con l'ossigeno, dal quale sono estratti somministrando energia (Figura 1-1).

Tale degradazione del metallo è un processo spontaneo, caratterizzato quindi da una variazione di energia libera negativa $\Delta G < 0$.

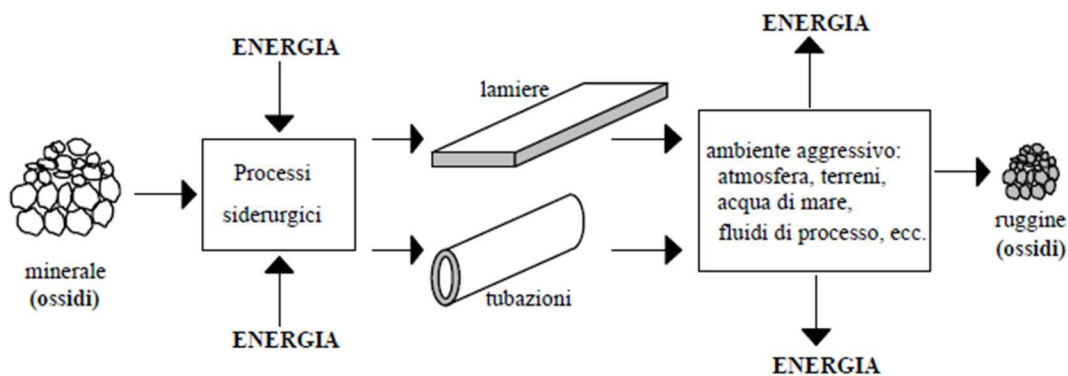


Figura 1-1: Ciclo Metallurgia - Antimetallurgia

Il metallo ossidato ha caratteristiche chimiche, fisiche e tecnologiche diverse dal metallo integro, tali da poter compromettere il corretto funzionamento di un manufatto a causa di:

- Diminuzione spessore utile del metallo
- Degrado della superficie
- Rilascio di prodotti di reazione che possono interagire con l'ambiente che li contiene.

I danni provocati dalla corrosione sono enormi, ed essa interessa tutto il palcoscenico tecnologico attuale. Si va dal mondo civile ed industriale, ai servizi, ma è anche rivolta ai beni culturali. Nello specifico essa va a coinvolgere i settori energetico, chimico, petrolifero, meccanico, trasporti ed alimentare. Essa può quindi riguardare infrastrutture stradali, porti e aeroporti, costruzioni metalliche di ogni tipo come acquedotti, metanodotti e via dicendo, mezzi di trasporto come navi, aerei e automobili, ma si spinge anche sulle centrali termiche e nucleari e può interessare apparecchiature elettroniche di ogni genere. Comprendendo quindi, una tale vastità di applicazioni, si intuiscono facilmente i “perché” tantissimi studiosi hanno rivolto le loro attenzioni verso tale argomento, ed è, altresì, facilmente intuibile quali siano i costi annuali attribuibili alla corrosione ed alle sue conseguenze, valutabili nell’ordine di alcuni miliardi di Euro per la maggior parte dei Paesi industrializzati. La corrosione non può essere annullata in quanto risulta essere fortemente legata alle continue ed incessanti attività dell’uomo, ma può essere prevista e contrastata, ed oggi le varie tecniche disponibili ed attuate, sono tutte accumulate da quest’ultimo obiettivo comune. Le necessità di combattere la corrosione, per uno Stato industrializzato, oltre che a tradursi quindi in ingenti quantità di risorse economiche risparmiate annualmente, porta anche a non trascurabili risvolti sociali e culturali, in quanto consentono di dare un enorme contributo alla risoluzione di problemi quotidiani, che possono essere riassunti in:

- Risparmio energetico;
- Riduzione del consumo di materie prime;
- Affidabilità degli impianti
- Sicurezza degli operatori;
- Salvaguardia opere d’arte.

1.1.1 I fenomeni della Corrosione

Gli studi condotti nel corso degli anni sulla morfologia della corrosione, ci consentono allo stato attuale, di poter fare una distinzione tra:

- Corrosione Generalizzata: in questo caso la corrosione si sviluppa in modo diffuso su gran parte della superficie del materiale. Il danno arrecato si traduce in un assottigliamento dello spessore della sezione resistente e può essere quantificato in termini di perdita di peso del metallo, il grado di danneggiamento può essere valutato in termini di velocità di perdita di massa per unità di superficie esposta. È importante precisare che è possibile registrare sia un aumento che una diminuzione del peso, in quanto oltre alla ruggine, che ha la caratteristica di essere pulverulenta e che si stacca dal manufatto, tra i prodotti della corrosione possiamo osservare anche la formazione di scaglie (principalmente nelle caldaie) che porteranno alla formazione di prodotti di non

trascurabile dimensione. Quando il prodotto della corrosione si distacca, ed è quindi pulverulento come la ruggine, allora si osserva una diminuzione del peso, ma quando invece rimane attaccato al manufatto, si può perfino osservare un incremento di peso, poiché l'ossido pesa più del metallo di partenza. Si possono osservare quindi delle forti oscillazioni qualora il prodotto di corrosione abbia un andamento variabile nel tempo che lo porta, in maniera assolutamente casuale, tanto ad accumularsi quanto a distaccarsi. Per poter quantificare la corrosione generalizzata si può pensare inoltre di misurare lo spessore del manufatto e osservarne la diminuzione, ma il problema è rappresentato dal fatto che se andassimo a fare questa misura col calibro, ci troveremmo a misurare tutto lo spessore comprensivo dello spessore ossidato. Tale problema può essere ovviato andando ad effettuare una misura con gli ultrasuoni. L'assottigliamento del materiale si verifica con una velocità che comunque è prevedibile, se sono note le condizioni ambientali. Un adeguato dimensionamento, unito ad un sistematico monitoraggio, consente di valutare sia l'entità del danno che la vita residua del componente in metallo. Qualora l'attacco si sviluppa in modo uniforme si parla di corrosione uniforme, mentre in caso contrario di corrosione disuniforme. Il fatto di essere prevedibile è sicuramente un vantaggio.

- Corrosione Localizzata: riguarda solo alcune zone della superficie metallica e può aver luogo in caso di accoppiamento di materiali di diversa natura (corrosione galvanica) ed in questo caso l'attacco è rivolto al metallo meno nobile, ma può avvenire anche sui singoli materiali in assenza di eterogeneità, dando vita a cavità definite ulcere, crateri o punte di spillo a seconda del rapporto diametro/profondità. Non essendo visibile, in questo caso non è prevedibile. La corrosione localizzata risulta essere più pericolosa della generalizzata, in quanto se andassimo ad effettuare delle misure di peso o di spessore, non ci accorgeremmo di nessun cambiamento, qui la corrosione procede in profondità, formando delle vere e proprie cricche che portano ad un'intensificazione degli sforzi e di conseguenza alla rottura. Alla base della corrosione localizzata c'è sempre una disomogeneità chimica – tensionale all'interno del metallo o all'interno della soluzione con cui è a contatto il metallo. Più le discontinuità che si generano hanno forme che si avvicinano a cricche, tanto peggiore è la situazione, le forme rotondeggianti, sicuramente migliorano la situazione. Rispetto ai materiali metallici, la corrosione può essere distinta in funzione dell'ambiente. Questa classificazione riveste una notevole importanza, in quanto viene ad evidenziare meccanismi diversi con i quali si produce la corrosione. E' quindi possibile individuare le due seguenti principali categorie di corrosione:

- Corrosione in umido: nota anche con il termine di Corrosione Elettrochimica, dove il materiale metallico è a contatto con un ambiente contenente acqua allo stato liquido o di vapore. In questo caso il meccanismo del fenomeno corrosivo è di tipo elettrochimico, corrispondente al

funzionamento di sistemi galvanici il cui il processo di corrosione è visto come la risultante di un processo anodico di ossidazione e di attacco del materiale, associato ad un processo catodico di riduzione di una specie chimica presente nell'ambiente. La Corrosione Elettrochimica è la vera e propria corrosione. I processi di corrosione in umido seguono le leggi della termodinamica e della cinetica elettrochimica.

- Corrosione a secco: questo secondo caso di corrosione si verifica nel momento in cui c'è un'interazione diretta tra il materiale metallico e l'atmosfera gassosa ad alta temperatura in assenza di acqua allo stato liquido o vapore. È anche conosciuta come Corrosione Chimica, ma è meglio nota col termine di Ossidazione. La cinetica di tale processo corrosivo è in genere più complicata a causa della presenza di vari fattori che entrano in gioco nei riguardi della velocità di attacco come aderenza, porosità degli strati e compattezza del film. Qui l'aspetto fondamentale è quello termodinamico ed è fortemente legato alla disponibilità di energia libera.

Esistono tuttavia altri ambienti, come metalli fusi, sali e soluzioni non acquose, caratterizzati dall'aver un'azione aggressiva nei confronti del metallo che non rientra in queste due categorie appena citate ed in tal caso i fenomeni corrosivi possono assumere aspetti caratteristici sia della corrosione in umido che a secco.

1.1.2 Il processo di Corrosione Elettrolitica

Il processo di corrosione elettrochimica può essere affrontato tenendo in considerazione due aspetti fondamentali, il primo rappresentato dalla termodinamica mentre il secondo dalla cinetica.

La termodinamica ci fornisce la disponibilità di un'energia libera, affinché il processo possa avvenire e nella parte termodinamica del processo di corrosione elettrochimica, il parametro fisico che andiamo a misurare, è sempre rappresentato dalla tensione. Per quanto riguarda la parte cinetica, andiamo a prendere in considerazione la corrente che fluisce tra le parti del sistema, la corrente considerata è rappresentata dagli elettroni. La differenza di potenziale valuta l'energia libera disponibile affinché il processo possa avvenire: grosse differenze di potenziale non necessariamente corrisponderanno ad alte velocità di corrosione. Nell'ambito della corrosione, per il lato termodinamico ed elettrochimico dobbiamo definire un elettrodo, che rappresenta una fase o un insieme di fasi (il più delle volte è una fase metallica), a contatto con un elettrolita e quest'ultimo rappresenta una soluzione acquosa contenente vari sali. Negli elettrodi si vengono a stabilire degli equilibri chimici che possono essere, tra il metallo base e il suo sale (es. Rame in equilibrio con il suo sale rameico Cu^{2+}), un equilibrio tra un gas e il suo ione (es. H_2/H^+), ma anche degli equilibri più complessi nel caso in cui si hanno delle strutture più complicate. L'equilibrio che si viene a formare tra questi sistemi elettrochimici dà luogo ad una tensione detta

tensione d'elettrodo all'equilibrio, che è caratteristica del sistema studiato, non può essere misurata in maniera assoluta, ma va sempre misurata rispetto ad un elettrodo di riferimento rappresentato dall'elettrodo all'idrogeno, ma essendo l'idrogeno complicato da gestire, andiamo ad utilizzare degli elettrodi più semplici come l'elettrodo al calomelano, che rispetto all'idrogeno fornisce sì una minore stabilità, ma è dotato di una differenza di potenziale pressoché costante, e per questo motivo, molto spesso viene utilizzato per andare a misurare la differenza di potenziale (d.d.p.). Per un generico attacco corrosivo è importante andare a valutare cosa accade sull'interfaccia tra il metallo e la soluzione. Un atomo che si trova all'interno di un reticolo cristallino si trova in una posizione d'equilibrio, in realtà esso è legato ad altri atomi attraverso il legame metallico, dove tutti gli atomi presenti nella struttura cristallina mettono a disposizione di un orbitale alcuni elettroni di valenza. Tipicamente gli elettroni messi a disposizione sono 2 o al massimo 3. Dal punto di vista formale, l'atomo presente nel reticolo cristallino è sostanzialmente uno ione, ovvero un atomo che sta cedendo oppure acquistando degli elettroni, ma non li ha persi e per questo, dal punto di vista della carica, il tutto è equilibrato e non si hanno cariche elettriche. Nel caso in cui andassimo a prendere il singolo atomo, quest'ultimo presenta degli elettroni delocalizzati, e di conseguenza, quello che possiamo dire è che la media è neutra, ma a livello puntuale possiamo avere delle situazioni diverse. Dal punto di vista del contatto con gli altri atomi, la posizione del singolo atomo è equilibrata da tutti gli altri atomi che vi si presentano attorno, e questa situazione si ripete per tutto il pezzo. La situazione è diversa nel momento in cui arriviamo sulla superficie del pezzo, poiché quest'ultima è caratterizzata da una certa tensione superficiale che impedisce la compenetrazione dei corpi. Si può osservare come l'atomo che sta affiorando sulla superficie non sia del tutto equilibrato e lo stato superficiale fa sì che sulla superficie del metallo si formi un eccesso di elettroni legato proprio alla presenza di forze superficiali. L'atomo che affiora in superficie si trova in equilibrio solo lungo la sezione e la parte sottostante, ma non sullo stato superficiale. Questa situazione che si viene a registrare, viene ad essere controbilanciata da una serie di ioni che si avvicinano grazie alla carica superficiale. Quando abbiamo a che fare con due cariche elettriche ravvicinate tra loro, questo a tutti gli effetti può essere considerato un condensatore caratterizzato da una differenza di potenziale che viene chiamato, come abbiamo visto in precedenza, tensione assoluta di elettrodo, e che può variare a seconda della coppia metallo – soluzione acquosa. Tanto maggiore è la forza con cui il metallo trattiene a sé gli elettroni, tanto più la differenza di potenziale è alta o bassa. La nascita della tensione di elettrodo, legata alla coppia metallo – soluzione acquosa, è una grandezza che caratterizza la coppia stessa. Questa grandezza, oltre che dipendere dalla coppia chimica, dipende anche dalla temperatura e dagli aspetti fisici del sistema e ci fornisce una misura della facilità con la quale possiamo cedere o

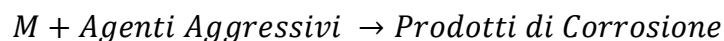
acquistare elettroni dal sistema. La distinzione, tra metallo nobile e metallo non nobile, nasce proprio da questo discorso relativo alla facilità con cui possiamo perdere o meno elettroni dal sistema, dove con il termine nobile andiamo ad indicare quel metallo che si riduce, cioè che ha una forza maggiore nel trattenere a sé gli elettroni, mentre con metallo non nobile, si va ad indicare il metallo che cede più facilmente gli elettroni e che si corrode con maggiore facilità. Nel caso in cui perdiamo con grande facilità elettroni dal sistema esaminato, il sistema stesso si ossida ed il metallo si corrode, se invece, gli stessi elettroni vengono persi con maggiore difficoltà possiamo ritrovarci in condizioni di immunità, condizione quest'ultima, per la quale un metallo è termodinamicamente immune, cioè è impossibile che avvenga l'attacco corrosivo (ad es. l'Oro è immune in molti ambienti corrosivi). L'equilibrio metallo col suo ione può essere quantificato mediante la Legge di Nernst, dove la tensione relativa di elettrodo, indicata con “ ε ” è pari a:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R T}{z F} \ln a_{M^{z+}}$$

Dove;

- ε^0 = tensione in condizioni standard
- R = costante universale dei gas pari a $8.314 \frac{J}{mol K}$
- T = temperatura assoluta in K
- z = numero di elettroni di valenza
- F = costante di Faraday pari a 96489 Coulomb
- $a_{M^{z+}}$ = concentrazione del metallo

Il meccanismo alla base della corrosione elettrochimica, per un generico materiale metallico indicato con “M”, può essere semplicemente schematizzato attraverso la sottostante reazione:



Nella corrosione in umido, la reazione appena scritta è la risultante di due diverse semi-reazioni elettrochimiche.

Per reazione elettrochimica, si intende una reazione che ha luogo sulla superficie metallica a cui partecipano, come reagenti o prodotti, oltre a specie chimiche quali molecole neutre o ioni, anche gli elettroni. Il metallo si trova a contatto con una soluzione acquosa contenente ioni positivi,

meglio noti come cationi, e con ioni negativi, chiamati invece anioni, ed entrambi sono liberi di muoversi, tale soluzione costituisce l'elettrolita.

L'elettricità passa servendosi degli elettroni nella fase metallica e utilizzando gli ioni nella soluzione, un modo per ridurre il rischio di corrosione sta nell'andare ad abbattere il tenore degli ioni nella soluzione, dato che gli elettroni presenti nel metallo non possono essere tolti.

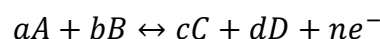
Le reazioni elettrochimiche sono delle reazioni di ossido – riduzione. Le due semi-reazioni elettrochimiche che si vengono a registrare nel processo in umido, sono rappresentate da:

- Reazione Anodica: è una reazione che provoca l'ossidazione di costituenti del materiale metallico e rende disponibili elettroni nella fase metallica. Questa reazione rende liberi degli elettroni.
- Reazione Catodica: questa reazione sottrae tali elettroni dalla fase metallica per ridurre una o più specie presenti nell'ambiente. In questa reazione vengono consumati elettroni.

Queste due semi-reazioni sono tra di loro indipendenti ed avvengono su superfici coincidenti dell'interfaccia metallo – ambiente, ma anche su superfici geometricamente distinte. In entrambi i casi devono procedere alla stessa velocità.

Nel caso in cui venisse a mancare una delle due semi-reazioni, non si verifica l'attacco corrosivo.

Un generico attacco di ossidoriduzione può essere descritto sempre andando ad utilizzare l'equazione di Nernst, ma questa volta applicata in una maniera più generale alla seguente reazione:



Dove:

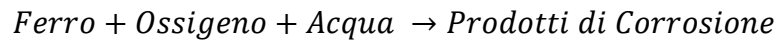
- a, b, c, d = coefficienti stechiometrici
- A, B, C, D = concentrazione elemento chimico
- ne^{-} = numero elettroni di valenza

L'equazione di Nernst nella forma generale ha la seguente forma:

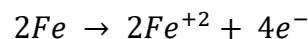
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

Per capire al meglio cosa accade in un processo di corrosione elettrochimico si può far riferimento al seguente esempio, in cui viene proposto il caso del Ferro in una soluzione neutra aerata.

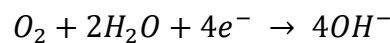
In questo esempio, la reazione globale di corrosione è rappresentata dalla seguente scrittura:



Nello specifico questa scrittura globale risulterà costituita dalla semi-reazione anodica che ossida il Ferro e che produce elettroni e che di conseguenza libera elettroni. La reazione è qui di seguito riportata:



L'altra reazione è, come anticipato, la semi-reazione catodica, reazione che va a consumare un numero di elettroni pari a quelli liberati all'anodo per ridurre l'ossigeno e produrre alcalinità. La specie chimica, nel nostro caso rappresentata dall'ossigeno, acquisisce gli elettroni liberati dalla semi-reazione anodica, come di seguito è riportato:



Lo scambio di elettroni tra la semi-reazione anodica e la semi-reazione catodica è simultaneo. Se così non fosse, si verificherebbe un accumulo o una sottrazione locale nel metallo che risulta incompatibile con le leggi dell'elettricità. L'acqua ha la funzione di solvente, andando a stabilizzare le specie ioniche Fe^{2+} e OH^{-} e in tal senso si utilizza l'espressione corrosione in umido.

Il processo di corrosione completo, oltre a dar luogo a queste due reazioni elettrochimiche appena individuate e discusse, origina anche altre due processi, rappresentati da:

- Origine del trasporto interno della fase metallica degli elettroni dalla zona anodica, dove sono prodotti, alla zona catodica, dove vengono consumati. Siccome gli elettroni sono caricati negativamente, si ha una corrente convenzionale in senso opposto.
- Circolazione all'interno dell'elettrolita di una corrente, portata questa volta dagli ioni, dalla zona anodica alla zona catodica, per la quale il circuito si chiude. Gli ioni positivi si muovono nel senso della corrente, mentre quelli negativi in senso opposto.

Lo schema completo del processo di corrosione con le quattro fasi complessive e le relative descrizioni sono riportate nella figura che segue.

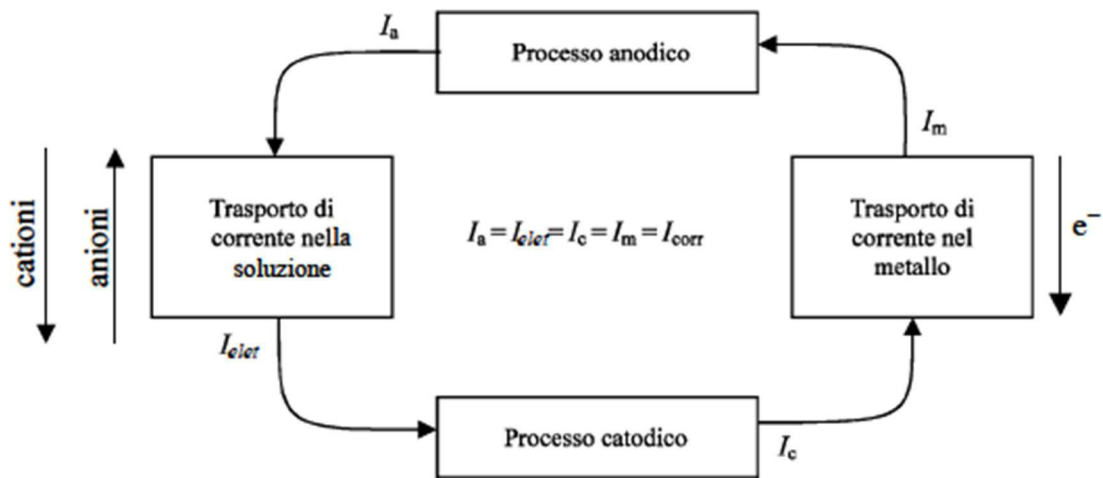


Figura 1-2: Schema del meccanismo della Corrosione Electrochimica

In particolare i quattro processi che fanno parte del meccanismo della Corrosione Electrochimica sono:

- Processo Anodico: Metallo \rightarrow Prodotti Ossidazione + Elettroni (nella fase metallica);
- Processo Catodico: Ossigeno + Acqua + Elettroni (dalla fase metallica) \rightarrow Alcalinità;
- Trasporto Corrente nell'elettrolita di tipo ionico: i cationi vanno nel senso della corrente, mentre gli anioni in senso contrario;
- Trasporto Corrente nel metallo di tipo elettronico: gli elettroni vanno dall'anodo dove sono liberati, al catodo dove vengono consumati.

Questi quattro processi si producono con la stessa velocità, ciò ci consente di dire che il numero di elettroni liberati dalla reazione anodica nell'unità di tempo, ovvero la corrente scambiata alla superficie metallica in senso anodico (I_a), il numero di elettroni che nello stesso tempo vengono consumati dalla semi-reazione catodica (corrente scambiata in senso catodico I_c), la corrente che passa all'interno del metallo dalla regione anodica, dove sono prodotti gli elettroni alla regione catodica dove sono consumati (I_m) ed infine la corrente (I_{el}) che circolando all'interno dell'elettrolita dalla regione catodica a quella anodica, chiude il circuito, devono essere uguali tra di loro, in sintesi:

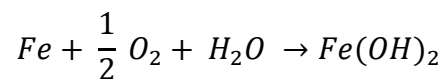
$$I_a = I_c = I_m = I_{el} = I_{cor}$$

Il valore comune di queste correnti misura, in unità elettrochimiche, la velocità del processo di corrosione.

Il merito di aver avanzato per primo, intorno al 1830, l'ipotesi che la corrosione si produce attraverso un meccanismo elettrochimico, va attribuito allo scienziato svizzero De La Rive. Alla luce di tutto ciò, una volta rappresentato in cosa consiste il meccanismo elettrochimico, e di come sia possibile schematizzare il processo mediante la semi-reazione anodica e la semi-reazione catodica, possiamo proseguire andando a vedere cosa accade realmente in un processo di corrosione elettrochimica nei riguardi di un acciaio in ambienti naturali.

L'acciaio si corrode entrando a contatto con acqua contenente ossigeno disciolto, quest'ultimo è il responsabile della corrosione dell'acciaio in ambiente naturali [3].

La reazione che va a descrivere il passaggio del Ferro, che rappresenta il principale elemento presente in acciai e leghe ferrose dallo stato metallico a quello di composti (ruggine su tutti) viene descritta dalla seguente reazione chimica:



La molecola di ossigeno, presente tra i reagenti, sta appunto ad indicare l'ossigeno disciolto nell'acqua, gli ambienti naturali sono a diretto contatto con l'atmosfera che sappiamo essere costituita per circa il 21% proprio da ossigeno.

L'ossigeno gassoso presente nell'atmosfera si trova in equilibrio con l'ossigeno disciolto presente in piccola quantità nell'acqua e pertanto negli ambienti naturali sussistono le condizioni che portano alla corrosione del Ferro.

Questa stessa situazione non si viene a registrare nei sistemi chiusi, dove non avviene un contatto con l'atmosfera e l'eventuale ossigeno disciolto nell'acqua viene consumato dalla stessa reazione di corrosione, fino al suo totale esaurimento, e la reazione di corrosione stessa si arresta.

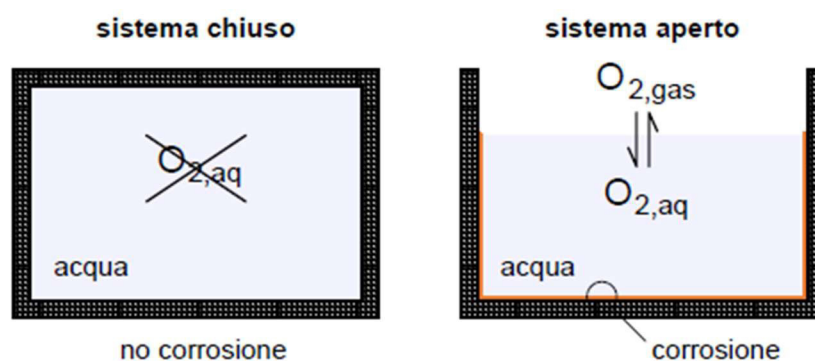


Figura 1-3: Differente comportamento sistema chiuso - sistema aperto

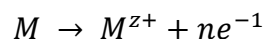
Potendo sviluppare la reazione di corrosione, come detto in precedenza, in una semi-reazione anodica di ossidazione ed in una semi-reazione catodica di riduzione, è quindi possibile schematizzare la corrosione degli acciai immersi in ambienti contenenti acqua, facendo riferimento essenzialmente al Ferro, che come detto è il principale elemento chimico presente negli acciai, nel seguente modo:

- Semi-reazione anodica: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$
- Semi-reazione catodica: $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$
- Reazione complessiva: $Fe + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$

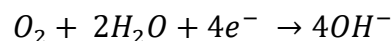
Commentando le fasi del processo, nella semi-reazioni anodica di ossidazione possiamo osservare il passaggio da Ferro metallico a ione ferroso Fe^{2+} e si liberano elettroni.

Nella semi-reazione catodica, di riduzione della molecola di ossigeno, assistiamo all'acquisizione da parte dello stesso ossigeno degli elettroni liberati dalla semi-reazione anodica, questo scambio di elettroni tra le due semi-reazioni è simultaneo. Il ruolo dell'acqua è quello di solvente, stabilizzando le specie ioniche rappresentate da Fe^{2+} e OH^{-} .

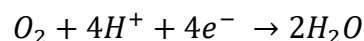
Le semi-reazioni anodiche di corrosione sono quelle di ossidazione proprie del metallo e dipendono pertanto da quest'ultimo, per cui, indicando con "M" un generico metallo che si corrode e con "n" il numero di elettroni di valenza del metallo, possiamo scrivere:



Le semi-reazioni catodiche di interesse pratico per la corrosione sono invece in un numero molto più limitato. La più importante è la semi-reazione di riduzione dell'ossigeno che riportiamo:

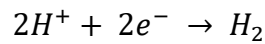


La semi-reazione di riduzione dell'ossigeno, riportata in ambiente acido, è la seguente:



Queste ultime due reazioni sono derivabili l'una dall'altra, sommando o sottraendo l'equilibrio di dissociazione dell'acqua.

Un'altra semi-reazione catodica è quella di riduzione degli ioni H^+ , qui di seguito riportata, ma che è trascurabile in soluzioni neutre o basiche, dove la concentrazione del reagente H^+ è trascurabile, ma diventa significativa in presenza di ambienti acidi:



Lo schema di corrosione elettrochimica di un generico metallo "M" in ambiente aerato e acido è riportato di seguito:

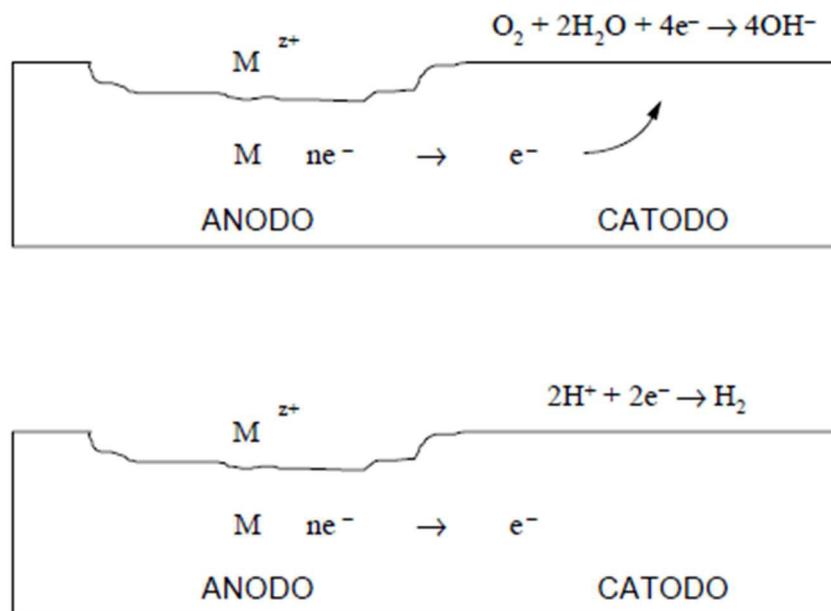


Figura 1-4: Corrosione elettrochimica in ambiente aerato e in ambiente acido

Da questo schema, si evince chiaramente come gli elettroni resi disponibili nel processo anodico raggiungono le zone catodiche per partecipare alla relativa reazione. La somma della semi-reazione anodica e di quella catodica, che come detto, forniscono la reazione generale dell'ossidazione, ha come risultato finale:

- Consumo dell'anodo
- Consumo di acqua e di eventuale ossigeno o produzione di idrogeno
- Passaggio di cariche elettriche dall'anodo al catodo

Non assistiamo al consumo del catodo in quanto questo offre solo la sua superficie alle reazioni precedentemente elencate.

Le cinetiche di corrosione possono essere fortemente influenzate da:

- Agitazione nel liquido
- Temperatura
- Successiva deposizione dei prodotti di corrosione

La velocità di corrosione è quel parametro che misura le cinetiche di corrosione elettrochimica ed è esprimibile, nel caso di corrosione generalizzata, dalla densità di corrente elettrica (A/m^2) che passa tra catodo ed anodo, dalla variazione di peso dell'anodo nell'unità di tempo e superficie (mg/dm^2 giorno), oppure dalla perdita di spessore dell'anodo rispetto al tempo ($mm/anno$).

1.1.3 I metodi di protezione dai fenomeni corrosivi

La parte di materiale metallico, inizialmente interessata e coinvolta dai fenomeni corrosivi, è la parte superficiale. La corrosione, partendo dalla zona superficiale, va via via estendendosi negli strati più profondi del materiale. Questo fenomeno porta ad una modifica sostanziale e peggiorativa delle caratteristiche geometriche e delle proprietà meccaniche del manufatto, che con il passare del tempo e con il procedere del processo nelle parti più interne, perde la capacità di adempiere e soddisfare le finalità per le quali era stato pensato, progettato e realizzato. Da un punto di vista delle modalità di manifestazione del fenomeno, sono diversi gli effetti attraverso i quali si può verificare la corrosione, il più diffuso è la formazione della già nominata ruggine, in questo caso si può avere una perdita di consistenza superficiale, fino ad arrivare alla formazione ed alla propagazione di vere e proprie cricche, che possono portare il manufatto fino a rottura.

Esiste un processo noto come passivazione, che è tipico degli acciai inossidabili e di altri materiali metallici, attraverso il quale, tali materiali manifestano una propensione, spontanea o indotta, a formare sulla superficie esterna di corrosione, un film passivo protettivo, che ha la capacità inibire il proseguimento del processo stesso. In pratica, con il fenomeno della passivazione, il metallo subisce una vera e propria trasformazione, grazie alla quale, si passa da una superficie attiva soggetta alla corrosione, ad una quasi del tutto inattiva, che impedisce tale processo, quando queste trasformazioni superficiali sono tali da arrivare all'azzeramento della velocità di corrosione, si dice che esse conducono il materiale metallico nelle condizioni di passività. L'importanza della passività è enorme, essa rappresenta un fenomeno cinetico, grazie al quale diversi metalli, che generalmente hanno una spiccata tendenza ad essere soggetti alla corrosione, al contrario, in alcuni ambienti, risultano particolarmente resistenti. Tale fenomeno è caratteristico di alcuni acciai, detti appunto inossidabili, ma anche delle leghe di alluminio di titanio e di nichel. Per tutti questi materiali è fondamentale individuare in partenza quale è

l'ambiente di servizio, perché la presenza di particolari specie chimiche, può comportare una repentina transizione dallo stato di passività allo stato di attività, con il conseguenziale attacco corrosivo sulla superficie del manufatto.

I metodi di protezione contro la corrosione sono diversi, ed è possibile suddividere queste metodologie, tenendo presente che si può lavorare sia sulle correnti che sulle tensioni. In base a questa distinzione, come metodi di protezione possiamo individuare i metodi cinetici, che lavorano sulle correnti, ed i metodi termodinamici, che invece lavorano sulle tensioni.

A loro volta tra i metodi cinetici è possibile distinguere le seguenti metodologie:

1. Impiego di inibitori: all'interno dell'ambiente di corrosione vengono aggiunte ammine, fosfati e benzoati, che intervengono direttamente sul meccanismo della reazione agendo nella regione metallo/soluzione, ed hanno la capacità di modificare efficacemente le correnti di scambio e/o le superficie attive, spostando la curva anodica o quella catodica, con l'obiettivo di spostare il punto di corrosione. La capacità di controllare nel tempo la composizione chimica del sistema, rende l'utilizzo degli inibitori molto efficaci, tali inibitori possono essere anodici, catodici o misti e possono essere impiegati in ambienti chiusi e controllati.

2. Impiego di Rivestimenti Protettivi: distinguibili in due ulteriori sottocategorie, i Rivestimenti Protettivi non metallici ed i Rivestimenti Protettivi metallici.

I non metallici sono vernici, pitture e smalti, che possono contenere gli inibitori di corrosione, o anche plastica, gomma ed altro. La funzione del rivestimento protettivo è quello di creare una barriera fisica, che impedisca il contatto tra il metallo da proteggere e l'ambiente in cui si trova ad operare. Il rivestimento non ha nessun ruolo elettrochimico, ma va ad inibire il processo, attraverso una interposizione fisica, evitando il contatto diretto tra il metallo e l'ambiente esterno. Nel caso in cui a causa di vari fattori, come ad esempio una semplice usura o un urto, il rivestimento dovesse danneggiarsi, non essendoci nessun'altra forma di protezione, il metallo può essere soggetto alla corrosione. E quindi al danneggiamento.

Nel caso dei metallici, sulla superficie del metallo da proteggere, viene depositato un nuovo e differente metallo, con funzioni solo protettive, relativamente al metallo base. Diversi sono i meccanismi e le procedure utilizzate, i più diffusi e conosciuti sono:

- Elettrolisi: in questo caso il rivestimento protettivo viene ottenuto, immergendo il metallo che si vuole proteggere all'interno di una soluzione acquosa, contenente il sale del metallo, che deve depositarsi per creare la protezione, e successivamente viene applicato un potenziale, in maniera tale che il metallo da proteggere diviene un vero e proprio elettrodo negativo, con la capacità di attirare a sé gli ioni presenti nella soluzione acquosa, che vanno a depositarsi fino a formare un certo spessore di rivestimento protettivo. Gli spessori del rivestimento protettivo,

ottenibili con questo metodo sono dell'ordine di $10 - 20 \mu m$. I principali elementi chimici utilizzati in questa procedura sono Zinco, Nichel e Cromo.

- Immersione: con questa procedura il rivestimento protettivo è ottenuto attraverso l'immersione dell'intero manufatto metallico, all'interno di un bagno fuso del materiale scelto (es. bagno di Zinco fuso nella Zincatura). Fondamentali sono le fasi di preparazione della superficie del manufatto da trattare. Gli spessori protettivi tipici ottenibili con questo processo vanno dagli 80 ai $100 \mu m$, quindi maggiori rispetto a quelli ottenibili con l'elettrolisi.

- Diffusione di un elemento di lega (Zinco, Alluminio).

- Placcatura: questa procedura è generalmente effettuata su manufatti metallici piani durante il processo di laminazione a caldo (saldatura per diffusione). È tipicamente utilizzata in ambito nucleare.

- Protezione anodica: in questo caso il metallo da proteggere può esibire una transizione da attivo a passivo. Grazie all'applicazione di catodi statici, costituiti da metalli più nobili, oppure grazie all'utilizzo di un potenziostato, con capacità di generare tensione, artificialmente riusciamo a spostare il punto di corrosione. In pratica, in questo modo, stiamo portando il manufatto metallico ad operare in condizioni di maggiore corrosione, ma in virtù della presenza della corrente di passivazione, il metallo lavora in condizione di passivazione. Praticamente lavorando sulla tensione raggiungiamo benefici in termini di corrente.

Come anticipato, i metodi termodinamici lavorano sulle tensioni e permettono al metallo di raggiungere una condizione di immunità, o comunque una condizione dove il valore di tensione ottenuto è troppo basso, ed il metallo non si corrode finché funziona la protezione. Questo obiettivo può essere raggiunto attraverso:

A. L'opportuna scelta di quei metalli che hanno un potenziale standard o condizioni di utilizzo tali per cui sono immuni nell'ambiente in cui si trovano a lavorare.

B. L'opportuna applicazione della protezione catodica che permette al metallo di raggiungere le condizioni di immunità. Questo processo è reso possibile realizzando un accoppiamento tra il metallo ed un anodo sacrificabile (ad esempio utilizzando lo Zinco), in pratica è quest'ultimo a corrodersi al posto del metallo base. Già in fase di progettazione e di questa procedura si deve quantificare precisamente la distanza ottimale tra il materiale sacrificabile ed il metallo base, perché potrebbero essere lasciate delle zone scoperte, dove rischia di innescarsi la corrosione. Sempre in fase di progettazione, è fondamentale verificare anche il tempo della sostituzione di questi materiali, perché la loro capacità protettiva si riduce con il passare del tempo, fino ad esaurirsi.

1.2 Lo Zinco: le proprietà e le applicazioni

Tra i metalli caratterizzati da una reattività medio/alta troviamo lo Zinco, che alla temperatura ambiente si presenta allo stato solido e nel sistema periodico appartiene al sottogruppo IIB. Ha un unico stato di ossidazione ed è “+2”. Lo Zinco manifesta caratteristiche molto simili al Calcio, però a differenza di quest’ultimo ha una minore reattività. Nella tecnologia moderna, lo Zinco è il quarto metallo più utilizzato, insieme a Ferro, Alluminio e Rame.

La lega Zinco/Rame, conosciuta con il nome “ottone” è tra le più antiche ed usate. Fin dai tempi dei Romani, era conosciuta questa lega, che veniva ottenuta attraverso il riscaldamento di Rame e Calamina. Attraverso l’energia ottenuta dal riscaldamento, nella Calamina, gli ossidi di Zinco venivano ridotti, e all’interno del Rame si incamerava lo Zinco libero, con il conseguente risultato della formazione dell’ottone. Solo nel 1500, vennero riconosciute allo Zinco, un insieme di caratteristiche fisiche e chimiche indipendenti ed autonome da quelle di tutti gli altri metalli fino ad allora conosciuti. L'estrazione dello Zinco viene operata secondo due differenti procedimenti: per via termica o per via elettrolitica, ed i giacimenti più sfruttati contengono circa il 50% di Zinco ed il 10% di Ferro.

Nella estrazione per via termica, si ottiene lo Zinco metallico in fase vapore, con i minerali di Zinco che vengono ossidati con aria e gli ossidi di Zinco, prodotti da tale operazione che vengono in seguito ridotti termicamente. La condensazione si realizza attraverso l’estrazione dello Zinco insieme al Piombo, con quest’ultimo che ostacola l’interazione dello Zinco, in fase vapore, con l’Ossigeno ed una nuova formazione di ossido di Zinco. Mediante una colonna di distillazione, dalla quale è possibile ottenere il Piombo e lo Zinco praticamente puri ed allo stato fuso, i due elementi vengono separati.

Nella estrazione per via elettrolitica, invece, l’acido solforico favorisce una lisciviazione dell’ossido di Zinco, che viene inviato in una cella elettrolitica, dove all’interno sono presenti una soluzione di solfato di zinco, una lastra di Piombo che funge da anodo ed un catodo composto da Zinco puro. La reazione di riduzione del solfato di zinco, formatosi in precedenza avviene al catodo, dove conseguentemente si formano catodi di Zinco puro. Nel mondo, i Paesi che maggiormente producono lo Zinco sono l’Australia, il Canada, la Cina, il Perù e gli Stati Uniti. In Europa, le miniere più importanti di Zinco sono la Vieille Montagne in Belgio e la Zinkgruvan in Svezia.

Le norme UNI prevedono 6 qualità di Zinco, a seconda del relativo grado di purezza, che varia da un valore di purezza minimo del 98% fino a raggiungere un valore di purezza massimo pari al 99,995%. Quando lo Zinco viene impiegato al fine di proteggere manufatti metallici, tenendo

conto unitamente sia le esigenze economiche che tecnologiche viene imposto principalmente l'utilizzo di zinco G.O.B. (Good Ordinary Brand) con livello di purezza minimo pari al 98,5%.

Lo Zinco è un materiale bassofondente, il cui numero atomico è 30, la sua temperatura di ebollizione non è elevatissima, 907,2 °C. Non ha particolari proprietà di resistenza meccanica e di durezza, specialmente alla temperatura ambiente. La sua struttura cristallina è esagonale compatta, contraddistinta da una elevata anisotropia.

Al taglio, lo Zinco risulta inizialmente molto splendente, con un colore bianco-azzurro. Tale colorazione, però, successivamente si modifica a favore del tipico colore grigio, questo cambiamento di colore è causato dalla rapida ossidazione. Tra le principali caratteristiche dello Zinco puro ci sono la duttilità e la malleabilità, ma le impurità presenti al suo interno lo rendono fragile. Buone sono le capacità di conduzione termica ed elettrica. Lo Zinco puro non presenta rischi di tossicità, caratteristica questa, riscontrata anche attraverso diverse sperimentazioni. La tossicità riscontrata invece nello Zinco comune, è attribuibile ad alcuni elementi presenti al suo interno, quali Cadmio, Arsenico e Piombo. Nella seguente tabella vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche dello Zinco:

Descrizione	Unità di misura	Valore
Simbolo		Zn
Numero atomico		30
Struttura cristallina		Esagonale
Massa atomica	U	65,38 ± 0,002
Peso specifico	g/cm ³	7,14
Peso specifico liquido	g/cm ³	6,62
Punto di fusione	°C	419,45
Punto di ebollizione	°C	907,2
Calore specifico	J/g K	0,388
Calore di fusione	kJ/mol	7,322
Calore di vaporizzazione	kJ/mol	115,30
Resistività elettrica	μWcm ² /cm	6
Conducibilità termica	W/cmK	1,16
Coefficiente di dilatazione termica	10 ⁻⁶ /°C	39,7
Modulo di elasticità	MPa	90,0000

Tabella 1.1: Principali caratteristiche chimico-fisiche dello zinco

La protezione dei materiali metallici rappresenta uno dei più importanti campi di impiego dello Zinco. Le eccezionali proprietà di aderenza superficiale sui metalli da proteggere, l'elevata

impermeabilità rispetto all'ambiente esterno, e la resistenza all'abrasione ed alla corrosione chimica, sono proprio le caratteristiche dello Zinco che hanno favorito il suo impiego nella protezione dei materiali metallici.

Il rivestimento protettivo può essere formato sia dal solo Zinco, che da una serie di leghe ferro-zinco, e la protezione del manufatto avviene grazie ad un duplice meccanismo:

- L'effetto barriera: creando una vera e propria separazione fisica tra la superficie metallica e l'ambiente in cui si trova ad operare.
- La protezione catodica: in pratica grazie della differenza di potenziale elettrochimico, lo zinco si corrode al posto del metallo da proteggere. Questa protezione attiva, permette che anche nel caso in cui, si presentano delle scalfitture, dei graffi e delle piccole aree scoperte, lo zinco presente intorno queste piccole aree protegge il metallo "sacrificandosi", ovvero corrodendosi al suo posto.

Oltre che con finalità protettive, lo Zinco, è anche impiegato nella realizzazione di lastre di copertura, di contenitori, di vasche, di grondaie, oltre che nell'edilizia, nell'automotive, negli apparecchi elettrici ed in una varietà di macchinari. Per avere importanti vantaggi economici, viene anche utilizzato, per la realizzazione di oggetti, come ad esempio statuette, in sostituzione del bronzo. Lo svantaggio è che lo Zinco risulta più fragile. Diverse sono le applicazioni dove lo Zinco è utilizzato come elemento di lega, ad esempio nelle leghe con Rame ed Alluminio viene utilizzato come materiale superelastico, oppure nelle leghe di Alluminio è impiegato per getti in fonderia. Per diversi secoli è stato anche utilizzato nella realizzazione di monete.

Ed ancora, lo Zinco viene utilizzato in numerose leghe comuni come:

- A. Ottone (lega zinco-rame con percentuale di Zinco variabile dal 10% al 50%);
- B. Diversi tipi di Alpacca (lega Zinco-Rame-Nichel);
- C. Leghe Zama (lega a base di Zinco, con circa il 4% di Alluminio e lo 0,04% di Magnesio);
- D. Bronzi (possono essere presenti piccole quantità di Zinco).

1.2.1 Le tipologie di Zincatura

La zincatura è il processo più diffuso, attraverso il quale, viene ricoperto l'acciaio con una lega Ferro-Zinco, che costituisce il rivestimento protettivo rispetto alla possibile corrosione innescata dall'ambiente esterno di lavoro. Le tipologie di zincatura più impiegate per ottenere il rivestimento protettivo sono le seguenti:

- Zincatura a caldo: con questa procedura, l'acciaio da proteggere viene immerso in un bagno di Zinco fuso, con la conseguenziale formazione del rivestimento protettivo, costituito da Zinco e

Ferro, questa rappresenta una delle più utilizzate ed efficienti tecnologie anti-corrosione. Si possono ottenere diversi prodotti zincati, in base ai differenti trattamenti della zincatura a caldo, che comunque, alla base della loro formazione utilizzano tutti la stessa reazione intermetallica. La zincatura a caldo è definibile come un processo batch, ovvero appropriato alla lavorazione di lotti, con una produzione discontinua. Solitamente, manufatti di ferro e acciaio pre-assemblati tipici della carpenteria e della minuteria centrifugata (viti, bulloni, chiodi e altro) vengono sottoposti a tale processo, che può anche interessare prodotti specifici, quali ad esempio tralicci per la conduzione di linee elettriche e barriere autostradali. Quando parliamo di tubi, a causa della particolarità del prodotto, si fa riferimento ad impianti semi-automatici, con fasi di processo simili alla zincatura generale. Con un processo continuo, invece, viene eseguita la zincatura dei nastri e delle lamiere da coil. La zincatura necessita sempre di operazioni preliminari di preparazione, ed in questo ambito, rispetto alla zincatura generale, tali operazioni sulla superficie sono compiute, quasi sempre, mediante trattamenti termici, che sono capaci di incenerire e rimuovere i residui di emulsione oleosa, al fine di ottenere la riduzione degli ossidi in un'atmosfera inerte. Nelle lamiere e nei nastri, sottoposti al processo di zincatura, è possibile ottenere specifici valori dello spessore dello strato di Zinco, attraverso l'utilizzo di sistemi meccanici (quali ad esempio i rulli) e parallelamente anche il controllo della composizione del bagno di zincatura e dell'acciaio dei coil.

- **Zincatura elettrolitica:** gli oggetti che vengono zincati con questa procedura, sono soggetti in una prima fase di preparazione preliminare, ad opportuna pulizia, che può avvenire o mediante lavaggi di soluzioni alcaline, per poterli sgrassare, e acide, per poterli decapare, o mediante spazzolatura meccanica, successivamente sono posizionati su degli appositi telai ed immersi come catodo in un bagno elettrolitico. Contemporaneamente, nello stesso bagno sono collocati, nel rispetto di precisi principi geometrici, alcune barre dello stesso metallo da depositare, che vengono collegate all'anodo, e i sali solubili del metallo da depositare. Una volta alimentato con la corrente, si verifica la migrazione degli ioni positivi del metallo da depositare verso il polo negativo. A questo punto accade che tali ioni si scaricano, e si depositano sotto forma di un rivestimento metallico continuo. Gli ioni scaricati al catodo, vengono reintegrati grazie alla produzione di ioni in soluzione, che avviene per dissoluzione del metallo al polo positivo. Abbiamo quindi, un'ossidazione anodica del metallo, che sciogliendosi perde elettroni, ed una riduzione catodica dello ione, che depositandosi come metallo, acquista elettroni, si assiste, in pratica, ad una complessiva reazione di ossidoriduzione. In specifiche condizioni, avviene che lo Zinco genera molti sali solubili e può essere "elettrodeposito", sia da soluzioni acide (ad esempio al solfato, cloruro, ecc.) che alcaline (ad esempio al cianuro, piosolfato o altro). Mediante un trattamento finale di passivazione, i rivestimenti protettivi ottenuti mediante zincatura elettrolitica possono

essere migliorati e maggiormente performanti. Una condizione finale importante, per raggiungere un buon risultato protettivo del rivestimento, è quello di ottenere, nel limite delle possibilità, depositi di Zinco puro, riducendo al minimo la presenza di metalli come Nichel, Piombo, Stagno e Rame, che hanno la capacità di accelerare il processo di corrosione. In quest'ottica, è preferibile utilizzare soluzioni acide al solfato piuttosto che al cianuro. Nel primo caso, infatti, la tendenza al passaggio di impurezze metalliche dagli anodi verso i bagni risulta minore. Nei bagni al cianuro, invece, i potenziali di scarica di molti metalli estranei risultano essere molto vicini. Lo Zinco si separa da soluzioni acide molto bene, a causa dell'elevata sovratensione dell'Idrogeno su di esso presente. È possibile evitare la separazione contemporanea dell'Idrogeno con lo Zinco riducendo al minimo sia la percentuale di impurezze presenti nel bagno, che potrebbero diminuire la sovratensione dell'idrogeno, sia i tenori di particelle di carbone o di grafite sulla superficie catodica. Se c'è la necessità di dover zincare ferro fuso contenente queste ultime sostanze, è sconsigliato utilizzare sia i bagni acidi che quelli al cianuro, a causa della bassa sovratensione dell'Idrogeno sulla grafite. Per zincare manufatti profilati è prassi ricorrere ai bagni cianalcalini, caratterizzati da un forte potere penetrante. In alcuni casi su questi pezzi viene eseguita una pre-zincatura in bagno cianalcalino ed una successiva zincatura in bagno acido rinforzante. Al contrario, però, i bagni cianalcalini sono caratterizzati da un rendimento di corrente basso e dipendente dalle condizioni di elettrodeposizione. Per questo motivo, nella zincatura elettrolitica di lastre e fili di ferro è preferibile utilizzare bagni acidi. La migliore conducibilità di quest'ultimi consente di ridurre il consumo di energia elettrica. Nei bagni acidi, inoltre, la solubilità degli anodi risulta, solitamente, migliore rispetto a quella ottenuta con soluzioni alcaline. La sempre maggiore richiesta di manufatti zincati, ha incentivato fortemente lo sviluppo di impianti automatizzati. In base alle esigenze e specificità richieste esistono diversi impianti automatizzati programmabili. A seconda delle prestazioni e delle caratteristiche di performance che si richiedono ai manufatti, in primis la capacità di resistenza alla corrosione, ma anche le qualità fisico-meccaniche ed estetiche, esistono vari cicli di lavorazione. Il ciclo standard in bagni alcalini prevede, a seguito dei trattamenti di preparazione e della zincatura, i processi di passivazione. Nel caso di depositi lucidi, è possibile che i cicli di lavorazione possano modificarsi, in particolare per quanto riguarda i trattamenti finali. A seconda del tipo di trasformazione chimica, è possibile avere un colore dello strato di formazione giallo-bronzeo, madreperlaceo o nero.

- Zincatura a freddo: rispetto agli altri tipi di zincatura, tale procedimento risulta un vero e proprio processo di verniciatura. Viene utilizzata una vernice a base di resine sintetiche e ricca di Zinco. Per avere una zincatura a freddo ottimale, bisogna prima procedere con una preparazione preliminare che consiste in una iniziale asportazione della calamina (se presente), una successiva

sgrassatura del supporto ed infine di una spolveratura della superficie. Generalmente, quando ci si trova ad operare in ambienti marini e/o industriali, in condizioni climatiche difficili, si ricorre a questa tipologia di zincatura. Rispetto alla zincatura a caldo, i livelli di protezione ottenuti con la zincatura a freddo sono minori. Tale procedimento, però, viene comunque utilizzato come fondo, in modo da sfruttare le proprietà antiossidanti del metallo. Ed in un secondo momento si stende una seconda mano con lo smalto di finitura colorato. Con questo processo, viene depositato un film protettivo per elettrolisi. I principali vantaggi ottenuti con la zincatura a freddo ci sono la possibilità di rivestire manufatti sottili, evitando di deformarli, e che presentano sulla superficie fori di piccolo diametro, senza otturarli.

- **Zincatura a spruzzo:** tale metodo, dall'applicazione semplice ed efficace, prevede l'utilizzo di spruzzatori ad aria compressa simili a pistole, che vengono caricati in continuo con un filo di zinco. Il metallo protettivo arriva polverizzato sulla superficie metallica da proteggere, e la polverizzazione avviene con l'ausilio di una fiamma a gas. Il rivestimento protettivo di zinco, ottenuto dalla zincatura a spruzzo, protegge il manufatto sia in maniera passiva, creando un isolamento rispetto all'ambiente esterno, che attiva, corrodendosi al posto dell'acciaio. Rispetto ad altre tipologie di processi anticorrosivi, numerosi sono i vantaggi della zincatura a spruzzo, come ad esempio l'assenza delle limitazioni rispetto alle dimensioni dei pezzi da trattare e dei rischi riguardanti le possibili deformazioni, perché la superficie del supporto non è soggetta a deformazioni dovute alle alte temperature. Tale metodo, permette quindi di realizzare rivestimenti protettivi proprio su pezzi di grandissime dimensioni, riuscendo allo stesso tempo a garantire un rivestimento superficiale di ottime qualità e finitura. Inoltre, il processo non è influenzato dalla diversa composizione dell'acciaio da zincare. Con la zincatura a spruzzo si ottengono spessori del rivestimento che variano dai 50 μm fino ai 250 μm e garantiscono, soprattutto per alti valori, un'eccellente durata di protezione contro la corrosione. Come ogni processo di zincatura, anche quella a spruzzo, è preceduta da una fase preliminare di preparazione, che in questo caso, consiste in una fase di sgrassatura, in modo da preparare nel migliore dei modi la superficie soggetta al trattamento. Se necessario, talvolta, si provvede, prima dello spruzzo ad eseguire delle operazioni, la cui finalità è quella aumentare la rugosità della superficie, in modo da migliorare e favorire l'ancoraggio meccanico del rivestimento su di essa. Occorre invece, eliminare possibili difetti, come macroporosità e fessurazioni, che possano pregiudicare l'adesione o l'efficacia protettiva del rivestimento di Zinco. Il ricorso alla zincatura a spruzzo è notevole quando ad esempio bisogna proteggere dalla corrosione ponti, carpenterie varie, particolari di macchine termiche o elettriche, strutture saldate ed utensili. Le norme UNI 5101 e 5102 regolano il processo, in particolare la UNI 5101 riguarda caratteristiche, classificazione del rivestimento e prove, mentre la UNI 5102 fa

riferimento alle prove di aderenza mediante intaglio a reticolo del rivestimento. La zincatura a spruzzo oltre che dalle normative UNI è definita dalle seguenti normative internazionali: ISO 2063:1993 (in sostituzione della UNI:5101); AFNOR, BS. 2569; DIN 8565; AWS.

1.2.2 Le fasi preliminari della Zincatura a Caldo

Da un punto di vista tecnologico la Zincatura a caldo è nota da almeno due secoli, tuttavia a causa del sempre crescente utilizzo di materiali metallici e delle nuove applicazioni degli stessi, principalmente nel settore automobilistico e nel settore delle costruzioni, sono continui ancora oggi gli studi e le ricerche per scoprire possibili migliorie o nuove possibilità di realizzazione di rivestimenti protettivi in zinco [4]. Come già specificato in precedenza, l'elemento più utilizzato per opporsi ai fenomeni corrosivi e per realizzare i rivestimenti protettivi è lo Zinco [5].

Abbiamo avuto modo di vedere che pur partendo in tutti i casi dallo Zinco, le tecniche attraverso le quali possiamo realizzare i rivestimenti protettivi sono diverse. Attualmente, una delle tecniche più utilizzate è il processo di Zincatura a Caldo. Questa tecnica può essere eseguita seguendo due possibili procedimenti distinti:

- A. Processo di Zincatura a Caldo in umido;
- B. Processo di Zincatura a Caldo a secco.

Entrambe le tecniche necessitano di un accurato trattamento preliminare per preparare le superfici al processo di zincatura, tali fasi preliminari sono indispensabili e servono soprattutto ad eliminare qualsiasi forma di impurità che possa ostacolare la reazione Ferro-Zinco sulla superficie.

Prima del processo di zincatura, la superficie dell'acciaio caratterizzante i pezzi grezzi, si presenta con macchie e zone in cui si riscontra la presenza di contaminanti quali ruggine, calamina, prodotti dell'ossidazione, scorie di saldatura, saponi, oli, prodotti di lavorazioni precedenti ed altre sostanze estranee. Se non si procede, nella fase iniziale, ad una pulizia e ad una rimozione di tutti questi contaminanti, nelle zone superficiali in cui sono presenti non si sviluppa lo strato protettivo di zincatura. I trattamenti chimici a cui viene sottoposto l'acciaio ed utilizzati per la rimozione di questi contaminanti sono rappresentati dallo sgrassaggio e dal decapaggio.

I grassi e gli oli presenti sulla superficie vengono eliminati con l'operazione dello sgrassaggio, durante la fase di produzione ed assemblaggio dei manufatti in acciaio. Vengono utilizzati dei bagni di sgrassaggio che contengono Idrossido di Sodio, Carbonati e tensioattivi superficiali che esercitano la loro azione di eliminazione di grassi ed oli attraverso l'emulsione. Diversi sono i fattori da cui dipende l'efficacia del bagno di sgrassaggio, in particolare:

- Temperatura: i bagni di sgrassaggio hanno una temperatura che generalmente può variare in un intervallo compreso tra 30°C e 70 °C;

- Concentrazione: diverse possono essere le composizioni dei bagni di sgrassaggio e sono costituiti da una soluzione di Idrossido di Sodio (1 – 10%) con l'aggiunta di reagenti alcalini e di agenti di emulsione e di dispersione;
- Tempo di immersione.

Subito dopo una la fase di sgrassaggio segue la fase di lavaggio, che serve ad evitare il trascinarsi di sostanze alcaline all'interno dei bagni, con una conseguenziale riduzione dei possibili tempi di utilizzo.

Dopo questo lavaggio, c'è uno step successivo rappresentato dal decapaggio in ambiente acido, la finalità è di rimuovere le incrostazioni, la ruggine e gli ossidi presenti sulla superficie del metallo da sottoporre a zincatura. L'Acido Cloridrico diluito, l'Acido Solforico e dall'Acido Fluoridrico rappresentano gli agenti più utilizzati in questa fase. Quasi tutti gli impianti di zincatura sono forniti di bagni di decapaggio, all'interno dei quali è variabile la concentrazione di acido. L'Acido Cloridrico normalmente utilizzato presenta una concentrazione variabile nell'intervallo 28 – 33% e viene diluito fino al 12 – 16%. La diluzione serve ad evitare un'eccessiva azione decapante sulla superficie dell'acciaio, molto spesso si utilizzano anche degli inibitori che riducono l'aggressività nei confronti del metallo, ed anche per proteggere le vasche di immersione. Normalmente il decapaggio, nel caso con sezione di pre-trattamento aperta, viene effettuato a temperatura ambiente ed il consumo medio di acido è pari a circa 20 kg/ton di prodotto, anche se è strettamente legato alle condizioni superficiali dell'acciaio. In caso di utilizzo di sistemi a tunnel chiuso, le vasche sono raccolte in ambienti isolati e qui si raggiungono delle temperature pari a circa 40 °C. Il ricorso a questi sistemi riscaldanti ha due vantaggi, l'ottimizzazione dei tempi e la necessità di una minore quantità di acido. L'utilizzo di un sistema chiuso ha, però, lo svantaggio rappresentato dall'emissioni e dai vapori maggiori, è quindi necessario dotarsi di dedicate apparecchiature di abbattimento. Un nuovo lavaggio segue questa fase di decapaggio. Questo step ha una notevole importanza in quanto aumenta la vita dei bagni di trattamento successivi e diminuisce la produzione di rifiuti. Lo scopo di questa fase di lavaggio è quello di evitare il trascinarsi di acido, ferro e sali di ferro all'interno dei bagni di flussaggio, fino alla vasca di zincatura. La presenza ed il trascinarsi di queste sostanze nella vasca comporterebbe un ulteriore consumo di Zinco a parità di spessore realizzato sul manufatto. Una volta terminata questa operazione di lavaggio, si ha la fase del flussaggio, operazione caratteristica del processo di Zincatura a Caldo ed è qui che si può avere la differenziazione tra il processo in umido e quello a secco. Tra le varie fasi, quella del flussaggio è particolarmente importante, come detto, la sua finalità consiste nel preparare la superficie del manufatto alla successiva fase metallurgica, e anticipa l'operazione di

immersione dei manufatti nel bagno di Zinco fuso. In pratica una pellicola salina viene deposta sulla superficie per facilitare la formazione della lega Ferro/Zinco. Grazie a questa pellicola salina si ha una riduzione delle tensioni superficiali, durante l'operazione di immersione del manufatto nel bagno di Zinco fuso, e viene assicurata una superiore bagnabilità tra i due metalli. La deposizione dello strato salino favorisce la formazione di una barriera protettiva rispetto ai fenomeni di corrosione e ossidazione generati dal contatto con l'ambiente esterno. Il processo è reso possibile mediante l'immersione dei manufatti in soluzioni flussanti composte da ammonio e sali di zinco. Talvolta per ottimizzare ulteriormente la bagnabilità tra i metalli, si fa ricorso all'utilizzo di alcuni additivi.

Il processo di zincatura in umido, necessita del passaggio del manufatto attraverso un panno di sali di flusso fuso posto sopra il bagno di Zinco fuso, questo passaggio serve da un lato a rimuovere le impurità sulla superficie dell'acciaio e dall'altro a conservare quella parte della superficie del bagno di Zinco senza la presenza di ossidi. Tale procedura per essere eseguita non necessita di un grande numero di attrezzature e nemmeno di molto spazio, inoltre il panno garantisce una forte azione pulente, favorendo un'ottima zincatura dei manufatti.

I compiti del panno di sali di flusso sono i seguenti:

- Pulire al meglio la superficie del manufatto, per favorire la reazione tra zinco e acciaio;
- Minimizzare il pericolo di eventuali schizzi, quando l'immersione riguarda prodotti bagnati;
- Asciugare il manufatto durante il ritiro, favorendo la formazione di rivestimenti più sottili;
- Minimizzare l'ossidazione della superficie dello zinco fuso e la conseguenziale formazione di cenere;
- Minimizzare la distorsione riscaldando i manufatti sottili;
- Scongiorare il surriscaldamento durante l'immersione di oggetti di particolarmente grandi.

Il panno di flusso deve muoversi liberamente sul bagno e trattenersi a contatto con il manufatto. Tale panno può essere costituito da cloruro di ammonio con l'aggiunta di criolite, fluoruro di sodio di alluminio o cloruro ammonio di zinco. L'efficacia del panno, dipende molto dal contenuto di cloruro di ammonio, che con il passare del tempo e l'utilizzo tende a diventare sempre più viscoso, a causa della formazione di composti di zinco ad alto punto di fusione, generalmente per ripristinare una buona fluidità si aggiunge cloruro di ammonio.

Nel processo di zincatura a secco, che tra le due procedure è quella più utilizzata, dopo la fase di preparazione della superficie e di pulizia, il manufatto viene pre-flussato in una soluzione acquosa, subito dopo viene essiccato ed infine immerso nel bagno di zinco fuso. Il cloruro di

ammonio è il fluido utilizzato in questo processo, in aggiunta si ricorre anche a piccole quantità di agente bagnante. La soluzione ha una temperatura variabile fino a 80°C e diverse sono le modalità di mescolamento della stessa. E' fondamentale assicurarsi che il manufatto in acciaio, prima di essere immerso nel bagno di Zinco, sia perfettamente asciutto. Le fasi di essiccazione e di preriscaldamento sono assolutamente fondamentali e necessarie nella zincatura a secco. Per ottenere una condizione ottimale di essiccamento del manufatto, è necessario mantenere il tutto ad una temperatura di 120°C per una durata di 5 minuti. Le condizioni di tempo, e soprattutto temperatura, possono essere leggermente variabili, ma è importante non innalzare troppo la temperatura, perché se si superano i 150°C, si verifica la decomposizione del flusso. Per la fase di essiccamento viene utilizzato un forno dedicato, posto in prossimità del forno utilizzato nel processo di zincatura a caldo vero e proprio. Il perché di questa scelta nel posizionamento dell'attrezzatura, è spiegata dal fatto, che in questo modo si ha la possibilità di recuperare una parte del calore dei fumi di combustione e quindi conseguire dei benefici in termini sia energetici che economici. Rimane fondamentale e necessaria la presenza di bruciatori supplementari per garantire il corretto funzionamento del processo. Bisogna avere l'accortezza di asciugare bene il manufatto, perché la presenza di zone bagnate sulla sua superficie, può causare durante il processo la formazione di schizzi che possono produrre la formazione di macchie e segni sulla superficie del prodotto finito. Un'accurata e completa essiccazione assicura la riduzione al minimo della possibilità di formazione di questi fenomeni indesiderati ed inoltre, dal momento che il manufatto da zincare è preriscaldato, ci permette di conseguire dei benefici anche in termini di formazione dello strato protettivo, minimizzando anche i tempi di permanenza nel bagno di Zinco fuso. È fondamentale procedere con il processo di zincatura immediatamente dopo che il manufatto ha subito il pre-flussaggio e l'essiccazione, poiché il rivestimento sarebbe soggetto a fenomeni di ossidazione in presenza di umidità.

Ultimate tutte le fasi preliminari, i manufatti, una volta usciti dai forni per la fase dell'essiccamento, vengono indirizzati verso la vasche di Zinco fuso, e si passa alla fase di immersione vera e propria. La superficie del ferro, dopo il contatto con il bagno di Zinco fuso, si libera dai sali di flussaggio ed i manufatti ridotti e senza ossidi vengono bagnati dallo zinco. La formazione del rivestimento protettivo, che si compone di una serie di strati di leghe ferro – zinco, con diverse possibili composizioni e strutture cristalline, avviene in superficie grazie ad una reazione metallurgica. Il tempo di immersione del manufatto nel bagno può variare da pochi secondi per manufatti poco spessi e di piccole dimensioni, fino a 15 minuti per i prodotti caratterizzati da spessori importanti, questo perché questi ultimi hanno una maggiore inerzia termica e di conseguenza viene richiesto più tempo per il raggiungimento delle temperature tipiche

del bagno. A prescindere dagli spessori, ogni manufatto, viene lasciato nel bagno di zinco fuso fino a che non si raggiungono le temperature tipiche del bagno e non si concretizza in modo completo la reazione che porta alla formazione dello strato protettivo superficiale. Uno dei fenomeni che rivelano l'avvenuta zincatura, è il placarsi del moto turbinoso dello zinco in superficie, causato dallo sviluppo di gas e di vapori. Nelle vasche di immersione lo Zinco fuso presente si trova a temperature comprese tra i 440°C – 460°C. In alcuni casi, per applicazioni speciali, si raggiungono anche i 530°C. Nella seguente figura, riportiamo lo schema completo del processo di Zincatura a caldo, comprensivo anche delle fasi preliminari.

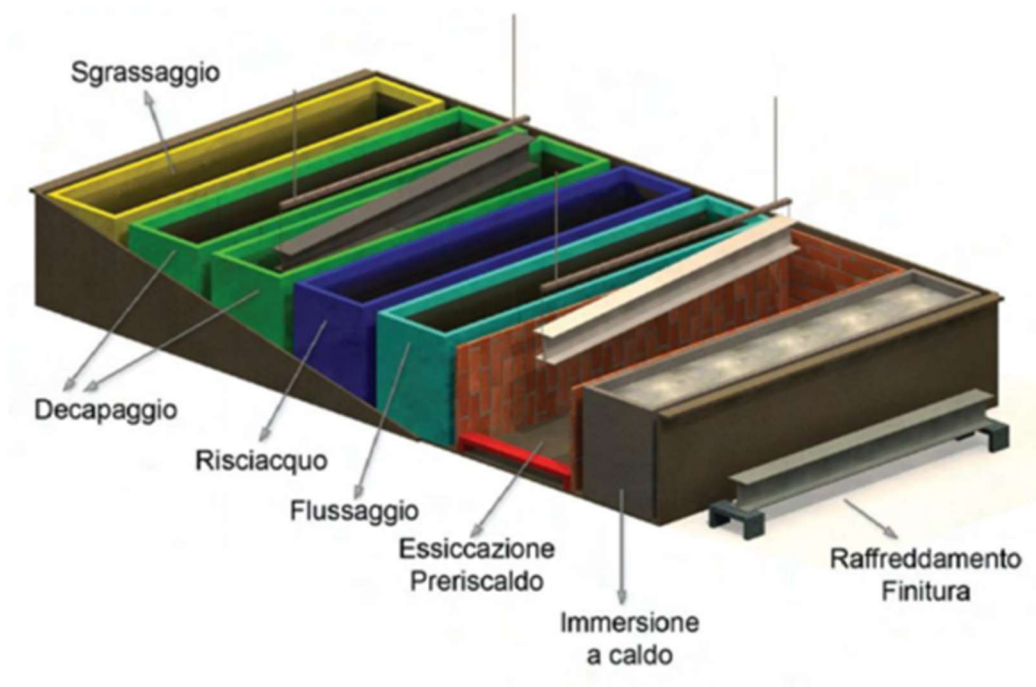


Figura 1-5: Rappresentazione delle fasi salienti nel processo di Zincatura a caldo

Bisogna fare in modo che le vasche utilizzate per l'immersione dei manufatti da proteggere, siano realizzate con materiali poco reattivi allo Zinco, per questo viene scelto l'acciaio a basso tenore di carbonio. In questo modo si va a scongiurare il possibile assottigliamento delle pareti delle vasche, e si evita il pericolo di eventuali forature. Le vasche per l'immersione sono realizzate per resistere agli alti carichi idrostatici ed ai notevoli stress termici che si generano soprattutto nella fase di riscaldamento, fino ad arrivare alle temperature di esercizio. Successivamente alla fase di immersione, si passa all'estrazione dei manufatti dalle vasche, in questa fase sulla superficie del manufatto si genera un ulteriore rivestimento, che conferisce all'acciaio un aspetto particolarmente brillante. Una volta estratto completamente il manufatto, si eliminano i residui di Zinco in eccesso. A questo punto, i manufatti di acciaio, ormai zincati, con un sistema ad aria o ad

acqua, vengono lasciati raffreddare, per poi essere ispezionati e controllati. Solo dopo l'immersione, l'estrazione ed il raffreddamento del manufatto, vengono eseguite alcune operazioni di rifinitura, necessarie perché lo Zinco fuso, raffreddandosi potrebbe genare in alcune zone dei leggeri inspessimenti o delle goccioline. Tali imperfezioni vanno eliminate, in quanto rappresentano un punto debole del manufatto zincato, infatti con il passare del tempo, potrebbero staccarsi e lasciare scoperte porzioni di superficie.

La UNI EN ISO 1461 è la normativa da seguire per effettuare una corretta zincatura a caldo, dove sono riportati in sequenza [6]:

- Spessori di copertura minimi previsti in funzione dei differenti spessori del manufatto di acciaio zincato;
- Metodi di prova per le verifiche di tali spessori e procedura di campionatura relativa;
- Numero di campioni su cui eseguire la verifica e numero delle zone da stimare in base alle dimensioni del manufatto in esame;
- Numero di manufatti su cui ispezionare e misurare lo spessore del rivestimento in relazione alle dimensioni del lotto;
- Aspetto e caratteristiche finali che la zincatura a caldo deve possedere (lo zincato finale deve essere esente da bolle, zone scoperte, eccessiva ruvidità, residui di flussante e quant'altro);
- Qualità dello Zinco utilizzato la cui purezza non deve essere inferiore del 98%.

1.2.3 Vantaggi e Svantaggi della Zincatura a Caldo

Come detto tra le varie tipologie di zincatura possibili, concentreremo la nostra attenzione sulla zincatura a caldo, che nello sviluppo di questo lavoro di ricerca, è quella adottata per realizzare il rivestimento protettivo sui manufatti metallici. Di seguito riportiamo i principali vantaggi garantiti dalla zincatura a caldo:

1. Elevata resistenza alle temperature di esercizio: i rivestimenti protettivi di zinco ottenuti mediante la zincatura a caldo garantiscono una eccellente resistenza fino alla temperatura di 200°C. Superata questa temperatura si può verificare il distacco dello strato più esterno di Zinco. Malgrado ciò, la parte del rivestimento protettivo ancora presente sul metallo riesce a garantire comunque una buona protezione dell'acciaio ma, chiaramente, con una durata minore, vista la riduzione dello spessore.

2. Resistenza del rivestimento ai danni meccanici: soprattutto durante il trasporto, l'immagazzinamento e la messa in opera, frequenti sono i danni meccanici che si verificano sui manufatti, a differenza di altre tipologie di zincatura, in quella a caldo, lo strato protettivo

realizzato, risulta essere legato metallurgicamente all'acciaio, ciò garantisce proprio un aumento della resistenza del rivestimento ai possibili danni meccanici. Vista l'elevata necessità di trasportare i manufatti in acciaio in tutto il mondo, e con ogni mezzo, si ben comprende che questa proprietà assume un'importanza non indifferente, e di cui tener conto.

3. Durata utile del rivestimento: rispetto ad altri metodi di zincatura, la durata media di un rivestimento ottenuto attraverso la zincatura a caldo è decisamente alta, negli ambienti più aggressivi, come quelli industriali o marini, il rivestimento protettivo del manufatto dura dai 20 ai 40 anni, che possono diventare anche 50 - 100 anni per prodotti che lavorano in ambienti meno aggressivi. Anche gli interventi di manutenzione risultano estremamente dilatati nel tempo, con evidenti vantaggi economici, relativi ai costi in esercizio.

4. Riciclabilità: è questo un aspetto sempre più importante, infatti il recupero dello Zinco e la separazione dall'acciaio in fase di riciclo è piuttosto agevole.

5. Affidabilità del rivestimento: questa proprietà, è uno dei principali motivi del diffuso utilizzo della zincatura a caldo, ed è assicurata dalla possibilità di immergere completamente il manufatto di acciaio nel bagno di Zinco, per un certo tempo di permanenza prestabilito. Per questo motivo, con tale zincatura risulta estremamente facile ed agevole realizzare rivestimenti protettivi su superfici irregolari e scomode, come ad esempio buchi molto piccoli.

6. Facilità ed economicità di ispezione: i controlli sul rivestimento di Zinco sono rapidi, semplici, precisi ed abbastanza economici. Essi vengono effettuati con misuratori magnetici o elettromagnetici oppure mediante altri test, ugualmente agevoli e non distruttivi.

7. Costo molto competitivo: il costo dei metodi alternativi alla zincatura a caldo risulta essere praticamente sempre superiore rispetto a quest'ultima, anche perché generalmente è eseguita tramite operazioni meno laboriose e fortemente automatizzate.

8. Durezza del rivestimento: lo strato di Zinco puro superficiale (piuttosto duttile) sovrasta una serie di leghe Zinco-Ferro con durezze più elevate.

9. Costruzioni più veloci: una volta zincato, l'acciaio non necessita di ulteriori passaggi di preparazione superficiale e/o verniciatura per cui, è utilizzabile immediatamente, questa possibilità velocizza i programmi di costruzione.

Rispetto alle altre tipologie di zincatura, i principali svantaggi sono:

1. L'inclusione di piccoli nodi duri sulla superficie del rivestimento: ciò è dovuto all'eventuale presenza di scorie all'interno del rivestimento, dovute a possibili agitazioni nel bagno di zinco fuso. Con la limatura o la levigatura dei nodi, tale problematica può essere risolta.

2. Il risalto dei difetti di lavorazione: con la zincatura a caldo, la presenza di alcuni difetti, viene esaltata e resa ancor più visibile, ad esempio se l'acciaio si presenta alla zincatura ruvido, al termine del processo, lo apparirà ancora di più.

1.2.4 Le classi di acciaio da Zincare a Caldo

In base ai tenori di Silicio e Fosforo presenti negli acciai, si possono distinguere tre diverse classificazioni di acciai: classe 1, classe 2 e classe 3. Lo strato protettivo che con il processo di zincatura viene a formarsi sulla superficie dell'acciaio, ha caratteristiche fortemente dipendenti dalla presenza di questi due elementi di lega, poiché influenzano la reattività dell'acciaio da zincare.

La scelta di una classe di acciaio rispetto ad un'altra, dipende dai parametri finali che si desiderano ottenere per il rivestimento, quali ad esempio spessore e lucentezza. È bene evidenziare, però, che pur partendo da acciai di classi diverse, al termine di un determinato processo di zincatura, con gli opportuni accorgimenti, si possono avere rivestimenti con gli stessi parametri finali. Infatti le differenti classificazioni, forniscono delle informazioni di massima relativamente agli intervalli di composizione, che favoriscono la possibilità di soddisfare le condizioni ed i parametri richiesti in partenza, a monte del processo. Le principali caratteristiche delle tre tipologie di acciai sono le seguenti:

- Acciai di Classe 1 ($Si \leq 0,03\%$, $P \leq 0,025\%$, $Si + 2,5 P \leq 0,09\%$)

Con gli acciai appartenenti a questa classe si ottengono rivestimenti molto brillanti, con uno spessore variabile tra i 60 ed i 100 μm . Quando i tenori di Silicio e Fosforo risultano minori dello 0,01% è possibile che si formino dei rivestimenti dallo spessore inferiore, mentre con un tenore di Fosforo maggiore dello 0,015-0,020% e un contenuto di Alluminio che supera lo 0,04% è possibile che si formino dei rivestimenti dallo spessore superiore rispetto a quanto previsto dalle normative di riferimento. Nella figura 1-6, si riporta la micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di Classe 1.

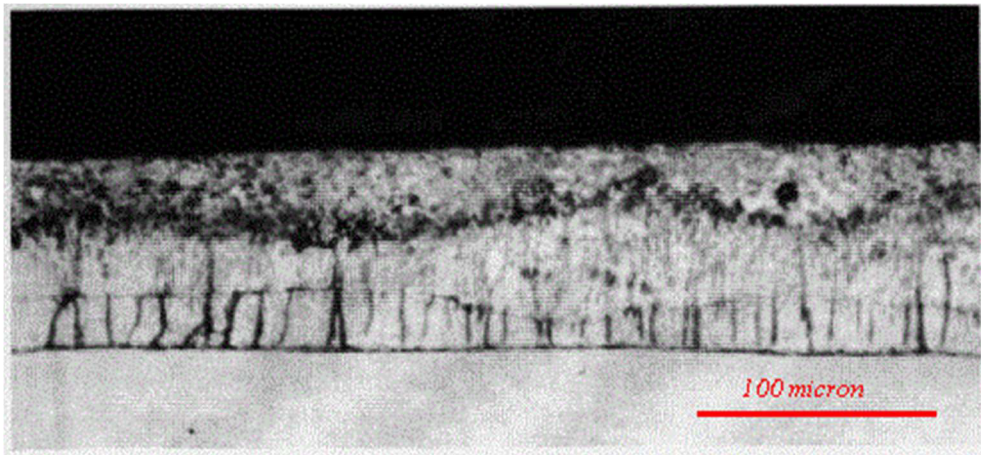


Figura 1-6: Micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di classe 1

- Acciai di Classe 2 ($Si \leq 0,04\%$, $P \leq 0,025\%$, $Si + 2,5 P \leq 0,1025\%$)

Nel caso in cui i tenori di Silicio e Fosforo presenti non si discostino troppo dai valori massimi, le caratteristiche del rivestimento protettivo che viene a formarsi dopo la zincatura possono non discostarsi molto da quelle ottenute con la Classe 1. In caso contrario, il rivestimento protettivo può presentare irregolarità ed assumere una struttura cristallina a fasi disperse con la presenza di cristalli sottili. Gli acciai appartenenti a questa classe, in quanto più reattivi dei precedenti, permettono di ottenere degli spessori finali del rivestimento maggiori che oscillano tra i 100 ed i 150 μm . La superficie del rivestimento si può presentare sia brillante che opaca – grigio chiara. Nella figura 1-7 si riporta la micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di Classe 2.

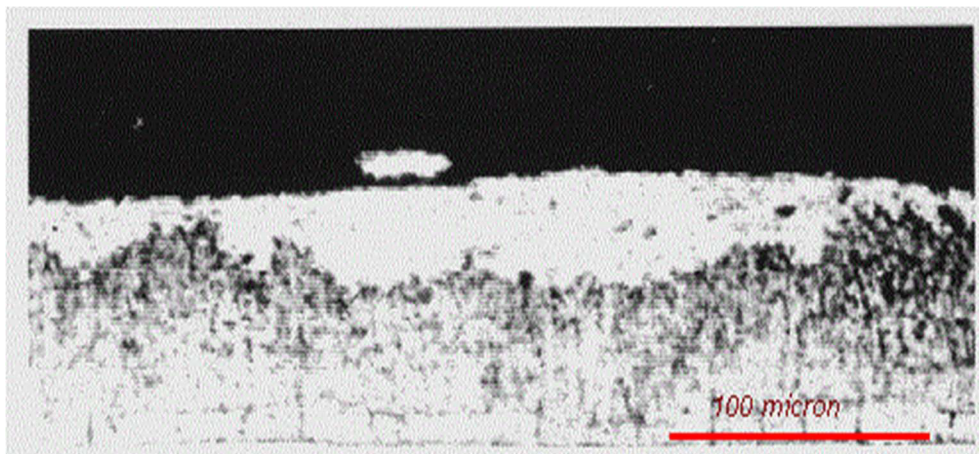


Figura 1-7: Micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di classe 2

- Acciai Classe 3 ($0,15\% \leq Si \leq 0,20\%$, $P \leq 0,02\%$ e $Si + 2,5 P \leq 0,25\%$)

Gli acciai appartenenti a questa classe sono i più reattivi, a dimostrazione di ciò gli spessori ottenuti dopo la zincatura sono piuttosto elevati, variabili tra i 120 ed i 220 μm . All'incremento

dello spessore del rivestimento può, però, corrispondere un aumento della fragilità. L'aspetto della superficie può variare da grigio opaco – scuro a brillante. La struttura cristallina assunta, è composta da fasi disperse, con cristalli di fase ζ a struttura dendritica. L'eventuale presenza della fase η (Zinco quasi puro) sulla parte più esterna della superficie dipende dai tempi di permanenza nel bagno di Zinco fuso e dalla temperatura di zincatura. Nella figura 1-8 si riporta la micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di Classe 3.

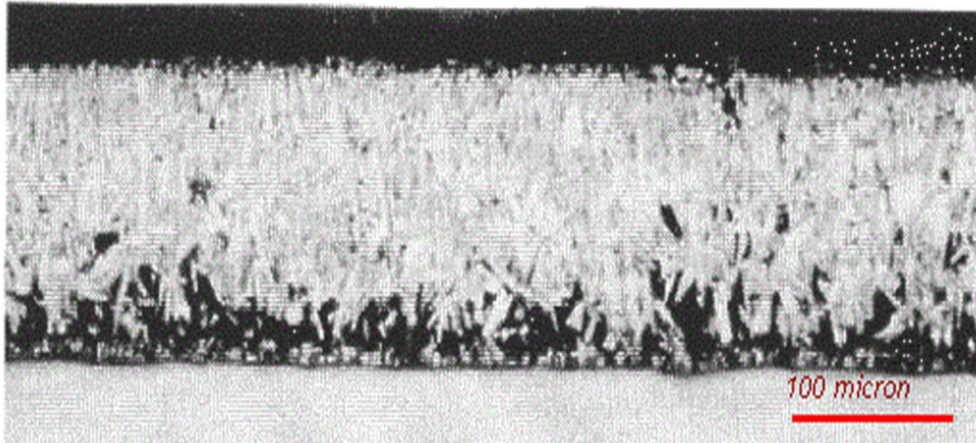


Figura 1-8: Micrografia del rivestimento protettivo su acciaio di classe 3

CAPITOLO 2. LE CARATTERISTICHE DELLO STRATO PROTETTIVO

2.1 Leghe Ferro – Zinco

Durante il processo di zincatura a caldo, avvengono diverse reazioni, tra il Ferro costituente l'acciaio e lo Zinco che si trova nel bagno fuso, tali reazioni sono rappresentate da una serie di composti intermetallici che caratterizzano il rivestimento protettivo ottenuto.

In base alla composizione del bagno fuso e dei possibili soluti presenti nell'acciaio tali reazioni possono mutare. Il diagramma d'equilibrio di fase Ferro – Zinco, raffigurativo delle diverse fasi intermetalliche che si formano durante il processo è quello di Kubachewski presentato nel 1938 (Figura 2-1);

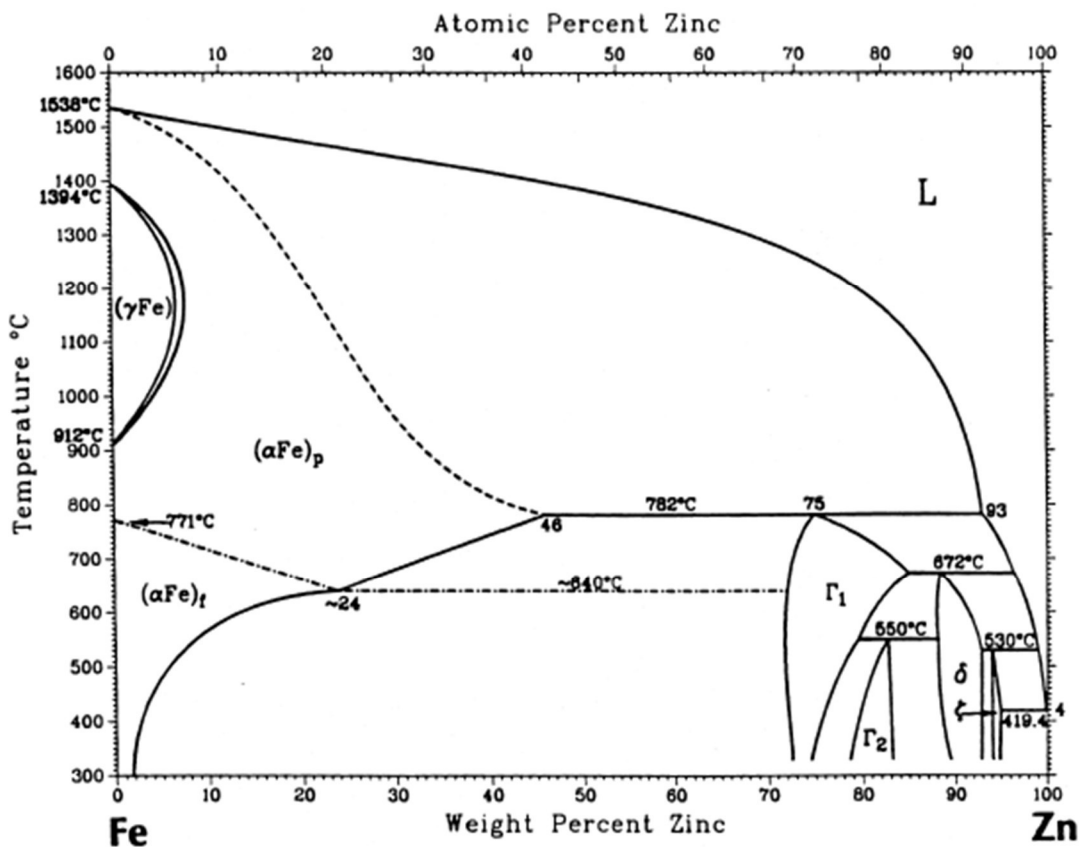


Figura 2-1: Diagramma di Fase Fe – Zn

Il rivestimento che si forma, durante l'immersione dell'acciaio nel bagno di zinco fuso, è costituito da una serie di leghe Fe-Zn a tenore di Zinco crescente verso l'esterno, caratterizzate ognuna da una determinata composizione e struttura cristallina, corrispondenti alle fasi omogenee previste dal diagramma di stato Fe-Zn [4], quali:

- Fase η : è la fase più superficiale contenente una concentrazione di Ferro inferiore allo 0.03% in peso. È possibile affermare che sia costituita da Zinco quasi puro, saturo in Ferro, la cui struttura cristallina è quella esagonale compatta (tipica dello Zinco).
- Fase ζ : presenta una percentuale in peso di Ferro variabile tra 5 – 6%. Corrisponde alla formazione del composto $FeZn_{13}$. Tale fase nasce dalla reazione peritettica tra la fase δ e lo Zinco liquido alla temperatura di 530 ± 10 °C, è isomorfa e presenta una cella elementare monoclinica. Presenta una struttura lamellare nella zona immediatamente a contatto con la fase η , mentre nel contatto con la sottostante fase δ manifesta una struttura più compatta.
- Fase δ : presenta una percentuale in peso di Ferro compresa tra il 7 – 11.5% e si origina da un'altra reazione peritettica tra fase Γ e liquido a 665°C. Originariamente questa fase era suddivisa nella morfologia δ_{1P} , presente sul lato ricco in Zinco e morfologia δ_{1K} trovata sul lato ricco in Ferro. Entrambe le morfologie presentano la stessa struttura cristallografica esagonale compatta. Corrisponde alla formazione del composto $FeZn_{10}$ e si presenta come una fase dall'aspetto colonnare.
- Fase Γ : corrisponde al composto Fe_3Zn_{10} e presenta una struttura cubica a corpo centrato. Ha concentrazione di Ferro oscillante tra 21 – 28% in peso e a causa del suo sottile spessore, pari circa a 1 μm , resta di difficile individuazione. Si forma come risultato di una reazione peritettica a 782°C tra Ferro α e Zinco liquido e mostra un massimo della solubilità del Ferro nello Zinco a 665°C. In caso di tempi d'immersione molto prolungati, a 450°C sull'interfaccia tra fase Γ e fase δ può formarsi un composto intermetallico con struttura cubica corpo centrata di composizione Fe_5Zn_{21} noto come fase Γ_1 .

Queste sono quindi le fasi che si vengono a formare durante l'immersione del manufatto nel bagno di zinco fuso [4]. La nucleazione delle fasi Ferro – Zinco avviene sull'interfaccia tra i due metalli ed inizia con la fase ζ , prosegue con la fase δ ed infine, dopo un certo tempo di incubazione abbiamo la fase Γ e dato il suo spessore infinitesimo, comprende sia la fase Γ che Γ_1 .

Nella seguente figura è evidenziato un ingrandimento del diagramma Ferro – Zinco tra il 70 – 100% in peso di Zinco, dove sono messe in evidenza le fasi appena elencate.

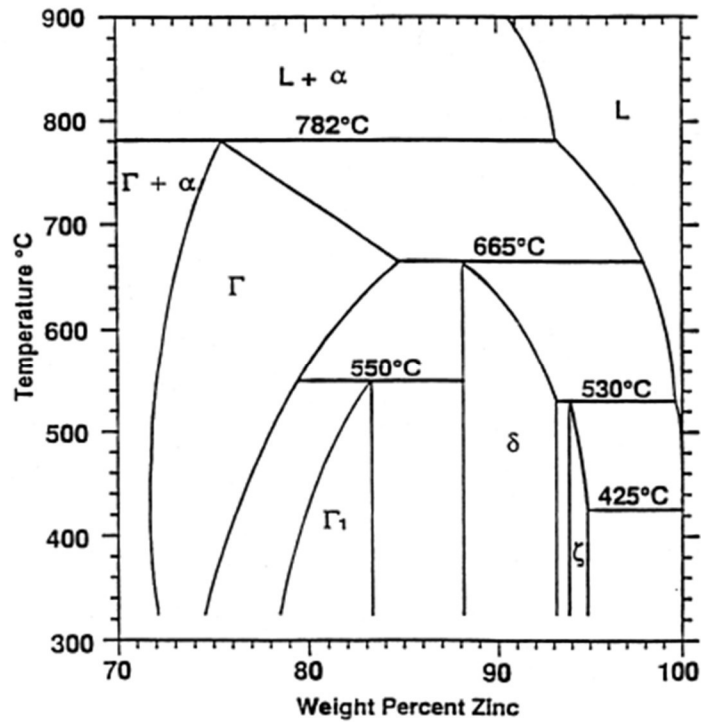


Figura 2-2: Dettaglio fasi Diagramma Fe - Zn

Nella Tabella 2.1 è invece riportato un riepilogo delle varie fasi con la relativa percentuale in Ferro e struttura cristallina:

Fase	Composto Intermetallico	Struttura Cristallina	% Ferro in peso
η	$Fe (Zn)$	Esagonale	0.03
ζ	$FeZn_{13}$	Monoclino	5 – 6
δ	$FeZn_{10}$	Esagonale	7 – 11.5
Γ	Fe_3Zn_{10}	CCC	21 – 28
Γ_1	Fe_5Zn_{21}	CFC	17 – 19

Tabella 2.1: Fasi e relativi composti intermetallici

2.1.1 Meccanismi di formazione degli strati intermetallici

La formazione delle varie leghe intermetalliche è dovuta alla diversa velocità di diffusione dello Zinco nel Ferro. Nella seguente figura è mostrato lo sviluppo della reazione Ferro-Zinco nel tempo.

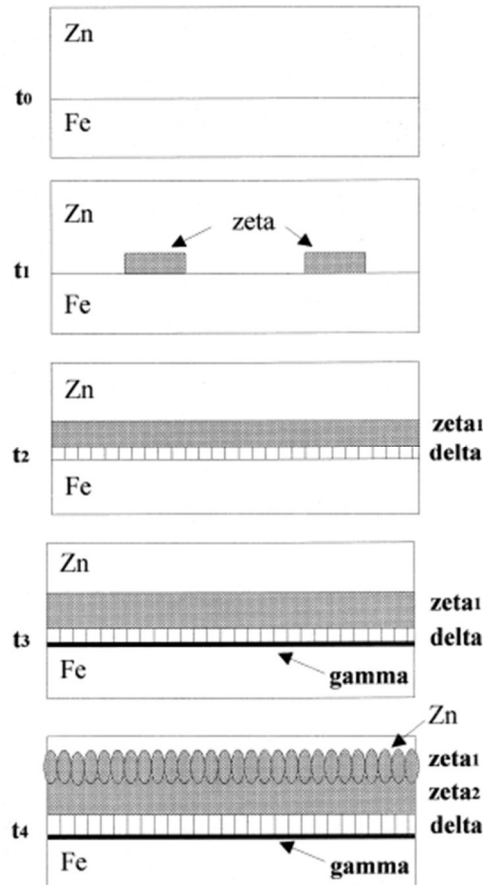


Figura 2-3: Formazione delle fasi in funzione del tempo

La prima fase a nucleare è la fase zeta (ζ), seguita, dalla fase delta (δ), entrambe le fasi si registrano dopo un tempo di immersione di 5 secondi. Successivamente ad un periodo di incubazione di 30 secondi, al tempo indicato t_3 , si ha la fase gamma (Γ). Quest'ultima è la più sottile di tutte, con spessore nell'ordine di $1 \mu\text{m}$, ma anche la più dura. La fase δ presenta una morfologia colonnare, causata dalla crescita ortogonale all'interfaccia in una direzione lungo il piano basale della struttura esagonale. Infine, al tempo t_4 , in un determinato istante del processo, si ha la fase ζ , che presenta due strati a causa della sovrasaturazione del Ferro nello Zinco. La ζ_2 , strato sovrasaturato di Ferro e adiacente alla fase δ , si sviluppa con morfologia colonnare. La fase η , di Zinco quasi puro, che solidifica durante l'estrazione, resta distaccata dai vari cristalli della fase ζ . Questo meccanismo è riportato nella seguente figura, dove viene mostrata cronologicamente la sequenza delle reazioni per intervalli di tempo successivi.

Questo processo non rappresenta una semplice solidificazione, ma la cinetica di formazione e sviluppo del rivestimento e segue un equilibrio diffusionale, secondo le leggi di dissoluzione nell'acciaio [7]. Nella figure che seguono, sono riportate delle tipiche morfologie del rivestimento protettivo.

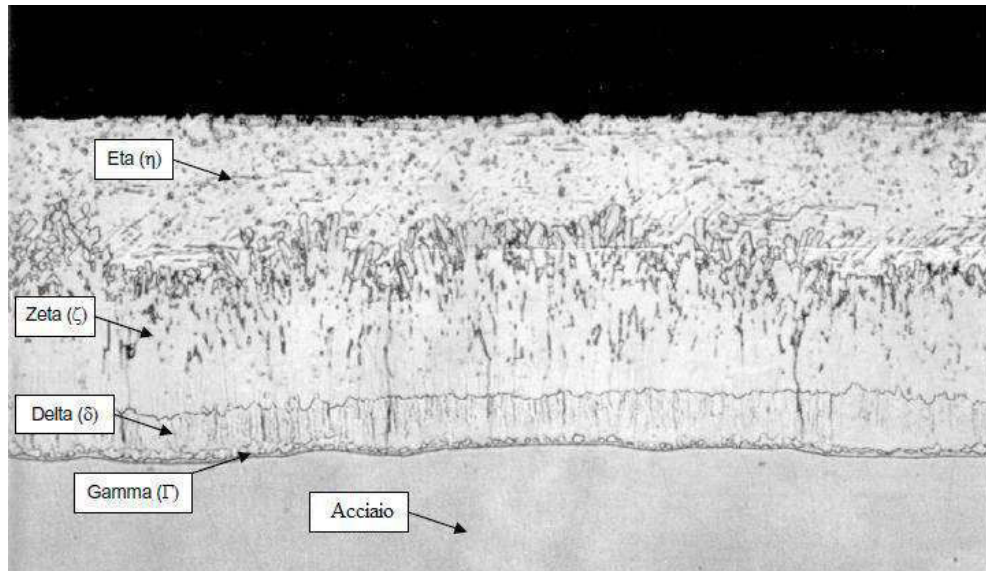


Figura 2-4: Micrografia del rivestimento protettivo

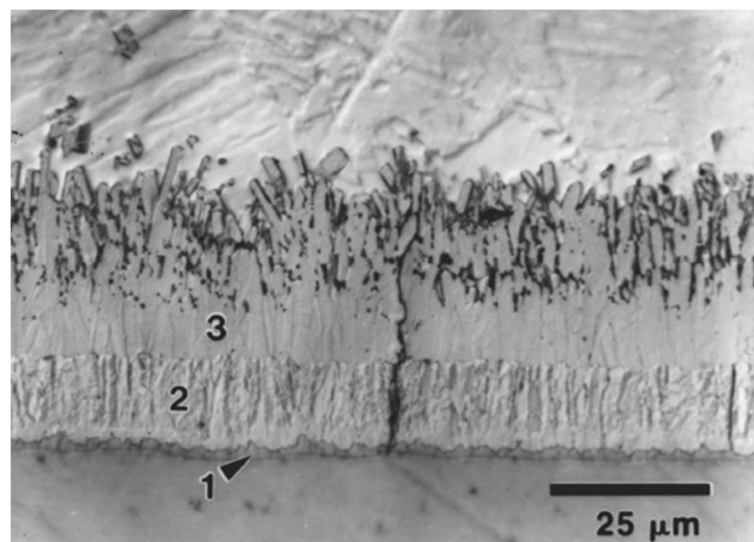


Figura 2-5: Morfologia tipica del rivestimento protettivo

Nello specifico la fase Γ è indicata con “1”, e si può notare come il suo spessore sia molto inferiore rispetto alle altre fasi. Proseguendo, con “2” viene indicata la fase δ mentre col “3” si riconosce la fase ζ grazie alla sua morfologia colonnare.

2.1.2 Le trasformazioni di fase sull'interfaccia

Nel processo che porta alla formazione del rivestimento protettivo, è fondamentale controllare e prevedere la sua microstruttura, per fare ciò è essenziale una profonda conoscenza di tutte le trasformazioni di fase che avvengono sull'interfaccia del substrato di Zinco liquido e del substrato in acciaio.

Nei bagni di Zinco fuso, la presenza di aggiunte di altri elementi, o substrati che contengono elementi soluti aggiunti, per migliorare le proprietà finali del substrato in acciaio, rendono ancora più difficile questo studio. Le difficoltà di comprendere e prevedere i vari meccanismi, sono stati messi in relazione a tre fattori principali.

➤ Nello stesso tempo si verificano varie reazioni tra cui:

1. Il bagno del substrato solido in acciaio con lo zinco fuso;
2. La dissoluzione dell'acciaio nello zinco;
3. La solidificazione isoterma dei composti intermetallici Fe – Al – Zn;
4. Le trasformazioni delle fasi diffusionali;
5. La solidificazione della lega di zinco liquido;

➤ Alcune di queste reazioni sono molto veloci, quasi istantanee, ed a volte possono verificarsi in tempi inferiori al secondo.

➤ Frequentemente, le trasformazioni sono instabili, quindi non controllabili da relazioni di equilibrio termodinamico.

Köster e Gödecke furono i primi a condurre un'indagine sperimentale relativa all'intero sistema Fe – Al – Zn, basata su osservazioni metallografiche supportate da analisi sia termiche che ai raggi X sulle leghe. Urednicek e Kirkaldy confermarono i risultati ottenuti dai primi due studiosi, grazie ad uno studio effettuato con bagni a 450°C, e supportato da osservazioni metallografiche ed analisi al microscopio sulle stesse leghe. Gli attuali risultati sono concentrati soprattutto sull'angolo ricco in Zinco del diagramma ternario (Figura 2-6) ed in particolare si riferiscono alla solubilità dello Zinco nei diversi composti intermetallici di Fe – Al e del Ferro nello Zinco fuso.

Gli studi sulle condizioni di equilibrio metastabile che si manifestano in tempi ristretti, generalmente inferiori ai 30 minuti, nei bagni di Zinco, sono invece alla base delle ricerche di Perrot ed i suoi colleghi, che hanno trovato, per questi tempi sostanzialmente brevi, degli intervalli

di solubilità più estesi, rispetto al precedente diagramma ternario ottenuto da Urednicek e Kirkaldy.

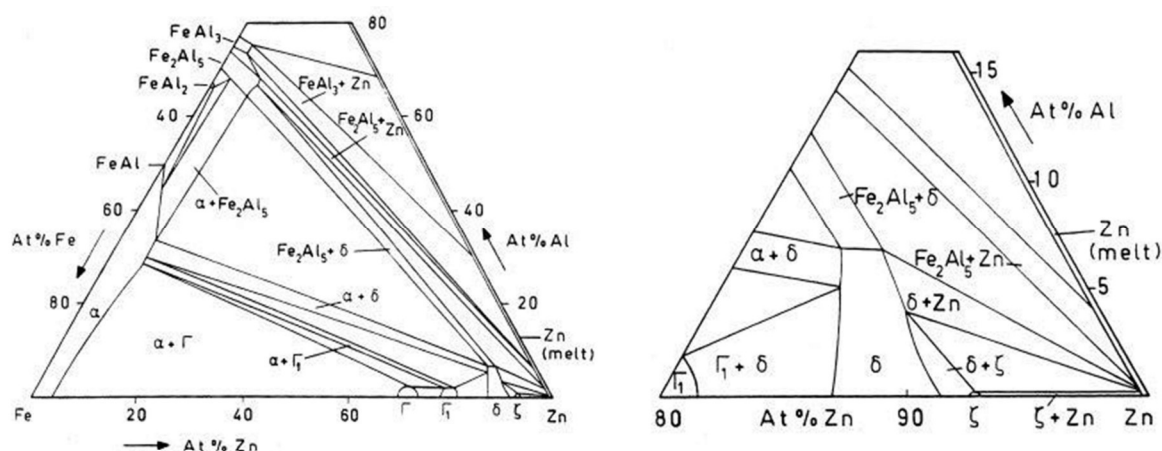


Figura 2-6: Diagramma Ternario Fe – Al – Zn a 450°C (angolo ricco in Zinco)

Perrot ha inoltre verificato, per tempi di immersione minori di 2 minuti, la presenza di una fase transitoria, in cui è individuabile una composizione media di $ZnFeAl_3$, che in seguito ha formato cristalli di Fe_2Al_5 saturi in Zinco. Continuando questa ricostruzione storica, non possiamo non ricordare i risultati ottenuti da Chen, che per tempi di immersione minori a 30 minuti, mostrarono che la solubilità dello Zinco nel Ferro α è pari al 2.0% in peso in un bagno contenente lo 0% in peso di Alluminio. Tang condusse successivi studi, sempre sui limiti di solubilità del Ferro nello Zinco fuso, in funzione del contenuto di Alluminio. Queste ricerche hanno permesso di accertare i composti intermetallici in equilibrio termico con il liquido e di dichiarare che il limite di solubilità del Ferro nello Zinco è funzione della temperatura. Per i fusi Zinco – Alluminio, il limite è stato fissato a 460°C per l'angolo in Zinco nel diagramma ternario Zn – Fe – Al (Figura 2-7). Da queste considerazioni, è stato possibile arrivare alla conclusione che nel caso in cui il contenuto di Alluminio è inferiore allo 0.10% in peso, la fase in equilibrio con il liquido è la fase ζ . Quando invece il contenuto di Alluminio nel bagno è compreso tra lo 0.10% e lo 0.14% in peso, la fase in equilibrio con il liquido è la fase δ , mentre quando il contenuto di Alluminio è superiore allo 0.14% in peso, la fase in equilibrio con il liquido è la fase $Fe_2Al_5Zn_x$ (fase η).

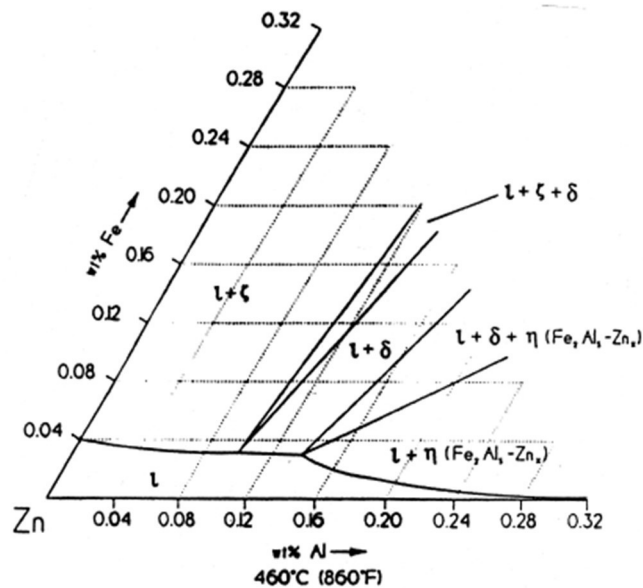


Figura 2-7: Angolo ricco in Zinco a 460°C nel diagramma ternario Zn – Fe - Al

Tutti questi risultati evidenziano che all'aumentare del contenuto di Alluminio, ad una certa temperatura isoterma, il limite di solubilità del Ferro diminuisce. Vengono inoltre aggiunte piccole quantità di Alluminio, inferiori all'1%, che servono per formare il rivestimento di acciaio zincato. L'alluminio viene aggiunto per i seguenti motivi:

- Migliorare la lucentezza o riflettività del rivestimento protettivo;
- Ridurre l'ossidazione del bagno di zinco;
- Ottenere un rivestimento duttile, inibendo la formazione di fasi Ferro – Zinco fragili.

Generalmente una quantità di Alluminio, compresa tra lo 0.1 e lo 0.3% in peso, viene aggiunta al bagno di zincatura proprio al fine di inibire i composti intermetallici Ferro – Zinco. Tale inibizione è transitoria, e si manifesta in un periodo di incubazione che può essere aumentato, andando a lavorare su alcuni fattori, quali ad esempio:

- Incremento del contenuto di Alluminio nel bagno di zincatura;
- Utilizzo di basse temperature del bagno con bassi contenuti di ferro;
- Incremento dell'agitazione;
- Riduzione della ruvidità della superficie.

In base al contenuto di Alluminio nel bagno di Zinco si potrà verificare la formazione di una fase ζ , δ o Fe_2Al_5 (Figura 2-8).

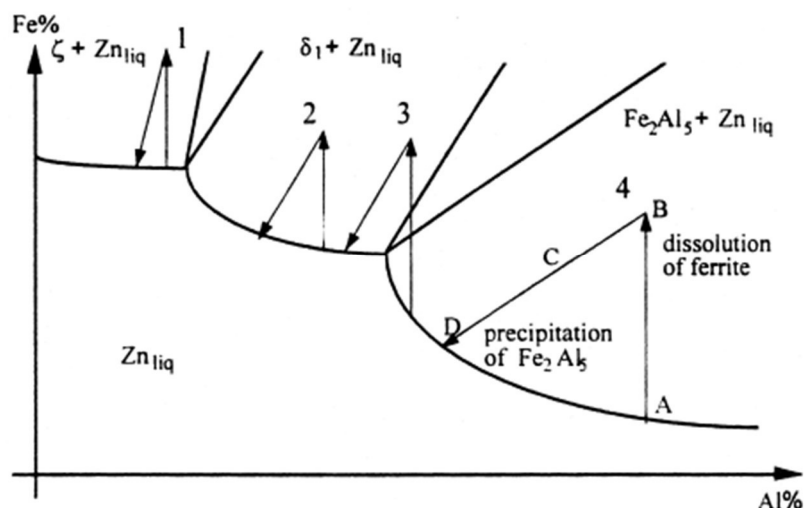


Figura 2-8: Meccanismo di formazione degli strati inibitori

Lo strato di fase ζ ha la capacità di crescere sul substrato, ma non è in equilibrio con il substrato di Ferro α , secondo il diagramma di fase all'equilibrio ternario Zn – Fe – Al. L'equilibrio delle interfacce c'è soltanto nel momento in cui tutti i composti intermetallici Fe – Zn spariscono.

La fase δ è in equilibrio termodinamico con il substrato di Ferro α . La quantità minima di Alluminio, alla temperatura di 450°C, necessaria per raggiungere la completa inibizione $Fe_2Al_5Zn_x$, è lo 0.15% in peso.

Le particelle intermetalliche possono rimanere intrappolate nei bagni di zincatura, eventualità, questa, che bisogna evitare, ma che risulta molto difficile, fondamentale a tal proposito è la presenza dell'Alluminio, da qui il motivo per cui si presta molta attenzione a studiare ed individuare nuove tecnologie e nuovi sensori per definire il contenuto di Alluminio nei bagni di zincatura. Il DEAL è uno dei programmi più diffusi per la determinazione dell'effettivo contenuto di Alluminio nei dosaggi dei bagni, ma anche del contenuto di Ferro disciolto. Lo scopo di questo programma è prevedere le tipologie e le quantità di particelle intermetalliche intrappolate nel campione esaminato.

La velocità di assorbimento dell'Alluminio nei rivestimenti di Zinco è fortemente influenzata dalla temperatura, e può cambiare velocemente nel tempo, a tal proposito, Isobe dimostrò che durante il tempo di passaggio di un acciaio nel bagno di zinco fuso, si verifica un significativo assorbimento di Alluminio (Figura 2-9).

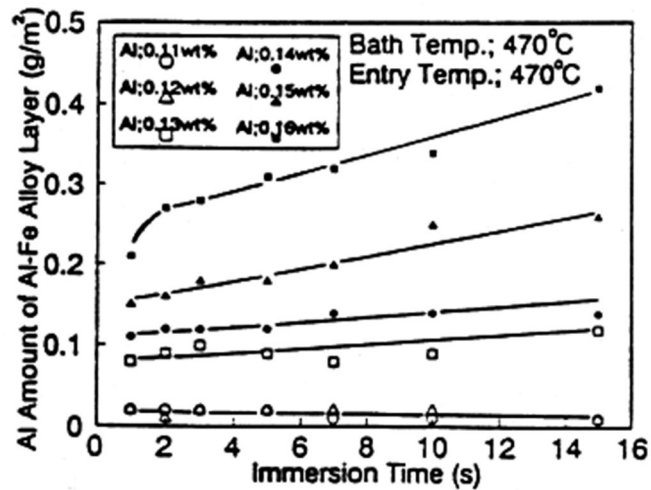


Figura 2-9: Cinetica di crescita dello strato Fe_2Al_5 in funzione del tempo di immersione

Il tempo necessario per formare le fasi Fe – Zn è definito come periodo di incubazione, e aumenta proporzionalmente al crescere del contenuto di Alluminio nel bagno di zincatura ed al diminuire della temperatura del bagno stesso (Figura 2-10).

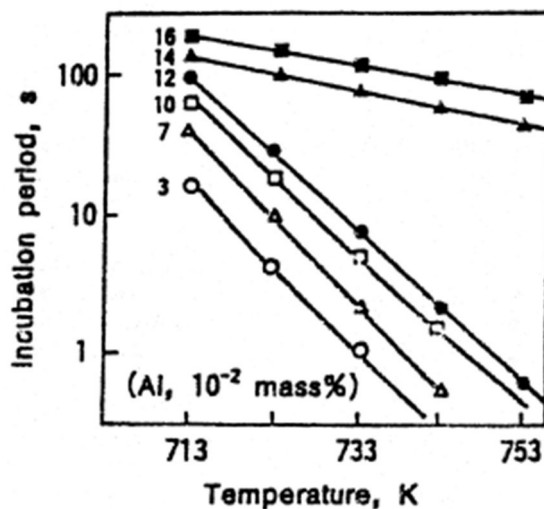


Figura 2-10: Influenza della temperatura sul periodo di incubazione

Il processo che porta alla formazione dello strato di inibizione, consta di due stadi, di cui il primo controllato dalla nucleazione di Fe_2Al_5 , mentre il secondo, caratterizzato da un processo di crescita controllata.

Per contenuti di Alluminio pari allo 0.15% in peso, esiste un punto di transizione, in corrispondenza del quale cambia la morfologia degli strati interfacciali, ed in particolare varia il tipo di strato di inibizione. Per valori di Alluminio inferiori allo 0.15%, ossia bagni con basso tenore di Alluminio, le fasi termodinamicamente stabili sono le fasi ζ e δ senza la fase Fe_2Al_5 . Per

percentuali di Alluminio superiori allo 0.15%, la fase Fe_2Al_5 risulta termodinamicamente stabile. Quindi, si possono individuare differenti morfologie all'interfaccia. Per contenuti di Alluminio particolarmente bassi, inferiori allo 0.10% in peso e per tempi di immersione nel bagno molto brevi, si forma solo una piccola quantità di fasi Fe – Zn sull'interfaccia, in base alla composizione del substrato ed alla temperatura del bagno. In queste condizioni, vediamo nella figura che segue, una tipica microstruttura.

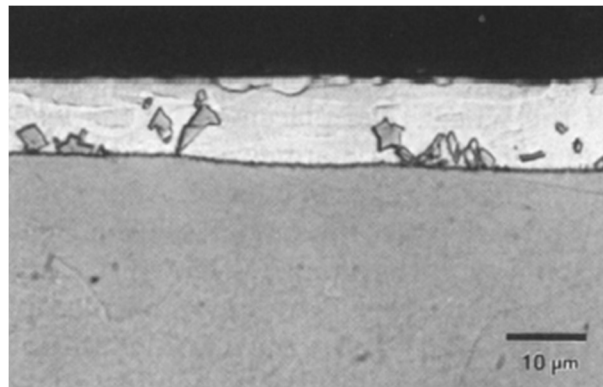


Figura 2-11: Microstruttura Acciaio con 0.10% Alluminio

Con un tenore di Alluminio compreso tra lo 0.12 e lo 0.14% spuntano le fasi ternarie Fe – Al – Zn. Lo strato Fe_2Al_5 è caratterizzato da una struttura granulare fine, mentre la morfologia per la fase ζ risulta essere a pilastro, con la fase δ colonnare. Andando ad incidere su alcuni parametri, in particolare aumentando il contenuto di Alluminio, oppure riducendo la temperatura del bagno, lo strato di inibizione Ferro – Alluminio aumenta la sua stabilità.

Con tenori di alluminio dello 0,20%, lo strato di inibizione può essere scomposto in diversi di livelli. L'inibizione delle reazioni Fe – Zn è costantemente transitoria. L'Alluminio rallenta la reazione Fe – Zn, invece di inibirla totalmente ed alla fine la forma di Fe – Zn esplosione come mostrato in figura.

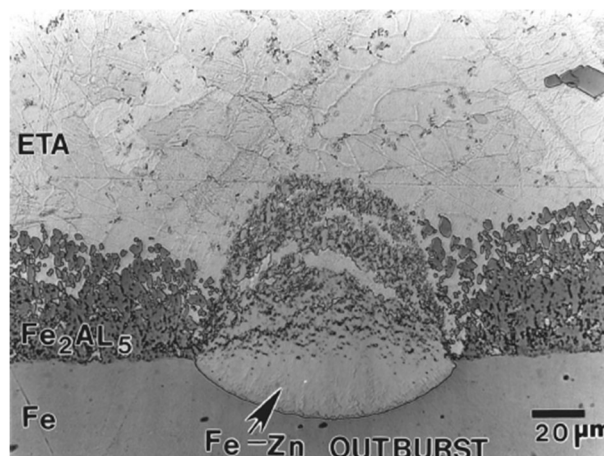


Figura 2-12: Tipica esplosione per 0.20% Alluminio

Grazie ad osservazioni sperimentali, è possibile affermare che queste esplosioni non si manifestano per acciai con tenori di Carbonio inferiori allo 0.006% in peso, con percentuali di Alluminio pari allo 0.12% immersi in bagni a 460°C per tempi 10 secondi [4]. Tali esplosioni si manifestano, invece, per bagni con 0.16% in peso di Alluminio, dopo solo 3 secondi di immersione, e causano la rottura dello strato di Fe_2Al_5 . Le zone in cui si verificano queste esplosioni sono i confini dei grani del substrato (Figura 2-13).

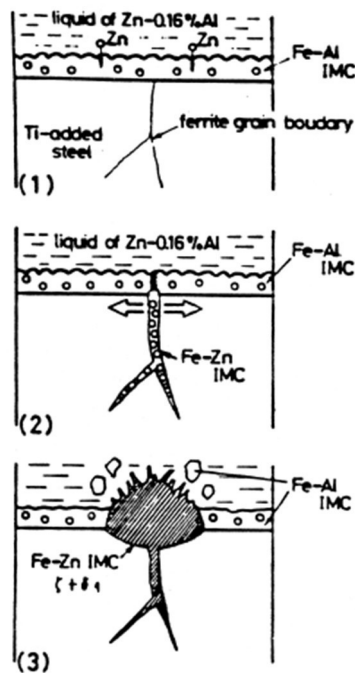


Figura 2-13: Fasi della crescita dell'esplosione Fe-Zn

Hisamatsu verificò che la reattività della reazione Fe – Zn, ai bordigrano del substrato, è influenzata dalla capacità dell'elemento di staccarsi da queste aree. Considerando sempre la possibilità di aggiunta di piccole quantità di alcuni elementi nel bagno di Zinco, possiamo distinguere tra gli elementi di lega, la cui presenza determina un allontanamento dei grani (Carbonio e il Fosforo) e gli elementi che formano composti (Titanio e Niobio) che precipitano attraverso il grano, abbandonando il confine del grano pulito e puro.

- Carbonio: aumentando il contenuto di Carbonio la formazione dello scoppio si riduce poiché esso esilia a bordograno.

- Fosforo: la presenza di quantità di Fosforo rallenta lo sviluppo delle fasi Fe – Zn durante la zincatura. Esso abbandona i confini dei granuli di ferrite, negli acciai a basso contenuto di Carbonio, inibendo la diffusione dello Zinco lungo il confine del grano, e facendo scendere conseguentemente l'attività termodinamica. Grazie a studi attuali, è stato verificato che l'impianto

di Fosforo su lamiere in Acciaio a basso tenore di Carbonio, a grana grossa zincate, con aggiunte dello 0.02% in peso di Alluminio, determina lo sviluppo della fase Fe – Zn, solo dopo prolungati tempi di reazione.

Le esplosioni di Fe – Zn, si manifestano sul lato libero da Fosforo, poiché non vi è alcuna segregazione di quest'ultimo (Figura 2-14).



Figura 2-14: Esplosione con e senza Fosforo (NP=no phosphorous)

- Aggiunte di leghe interstiziali libere: si intendono le aggiunte di Titanio e Niobio, singolarmente o insieme, in presenza di bassi quantitativi di Carbonio. Poiché questi Acciai presentano una maggiore eventualità di formare carburi, solfuri, nitruri che precipitano nei grani, è stato introdotto il concetto di “eccesso di Titanio” (Ti^{**}). Un valore di Ti^{**} positivo individua un eccesso di Titanio, di conseguenza una soluzione pulita, priva di carburi e bordigrano reattivi. Un valore di Ti^{**} negativo, sta a significare che una parte del Carbonio del soluto non è legato, e che la diffusione dello Zinco lungo i bordigrano sarebbe arrestata.

- Silicio (effetto Sandelin): piccole quantità di Silicio (circa 0.1% in peso) determinano una crescita lineare in cui l'attacco uniforme in un bagno di Zinco puro, caratterizzato da vari strati di Fe – Zn, è rimpiazzato da una massa di fase ζ cristallina, circondata da Zinco liquido. Durante periodi ridotti, circa 2-3 minuti, i vari strati del rivestimento sono osservati a prescindere dal contenuto di Silicio e la cinetica del relativo sviluppo ha un andamento parabolico. Nella parte finale del periodo di incubazione [4] [8], la morfologia, la cinetica di crescita e la perdita di Ferro, mutano per acciai Sandelin, con aggiunte di Silicio comprese tra lo 0.07 e lo 0.12%, come si può osservare nella successiva Figura 2-15.

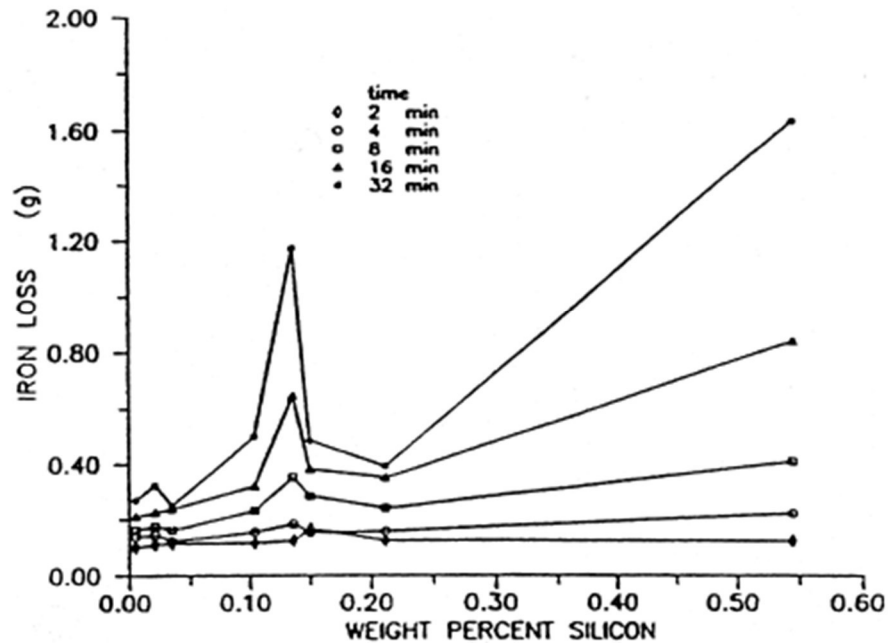


Figura 2-15: Diverse perdite di Ferro per differenti tempi di immersione e %Si

Si parla di rivestimenti protettivi Galfan, in presenza di contenuti di Alluminio del 5% in peso. Il rivestimento Galfan offre un'eccellente resistenza alla corrosione, rispetto al tradizionale rivestimento di Zinco. Ecco perché può essere utilizzato per estendere la vita utile di un componente in acciaio, o per sostituire il rivestimento di Zinco tradizionale con un rivestimento Galfan più sottile, offrendo quindi ottimale saldabilità e formabilità. Il rivestimento Galfan può essere riconosciuto dalla sua superficie metallica leggermente a struttura cellulare. La composizione eutettica, del 95% di Zinco e 5% di Alluminio, migliora l'adesione del rivestimento e consente una struttura di rivestimento lamellare in micro-scala, che lo rende un rivestimento duttile e particolarmente adatto per l'imbutitura. Il rivestimento Galfan è prodotto su entrambi i lati tramite un continuo processo di rivestimento a caldo. A causa della natura sacrificale del Galfan, il rivestimento fornisce protezione a superfici in acciaio esposte alla corrosione, come lame e zone dove il rivestimento è danneggiato (graffi, urti, ecc.). La completa protezione dalla corrosione si realizza anche in aree pesantemente formate, grazie ad una bassa tendenza al peeling, un basso coefficiente d'attrito e un'ottima aderenza del rivestimento.

Uno degli obiettivi della produzione dei rivestimenti Galfan è l'opportunità di poter ottenere un rivestimento ricco di Zinco, senza composti intermetallici tra il rivestimento e l'interfaccia in acciaio in modo da migliorare la formabilità [9]. Non sono tante le informazioni sulla composizione dello strato inibitore, diversi ricercatori individuano la presenza di $Fe_2Al_5Zn_x$ dopo brevi tempi di immersione e ciò fa pensare ad un meccanismo di inibizione dello strato deteriorato analogo ai rivestimenti zincati [10].

Per ridotti tempi di immersione e per basse temperature del bagno di Zinco, Ghuman e Goldstein, non hanno rivelato nessuna reazione tra il Ferro e il bagno di Zinco contenente percentuali in peso di Alluminio comprese tra 5 – 10%. La rottura dello strato inibitore di partenza, in seguito alla formazione di esplosioni, è stata rilevata con temperature di 450°C, per tempi di immersione di 8 e 4 secondi, per bagni di Zinco fuso con una percentuale in peso di Alluminio rispettivamente del 3 e del 6%. La formazione iniziale di fasi intermetalliche dopo la rottura dello strato di inibizione a 450°C è rappresentata da un'esplosione all'interfaccia tra il substrato e la zona di fusione, costituita principalmente da fase di $Fe_2Al_5Zn_x$. La presenza dei metalli rari posticipa la formazione dello strato di inibizione e riveste un ruolo fondamentale nella stabilizzazione dello strato d'interfaccia. La temperatura è compresa tra 450 e 575°C.

Il rivestimento in foglio di Galvalume è costituito da un substrato di acciaio, sul quale viene applicato un rivestimento costituito da Alluminio (55%), Zinco (43,4%) e Silicio (1,6%), per immersione a caldo in continuo. La loro principale caratteristica risiede nella eccellente resistenza alla corrosione. Diversi studi hanno dimostrato che questi acciai, a parità di spessore del rivestimento, presentano una resistenza in nebbia salina di 5 volte superiore rispetto a quella degli zincati a caldo. Hanno inoltre un aspetto particolarmente gradevole, un'ottima capacità di riflessione della luce e del calore e una notevole resistenza all'abrasione. In ambienti acidi (ad esempio urbani o marini) la superficie si mantiene inalterata fino a 315°C. Viceversa non è raccomandabile l'utilizzo in atmosfere a pH basico e negli allevamenti di bestiame. La presenza del Silicio serve principalmente per prevenire una reazione esotermica molto forte tra il bagno di Al – Zn e la lamiera in acciaio. Senza il Silicio, il rapido attacco del pannello di Ferro, per l'alto contenuto di Alluminio nei bagni di Zinco, viene controllato dalla diffusione dell'Alluminio stesso nel bagno liquido a contatto con il pannello di Ferro. Gli strati sull'interfaccia mostrano due morfologie. Nella prima morfologia, gli strati interfacciali Fe_2Al_5 e $FeAl_3$ si separano dal pannello in Ferro e permettono un attacco lineare da parte del bagno fuso che giunge a diretto contatto con il Ferro stesso. La reazione in questo caso prosegue molto velocemente, limitata dalla sola diffusione dell'Alluminio nel bagno liquido Al – Zn. Nella seconda morfologia, gli strati interfacciali sono aderenti al substrato di Ferro, l'Alluminio propaga nuovamente nel substrato di Ferro attraverso dei canali liquidi negli strati interfacciali e la reazione procede velocemente. In entrambi i casi la reazione esotermica generata, formando Fe_2Al_5 e $FeAl_3$, consuma il pannello in meno di due minuti. Il Silicio ha la funzione di sopprimere la reazione esotermica, agevolando la formazione di uno strato interfacciale solido, che ha il ruolo di barriera di diffusione o strato di inibizione per le specie reattive, ed in questo caso è rappresentata dall'Alluminio. Una reazione tra il bagno e il substrato di Ferro è possibile, se l'Alluminio utilizza la fase solida nello strato

interfacciale che è più lenta rispetto alla diffusione dello stato liquido. Nella seguente tabella viene riportato un riepilogo delle varie fasi costituenti lo strato interfacciale, in funzione del tempo di immersione per una temperatura di 610°C [4].

Dip time (s)	Silicon content of the bath (wt%)				
	0.7	1.7	3.0	5.0	6.88
4	?	T_{5C}	?	?	T_4
25	$Fe_2Al_5 + ?$?	?	?	$Fe_2Al_5 + ?$
100	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$
256	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + T_1 + ?$	$Fe_2Al_5 + T_1 + T_{SH}$	$Fe_2Al_5 + T_1 + T_{SH}$	$Fe_2Al_5 + ?$
400	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + T_1 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + ?$
900	$Fe_2Al_5 + FeAl_3 + T_1$	$Fe_2Al_5 + T_1$	$Fe_2Al_5 + ?$	$Fe_2Al_5 + T_1 + ?$	$Fe_2Al_5 + T_1$
		$FeAl_3 + T_{5C}$			$FeAl_3 + T_2 + T_4$
1800	-	$Fe_2Al_5 + T_1$	$Fe_2Al_5 + T_1$	-	$Fe_2Al_5 + T_1 + FeAl_3 + T_2 + T_3 + T_4$
		$FeAl_3 + T_{5C} + T_{SH}$	$FeAl_3 + T_2 + T_{SH}$		
2700	-	$Fe_2Al_5 + T_1$	-	-	$Fe_2Al_5 + T_1 + FeAl_3 + T_2 + T_3 + T_4$
		$FeAl_3 + T_{5C} + T_{SH}$			
3600	-	$Fe_2Al_5 + T_1$	-	-	$Fe_2Al_5 + T_1 + FeAl_3 + T_2 + T_3 + T_4$
		$FeAl_3 + T_{5C} + T_{SH}$			

Tabella 2.2: Fasi presenti in funzione del tempo di immersione a 610°C

2.1.3 Formazione dello Strato Protettivo

Fondamentale è la conoscenza del processo di formazione della microstruttura del rivestimento protettivo, a tale scopo determinanti sono le condizioni termiche incontrate durante la solidificazione del rivestimento. Per mezzo di un simulatore di immersione a caldo è stato determinato il gradiente di temperatura nel film di Zinco, che è stato stimato impiegando delle velocità di raffreddamento sovrapposte al raffreddamento convettivo naturale in aria (2 K/s). I risultati ottenuti hanno rilevato piccoli gradienti di temperatura che hanno evidenziato come la nucleazione eterogenea si verifica sull'interfaccia Acciaio/Zinco, dove si trovano dei siti di nucleazione favoriti per i dendriti in Zinco.

A causa dell'aggiunta dell'Alluminio, la cui presenza serve a controllare la tipologia e la quantità degli strati inibitori, le reazioni all'interfaccia presuppongono la conoscenza di equilibri ternari e quaternari, per comprendere più precisamente cosa avviene si può prendere in considerazione il diagramma d'equilibrio binario Zn – Al (Figura 2-16), che è quindi preso in considerazione nei tre rivestimenti protettivi commercialmente oggi disponibili, e precisamente:

- Zincato (Al in peso < 1%);
- Galfan (5% in peso Al);
- Galvalume (55% in peso Al)

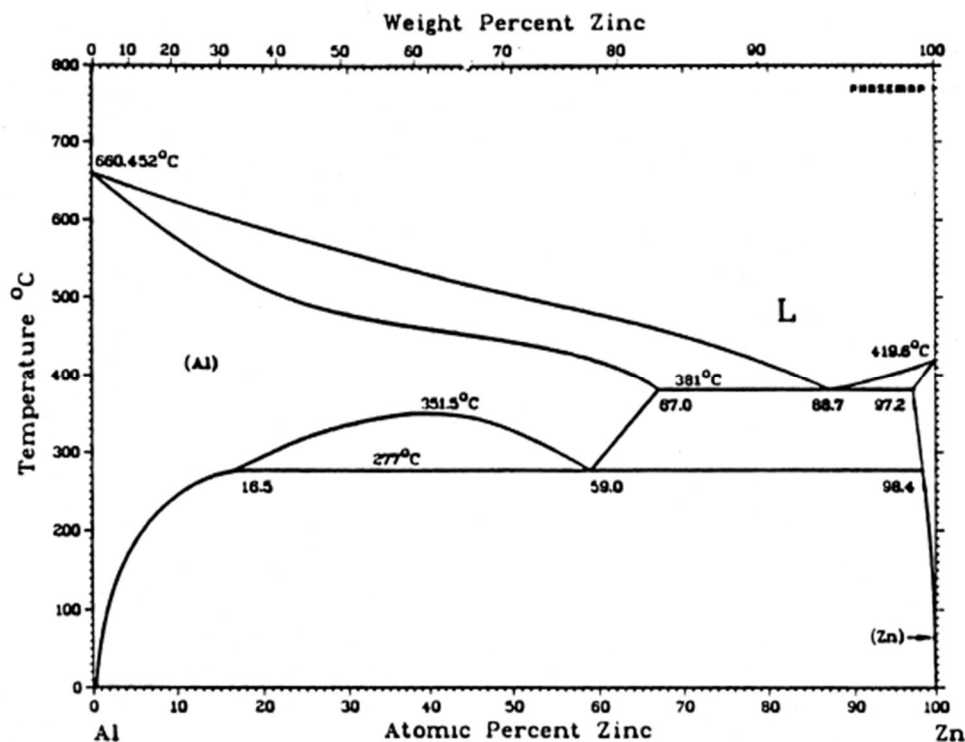


Figura 2-16: Diagramma Al - Zn

Lo scopo dell'aggiunta di Alluminio, nel bagno di Zinco, è quello di migliorare la resistenza ai possibili attacchi corrosivi, favorendo lo sviluppo di una copertura di Zinco puro per la protezione galvanica, frenando la nascita delle fasi Fe - Zn o introducendo microstrutture multifasiche nel rivestimento stesso. Entrambe le situazioni determinano la formazione di microstrutture che producono dei rivestimenti con capacità protettiva rispetto alla corrosione, garantita da una duplice combinazione, protezione galvanica ed effetto barriera protettiva, con i prodotti di corrosione che in alcuni casi sono passivi. Analizzando il diagramma Zinco/Alluminio, possiamo comprendere la microstruttura risultante.

Con la temperatura aumenta la solubilità di Zinco nella soluzione solida di Alluminio, passando dall'eutettoide a 277°C alla temperatura eutettica di 381°C. La soluzione solida terminale di Zinco, ovvero η , è esagonale compatta con un massimo della solubilità dell'Alluminio compreso tra l'1.2% e 2.8% in peso alla temperatura eutettica. Questa solubilità diminuisce fino a raggiungere lo 0.07% in peso alla temperatura ambiente.

Zincato (Al in peso < 1%)

Come già evidenziato, l'Alluminio è il principale elemento di lega, aggiunto nel bagno di Zinco fuso in diverse possibili quantità, per migliorare alcune proprietà.

Quantità di Alluminio comprese tra 0.005 – 0.02% servono per concedere lucentezza al rivestimento protettivo di partenza. Questa capacità è legata allo sviluppo ed alla crescita di uno strato superficiale continuo di Al_2O_3 sul rivestimento, che impedisce l'ossidazione, agendo come strato protettivo di barriera, responsabile della riduzione dell'atmosfera di ossidazione del bagno di Zinco. Incrementando le quantità di Alluminio presenti, fino ad un intervallo compreso tra lo 0.1 e lo 0.3% in peso, si determina una condizione tale, da inibire la crescita di fasi intermetalliche Fe – Zn fragili sull'interfaccia del rivestimento in acciaio, a causa della formazione dello strato inibitore Fe_2Al_5 . Tale periodo di incubazione termina con la rottura dello strato iniziale, che precede un rapido attacco all'acciaio. In fase di produzione dei manufatti zincati, il tempo di immersione è mantenuto costantemente al di sotto del periodo di incubazione per ottenere un prodotto profondamente duttile.

Generalmente i rivestimenti zincati a caldo mostrano una struttura caratterizzata con grani molto larghi definiti come “spangles” o lustrini. Andando ad analizzare una sezione trasversale del rivestimento protettivo, è possibile individuare la formazione di uno strato di inibizione di Fe_2Al_5 , che inibisce lo sviluppo delle fasi intermetalliche Fe – Zn. Dendriti di fase di Zinco puro (fase η), costituiscono il rivestimento protettivo che ha una struttura policristallina, e la superficie del rivestimento è contraddistinta dalla presenza di questi larghi grani chiamati , appunto, “spangles”, come si può vedere in figura 2-17.



Figura 2-17: Tipica morfologia di una struttura zincata

Le condizioni di raffreddamento durante la solidificazione influenzano la dimensione dei lustrini. Commercialmente sono tre le finiture superficiali prodotte:

- Lustrini regolari: il rivestimento protettivo si solidifica dalla temperatura di immersione, fino al raffreddamento in aria ottenendo quindi la tipica forma.
- Lustrini minimi: il rivestimento protettivo viene raffreddato utilizzando acqua, vapore, soluzioni chimiche o spruzzando polvere di Zinco.
- Finitura a rullo temperato: appare extra liscia, realizzata come operazione supplementare ai lustrini minimi e regolari.

I rivestimenti protettivi ottenuti mediante il processo di zincatura a caldo sono caratterizzati dalla presenza di una trama contraddistinta da questi lustrini, che si formano dopo il processo di solidificazione. Lo sviluppo dei lustrini può essere sintetizzato nel seguente modo:

- Stadio iniziale (0.1 secondi): crescita laterale del piano basale parallelo all'interfaccia nella direzione della crescita. L'intera superficie dell'acciaio è coperta da uno strato solido di dendriti di Zinco mentre la superficie rimane liquida.
- Secondo stadio: prevede un lento ispessimento del grano di Zinco solido che dipende dall'orientamento della grana.
- Terzo stadio: ispessimento continuo del grano di Zinco. Questa fase provoca l'arricchimento del residuo liquido e infine la precipitazione del Piombo.

I lustrini più grandi si ottengono generalmente aggiungendo nel bagno di zincatura soluti e Piombo. Fasoyinu e Weinberg scoprirono questa influenza (Figura 2-18). L'aggiunta di elementi come Al, Mg, Sn e Cd, la cui presenza influenza il rivestimento, non incide invece, sullo sviluppo dei lustrini.

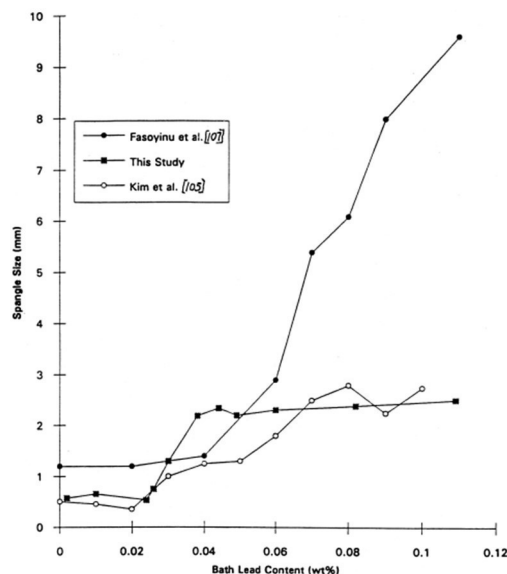


Figura 2-18: Influenza del Piombo sui lustrini

Galfan

Come già visto in precedenza è un rivestimento protettivo in lega di Zinco con una quantità di Alluminio pari al 5% in peso vicino al punto eutettico nel diagramma di fase Zn – Al.

Per migliorare la bagnabilità e la fluidità del bagno di Zinco fuso, senza compromettere la resistenza alla corrosione del rivestimento, vengono aggiunte delle quantità di terre rare (mischmetal), al cui interno sono presenti Cerio e Lantanio, oltre che Magnesio. Inoltre, la presenza nel bagno fuso di queste terre rare permette di evitare la formazione di macchie e hanno la capacità di generare delle strutture a “lustrino minimizzato”. Il rivestimento Galfan è caratterizzato da una microstruttura nella quale si distinguono due fasi. Una fase proeutettoide η , ricca in Zinco, circondata da una seconda fase di tipo eutettico, composta da lamelle di strato alternato fase η e fase β (Figura 2-19).

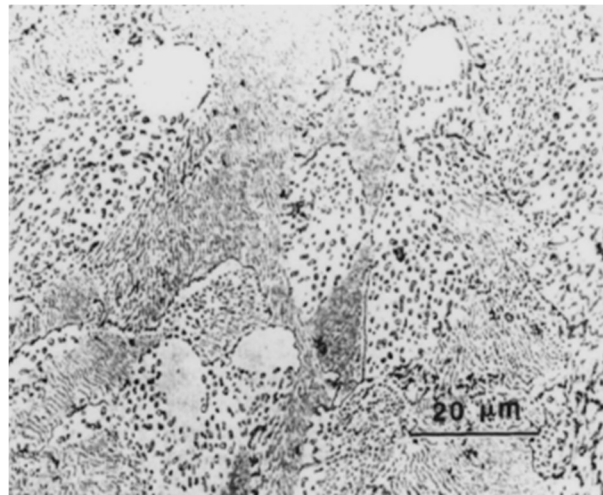


Figura 2-19: Microstruttura tipica del Galfan

La velocità di raffreddamento può comportare delle variazioni nella microstruttura, e di seguito viene riportato una schematizzazione della solidificazione del Galfan.

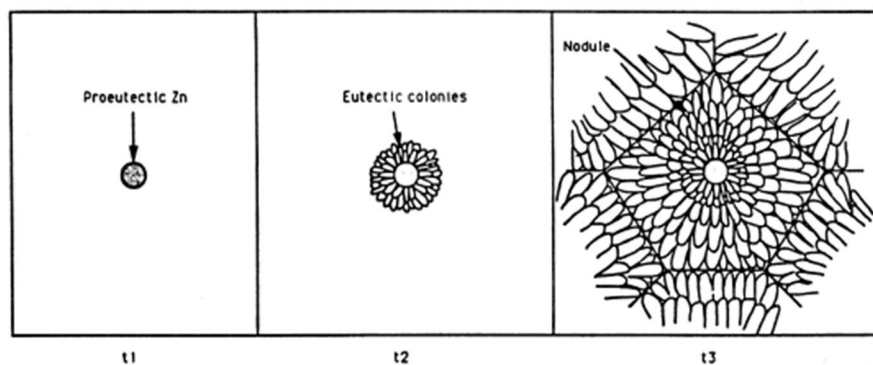


Figura 2-20: Solidificazione di un rivestimento Galfan

Nell'intervallo di temperature compreso tra i 420 e 440°C non è stato individuato nessuno strato intermetallico visibile tra il substrato in acciaio ed il rivestimento protettivo, a testimonianza della presenza di un effetto inibitorio nella formazione della lega Fe – Zn, con il risultato che i rivestimenti Galfan manifestano un'eccellente formabilità e un'ottima capacità protettiva rispetto ai fenomeni corrosivi. In fase di solidificazione in prossimità dei noduli, sulla superficie dei rivestimenti in Galfan si può manifestare la presenza di difetti, come ad esempio delle ammaccature in corrispondenza dei confini dei noduli eutettici e nei punti tripli, generalmente della profondità di circa 10 – 15 μm . Tali difetti (ammaccature/cavità di restringimento) si possono determinare a causa delle interazioni tra i substrati, e nemmeno l'aggiunta delle terre rare, riesce ad inibire completamente la formazione di questi difetti. Quindi, nonostante queste aggiunte si continuano a manifestare alcuni difetti, perché durante tutto il processo di solidificazione, il metallo liquido viene rapidamente consumato per via delle variazioni di volume, associate alla solidificazione di Zinco e Alluminio, questo fenomeno comporta una carenza di liquido tra i vari noduli, che determina una curvatura sulla superficie del rivestimento. Le screpolature possono essere causate dalle precipitazioni delle particelle di Piombo, per questo, un miglioramento dell'aspetto superficiale del Galfan è possibile riducendo la presenza di questo elemento nel bagno. Nelle figura seguente sono visibili sia i noduli che le colonie del rivestimento Galfan.

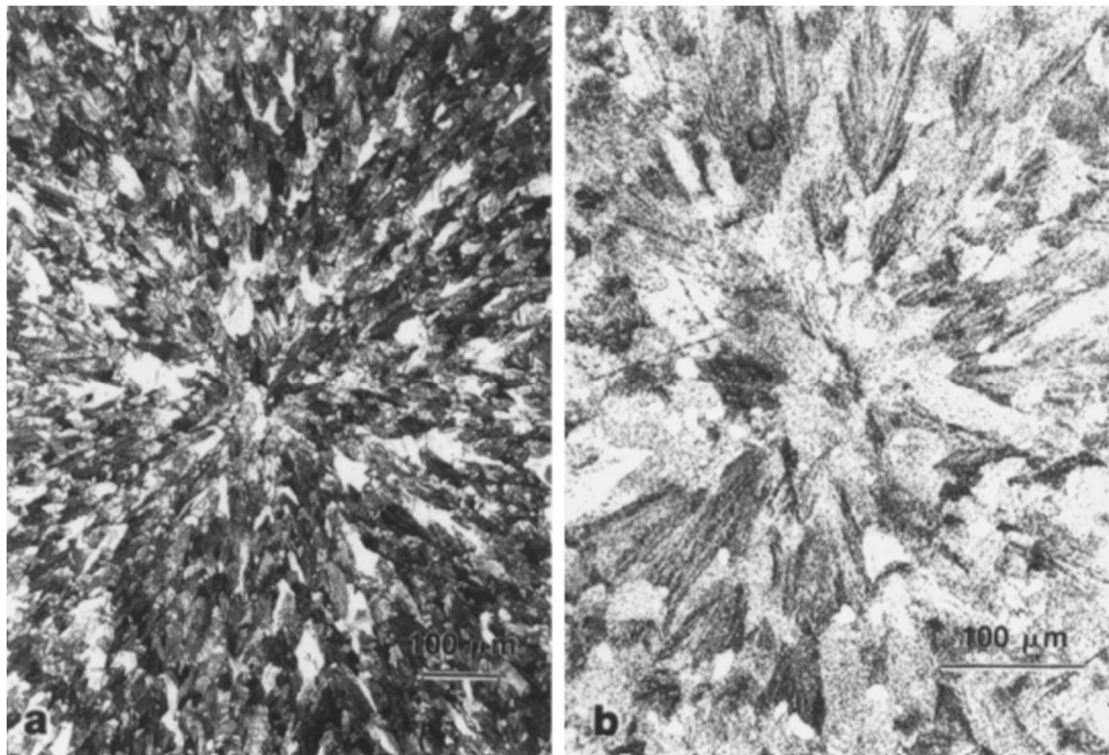


Figura 2-21: a) Noduli e b) Colonie del rivestimento Galfan

Galvalume

Come già visto in precedenza, è un rivestimento formato da una lega Al – Zn contenente il 55% in peso di Alluminio e l'1.5% di Silicio, la presenza di quest'ultimo elemento serve a prevenire una reazione esotermica sull'interfaccia rivestimento/substrato in acciaio. Durante il processo di formazione del rivestimento si sviluppa uno strato di lega intermetallica Fe – Al – Zn nella suddetta interfaccia. I lustrini tipici, contenuti nella superficie del Galvalume, sono costituiti da dendriti in Alluminio. Osservando una sezione trasversale del rivestimento (Figura 2-22) si possono rilevare le tre caratteristiche specifiche del rivestimento:

- Le dendriti β di Alluminio;
- Le regioni interdendritiche ricche in Zinco;
- La dispersione delle particelle di Silicio.

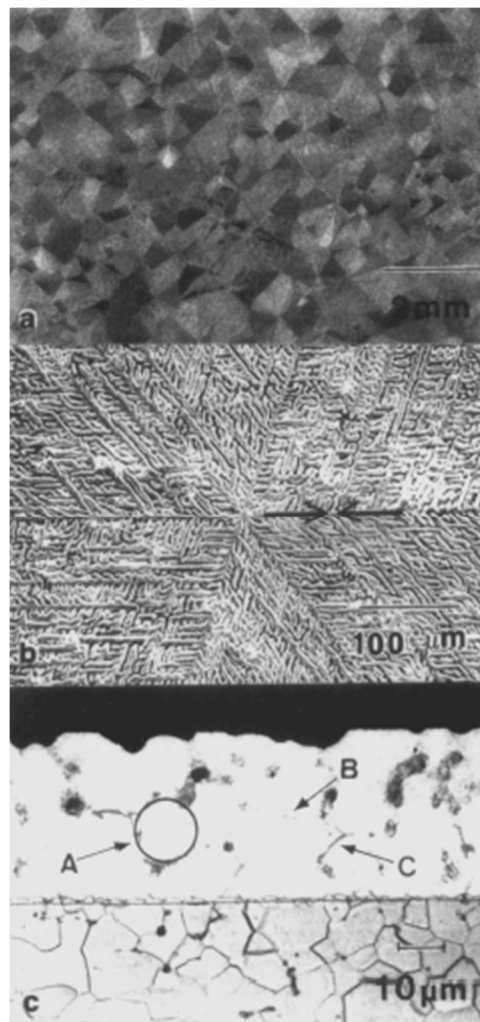


Figura 2-22: Microstruttura del rivestimento Galvalume

All'aumentare della velocità di raffreddamento cresce il numero delle particelle di Silicio, la cui presenza condiziona positivamente la raffinazione della microstruttura, vincolando la crescita dei dendriti di Alluminio o procurando numerosi siti di nucleazione per lo sviluppo di dendriti (Figura 2-23).

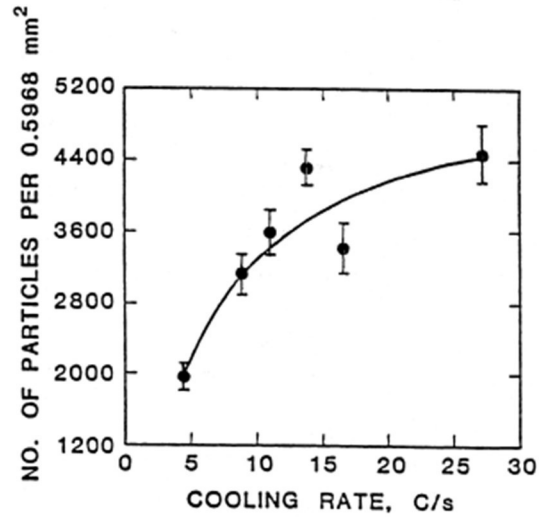


Figura 2-23: Effetto velocità di raffreddamento sulle particelle di Si

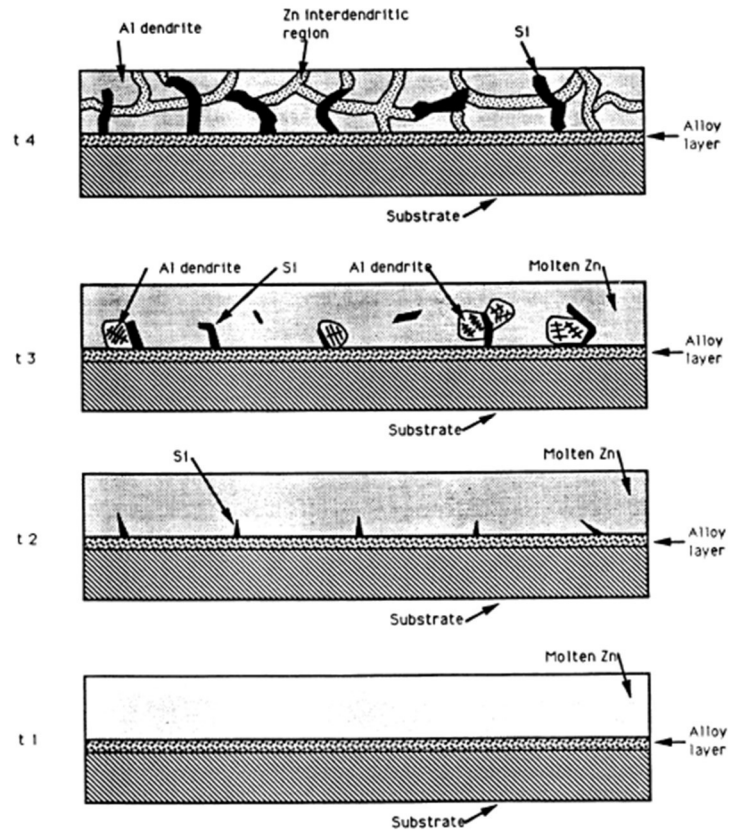


Figura 2-24: Crescita delle particelle di Silicio nel bagno fuso

2.1.4 I fattori che influenzano lo Strato Protettivo

Lo strato protettivo realizzato sui manufatti metallici, frutto della Zincatura a Caldo, è, come precedentemente illustrato, l'effetto della diffusione dello Zinco attraverso lo strato più esterno dell'acciaio. Sulla superficie dell'acciaio scaturiscono le condizioni affinché avvenga uno scambio tra le due fasi, l'acciaio stesso ed il bagno di Zinco fuso, ciò determina la formazione di strati di leghe, contraddistinti da differenti composizioni. Diversi e lampanti sono i vantaggi ottenuti da questa tecnica di trattamento, rispetto ad altre metodologie anticorrosive, ad esempio i Processi Elettrolitici, che implicano la sovrapposizione dei metalli, o ancora, i Coating Organici, che implicano l'utilizzo di polveri e vernici liquide.

Considerando che la Zincatura a Caldo non implica una semplice deposizione o un solo apporto di metallo sulla superficie del manufatto da proteggere, ma il rivestimento risultante dal processo, deve essere visto come il risultato di una vera e propria compenetrazione tra acciaio e Zinco, il rivestimento è profondamente ed intrinsecamente legato al supporto di acciaio e quindi risulta molto più difficile asportarlo, anche in caso di profondi danneggiamenti. Nel momento in cui accade un distacco anche molto rilevante, uno strato inferiore persiste in ogni caso sulla superficie del manufatto e garantisce, nonostante tutto, la protezione elettrochimica determinata dal contenuto di Zinco, che va ad aggiungersi al comportamento da catodo sacrificale, sempre dato dallo Zinco. I differenti strati presenti, con composizione diversa, che compongono il rivestimento, determinano una diversificazione delle proprietà meccaniche nello spessore [10].

Per quanto riguarda la durezza meccanica, si può verificare che gli strati più interni degli acciai zincati a caldo, saranno caratterizzati da valori che risultano aggirarsi attorno ai 240 HV, mentre gli acciai dolci maggiormente utilizzati hanno durezze attorno ai 150 – 160 HV. Gli strati che presentano maggiore durezza hanno la capacità di dare all'acciaio zincato dei miglioramenti relativi in termini di resistenza all'usura, indurimento superficiale e tenacità. Invece lo strato più esterno risulta più "morbido" e ha quindi, la capacità di assorbire eventuali colpi, comportandosi in pratica come un ammortizzatore.

Il rivestimento zincato ha come valore ottimale uno spessore compreso tra gli 80 e i 100 μm , spessore che garantisce la resistenza a sollecitazioni maggiori. Aumentando ulteriormente gli spessori si potrebbero avere degli effetti negativi, poiché lo strato più esterno, che come anticipato, risulta essere più morbido rispetto agli strati più centrali, determinerebbe una sottrazione di spessore a quest'ultima, che invece ha le proprietà di maggiore tenacità, resistenza all'usura e indurimento superficiale.

La formazione dello strato di rivestimento in Zinco è fondamentale influenzata da:

1. Temperatura del bagno di Zinco fuso;

2. Composizione dell'acciaio da zincare;
3. Composizione del bagno, elementi di lega utilizzati oltre allo Zinco stesso;
4. Tempo di contatto tra elemento da zincare e bagno di Zinco fuso;
5. Stato superficiale del manufatto da zincare.

La presenza di ulteriori elementi nell'acciaio da zincare, come ad esempio Carbonio, Silicio e Fosforo, risultano decisivi per la successiva formazione e per la velocità di crescita dello strato di zincatura mentre si ha la fase dell'immersione.

La reazione metallurgica Ferro – Zinco ha una velocità definita dalla seguente espressione:

$$W = K(T)t^{n(T)}$$

Dove:

- W: misura la quantità di Ferro, che per unità di area reagisce con lo Zinco, e forma le leghe che realizzano il rivestimento. È un indice della velocità di reazione.
- K: coefficiente adimensionale che dipende da temperatura e reattività dell'acciaio.
- t: è il tempo di immersione.
- n: esponente che caratterizza il tipo di reazione legato anch'esso dalla temperatura.

Per $n = 0.5$ si ottengono reazioni caratterizzate da un andamento parabolico, caratteristico della diffusione; per $n = 1$ invece si osservano leggi con un andamento lineare che manifestano reazioni di tipo dissolutivo.

Siccome la transizione tra i due andamenti possibili risulta essere brusca, solitamente la temperatura del bagno viene costantemente mantenuta intorno ai $440 - 460^{\circ}\text{C}$, il che permette delle variazioni di temperatura nel bagno di fusione, senza particolari effetti sullo sviluppo dello strato di rivestimento. Discostandosi da questi valori, si potrebbero riscontrare delle anomalie relativamente sia la composizione che la struttura cristallina.

In queste condizioni nella Zincatura a Caldo, il relativo tempo di immersione dei manufatti, si aggira tra 1.5 e 5 minuti, la differenza dipende dalla forma più o meno complessa dei manufatti e dal relativo spessore dei profilati, comunque è stato ampiamente verificato che nei primi minuti si verifica la maggiore crescita dello spessore. I tempi di immersione possono allungarsi ed arrivare anche a 15 minuti, nel caso in cui dobbiamo zincare manufatti di forma particolarmente complessa. Inoltre, come detto, i tempi di immersione possono variare anche in base allo spessore dei manufatti da zincare, ed è chiaro che i profilati particolarmente spessi richiedano un tempo maggiore al fine di permettere una migliore uniformità tra le loro temperature a quelle del bagno di Zinco fuso. I profilati più spessi, dopo l'estrazione si conservano caldi per un periodo più lungo

rispetto ai profilati più sottili, questo tempo maggiore influisce positivamente sulla cinetica di formazione dello strato protettivo.

Talvolta lo spessore del rivestimento, durante il processo di zincatura, è significativamente influenzato, dalla rugosità superficiale, a causa degli effetti di trascinarsi e per via dell'incremento della superficie da zincare. Nel caso di superfici dell'acciaio particolarmente ruvide, ad esempio nel caso di manufatti sabbiati con particelle molto spigolose, può accadere che la superficie stessa sarà nelle condizioni di trattenere una quantità maggiore di Zinco fuso e ciò determinerà uno spessore maggiore del rivestimento.

Un altro aspetto da considerare è la presenza di altri elementi di lega, infatti gli acciai sono leghe formate non solamente da Ferro e Carbonio, sicuramente questi elementi sono quelli presenti in maggiori quantità percentuali, ma di certo non sono gli unici presenti, e le possibili differenti composizioni dell'acciaio, a causa dell'aggiunta di metalli o di altri elementi, determinano una maggiore o una minore crescita dello spessore del rivestimento [1]. Tutto ciò si traduce in una maggiore o minore capacità di reazione, oltre che in una differenziazione relativamente ai processi di formazione e di crescita dello strato del rivestimento, a cui seguono diverse composizioni, proprietà ed aspetti.

Negli acciai molto spesso possono essere presenti elementi, come il Silicio e il Fosforo, tali elementi vengono aggiunti all'acciaio in quanto migliorano le proprietà meccaniche. Anche tali elementi però influenzano la reattività del processo di Zincatura stesso.

Se consideriamo proprio la reattività del processo di Zincatura a Caldo, gli acciai che necessitano di rivestimenti vengono distinti in quattro categorie [11] a seconda delle differenti percentuali di Silicio e Fosforo (Figura 2-25).

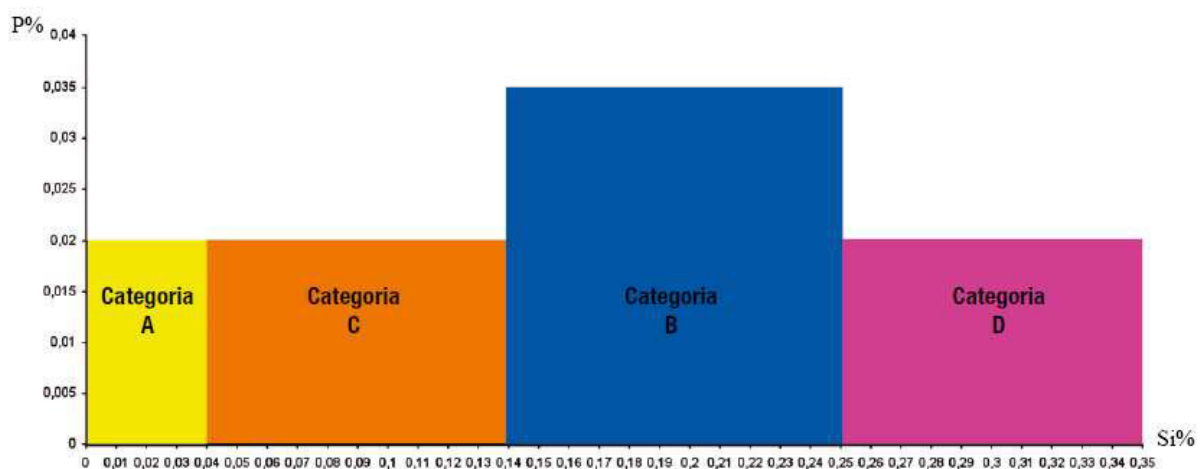


Figura 2-25: Classificazione acciai in funzione delle %Si e %P

Le caratteristiche del rivestimento in Zinco possono essere schematizzate in funzione di differenti percentuali di Silicio e Fosforo, tenendo conto della normativa UNI EN ISO 14713-2:2010 (Tabella 2.3).

NORMATIVA UNI EN ISO 14713	CARATTERISTICHE RIVESTIMENTO
<p>CATEGORIA A</p> <p>$Si \leq 0.04\%$; $P < 0.02\%$</p> <p>Per acciai laminati a freddo queste caratteristiche sono osservate quando la composizione dell'acciaio soddisfa la relazione: $Si + 2.5P \leq 0.04\%$</p>	<p>Acciai di questa categoria tendono ad ottenere rivestimenti regolari con superfici brillanti. La struttura del rivestimento include lo strato esterno di zinco.</p>
<p>CATEGORIA B</p> <p>$0.14 < Si \leq 0.25\%$; $P < 0.035\%$</p>	<p>Acciai di questa categoria determinano rivestimenti regolari ma con spessori maggiori. L'aspetto appare ancora brillante.</p>
<p>CATEGORIA C</p> <p>$0.04 < Si \leq 0.14\%$</p>	<p>Acciai di questa categoria (le composizioni chimiche rientrano nell'intervallo di Sandelin) possono formare rivestimenti eccessivamente spessi (resistenza ridotta ai danni da movimentazione per scarsa adesione al substrato). Il rivestimento ha un aspetto più scuro e tessitura più grossolana.</p>
<p>CATEGORIA D</p> <p>$Si > 0.25\%$</p>	<p>Acciai di questa categoria (le composizioni chimiche rientrano nell'intervallo di Iper Sandelin) determinano rivestimenti eccessivamente spessi (scarsa resistenza ai danni da movimentazione) con scarsa adesione al substrato. L'aspetto può andare dal grigio chiaro al grigio scuro con tessitura con o senza comparse di celle.</p>

Tabella 2.3: Caratteristiche classi acciai normativa UNI EN ISO 14713-2:2010

L'alluminio manifesta un carattere inibitore nei confronti della reazione Ferro – Zinco, nel caso in cui è presente nell'acciaio, accade che non sono presenti tutte le fasi tipiche dello strato di zincatura, nello specifico per questi acciai la zincatura appare molto brillante, ma con spessori minori. Può succedere che per tenori di alluminio molto elevati, risulta difficile anche ottenere rivestimenti che garantiscano i requisiti minimi indicati nelle normative. La presenza dell'alluminio inibirà la formazione della fase η .

Un altro elemento presente negli acciai è il Silicio, che ha caratteristiche contrarie all'alluminio, infatti quando è presente i rivestimenti zincati risultano essere più pesanti e gli strati di lega Ferro – Zinco più duri, e quindi anche più fragili, addirittura in alcuni casi, se questi elementi raggiungono dei valori molto elevati, potrebbe capitare che il rivestimento presenti delle disuniformità e spessori inconsueti.

Alcuni studi hanno permesso di verificare che presenze di quantità di silicio tra 0.03 – 0.12% sono in grado di aumentare la velocità di reazione Ferro – Zinco, ottenendo uno spessore del rivestimento visibilmente maggiore (Figura 2-26).

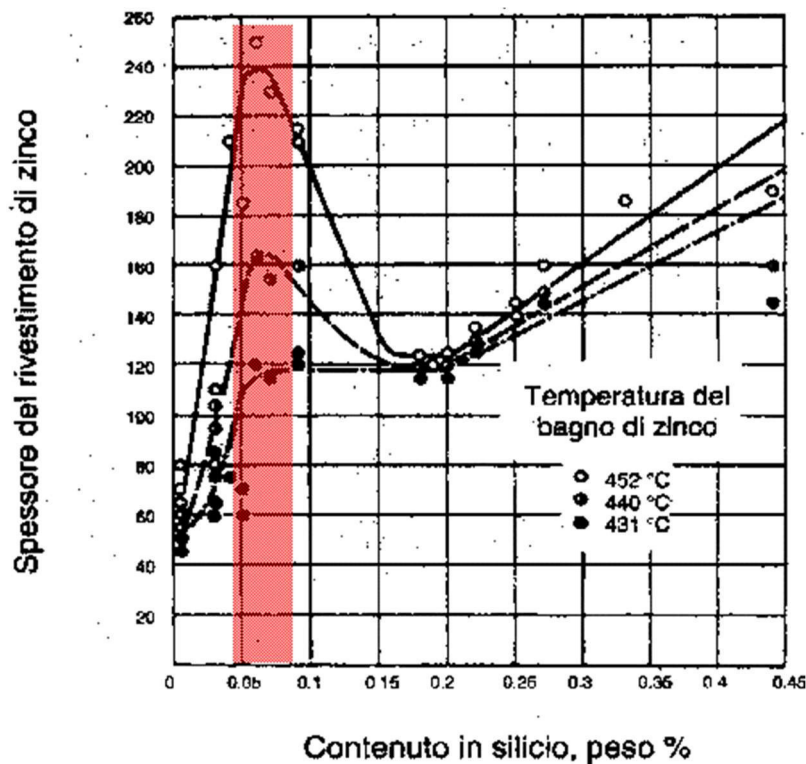


Figura 2-26: Spessore del rivestimento in presenza di Silicio

Questa peculiarità dovuta alla presenza del Silicio, che già abbiamo detto è conosciuta come effetto di Sandelin, si manifesta con un rivestimento il cui spessore è visibilmente maggiore (espresso in μm), nella figura precedente evidenziato dalla fascia rossa, ed è caratterizzato dall'aver un aspetto grigiastro, che può presentarsi sia a macchie che uniforme. Talvolta, in alcuni

acciai, si potrebbe verificare una condizione estrema, in cui la totalità del rivestimento risulta composta unicamente da strati di lega Ferro – Zinco, venendo meno totalmente la parte più esterna del rivestimento (fase η), che è quella contenente lo Zinco puro. In tali condizioni abbiamo una copertura maggiore, dal momento che è superiore lo spessore che protegge il sottostante acciaio, ma allo stesso tempo questa condizione si determina una minore aderenza.

Soffermando ancora l'attenzione sulla presenza di Silicio nell'acciaio, di recente è stato possibile osservare che talvolta anche con percentuali di Silicio nella norma, è molto importante andare a verificare le quantità percentuali di Fosforo. Questo elemento, aggiunto per incrementare la resistenza dell'acciaio, in situazioni con composizioni di Silicio al di sotto dello 0.03%, a causa dell'effetto combinato Silicio – Fosforo, può condizionare il processo di zincatura provocando un'amplificazione ulteriore dell'effetto Sandelin. Il superamento di questi problemi e la stabilizzazione dell'adeguatezza dell'acciaio, con la conseguente buona conclusione del processo stesso di zincatura, è possibile facendo riferimento alla successiva formulazione empirica:

$$Si + 2.5P \leq 0.09\%$$

Praticamente la somma tra il contenuto totale di Fosforo moltiplicato per il coefficiente 2.5 ed il contenuto complessivo di Silicio, deve dare come risultato un valore inferiore o uguale allo 0.09%.

Analizzando il contenuto di Carbonio si può affermare che se le quantità di quest'ultimo risultano superiori allo 0.35%, allora la velocità di reazione aumenta, con un conseguente aumento dello spessore. È fondamentale precisare che nel caso del Carbonio, è di fondamentale importanza la forma che esso prende all'interno della struttura stessa. Nel caso in cui il Carbonio si presenti sotto forma di Grafite, il tasso di crescita dello spessore si differenzia poco, ma se si manifesta sotto forma di Perlite o Martensite, il tasso di crescita può aumentare fino a 5 volte.

Tutte le considerazioni che stiamo facendo risultano essere fondamentali per quel che riguarda le modalità di protezione dai fenomeni corrosivi, infatti il tempo di durata della protezione del rivestimento in Zinco, è direttamente proporzionale allo spessore del rivestimento stesso, e quindi si può ben comprendere come nella esecuzione di un esatto processo di Zincatura, non solo a caldo, ma anche nelle altre varie tecniche ad oggi note, siano di fondamentale importanza tutte queste specifiche e queste considerazioni, insieme a tutti i parametri appena citati. Quanto stiamo dicendo, di conseguenza spiega anche i motivi relativi alla necessità di realizzare prodotti altamente performanti, specialmente in termini di uniformità ed omogeneità superficiale, tenendo ben in conto, tutte le problematiche che possono venir fuori con spessori eccessivamente elevati del rivestimento.

Appaiono più chiari i motivi per cui tantissime sono le ricerche e gli studi volti alla sempre migliore e approfondita comprensione dei meccanismi di crescita degli strati Ferro – Zinco ed il conseguenziale sviluppo di tecniche di controllo.

Risulta quindi necessario e fondamentale fare anche delle considerazioni per il bagno di Zinco fuso, questo di norma deve essere puro al 98%, tuttavia, ormai è chiaro che presenta al suo interno anche piccole quantità di altri metalli, che vengono abitualmente aggiunti come componenti tecnologici, oppure possono essere presenti perché sono impurità dello Zinco immesso. La presenza di altri elementi oltre allo Zinco è dovuta a vari motivi:

- Migliorare qualità estetica del rivestimento;
- Uniformare lo strato;
- Controllare la crescita dello spessore del rivestimento;
- Migliorare la resistenza alla corrosione;
- Incrementare le proprietà meccaniche.

Generalmente una composizione del bagno di Zinco fuso contiene oltre allo Zinco stesso, come mostrato nella tabella che segue anche tracce di (% in peso):

Piombo \cong 1%	Questo elemento viene aggiunto per sfruttare la sua influenza positiva sullo spessore, altresì anche per conferire un aspetto più brillante al rivestimento. Il piombo influenza la viscosità e la tensione superficiale dello Zinco e aiuta quest'ultimo a bagnare l'acciaio nel processo di zincatura. Rendendo la lega più fluida semplifica il deflusso dello Zinco in eccesso dalla superficie del manufatto in acciaio durante la successiva estrazione dalle vasche. L'azione del piombo è benefica anche nei confronti delle vasche stesse andandole a proteggere in quanto avendo il piombo un peso specifico maggiore rispetto lo Zinco, si andrà a depositare sul fondo della vasca creando un spessore tra vasca e manufatti e ciò faciliterà l'introduzione delle benne e l'operazione di estrazione sarà più agevole e verranno di conseguenza ridotte le possibilità di urti e danneggiamenti del fondo vasca. Ricordiamo che oggi l'utilizzo è però vietato a causa della sua tossicità.
Alluminio \cong 0.002%	Aggiunto anch'esso per l'influenza positiva nei riguardi delle migliorie apportate in termini di brillantezza e uniformità dello strato. Determina inoltre una riduzione della fioritura tipica della Zincatura con una diminuzione delle tipiche paillettes. Oggigiorno sono in via di sviluppo

	delle tecniche che prevedono leghe a più alto tenore di alluminio dell'ordine del 1 – 2%, ma ciò comporta un radicale cambiamento del processo di esecuzione della Zincatura dove l'operazione di flussaggio viene sostituita con l'elettrodeposizione con rame della superficie da zincare. In quest'ultimo caso i rivestimenti che si ottengono sono prevalentemente rivolti per l'industria automobilistica.
Stagno \cong 0.4 – 0.6%	E' un agente fluidificante. In alcuni casi si può arrivare anche a percentuali dell'1% e qui va prestata particolare attenzione per l'aggressività dello stagno nei riguardi della vasca di zincatura. Viene prevalentemente aggiunto per determinare un aumento della durezza.
Bismuto \cong 1%	Anch'esso è un agente fluidificante. Rappresenta in alcune circostanze un sostituto parziale del piombo. Viene aggiunto in quanto favorisce il controllo della crescita dello strato del rivestimento.
Magnesio \cong 0.03%	Aggiunto in queste percentuali contrasta la formazione della ruggine bianca.

Tabella 2.4: Composizione tipica del bagno di Zinco fuso

L'aggiunta di elementi chimici nei bagni di Zinco fuso è estremamente importante, non solo per una corretta riuscita del processo stesso di zincatura, ma anche relativamente all'ambiente ed al rischio di provocare problemi per la salute dell'uomo. A tal proposito, grazie a diversi studi, soprattutto negli ultimi decenni, è emersa l'esigenza di limitare al minimo la presenza del Piombo, per ridurre il più possibile l'impatto ambientale di quest'ultimo nel processo di deposizione. Il piombo può essere presente nel bagno di Zinco fuso, sotto forma di impurità provenienti dalle materie prime o come elementi dispersi nel bagno di Zinco, una ulteriore aggiunta di piccole quantità conferisce, come detto, un miglioramento qualitativo del rivestimento ottenuto, sia in termini di aspetto estetico che di prestazioni protettive. Il piombo però, è un metallo altamente tossico, causa rilevanti problemi se disciolto nelle falde acquifere, per tale motivo il suo utilizzo è fortemente controllato dalla Comunità Europea. Per questi motivi si cerca di limitare il suo utilizzo, e sono state avanzate soluzioni alternative, che comunque limita l'utilizzo a piccolissime percentuali, se non viene addirittura completamente evitato. Processi di zincatura che prevedono l'utilizzo dello Stagno [12]. Alcune ipotesi sono state avanzate da Fratesi, che ha studiato anche i possibili effetti indotti con diverse tipologie di bagni in termini di composizione chimica. Pistofidis ha invece evidenziato l'influenza che lo stagno presente nel bagno può avere rispetto allo spessore ed alla microstruttura del rivestimento protettivo che si viene a formare.

Vista la necessità di limitare la presenza del piombo nel bagno di Zinco fuso, diversi studi si sono concentrati sullo sviluppo di teorie e di nuove tecniche che non prevedano la presenza di quest'ultimo nel bagno di zinco fuso [10]. In particolare, è stato effettuato uno studio che ha messo a confronto una Zincatura a Caldo effettuata in un bagno la cui composizione era completamente priva di tracce di piombo, con una eseguita in un bagno tradizionale, e sono stati analizzati i risultati in termini di proprietà meccaniche dei componenti meccanici zincati. Prima è stata studiata la microstruttura ottenuta dal deposito di Zinco per individuare la possibile presenza di difetti e successivamente sono state eseguite delle prove di trazione monotone su campioni lisci ed intagliati, per determinare le proprietà meccaniche in termini di tensione di snervamento, di tensione di rottura, di allungamento a rottura e di effetto delle concentrazioni delle tensioni, e delle prove di meccanica della frattura su provini CT standard pre-criccati, per determinare gli effetti determinati dal processo di Zincatura sulla tenacità a frattura del materiale.

I provini utilizzati sono di un acciaio da costruzione S275J con una quantità di Silicio pari allo 0.035% e di Fosforo pari allo 0.025%. Nella tabella che segue sono riportate le composizioni chimiche complete dei due bagni di Zincatura:

Bagno	Zn	Fe	Ni	Pb	Cu	Sn	Bi	Ti	Mn	Cr
1	Bal.	0.024	0.041	1.008	0.028	0.052	0.053	0.007	0.004	0.004
2	Bal.	0.017	0.039	0.010	0.005	0.0001	0.073	0.007	0.004	0.003

Tabella 2.5: Composizione chimica dei due differenti bagni di Zinco

I provini utilizzati per le prove hanno tre differenti geometrie che vediamo nella seguenti figure:

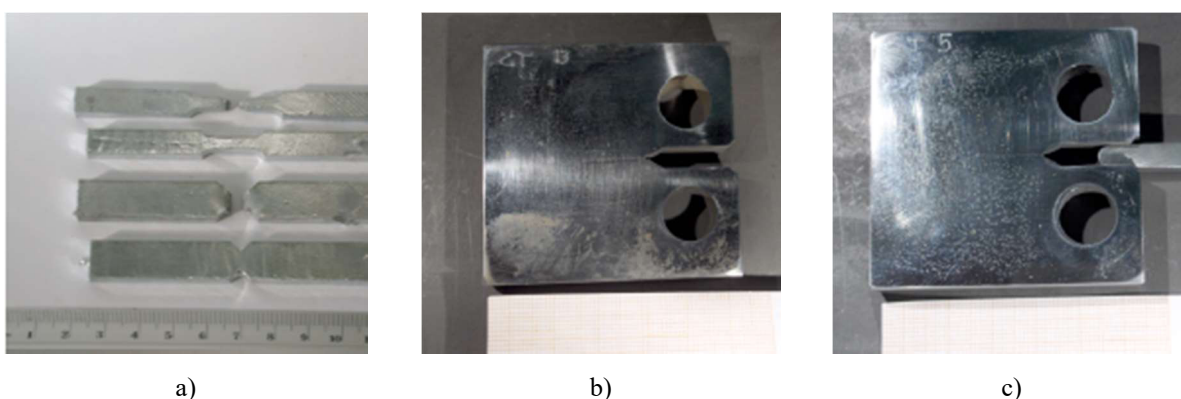


Figura 2-27: Geometrie provini utilizzati: a) A clessidra; b) Intagliati; c) CT

- a) Provino a clessidra: utilizzato per permettere di determinare le proprietà meccaniche a trazione.

- b) Provini intagliati: utilizzati per consentire di valutare l'effetto della concentrazione delle tensioni.
- c) Provini CT: utilizzati per le prove di tenacità a frattura (spessore 12 mm e larghezza 48 mm). Quest'ultima tipologia di provini è stata pre-fessurata a fatica prima del successivo processo di deposizione.

Il processo è avvenuto raggiungendo la temperatura di 450°C per circa 6 minuti con successivo raffreddamento in aria. Per individuare i possibili effetti negativi della Zincatura sulle proprietà meccaniche dei componenti difettati, i provini CT sono stati immersi nel bagno di Zinco fuso dopo aver indotto su quest'ultimi una fessura di fatica, in alcuni provini, per facilitare la penetrazione del bagno di Zinco all'interno della fessura, si è reso necessario l'utilizzo di una chiavetta applicata tra i lembi con un carico di apertura pari a 5 kN. Successivamente sono state realizzate delle sezioni trasversali sui provini, per poter osservare la microstruttura. Prima di analizzare al microscopio ottico a scansione (SEM) le varie microstrutture, ed evidenziarle al meglio, vari provini sono stati prima sottoposti ad attacchi metallografici con 2% Nital. Per le prove meccaniche è stata utilizzata una macchina servoidraulica. Sia i campioni a clessidra che quelli intagliati, sono stati testati attraverso un test in controllo di spostamento, con una velocità iniziale di spostamento di deformazione di $10^{-3} s^{-1}$, mentre i campioni CT, prima sono stati sottoposti a carichi ciclici, tenendo costante la variazione del fattore di intensità delle tensione $\Delta K = 25 MPa\sqrt{m}$ e rispettando la normativa ASME E-399, e successivamente sono stati fessurati a fatica. I due rivestimenti in Zinco ottenuti dai due differenti bagni sono qui di seguito riportati:

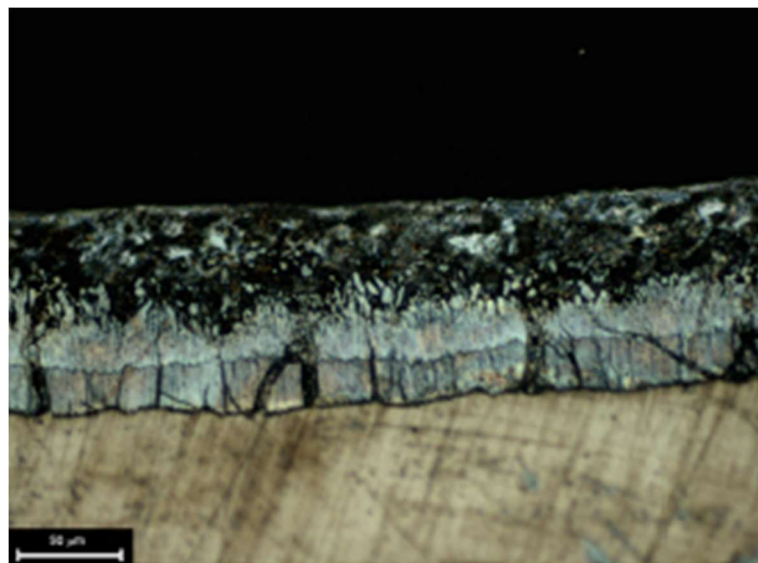


Figura 2-28: Rivestimento ottenuto dal bagno 1 (Pb = 1.008%)

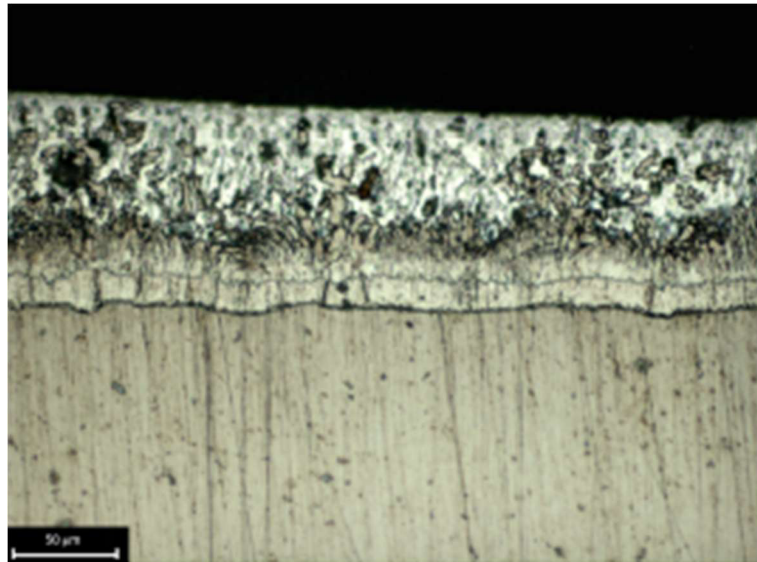


Figura 2-29: Rivestimento ottenuto dal bagno 2 (Pb = 0.010%)

Le morfologie ottenute dai due bagni sono abbastanza simili tra loro, in entrambe è possibile verificare la presenza di alcune fessure, soprattutto nella fase δ , dovute principalmente al processo di deposizione. Entrambi gli spessori hanno un valore di circa $100 \mu m$. Ed anche in termini di proprietà meccaniche, ricavate dai provini a clessidra, non è emersa alcuna differenza significativa nella duttilità del materiale tra i provini investigati, in pratica i due differenti bagni hanno prodotto risultati sostanzialmente simili.

Di seguito riportiamo un quadro riassuntivo delle proprietà meccaniche ottenute dai due differenti bagni.

	E [GPa]	σ_y [MPa]	UTS [MPa]	σ_F [MPa]	E.T [%]
Bagno 1	205	350	420	1530	45
Bagno 2	205	335	420	1490	50

E: Modulo elasticità, σ_y : Tensione di snervamento, UTS: tensione ultima di rottura, σ_F : tensione vera di rottura, E.T.: Elongazione totale

Tabella 2.6: Proprietà Meccaniche rilevate dai due differenti bagni

Per investigare la possibile influenza del processo di Zincatura nelle zone in cui i provini presentano gli intagli, sono stati esaminati campioni con intagli laterali a V, il cui raggio di intaglio è pari a 2 mm. Anche in questo caso non sono emerse particolari differenze tra i due bagni, sia in termini di limite elastico che in termini di carico ultimo (Tabella 2.7).

	$\sigma_{nom,el}$ [MPa]	$\sigma_{nom,max}$ [MPa]
Bagno 1	385	490
Bagno 2	390	495

$\sigma_{nom,el}$: tensione nominale al limite elastico sulla sezione netta;
 $\sigma_{nom,max}$: tensione nominale massima sulla sezione netta

Tabella 2.7: Proprietà Meccaniche in presenza di intagli nei due differenti bagni

Infine, le verifiche si sono concentrate sull'effetto esercitato dal processo di zincatura su componenti che presentano eventuali difetti prima della deposizione del rivestimento in Zinco, in questo caso i provini CT sono stati fessurati a fatica ed immersi nel bagno di zincatura.

Anche in questo caso si è potuto rilevare che il processo di zincatura, nei due differenti bagni, non ha prodotto nessuna differenza particolare in termini di infragilimento del substrato, ed in entrambi i casi si è potuto apprezzare un effetto benefico del bagno sulla resistenza a frattura, in termini di fattore di intensità delle tensioni K_Q , confrontando il manufatto in questione prima e dopo il trattamento nei due differenti bagni (Tabella 2.8).

	K_Q [MPa \sqrt{m}]	
	Valore medio	Deviazione Standard
Pre-zincatura	65.2	2.2
Bagno 1	73.8	3.2
Bagno 2	73.1	2.5

Tabella 2.8: Risultati Proprietà Meccaniche provini CT

Nella figura seguente, è stato riportato l'andamento tipo della relazione tra il fattore di intensità delle tensioni K e lo spostamento di apertura del campione CMOD, calcolato su 3 provini CT. Si può osservare come il trattamento di zincatura ritarda la deviazione della linearità rispetto al caso che non prevede il trattamento.

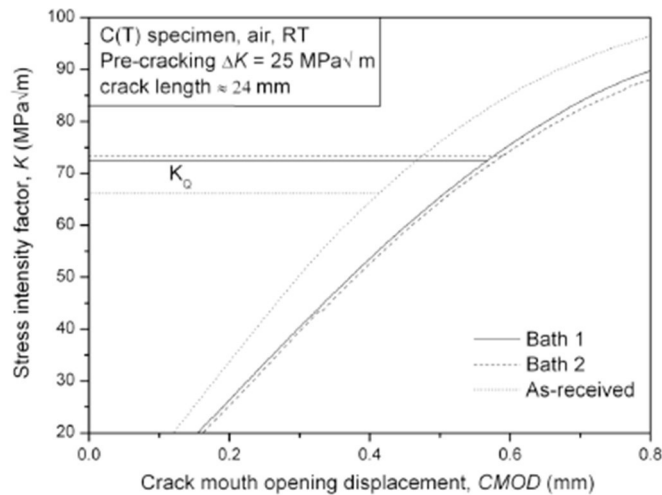


Figura 2-30: Relazione K-CMOD

Ciò che è emerso da questo studio è che l'utilizzo durante il processo di Zincatura di due differenti bagni di Zinco fuso, uno contenente Piombo, l'altro con percentuali praticamente trascurabili, ha generato dei rivestimenti protettivi in Zinco sostanzialmente simili, sia dal punto di vista morfologico e strutturale che dal punto di vista delle proprietà meccaniche ottenute. Sono state evidenziate delle fessure, ma non è stata rilevata la possibilità di propagazione nelle tre diverse tipologie di provini utilizzati [13].

Infine si è potuto anche verificare come il deposito in Zinco, non generi anomalie nella composizione chimica del substrato, ma anzi eserciti un'azione benefica, relativamente alla capacità di riparazione del difetto, grazie allo smussamento all'apice del difetto, che ha determinato un incremento del carico statico necessario all'avanzamento della fessura nelle prove di meccanica della frattura.

2.1.5 Influenza del Nichel

L'aggiunta nel bagno di Zincatura di piccole quantità di elementi di Lega come Mg, Al, Ni e Pb è nota per conferire un miglioramento qualitativo del rivestimento dello strato di Zinco (in particolare l'aggiunta di Pb), ma anche per conferire un netto miglioramento per quanto riguarda le proprietà fisiche e meccaniche e la resistenza stessa alla Corrosione (es. Rivestimenti in Zn – Ni). Il rivestimento di Zinco ottenuto mediante il Processo di Zincatura a Caldo contenente Nichel disperso nel sottostrato, mostra sostanziali miglioramenti in termini sia di prestazioni fisiche che galvaniche [14]. Con l'aggiunta di Nichel nel sotto strato, il rivestimento risconterà una migliore aderenza, minore porosità e migliore durezza.

L'aggiunta di Nichel si traduce inoltre in spessori del rivestimento più sottili e in una migliore resistenza alla corrosione, la sua presenza è considerata vantaggiosa in quanto favorisce la

diffusione dello stesso Zinco e va a formare compatte fasi di leghe interne durante la galvanizzazione.

La presenza di Nichel, che arreca vantaggi in termini di prestazione fisiche e meccaniche rispetto ad un bagno di Zinco fuso tradizionale, è sempre più spesso oggetto di studi su come sia possibile migliorare ulteriormente la tecnica di Zincatura a Caldo rispetto all'aggiunta di tale elemento chimico, e ciò è reso possibile anche grazie al basso costo del rivestimento se confrontato con altre tecnologie oggi note, ma anche per la sua lunga protezione e alla facilità di realizzazione dello strato protettivo stesso.

I sistemi di rivestimento Zn – Ni sono tra i più efficienti sistemi di rivestimento di Zinco oggi noti, questa lega presenta una resistenza alla corrosione sei volte superiore rispetto quella posseduta dai rivestimenti in Zinco puro.

Questi rivestimenti in lega Zn – Ni possiedono migliori caratteristiche rispetto il rivestimento in Zinco puro in termini di:

- Alta resistenza alla corrosione;
- Migliore saldabilità;
- Spessore uniforme;
- Buona verniciabilità;
- Maggiore aderenza.

Per giungere a questi risultati e conclusioni sui benefici arrecati dal Nichel è stata considerata una nuova tecnica di Zincatura a Caldo contenente Nichel disseminato nei sottostrati. Nello specifico si è venuto a formare uno strato di Nichel disperso su una pretrattata superficie di acciaio tramite una placcatura elettrolitica. Successivamente l'acciaio al Nichel è stato sottoposto al processo di Zincatura a Caldo. Per questo studio sono stati considerati dei provini in acciaio di dimensione 5x5x0.1 cm con la seguente composizione chimica:

- Carbonio = 0.90%
- Manganese = 0.34%
- Fosforo = 0.36%
- Alluminio = 0.02%

La procedura seguita è stata articolata nei seguenti passi:

- Trattamento delle superfici: i provini sono stati accuratamente abrasi con carte abrasive per ottenere superfici lisce e fini. Successivamente i provini sono stati sgrassati utilizzando una soluzione di Idrossido di Sodio e Acido Cloridrico al fine di garantire l'assenza di qualunque ossido sulla superficie. I provini sono stati quindi infine puliti con acqua distillata e asciugati per la successiva placcatura elettrolitica.

- Deposito di Nichel: il bagno è costituito da solfato di Nichel, ipofosfito di Sodio e acido Succinico. I provini sono stati sottoposti direttamente alla placcatura senza attivazione chimica o sensibilizzazione. Il bagno contenente la placcatura è stato mantenuto ad 80°C e il processo di deposito è stato mantenuto per 30 minuti. Il Nichel si è sparsa in maniera dispersiva.
- Galvanizzazione per immersione a caldo: successivamente alla fase di rivestimento di Nichel elettrolitico, i provini sono stati puliti a fondo mediante acqua distillata. Nella fase successiva la superficie è stata leggermente abrasa utilizzando carte abrasive al fine di favorire la reazione acciaio – Zinco fuso nel processo di immersione a caldo. Il bagno di Zinco fuso è stato mantenuto ad una temperatura di $450 \pm 10^\circ\text{C}$ per un tempo di immersione di 10-15 secondi. L'eccessivo quantitativo di Zinco è stato rimosso con aria calda.
- Caratterizzazione fisico – chimica: i provini galvanizzati sono stati soggetti alla prova di durezza Vickers secondo la normativa ASTM E384-899. Al fine di determinare l'aderenza tra il rivestimento in Zinco e il substrato è stata eseguita una prova di piegamento dove i provini sono stati piegati fino a far diventare parallele le due estremità. Successivamente la superficie è stata ispezionata visivamente per riscontrare la presenza di difetti o fessure. I provini sono stati poi soggetti alla prova di saldabilità facendo riferimento alla normativa ASTM B 571-79. La porosità dei provini è stata valutata con il test di ferroxyl.
- Caratterizzazione elettrochimica: le prestazioni dei rivestimenti sono state valutate mediante misure sulla polarizzazione, mentre il grado di corrosione è stato valutato tenendo conto delle differenze di peso.

Cessate queste fasi preliminari e procedurali della prova si è giunti ai risultati. La composizione del substrato può influenzare significativamente il processo d'immersione e le prestazioni del rivestimento a caldo. Il cambiamento nella composizione oltre ad influenzare l'indice di attaccamento dello zinco fuso sull'acciaio va ad influenzare anche il modo di attaccarsi a date temperature di galvanizzazione. Il substrato ha mostrato buone caratteristiche di rivestimento quando comparato con quello di altri substrati inizialmente scelti per gli studi preliminari. L'ottimizzazione del tempo per il rivestimento è necessaria per controllare lo spessore e il contenuto di Fosforo. In questo caso il contenuto di Fosforo è risultato essere inferiore all'1% e pertanto non ha avuto alcuna influenza sul processo. Nel valutare l'aderenza del rivestimento che come detto è stata valutata eseguendo delle prove di piegamento eseguite a 90°C, non sono state riportate fratture o fessure. Questa migliore aderenza è da attribuire alla migliore diffusione dello

Zinco nel substrato di acciaio. La reazione delle leghe Ferro – Zinco è stata agevolata dalla presenza del Nichel disponibile sotto il rivestimento. Il campione presentante Nichel disperso ha mostrato un valore di durezza pari a 73 HV contro i 50 HV del rivestimento che non prevede aggiunte di Nichel.

Queste migliorie sono da attribuire a miglioramenti metallurgici su tutti:

- Affinamento grano;
- Stratificazione compatta;
- Spessore uniforme del rivestimento.

Tramite l'aggiunta di Nichel lo spessore di rivestimento in Zinco ottenuto è risultato pari a 30 μm , più basso quindi di un normale rivestimento in bagni tradizionali. La formazione del composto ternario Zinco – Nichel – Ferro agisce come barriera interna facilitando di fatto la formazione di fasi di lega più compatte. Il substrato è risultato compatibile con la saldatura ed il rivestimento non ha mostrato sfilature o rigonfiamenti e tutto ciò ha assicurato leghe idonee e migliore forza del rivestimento dello strato zincato. L'aggiunta di Nichel si è tradotta inoltre in una riduzione di peso dei manufatti zincati [15]. Con la presenza di Nichel sono stati quindi ottenuti i seguenti miglioramenti:

- Miglioramenti per le proprietà meccaniche, soprattutto la durezza e la saldabilità dei manufatti;
- Riduzione dello spessore del rivestimento e grado di corrosione del rivestimento galvanizzato;
- Facilità di diffusione dello Zinco nel Ferro e formazione di strati più uniformi;
- Riduzione del grado di corrosione dovuta alla formazione di una superficie liscia e non porosa del rivestimento.

Essendo la lega Zinco – Nichel promotrice della formazione di depositi compatti ed uniformi che garantiscono quindi una perfetta adesione del successivo strato di vernice, ciò spiega i perché di come questo trattamento sia oggi uno dei più utilizzati nel settore dell'automotive e dell'industria automobilistica nel senso più generale, dove è sempre più richiesta una maggiore resistenza alla corrosione ed una più performante adesione di strati di vernici.

2.2 Durezza del rivestimento

Le proprietà meccaniche del rivestimento protettivo variano lungo lo spessore, a causa della presenza delle diverse leghe Fe-Zn.

Per quanto riguarda la durezza meccanica, gli acciai dolci più comuni presentano durezza intorno ai 160 HV (Vickers). Gli strati di lega più interni sono più duri dell'acciaio del substrato, raggiungendo valori intorno a 240HV. Essi, inoltre, conferiscono all'acciaio zincato una migliore resistenza all'usura e tenacità. Lo zinco superficiale, invece, è più "morbido" e pertanto, oltre a proteggere l'acciaio dalla corrosione è in grado di assorbire eventuali colpi, agendo come una sorta di ammortizzatore. Nel caso di urti piuttosto violenti, a proteggere l'acciaio interverrebbero gli strati sottostanti di maggiore durezza. I rivestimenti che non superano gli 80-100 μm sono quelli in grado di resistere alle sollecitazioni maggiori, in particolare a quelle impulsive.

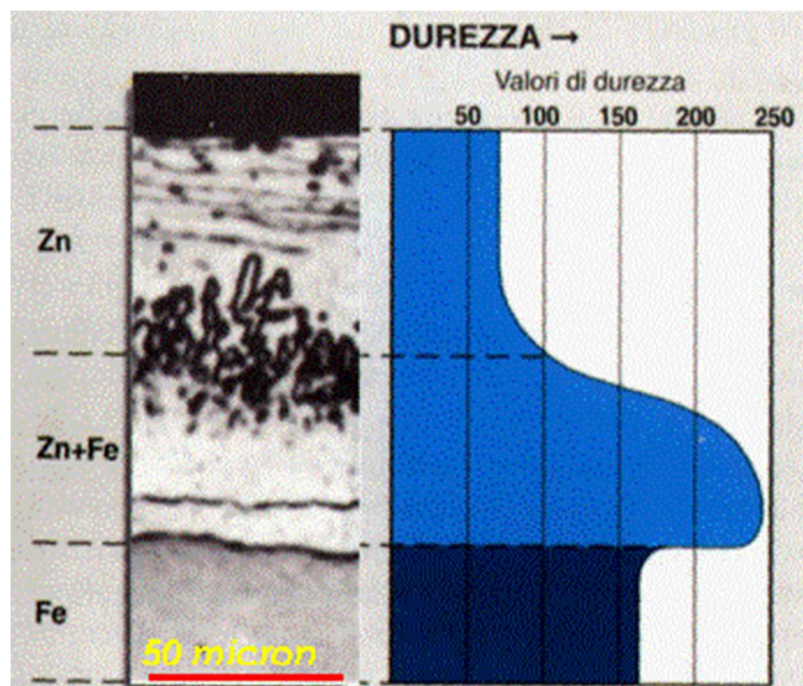


Figura 2-5: Durezza del rivestimento protettivo.

Come si evince dal diagramma, lo strato più duro del rivestimento è quello in prossimità della fase Γ : essa, infatti, è quella che presenta il tenore di ferro più elevato.

2.3 Durata del rivestimento

Il processo di Zincatura a Caldo consente quindi di ottenere una protezione molto efficiente, le cui caratteristiche sono strettamente legate alle condizioni ambientali ed influenzate da numerosi fattori quali:

- Inquinamento;
- Acidità;

- Temperatura;
- Composizione acqua;
- Agenti atmosferici.

Questi fattori non agiscono quasi mai separati, ma simultaneamente [16]. La UNI EN ISO 14713 è la normativa che specifica quali possono essere le perdite annuali medie di spessore del rivestimento zincato e ci consente di supporre la velocità di corrosione dello strato di zinco, e di conseguenza permette di prevedere una durata indicativa del rivestimento protettivo.

Per usare questa normativa è basilare identificare la cosiddetta “categoria di corrosività”, ovvero identificare l’aggressività dell’ambiente a cui fa riferimento la normativa ISO 9223.

Nella tabella seguente vengono riportati i valori di riduzione media annuale di spessore di Zinco previsti, in relazione a sette diversi ambienti di esposizione:

Codici	Categoria di Corrosività	Rischio di Corrosione	Velocità di Corrosione; perdita media spessore Zinco [$\mu\text{m}/\text{anno}$]
C1	Interno; asciutto	Molto basso	<0.1
C2	Interno; condensa occasionale Esterno; area rurale esposta nell’entroterra	Basso	Da 0.1 a 0.7
C3	Interno; alta umidità, leggero inquinamento dell’aria Esterno; area entroterra urbana o area costiera urbana	Medio	Da 0.7 a 2
C4	Interno; piscine, impianti chimici, ecc. Esterno; area industriale entroterra o area costiera urbana	Alto	Da 2 a 4
C5	Esterno; area industriale con alta umidità o area costiera ad alta salinità	Molto alto	Da 4 a 8

CX	Esterno; condense permanenti e/o elevato inquinamento da attività produttive	Molto alto	Da 8 a 25
Im2	Acqua marina in regioni temperate	Molto alto	Da 10 a 20

Tabella 2.9: Categorie di Corrosività normativa UNI EN ISO 14713

Il Biossido di Zolfo (SO_2) è il primo agente nella corrosione in ambiente atmosferico e risulta essere decisivo in relazione alla velocità di corrosione dello strato del rivestimento. Con una umidità del 70%, la velocità di corrosione risulta essere direttamente proporzionale alla concentrazione di biossido di zolfo, mentre di minore influenza è la presenza di altri inquinanti come sali, CO, NO_x .

Per durata di servizio si intende l'intervallo di tempo che passa dall'applicazione del rivestimento protettivo iniziale, fino al deterioramento dello stesso, che rende necessarie le operazioni di manutenzione per il ripristino della protezione del metallo base. Sempre nella normativa UNI EN ISO 14713, si fa riferimento ad una ipotesi della durata di servizio, l'aspettativa di tale durata è riportata nella successiva tabella 2.10, dove è stata preso come riferimento un rivestimento zincato dello spessore di 70 μm e la composizione dell'aria rilevata tra il 1990 e 1995;

ATMOSFERA	DURATA IN ANNI
Rurale	30 – 35
Urbana	18 – 20
Industriale	8 – 10
Marina	18 – 25

Tabella 2.10: Durata di un rivestimento zincato con spessore 70 μm

Con le tradizionali vernici o antiruggini si riescono a garantire capacità protettive per periodi di tempo generalmente inferiori ai dieci anni, mentre, come specificato nella tabella, possiamo vedere che le durate dei rivestimenti in zinco raggiungono tempi decisamente superiori.

E comunque il trattamento di Zincatura, come protezione da acciaio, non deve essere mai utilizzato da solo, se ci troviamo in presenza di:

- Soluzioni Acide
- Soluzioni Alcaline Forti

L'acidità è l'aggressore principale dei rivestimenti in Zinco. Per i valori del pH inferiori a 5.5 si verifica che il grado di corrosione avanza con una velocità molto elevata. Per fare un esempio di acidità, possiamo pensare alle piogge acide, che scaturiscono dal passaggio di precipitazioni in atmosfere particolarmente inquinate, ciò comporta uno smisurato arricchimento di ioni H^+ . In ambienti particolarmente inquinanti, come ad esempio, quelli urbani e quelli industriali, lo Zolfo e gli ossidi derivanti, in presenza di umidità, rivelano una forte capacità di rovinare parzialmente il rivestimento superficiale, compromettendo gli strati metallici inferiori e agevolando l'avanzamento della corrosione. I rivestimenti in Zinco sono capaci di resistere fino a valori del pH pari a 12.5. Per quanto riguarda le zone costiere, la resistenza della zincatura è legata alla presenza di cloruri nell'atmosfera. Gli acciai zincati a caldo presentano una buona resistenza all'aggressività dell'acqua di mare grazie alla presenza di ioni di calcio e di magnesio che, ostacolando l'azione dei cloruri, facilitano la formazione di strati protettivi. Considerazioni analoghe valgono per le acque dolci, in relazione alla presenza di Calcio e di Magnesio, che facilitano la passivazione dello Zinco superficiale, ossia la formazione di uno strato di ossido di Zinco inerte, che svolge un'azione di protezione relativamente allo Zinco stesso dal contatto con l'acqua. Nella seguente figura è riportata la previsione della durata (espressa in anni) dello spessore del rivestimento (espresso in μm) in base all'ambiente di esposizione.

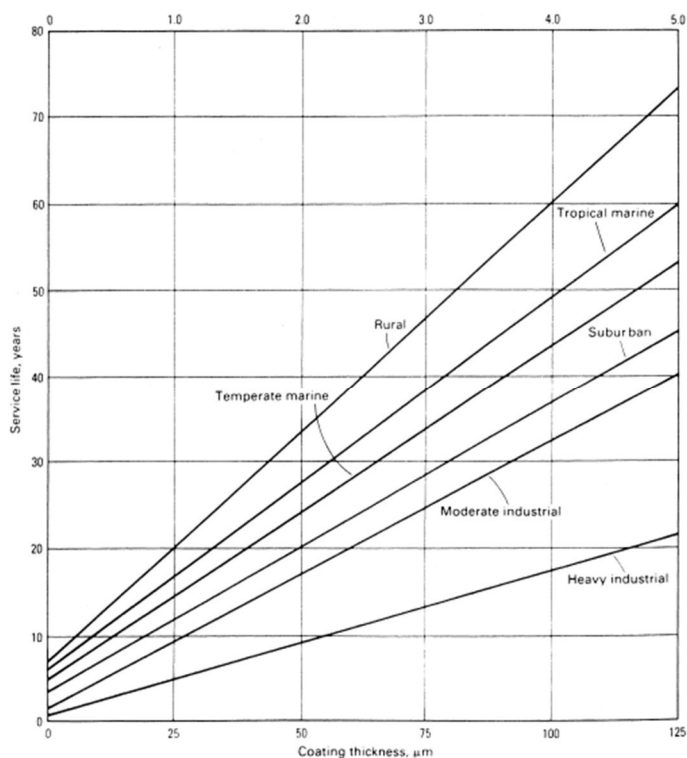


Figura 2-31: Durata rivestimento in funzione dell'ambiente

CAPITOLO 3. ZINCATURE TRADIZIONALI ED INNOVATIVE

3.1 Obiettivo del lavoro

Gli obiettivi di questo lavoro sono l'individuazione delle fasi intermetalliche che si manifestano in un acciaio, dopo che quest'ultimo è stato zincato mediante un processo di zincatura a caldo, e una successiva caratterizzazione meccanica delle fasi intermetalliche effettuata mediante prove di flessione, verificando l'influenza della presenza di diversi elementi di lega nel bagno di zincatura e variando i tempi di immersione. La relazione tra le caratteristiche meccaniche del rivestimento e i parametri del processo di zincatura a caldo può essere compresa analizzando la cinetica degli sviluppi del rivestimento. In effetti, le caratteristiche meccaniche possono essere profondamente modificate dalle fasi intermetalliche. Per questo motivo, per il miglioramento delle proprietà meccaniche è necessario supervisionare le fasi presenti nella composizione del rivestimento. Nella letteratura scientifica, ci sono alcuni modelli che considerano lo sviluppo cinetico delle fasi intermetalliche. Considerare sia i fenomeni di interdiffusione tra atomi di Zinco e Ferro, sia la stabilità delle fasi per una composizione chimica precisa, è sostanziale per anticipare lo spessore della fase [17]. La formazione e la propagazione delle crepe possono essere anticipate attraverso un modello di danneggiamento, che dovrebbe essere sviluppato analizzando i micromeccanismi di danno delle fasi intermetalliche. In questa mia attività, il processo di zincatura a caldo è stato applicato su campioni di acciaio a basso tenore di Carbonio, considerando diverse composizioni del bagno. Quindi, i rivestimenti ottenuti sono stati analizzati mediante microscopico ottico, analizzando ed individuando la formazione di diverse fasi intermetalliche, a seconda della composizione del bagno.

Per la realizzazione di questo lavoro sono stati considerati 5 differenti bagni. Un primo bagno contenente Zinco fuso al 100%, un secondo bagno in cui oltre allo Zinco è presente una percentuale in peso di Piombo pari all'1%, un successivo bagno contenente una percentuale di Alluminio del 5%, un quarto bagno con una percentuale di Stagno del 3% ed infine un ultimo bagno contenente una percentuale di Titanio pari allo 0.5%. L'acciaio preso in considerazione per questo studio, sottoposto al processo di zincatura nei vari bagni esaminati e per i tempi d'immersione considerati, è un acciaio a basso tenore di Carbonio con la seguente composizione chimica:

Carbonio 0.090

Silicio 0.167

Manganese 0.540

Fosforo 0.010

Zolfo 0.004

Azoto n.d.

Alluminio 0.051

Nello specifico sono stati realizzati mediante tranciatura da laminati di acciaio, e poi utilizzati, dei provini rettangolari dalle dimensioni di 50 mm di lunghezza, 25 mm di larghezza e 3 mm di spessore. Per ogni provino sono stati inoltre eseguiti due fori dal diametro di 5 mm per agevolare le operazioni di zincatura e per consentire un corretto afferraggio nella macchina per le successive prove di flessione.

3.2 Preparazione dei provini

I provini utilizzati per le analisi e gli studi sono stati ricavati da una lamina in acciaio ed hanno, come già specificato, una forma rettangolare di lunghezza 50 mm, larghezza 25 mm e 3 mm di spessore. Attraverso l'operazione di tranciatura, su di un laminato di acciaio al Carbonio per stampaggio, è stato ottenuto l'insieme dei provini utilizzati nel processo di zincatura a caldo e nelle successive prove. All'estremità di questi provini sono stati realizzati due fori per consentire il corretto afferraggio durante le operazioni di zincatura e per il successivo posizionamento del provino sul meccanismo utilizzato per le varie prove di flessione. La prima fondamentale operazione del processo di zincatura a caldo è rappresentata dalla preparazione della superficie da zincare. È una fase delicata e da svolgere con attenzione, poiché svolge un ruolo fondamentale sulla futura qualità del rivestimento protettivo stesso, affinché quest'ultimo sia omogeneo e privo di difetti. La preparazione del provino viene eseguita prima del processo stesso di zincatura e serve ad eliminare le varie impurità superficiali rappresentate da grassi, residui di vernici e prodotti di ossidazione.

L'operazione di preparazione del provino consta di quattro fasi, cosiddette di pre-zincatura, che riportiamo di seguito:

- Sgrassaggio: procedimento per immersione, degli articoli in acciaio, in vasche contenenti delle soluzioni acquose di tensioattivi a una concentrazione indicativa del 10%. Scopo della fase è eliminare dalla superficie dei pezzi eventuali presenze di oli da taglio, oli per etichettature di imballaggio, etc., lasciati dalle precedenti lavorazioni meccaniche. La soluzione è ripristinata mediante aggiunta di acqua e prodotti tensioattivi.
- Decapaggio: procedimento per immersione in soluzione 18% H_2SO_4 alla temperatura di 50°C, al fine di eliminare dalla superficie dei pezzi trattati, gli ossidi di ferro generati dal processo di produzione e lavorazione dell'acciaio, che impediscono il conseguente sviluppo del fenomeno

di interdizione tipico della zincatura a caldo. La soluzione è ripristinata mediante aggiunta di acqua, acido cloridrico commerciale e inibitori di corrosione.

- Flussaggio: procedimento per immersione dei vari provini in vasca contenente una soluzione di sali di cloruro di zinco e cloruro d'ammonio eseguito a temperatura ambiente. Lo scopo è ricoprire la superficie dei pezzi con un film di sale protettivo che preserva i pezzi, in attesa di essere zincati, da possibili ossidazioni che ne impedirebbero la zincatura. La soluzione è ripristinata mediante aggiunta di acqua e di sali di cloruro di zinco e cloruro di ammonio.

- Essiccazione: eseguita utilizzando aria corrente calda alla temperatura di 50°C per riscaldare il materiale prima di essere zincato.

Tra le prime operazioni effettuate sono state eseguite alcune operazioni di risciacquo delle superfici in acqua di rete, in modo da eliminare residui nelle soluzioni successive, stando attenti, in particolar modo, alla possibile formazione di ossidi, soprattutto nella fase di decapaggio.

3.3 Tipologie di bagni considerati

Le fasi di pre-zincatura descritte vengono seguite dalle fasi della zincatura a caldo vera e propria. Le immersioni nei bagni di zincatura sono state svolte in modo continuo, per evitare possibili bruciature del sale di flussaggio, mentre le estrazioni sono state effettuate in modo tale da garantire il deflusso dello zinco fuso in eccesso, stando fermi per 4 secondi.

In questo lavoro sono stati considerati 5 differenti bagni:

1. FS Zn: bagno contenente zinco fuso al 100%
2. FS Zn – Pb 1%: bagno in cui è presente una % in peso di Piombo pari all'1%
3. FS Zn – Al 5%: bagno contenente una % in peso di Alluminio pari al 5%
4. FS Zn – Sn 3%: bagno contenente una % in peso di Stagno del 3%
5. FS Zn – Ti 0.5% bagno contenente una % in peso di Titanio pari allo 0.5%

Il processo di zincatura è stato eseguito ad una temperatura di 460°C, e per ognuno di questi 5 differenti bagni sono stati inoltre utilizzati 5 differenti tempi di immersione per ottenere i vari provini zincati.

Questi tempi sono qui di seguito riportati:

1. 15 secondi
2. 60 secondi
3. 180 secondi
4. 360 secondi

5. 900 secondi

I provini in tutte le condizioni investigate, sia come bagno utilizzato che come tempo di immersione, una volta estratti, sono stati lasciati raffreddare in aria calma al fine di ridurre la possibilità di formazione di cricche di natura termica. Una volta ottenuti i provini opportunamente zincati con le varie opzioni possibili, sono state eseguite le prove di flessione rispettivamente a 10°, 20°, 30° di angolo di flessione utilizzando l'attrezzatura di Duncan, opportunamente montata su una macchina che esegue normalmente prove di trazione (macchina elettromeccanica da 100 kN, Galdabini), al fine di poter evidenziare l'influenza dei 5 differenti bagni ed i 5 differenti tempi di immersione sulla formazione delle fasi intermetalliche che si presentano nei vari provini. Alla fine, le sezioni sottoposte a flessione sono state ispezionate ed osservate al microscopio ottico LOM e sono state analizzate le tipologie di danneggiamento delle fasi intermetalliche e le varie caratteristiche.

3.4 La prova di Flessione

L'utilizzo di manufatti in acciaio ha avuto nel tempo una diffusione sempre maggiore in tantissimi ambiti, per questo i rivestimenti protettivi realizzati, al fine di conferire agli stessi dei miglioramenti in termini di resistenza alla corrosione, hanno assunto una notevole importanza [18]. Come ampiamente illustrato nella prima parte del lavoro, la zincatura, per le sue notevoli proprietà anticorrosive, a cui va aggiunta la non trascurabile economicità, assume una rilevante importanza e i Paesi maggiormente industrializzati registrano ogni anno significativi aumenti nella produzione e conseguente utilizzo di acciai zincati.

Come già evidenziato i maggiori settori di utilizzo sono quello delle costruzioni e del settore dei trasporti, dove quindi le proprietà anticorrosive dei materiali assumono un'importanza fondamentale. Un altro settore che ha evidenziato un sensibile aumento dell'utilizzo e del consumo di acciaio zincato è quello dell'industria automobilistica. Dall'ampio utilizzo e dai relativi campi, si spiega come mai sia importante determinare le caratteristiche meccaniche di un acciaio zincato, e a come il processo di zincatura possa andare a modificare le caratteristiche resistenziali rispetto un acciaio non rivestito.

Alcune di queste informazioni si possono ottenere mediante una classica prova di trazione, tuttavia un ampliamento della conoscenza delle proprietà meccaniche dei vari rivestimenti protettivi realizzati può essere ottenuto mediante una prova di flessione [19] [20].

La prova di flessione consente, infatti, di determinare il modulo di Young e di stimare la tensione di rottura dei materiali, questa tensione viene indicata come tensione di rottura a flessione σ_{rf} . Le prove di flessione possono essere di due tipi: eseguita a 3 punti oppure a 4 punti.

Nella prova a 3 punti, i provini sono vincolati con due appoggi nella parte inferiore e vengono caricati al centro da un cuneo solidale alla traversa mobile della macchina. Nella prova a 4 punti invece, la traversa mobile spinge due cunei, disposti simmetricamente rispetto alla mezzera del provino. Nel corso della prova vengono misurati sia lo spostamento della traversa Y che il carico applicato, quest'ultimo solitamente indicato con F .

I vantaggi per cui si ricorre ad una prova di flessione sono principalmente i seguenti:

- Semplicità della geometria del provino che nel nostro caso è a sezione rettangolare;
- Semplicità nell'esecuzione della prova;
- Spostamenti ampi di misurazione più precisa.

La tensione varia linearmente lungo lo spessore, per cui lo snervamento viene raggiunto, almeno inizialmente, solo in un sottile strato superficiale. Una volta superato il campo elastico, gli spostamenti misurati non possono essere utilizzati per calcolare le deformazioni e l'unica informazione utile è la forza a rottura F_r .

A causa di ciò, la prova di flessione risulta quindi poco sensibile per la determinazione dell'inizio dello snervamento ed è quindi adatta alla caratterizzazione di materiali fragili con comportamento lineare. Il provino come detto è costituito da una geometria rettangolare, come schematizzato nella successiva immagine.

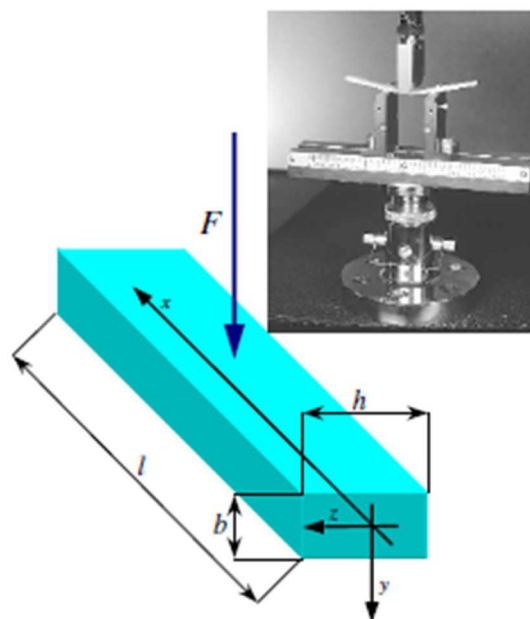


Figura 3-1: Rappresentazione del provino di flessione

La geometria di tale provino è descritta dai seguenti parametri:

- l = lunghezza utile provino (parte tra gli appoggi);
- b = larghezza della sezione;
- h = altezza della sezione

La differenza tra lo schema a 3 e 4 punti è illustrata qui di seguito.

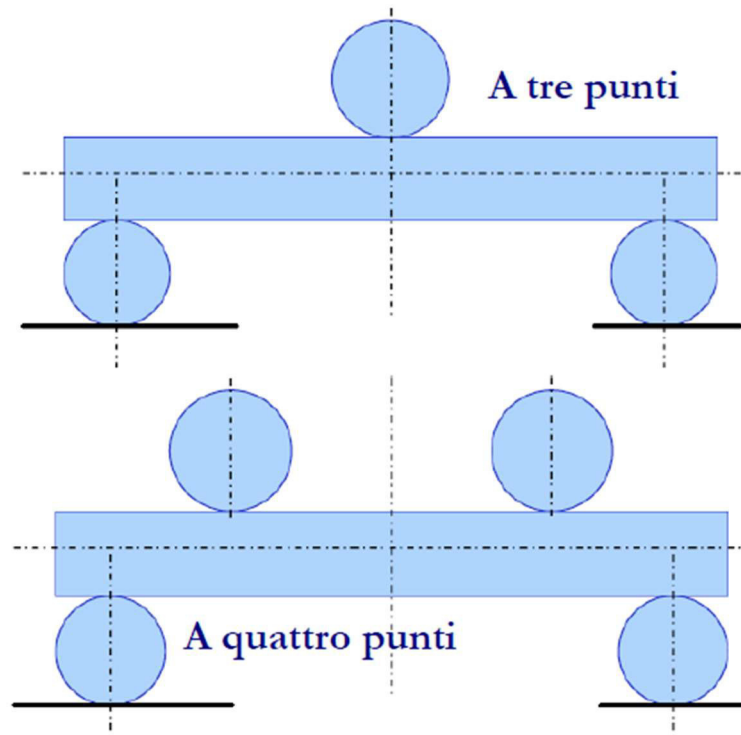


Figura 3-2: Differenze schema 3 - 4 punti

La tensione massima agisce in mezzeria sulla superficie del lato teso ($x = l/2, y = h/2$). Nel caso di flessione a 3 punti essa è espressa mediante la formula di Navier come di seguito riportato:

$$\sigma = \frac{h}{2} \frac{M}{I} = \frac{h}{2} \frac{Fl/4}{bh^3/12} = \frac{3}{2} \frac{l}{bh^2} F$$

Introducendo F_r nell'equazione appena scritta è possibile individuare la tensione di rottura a flessione del materiale.

La deformazione massima è valutata nel seguente modo:

$$\varepsilon = 6 \frac{h}{l^2} Y$$

Il modulo di Young in teoria potrebbe essere valutato con una qualsiasi coppia di valori di F e Y misurati nel campo elastico secondo la relazione:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{1}{4} \frac{l^3}{bh^3} \frac{F}{Y}$$

Una migliore precisione può essere ottenuta utilizzando due punti sperimentali come descritto di seguito:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{1}{4} \frac{l^3}{bh^3} \frac{\Delta F}{\Delta Y}$$

3.5 Attrezzatura di Duncan

Attraverso questa prova si riesce a sollecitare la superficie più esterna dei campioni analizzati, ciò permette di simulare diverse modalità di sollecitazione proprio della zona che maggiormente ci interessa osservare, ossia gli strati esterni dei campioni zincati. Per questo motivo, si è deciso di eseguire sui campioni zincati nei differenti bagni, una prova di flessione non tradizionale, alternativa alle tipiche prove di flessione su tre o quattro punti. L'attrezzatura che permette di effettuare questa prova, nota con il nome di Meccanismo di Duncan, prende il nome dal ricercatore che la ideò, è riportata nella figura 3-3.

Con questa attrezzatura è stato quindi possibile eseguire delle prove di flessione minimizzando, sia le differenze di momento che possono nascere lungo l'asse di piegatura dei campioni, sia l'interazione degli appoggi con lo strato superficiale analizzato, senza appunto un'interazione degli appoggi con lo strato superficiale stesso del provino, cosa non possibile con le prove tradizionali condotte a tre o quattro punti.

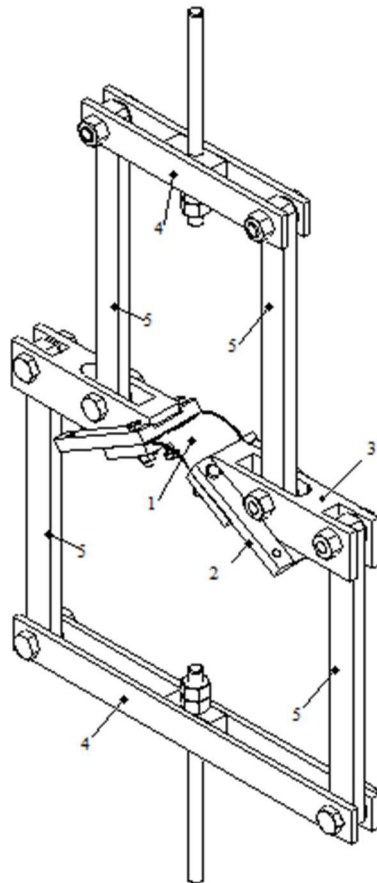


Figura 3-3: Meccanismo Duncan utilizzato nella prova di flessione

Il Meccanismo Duncan è costituito da:

- 4 aste
- 2 traverse (una superiore ed una inferiore)
- 2 bracci ruotanti
- 2 morsetti di afferraggio necessari per eseguire la prova e boccare il provino

Le 4 aste (5) sono collegate attraverso delle coppie rotoidali sia alle 2 traverse superiori ed inferiori (4) sia ai 2 bracci ruotanti (3).

I morsetti degli afferraggi (2) del campione (1) sono saldati ai due bracci ruotanti.

L'angolo relativo tra il braccio e il morsetto è di 30° (Figura 3-4).

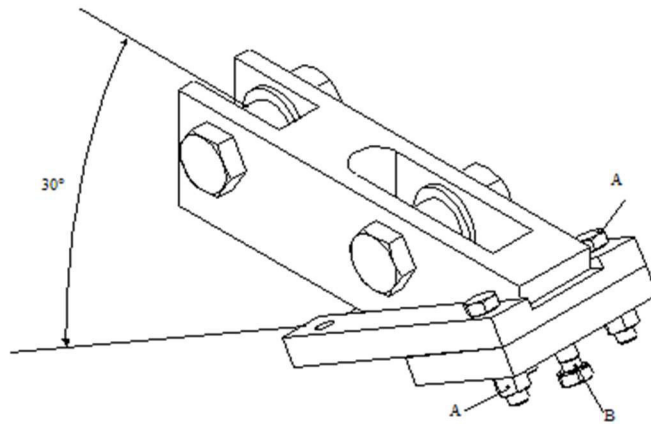


Figura 3-4: Sistema di afferraggio: A) bulloncini serraggio; B) vite antislittamento

Il Meccanismo di Duncan che abbiamo descritto è stato montato sulla macchina Galdabini che si trova nel Laboratorio LaMeFi dell'Università di Cassino e del Lazio Meridionale. Questa macchina è generalmente utilizzata per le prove di trazione elettromeccanica da 100 kN, è dotata di un accurato sistema di registrazione carico – corsa della traversa, con una luce tra le traverse che permette sia di alloggiare il suddetto sistema sia di movimentarlo (Figure 3-5/3-6). Una volta montato il Meccanismo Duncan sulla stessa è stato possibile eseguire le prove di flessione non tradizionali riportate in questo lavoro.

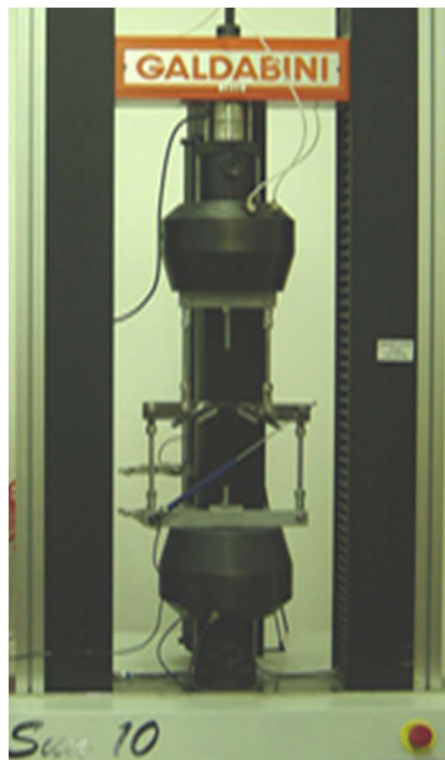


Figura 3-5: Macchina trazione elettromeccanica 100 kN

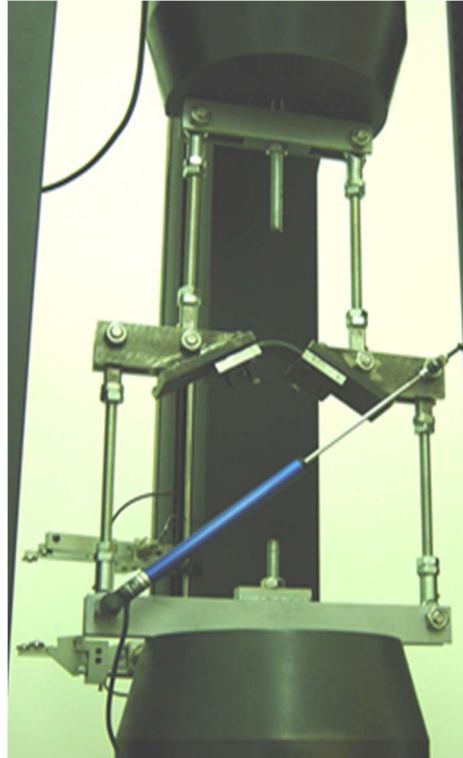


Figura 3-6: Meccanismo Duncan (Laboratorio LaMeFi)

Durante la prova di flessione con il Meccanismo Duncan ci sono 3 fasi salienti, che riportiamo nella seguente figura:

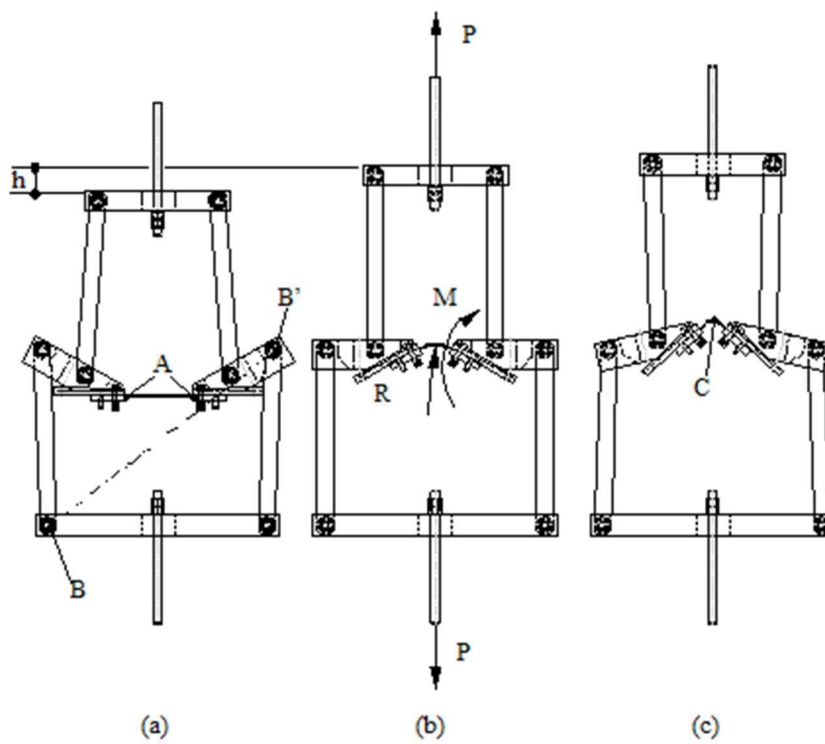


Figura 3-7: Differenti configurazioni del sistema di afferraggio

Inizialmente, il provino zincato da analizzare viene posizionato sul sistema ed afferrato dai morsetti in posizione orizzontale (Figura 3-7 a), durante la prova il sistema modifica la sua geometria consentendo il proseguimento stesso della prova. Conseguenzialmente sia la relazione carico applicato alla macchina (P) – momento applicato sul campione, sia la relazione spostamento della traversa (h) – raggio curvatura (R) del lamierino non sono lineari. Il valore del momento lungo le sezioni che costituiscono il provino varia in funzione della configurazione geometrica assunta dall’attrezzatura durante la prova e di conseguenza non è costante. L’unica configurazione del meccanismo in esame in grado di conferire al provino una sollecitazione di momento flettente puro e costante in ogni sezione, è quella in cui tutte le aste sono perfettamente verticali, ossia incapaci di trasmettere i carichi orizzontali [7]. Il Meccanismo Duncan considerato, per le particolari quote costruttive definite in fase di progettazione, può raggiungere un’unica configurazione a momento flettente puro e costante, che corrisponde ad un angolo di piegatura di 30° (Figura 3-7 b) e questa configurazione viene definita come “configurazione in condizioni di momento puro”. Ipotizzando che il provino analizzato, nella condizione di momento puro, abbia una deformazione ad arco di circonferenza, si può risalire alla lunghezza iniziale del provino stesso, assumendolo pari alla lunghezza dell’arco sull’asse neutro. Nel caso in cui gli angoli che le aste formano con le traverse siano prossimi a 90° , l’ipotesi che il provino nella configurazione di momento puro, sia deformato come un arco di circonferenza, risulta essere una buona approssimazione della situazione reale [21] [22]. Le prove effettuate sui provini zincati sono state eseguite imponendo alla traversa una velocità di spostamento pari a 1 mm/min fino a raggiungere una corsa di 35 mm. Durante il movimento vengono inoltre registrati sia il carico applicato “P” che il corrispondente spostamento “h” con una frequenza di campionamento pari a 1 Hz. Viene registrata anche la distanza B – B’ (Figura 3-7 a) al fine di ottenere l’esatta configurazione del meccanismo durante tutta la durata della prova, nel momento in cui si raggiunge il valore fissato dello spostamento della traversa il movimento viene invertito e la prova viene interrotta quando il carico P si annulla.

In base alle assunzioni che si possono fare sul provino inserito negli afferraggi, abbiamo un’analisi cinematica del meccanismo che è dipendente dalle assunzioni stesse. Nelle prove che abbiamo effettuato è stata fatta l’ipotesi di provino deformabile e di perfetta simmetria secondo l’asse ortogonale alle traverse, questa permette di poter riferire le equazioni cinematiche di un singolo afferraggio anche all’altro. Imponendo quindi un sistema di riferimento assoluto ed uno relativo solidale all’afferraggio con origine in P_1 ed avente il punto P_2 appartenente all’asse η , come riportato nella figura 3-8, è possibile pervenire alla posizione del punto A ed alla rotazione

dell'afferraggio a partire dalla misura della posizione traversa superiore “h” e della distanza B – B’.

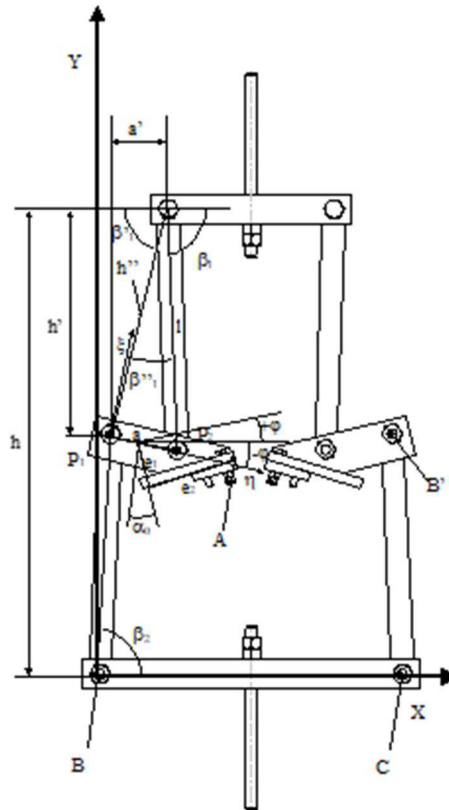


Figura 3-8: Schematizzazione del Meccanismo

I valori di P_{1x} , P_{1y} , P_{2x} , e P_{2y} sono dati dalle seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}
 P_{1x} &= l \cdot \cos \beta_2; \\
 P_{1y} &= l \cdot \sin \beta_2; \\
 P_{2x} &= l \cdot \cos \beta_1 + a; \\
 P_{2y} &= h - l \cdot \sin \beta_1
 \end{aligned}$$

Da considerazione geometriche si ha che le coordinate del punto A rispetto ad un sistema di riferimento relativo $\eta\xi$ sono:

$$\begin{aligned}
 A_\eta &= a/2 + e_1 \cdot \sin \alpha_0 + e_2 \cdot \cos \alpha_0 \\
 A_\xi &= -e_1 \cdot \cos \alpha_0 + e_2 \cdot \sin \alpha_0
 \end{aligned}$$

I valori dell'angolo φ possono essere calcolati attraverso la relazione sottostante nella quale compaiono i valori delle coordinate cartesiane nel riferimento generale XY dei punti P_1 e P_2 :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{P_{2y} - P_{1y}}{P_{2x} - P_{1x}}\right)$$

Dalle seguenti relazioni, concentrando l'attenzione sul triangolo BC – CB' – BB' e applicando a quest'ultimo il Teorema di Carnot, è stato possibile ricavare l'angolo β_2 mediante la seguente relazione:

$$\beta_2 = \arccos\left(-\frac{BB'^2 - BC^2 - B'C^2}{2 \cdot BC \cdot B'C}\right)$$

Dove:

$$BC = 2(s+a)$$

BB' = distanza misurata durante le prove

B'C = lunghezza dell'asta

Per calcolare l'angolo β_1 si è invece fatto riferimento alla seguente relazione:

$$\beta_1 = 180^\circ - \beta_1' - \beta_1''$$

Dove gli angoli β_1' e β_1'' possono essere calcolati dalle seguenti relazioni:

$$\beta_1' = \arctan \frac{h'}{a'}$$

$$\beta_1'' = \arccos \frac{h''^2 + l^2 - a^2}{2 \cdot h'' \cdot l}$$

Dove:

$$h' = h - P \cdot l \cdot y$$

$$a' = a - P \cdot l \cdot x$$

$$h'' = \sqrt{a'^2 + h'^2}$$

Per quanto riguarda l'analisi delle azioni trasmesse al provino dal meccanismo si è utilizzata la schematizzazione riportata in figura 3-9 con le seguenti ipotesi:

- Assenza delle azioni derivanti dagli attriti nelle coppie rotoidali;
- Assenza delle azioni dinamiche su ogni membro in movimento.

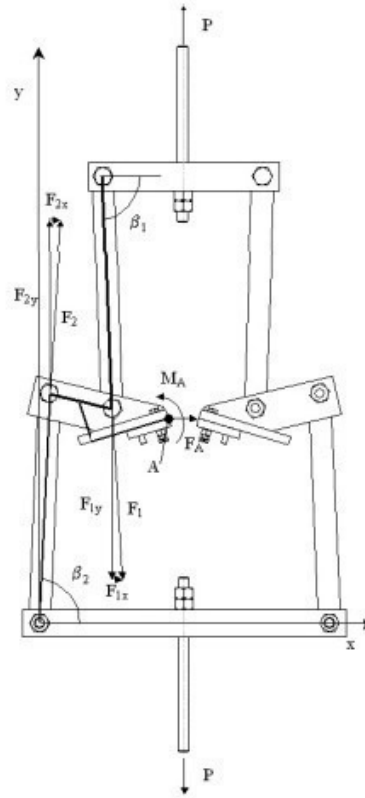


Figura 3-9: Schema analisi dell'equilibrio alle traslazioni orizzontali e verticali

Sostituendo, si ottiene di conseguenza la relazione che correla il valore del momento applicato in A (M_A) con le grandezze di progetto (a , e_1 , e_2 , ed α_0), con quelle (P , h e BB') e con quelle calcolate (β_1 , β_2 e φ):

$$\begin{aligned}
 M_A = & \left[-\frac{P}{2 \cdot \sin \beta_1} \cdot \sin \left(\frac{\pi}{2} - \beta_1 - \varphi \right) \right] \cdot (-e_1 \cos \alpha_0 + e_2 \sin \alpha_0) + \\
 & + \left[-\frac{P}{2 \cdot \sin \beta_1} \cdot \cos \left(\frac{\pi}{2} - \beta_1 - \varphi \right) \right] \cdot \left(\frac{a}{2} + e_1 \sin \alpha_0 + e_2 \cos \alpha_0 - a \right) + \\
 & + \left[-\frac{P}{2 \cdot \sin \beta_2} \cdot \sin \left(\beta_2 - \frac{\pi}{2} - \varphi \right) \right] \cdot (-e_1 \cos \alpha_0 + e_2 \sin \alpha_0) - \\
 & + \left[-\frac{P}{2 \cdot \sin \beta_2} \cdot \cos \left(\beta_2 - \frac{\pi}{2} - \varphi \right) \right] \cdot \left(\frac{a}{2} + e_1 \sin \alpha_0 + e_2 \cos \alpha_0 \right)
 \end{aligned}$$

CAPITOLO 4. ANALISI E COMMENTO DEI DATI OTTENUTI

4.1 Zincatura da bagno FS Zn

Una volta realizzati i provini, e dopo aver provveduto alla zincatura degli stessi, nei 5 differenti bagni e per i 5 differenti tempi d'immersione, la prima cosa che abbiamo analizzato è l'influenza del tempo di immersione sugli spessori del rivestimento protettivo realizzato.

Per raggiungere questo obiettivo prima abbiamo valutato l'influenza dei vari tempi di immersione sul singolo bagno e successivamente abbiamo confrontato gli spessori finali ottenuti nei 5 differenti casi.

La prima zincatura osservata è quella relativa al bagno FS Zn, bagno che prevede la presenza essenzialmente di solo Zinco puro. Riportiamo nella successiva figura i valori dello spessore ottenuto, espresso in μm , rispetto al tempo d'immersione, espresso in secondi.

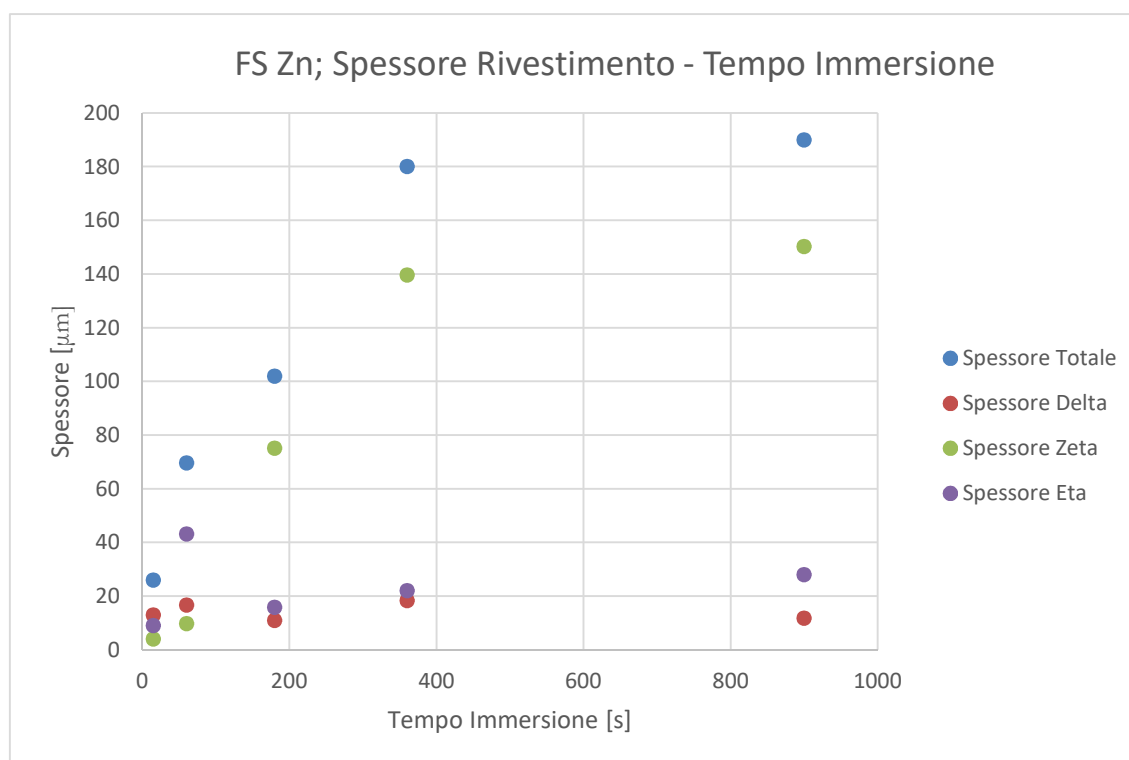


Figura 4-1: Influenza Tempo Immersione sullo spessore del rivestimento

Da questo primo grafico emerge che all'aumentare del tempo di immersione, passando per tempi di immersione che vanno dal primo caso (15 secondi) all'ultimo (900 secondi), lo spessore totale del rivestimento protettivo che si forma aumenta sensibilmente, passando da 26 μm , ottenuti con un tempo di immersione di 15 secondi, fino a raggiungere lo spessore di 190 μm , con un tempo di permanenza nel bagno di 900 secondi. Il crescente andamento dello spessore che si forma ha

trovato conferma anche dalle micrografie analizzate mediante microscopio ottico LOM. (Figure 4-2 – 4-3).

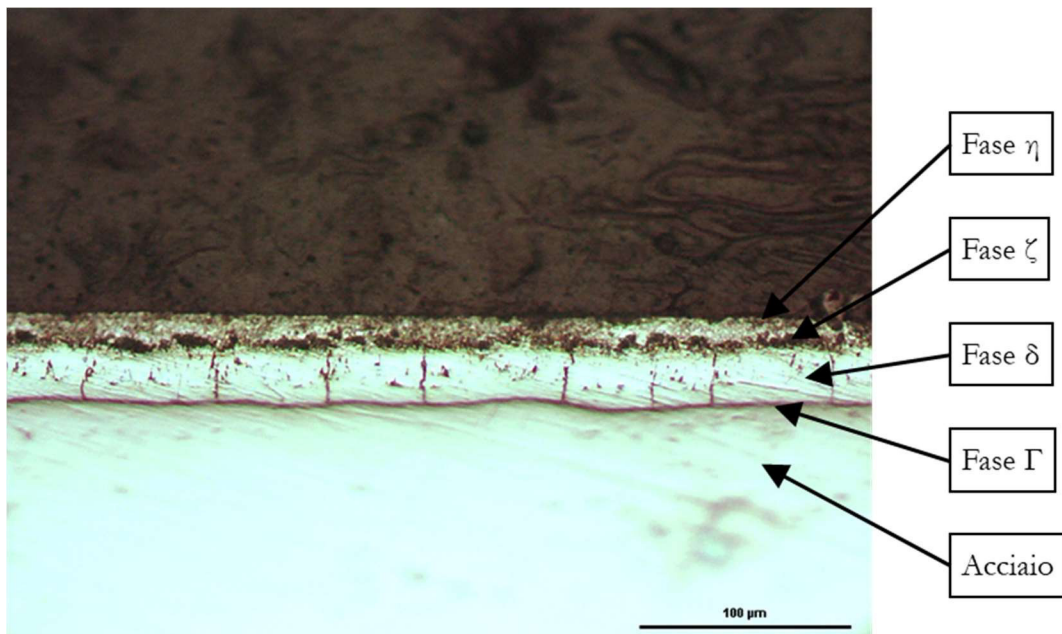


Figura 4-2: Spessore Rivestimento a 15 secondi

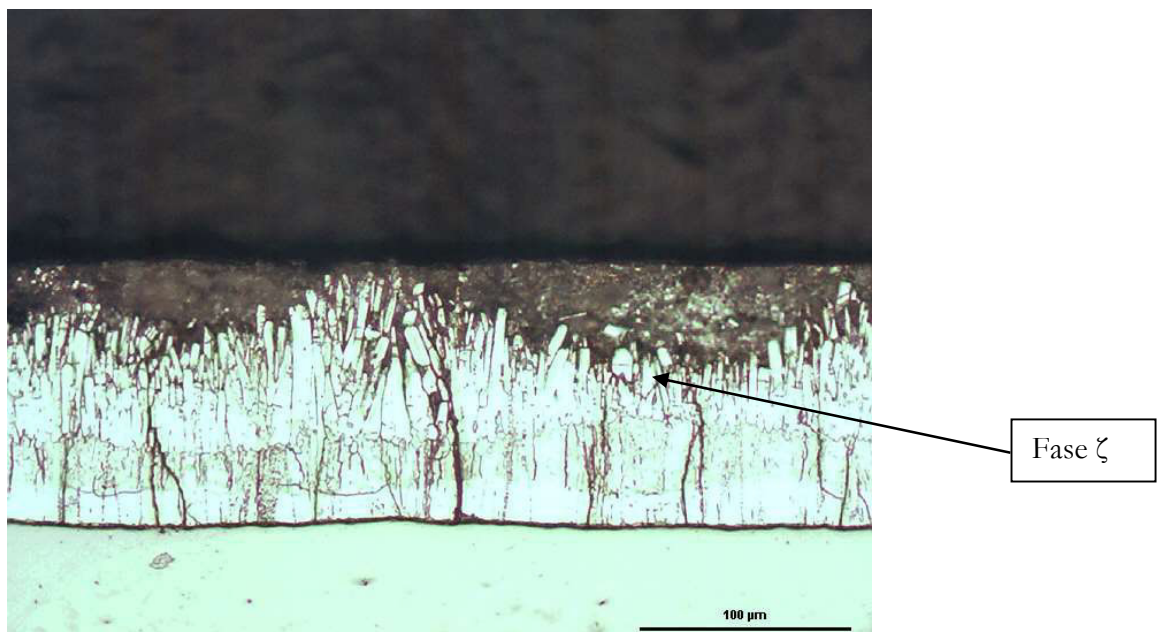


Figura 4-3: Spessore Rivestimento a 900 secondi

In particolare, possiamo rilevare che dopo 15 secondi la fase η ha uno spessore che è pressoché ritenuto trascurabile. La crescita di questo spessore avviene soprattutto tra i 60 e i 360 secondi, mentre con il prolungarsi del tempo di immersione assume un andamento praticamente costante. Dalle analisi si nota, che la fase maggiormente cresciuta in termini di spessore, è la fase ζ che, per il tempo di permanenza di 900 secondi, raggiunge uno spessore pari a 150 μm , assumendo la sua

tipica forma lamellare – colonnare (Figura 4-3). La maggiore crescita rispetto alle altre fasi è dovuta principalmente alla sua forma tipo [4]. Rispetto all'evoluzione temporale delle altre fasi, rileva invece, un andamento più costante nel tempo, dopo aver raggiunto e superato il tempo di immersione pari a 360 secondi. Complessivamente è possibile vedere come l'incremento dello spessore in funzione del tempo sia omogeneo su tutta la superficie dei provini analizzati. La presenza dello strato di Zinco e delle fasi intermetalliche implica delle modifiche rispetto alla curva carico/spostamento, modifiche che dipendono principalmente dal tempo di immersione e che si traducono in aumento del carico necessario per ottenere lo stesso angolo di piegatura (Figura 4-4).

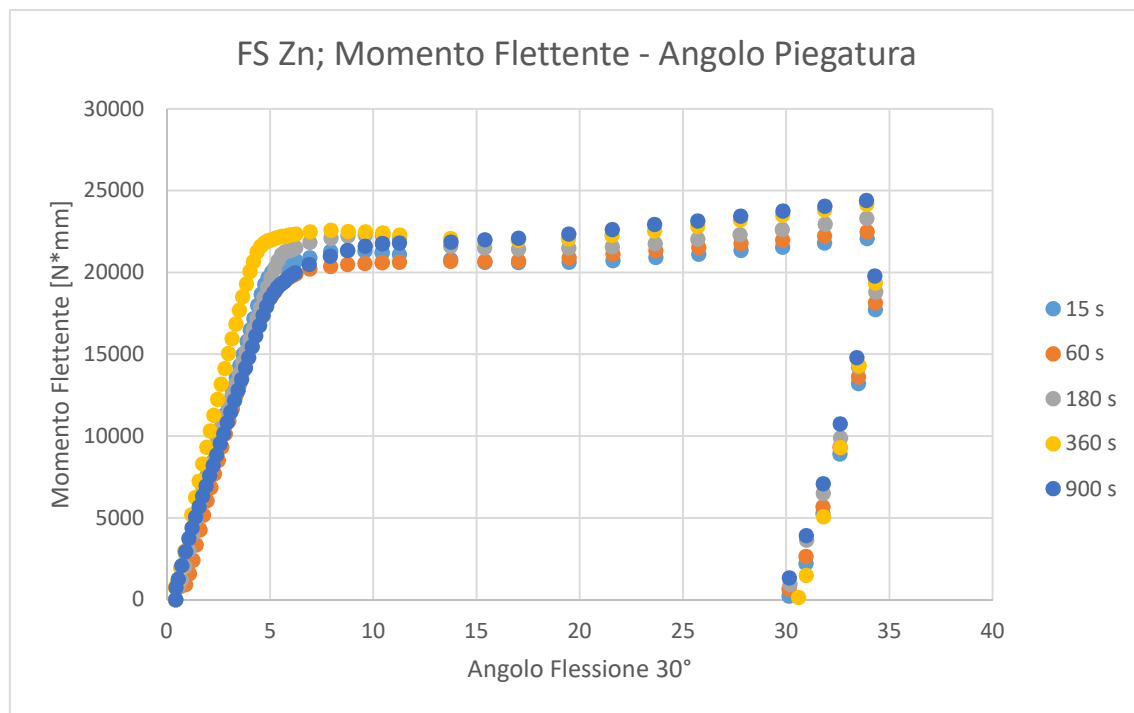


Figura 4-4: Effetto del tempo d'immersione sulla curva

Osservando al microscopio ottico le sezioni dei vari provini zincati e sottoposti alla prova di flessione, si è potuto rilevare la presenza di cricche radiali in alcune delle fasi caratterizzanti il rivestimento. Le cricche rilevate nucleano a partire dalla fase δ e propagano nella fase ζ . Dalle varie micrografie è stato inoltre verificato che tali cricche, non propagano nella fase più esterna η e questo ha consentito di mettere in evidenza un aspetto molto importante, ovvero che è proprio la presenza di quest'ultima fase η , ad evitare il contatto diretto tra il substrato di acciaio e l'ambiente esterno. Di seguito riportiamo la sequenza di micrografie all'aumentare del tempo di immersione.

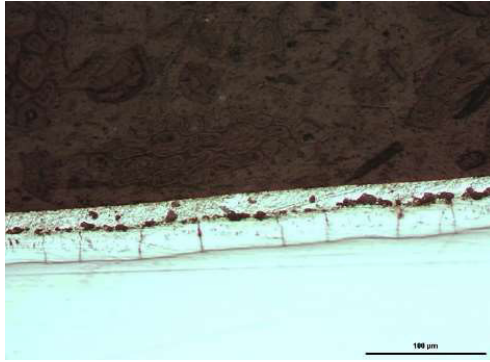


Figura 4-5: Immersione 15 secondi – angolo flessione 30°

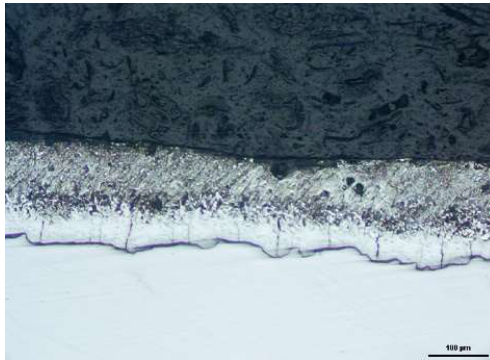


Figura 4-6: Immersione 60 secondi – angolo flessione 30°

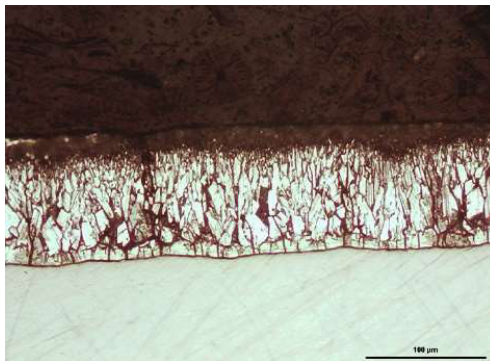


Figura 4-7: Immersione 180 secondi – angolo flessione 30°

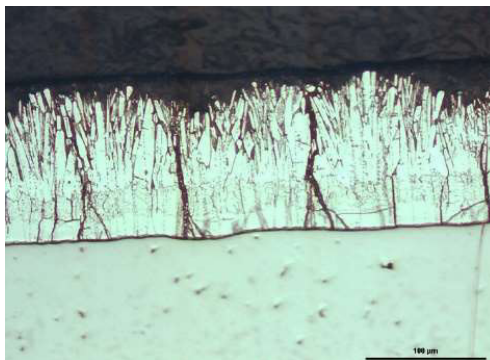


Figura 4-8: Immersione 360 secondi – angolo flessione 30°

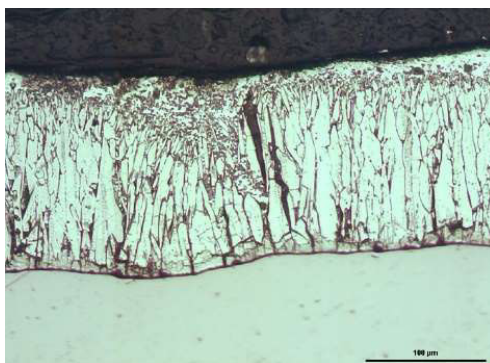


Figura 4-9: Immersione 900 secondi – angolo flessione 30°

Un aspetto rilevato ed importante da mettere in evidenza, è che all'aumentare del tempo d'immersione si registra un aumento della densità delle cricche. Nella figura seguente è riportato l'andamento dell'evoluzione del numero di cricche, espresse in numero di cricche per millimetro di arco deformato, sia per la fase δ che per la fase ζ , entrambi gli andamenti sono espressi in funzione del tempo e per entrambe le fasi si assiste ad un aumento del numero di cricche all'aumentare del tempo d'immersione.

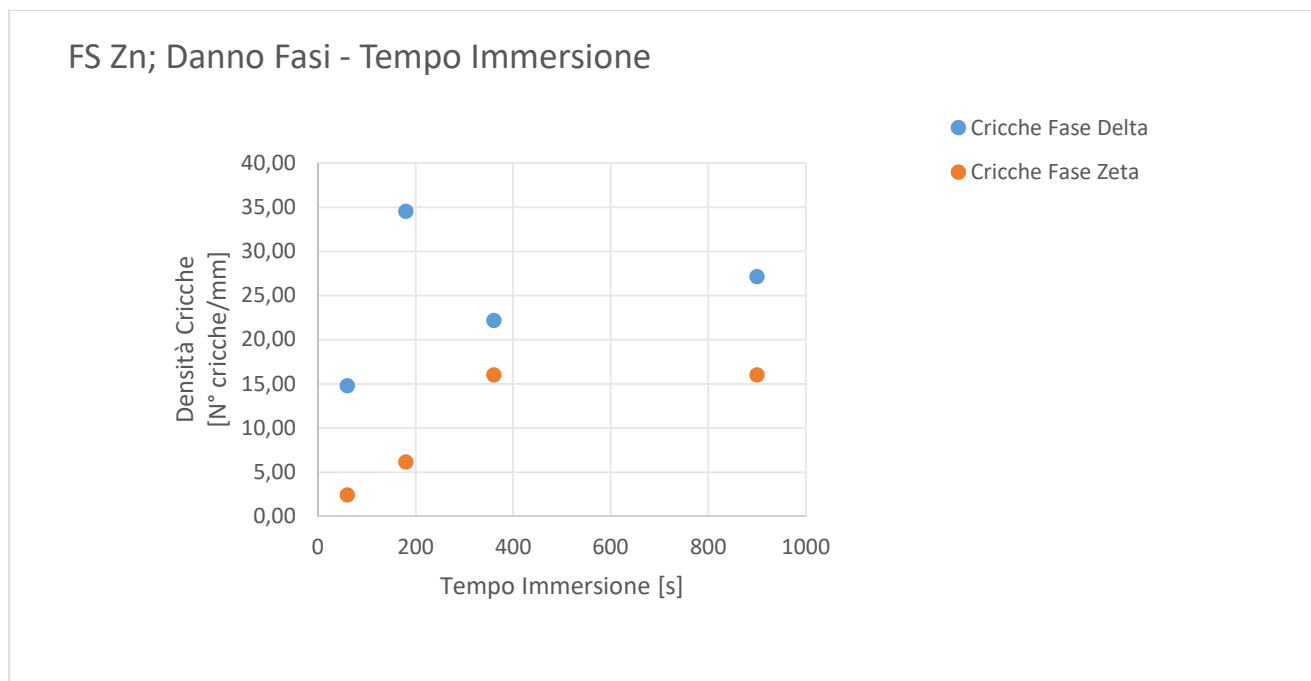


Figura 4-10: Effetto Tempo Immersione sul numero di cricche

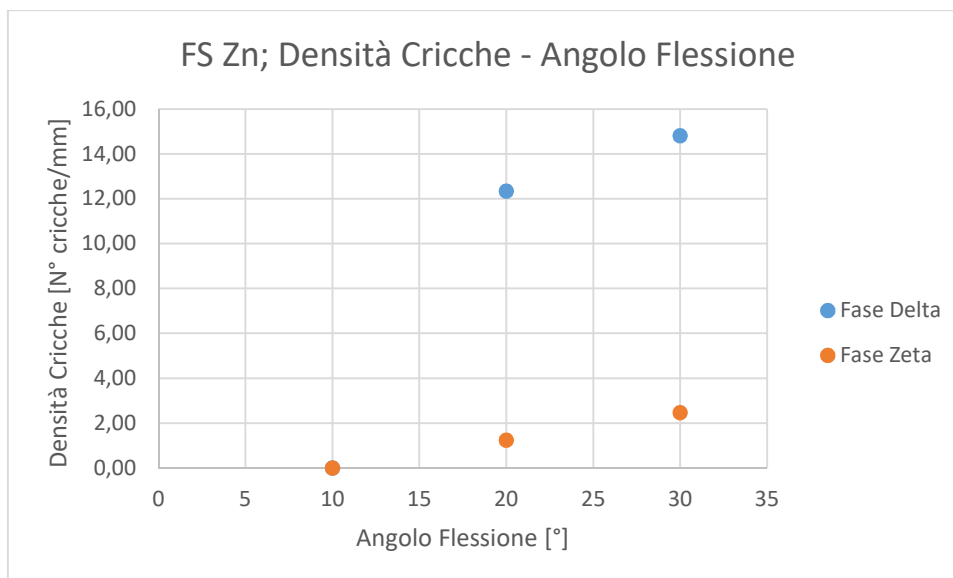


Figura 4-11: Densità cricche in funzione dell'angolo di flessione

Prendendo in considerazione un tempo di immersione di 60 secondi, si rileva una prova di flessione con un angolo di piegatura pari a 10° , non comporta uno sviluppo di cricche, che invece si manifesta all'aumentare dell'angolo di piegatura, in questo caso infatti si nota il manifestarsi del danneggiamento, confermato dall'aumento della densità delle cricche. Nel grafico precedente, si mette proprio in evidenza l'aumento della densità delle cricche, per angoli di piegatura di 20° e 30° , nella fase δ .

Aumentando il tempo di immersione, come già evidenziato in precedenza si verifica un aumento della densità di cricche, con uno sviluppo longitudinale delle stesse, sull'interfaccia $\delta - \zeta$, come mostrato nelle successive figure 4-12 e 4-13.

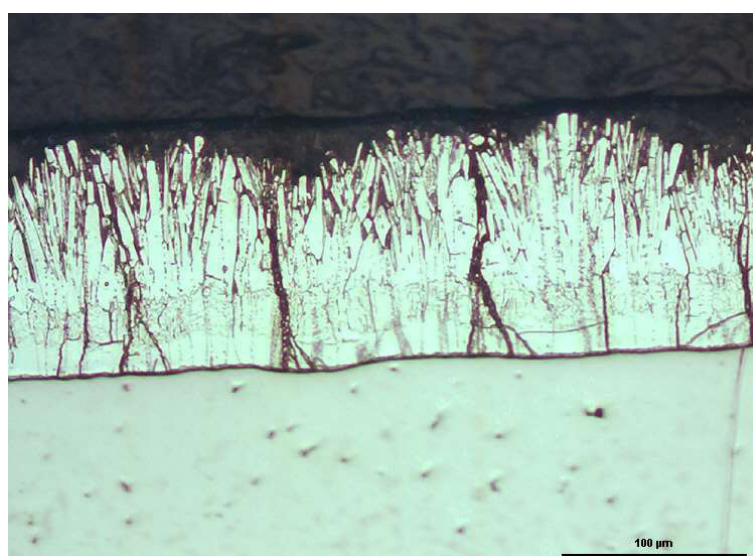


Figura 4-12: Provino zincato per 360 secondi (angolo piegatura 30°)

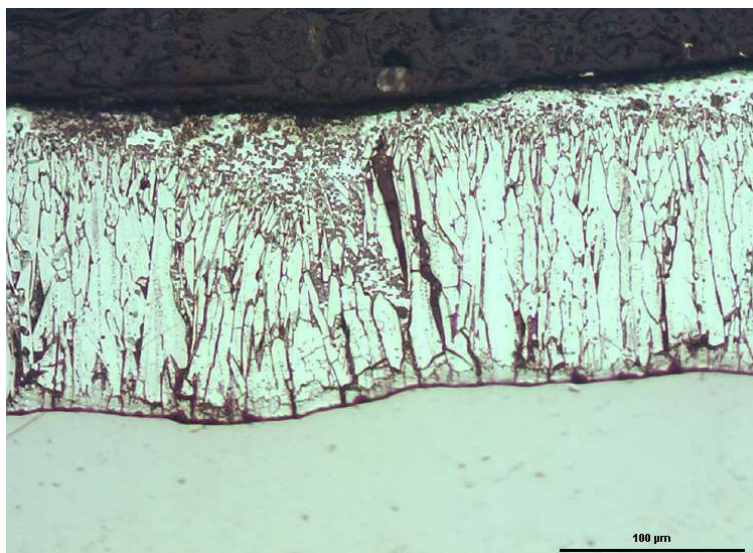


Figura 4-13: Provino zincato per 900 secondi (angolo piegatura 30°)

Aumentando il tempo di immersione è stata inoltre osservata la formazione di cricche disposte a 45°, nello specifico è possibile rilevare la presenza di queste cricche per tempi di immersione pari a 900 secondi (Figura 4-13) nella fase δ , al contrario per tempi di immersione più bassi, non si è riscontrata la presenza di quest'ultime, ma solo di cricche longitudinali.

Lo studio di questo primo bagno di Zinco puro ha permesso di mettere in evidenza come:

- La densità delle cricche è maggiore all'aumentare del tempo di immersione;
- Per tempi di immersione pari a 60 secondi e per prove di flessione con angoli di piegatura pari a 10°, non si assiste alla formazione ed al conseguente sviluppo di cricche;
- All'aumentare dell'angolo di piegatura si verifica un aumento del danneggiamento, evidenziato dall'aumento della densità delle cricche;
- I meccanismi di danneggiamento delle fasi intermetalliche variano in funzione del tempo di immersione (nascita di cricche a 45° nella fase δ per prolungati tempi d'immersione e quindi all'aumentare dello spessore).

4.2 Zincatura da bagno FS Zn – Pb 1%

Il secondo bagno analizzato contiene Zinco puro ed una percentuale di Piombo pari all'1%, si è voluta analizzare l'influenza del Piombo sulle caratteristiche dei rivestimenti in zinco. Anche in questo caso, la procedura investigativa seguita è sempre la stessa usata per il caso precedente e come sarà per i successivi, sono state eseguite delle prove di flessione non tradizionali condotte mediante l'ausilio del meccanismo di Duncan per 10°, 20° e 30° di angolo di piegatura sui provini realizzati e sono stati analizzati diversi tempi di immersione, anche in questo caso rappresentati da

15, 60, 180, 360 e 900 secondi, ciò che cambia sono le caratteristiche del bagno di immersione, che come detto in questo caso contiene l'1% di Piombo. Dopo il processo di zincatura nelle diverse condizioni ed ultimate la prova di flessione con i vari angoli di piegatura, le sezioni sono state analizzate al microscopio ottico, in modo da poter osservare le tipologie di danneggiamento che si presentano nelle fasi intermetalliche. Dapprima osservando i dati ottenuti nelle diverse condizioni di indagine, è stato messo in relazione lo spessore finale del rivestimento ottenuto in funzione del tempo di immersione. Da questa prima analisi è emerso che, con l'aggiunta del Piombo, già dopo soli 15 secondi di immersione, è stato raggiunto uno spessore totale del rivestimento pari a 40 μm .

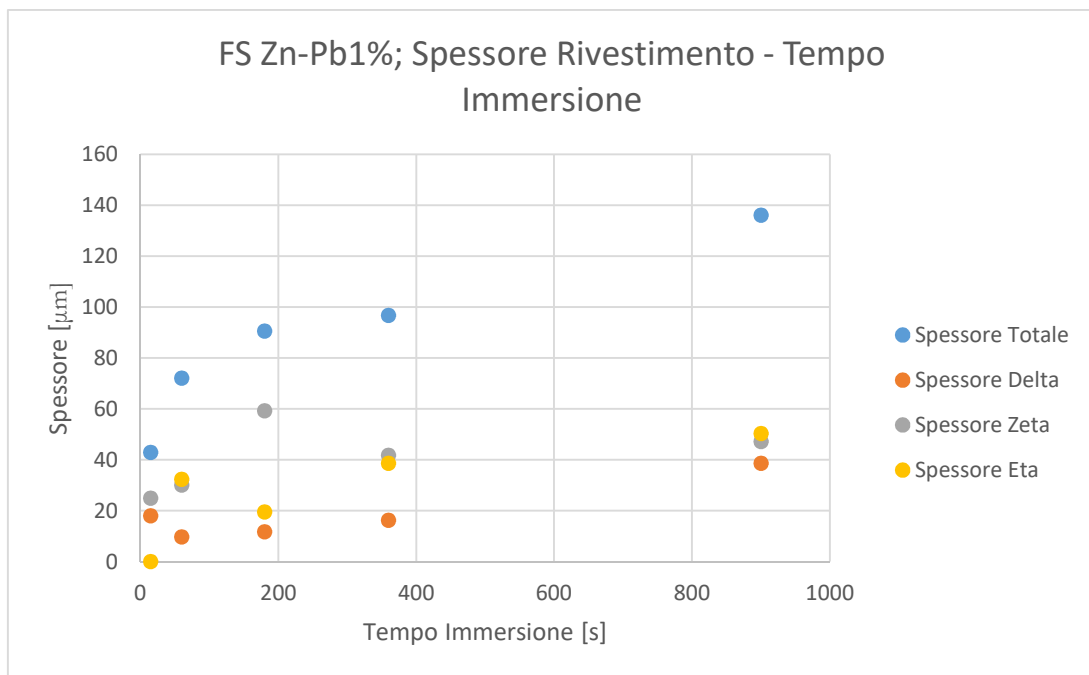


Figura 4-14: Influenza Tempo Immersione sullo spessore del rivestimento

La crescita dello spessore del rivestimento, una volta superati i 60 secondi, è stata meno evidente, fino ad assumere un valore quasi costante nell'intervallo compreso tra i 180 – 360 secondi, dove il suo valore è passato dai 90 a 96 μm , per poi riprendere a crescere fino a valori prossimi ai 140 μm . I risultati delle prove di flessione eseguite sui provini sono riportati nella figura 4-15, dalla quale si può notare come varia il momento flettente rispetto al tempo di immersione. In particolare, si rileva che all'aumentare del tempo di immersione si verifica un aumento del momento flettente. Il momento flettente massimo è stato raggiunto quando il provino è stato sottoposto ad una prova di flessione con un angolo di piegatura pari a 20°, e ciò è attribuibile soprattutto al maggiore spessore ottenuto. Analizzando le sezioni longitudinali con il microscopio ed effettuando le opportune analisi, è emerso che il danneggiamento delle fasi, inteso come formazione di cricche radiali nella parte tesa del provino, riguarda prevalentemente la fase δ (Figura 4-16).

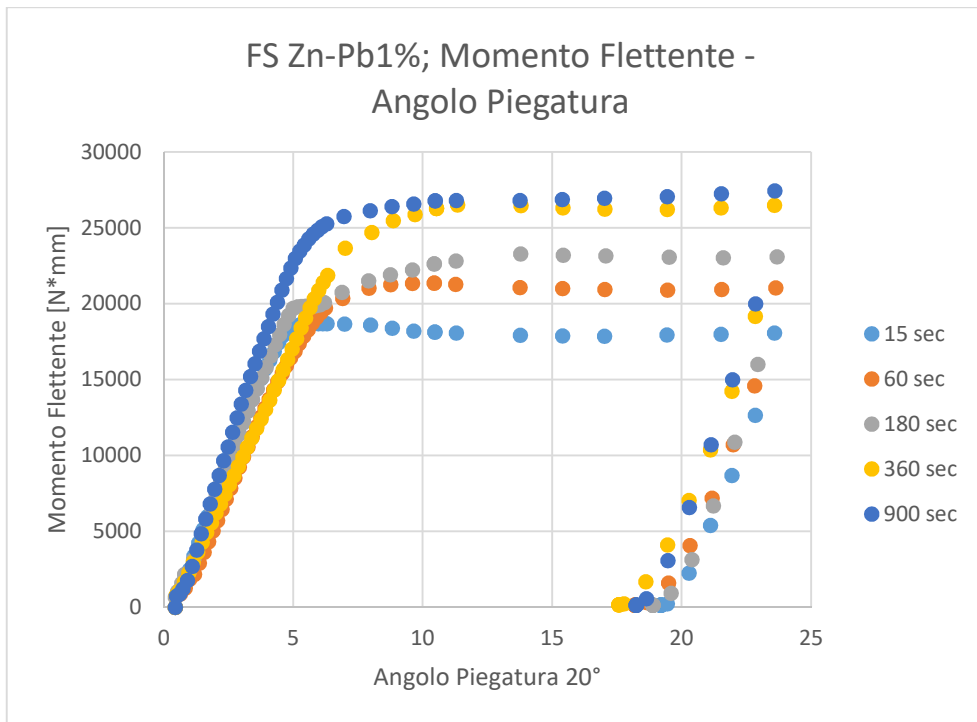


Figura 4-15: Momento flettente al variare dei tempi di immersione

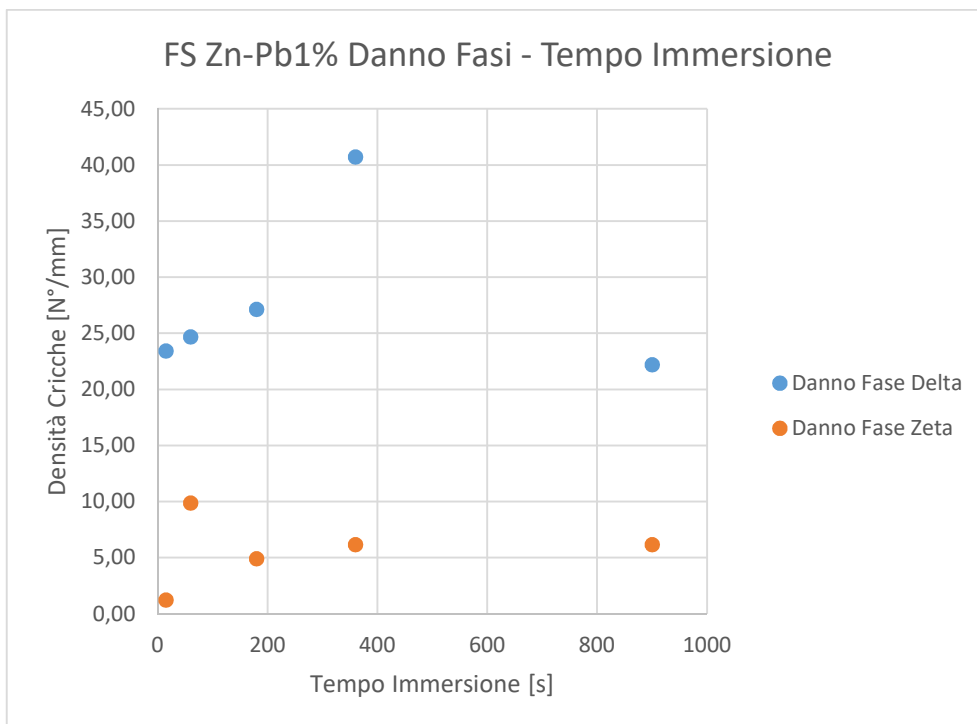


Figura 4-16: Effetto Tempo Immersione sul numero di cricche

Quest'ultimo grafico è stato ricavato per prove di flessione condotte con un angolo di piegatura pari a 30° mettendo in relazione la densità delle cricche in funzione del tempo d'immersione, e si può notare un incremento della densità delle cricche nella fase δ , con un massimo di densità per 360 secondi di immersione, per poi scendere, costante è invece la densità delle cricche nella fase η .

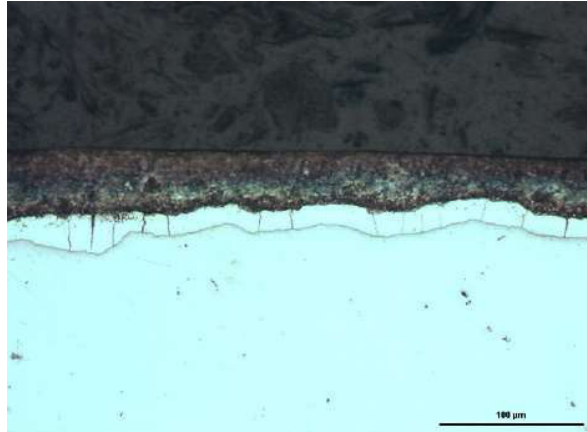


Figura 4-17: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 15 secondi – angolo flessione 30°

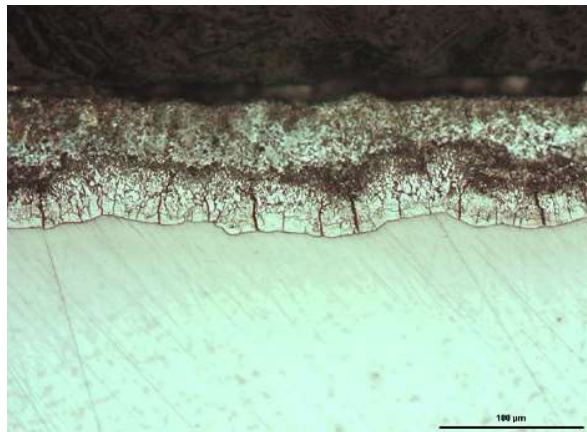


Figura 4-18: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 60 secondi – angolo flessione 30°

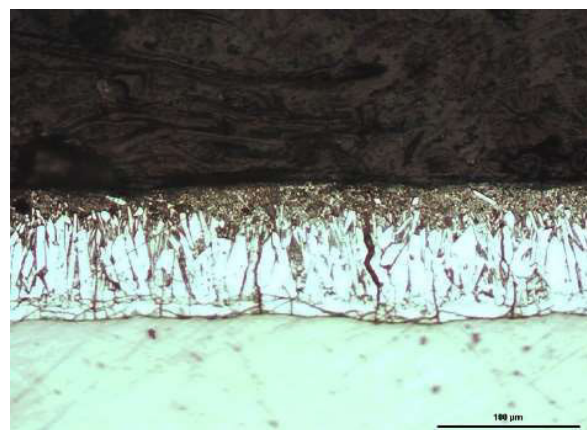


Figura 4-19: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 180 secondi – angolo flessione 30°

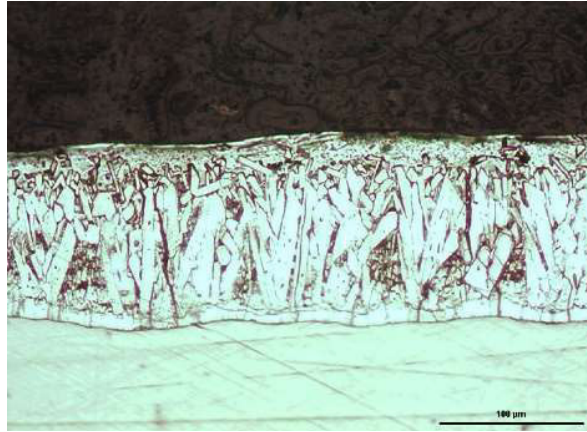


Figura 4-20: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 360 secondi – angolo flessione 30°

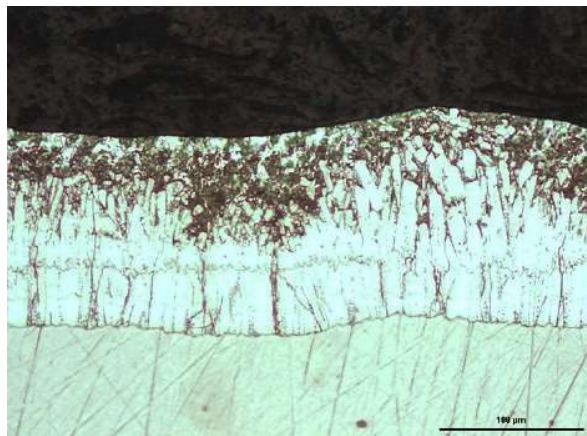


Figura 4-21: Bagno FS Zn – Pb 1% - immersione 900 secondi – angolo flessione 30°

La sequenza delle micrografie riportate (Figure 4-17 – 4-21), riguardano le analisi di sezioni di provini per un angolo di flessione pari a 30°, ma per tempi di immersione differenti, e mostra la prevalente crescita delle cricche radiali in corrispondenza della fase δ nella zona tesa. Il picco è raggiunto in corrispondenza di un tempo di immersione pari a 360 secondi. Lo spessore della fase η risulterà assente in alcuni punti del rivestimento. Esso scompare a discapito di una crescita della fase ζ dalla morfologia colonnare che permette la propagazione della cricca fino alla superficie esterna del rivestimento stesso (Figura 4-22). In alcuni casi in queste condizioni si può osservare che le cricche generatesi possono manifestarsi in superficie compromettendo l'effetto barriera del rivestimento.

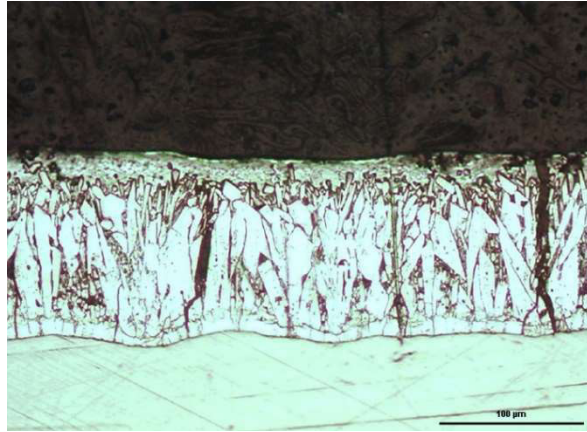


Figura 4-22: Assenza fase η

Tuttavia, dalle analisi effettuate, come verificabile dalla precedente sequenza di immagini, è stato rilevato come non tutte le cricche che si sviluppano nella fase ζ attraversano completamente questa fase, ma alcune si arrestano in essa, altre invece si bloccano all'interfaccia $\zeta - \eta$. Talvolta, soprattutto negli acciai zincati con tempi di immersione di 180 – 360 secondi, si può verificare la formazione di cricche longitudinali, sempre dalla parte della superficie tesa del provino, che nel tempo potrebbero determinare il distacco tra le varie fasi costituenti il rivestimento, con una generale diminuzione dell'aderenza complessiva della protezione, fino ad arrivare ad un possibile distacco del rivestimento stesso. Nella zona compressa del provino, si rileva essenzialmente alla formazione di cricche oblique, come riscontrabile nella sequenza di micrografie sottostante. Le micrografie analizzate sono quelle analizzate dopo delle prove di flessione condotte a 30° per i diversi tempi di immersione.

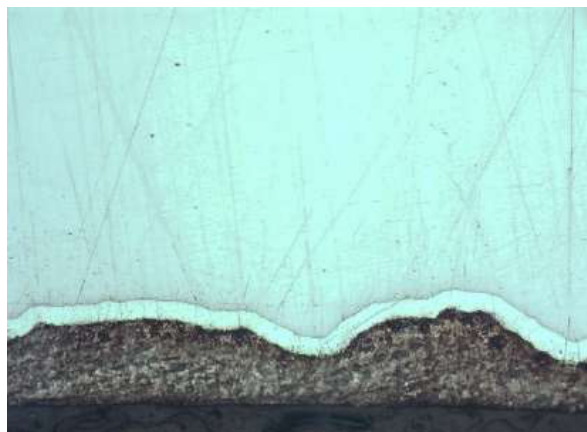


Figura 4-23: Zona compressa - immersione 15 secondi – angolo flessione 30°

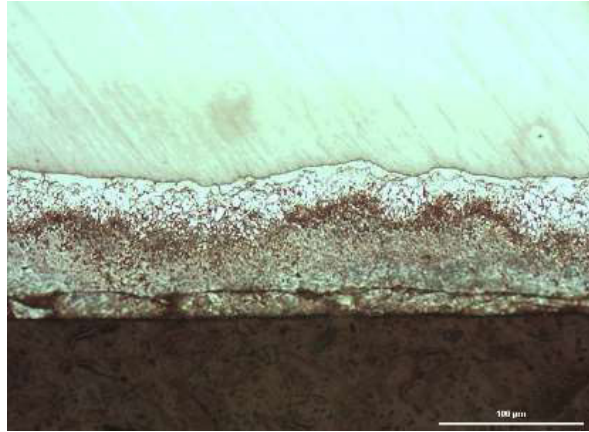


Figura 4-24: Zona compressa - immersione 30 secondi – angolo flessione 30°

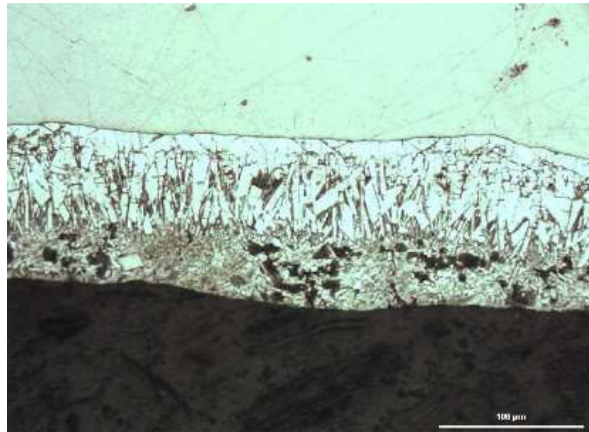


Figura 4-25: Zona compressa - immersione 180 secondi – angolo flessione 30°



Figura 4-26: Zona compressa - immersione 360 secondi – angolo flessione 30°

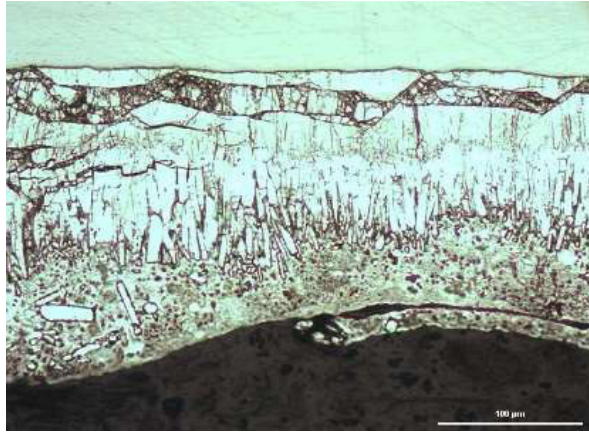


Figura 4-27: Zona compressa - immersione 900 secondi – angolo flessione 30°

Dalle analisi effettuate nella zona compressa, sottoposto il provino a zincatura per un tempo di immersione pari a 900 secondi, si rileva la formazione di cricche longitudinali disposte prevalentemente tra l'interfaccia $\delta - \zeta$. L'analisi di questo secondo bagno di zincatura, con la presenza di una quantità di Piombo pari all'1%, ci ha portato alle seguenti conclusioni:

- I meccanismi di danneggiamento appaiono diversi tra le varie fasi intermetalliche, in particolare nella zona tesa abbiamo propagazione di cricche radiali, mentre nella zona compressa si verifica maggiormente la formazione di cricche oblique, e per prolungati tempi di immersione anche la formazione di cricche longitudinali;
- Le cricche radiali presenti nella zona tesa, si arrestano all'interfaccia $\zeta - \eta$ o nella fase η stessa;
- Può essere assente o pressoché nullo lo spessore della fase η , condizione che compromette la funzionalità e l'efficacia del rivestimento stesso.

4.3 Zincatura da bagno FS Zn – Al 5%

Il terzo bagno analizzato contiene Zinco puro ed una percentuale di Alluminio pari al 5%. Il rivestimento protettivo che si ottiene con questo bagno è anche noto con il nome di Galfan. Il processo di zincatura tradizionale determina, durante la formazione sulla superficie del manufatto del rivestimento protettivo, la nucleazione e la crescita di fasi intermetalliche contraddistinte dall'aver una elevata durezza ed una eccessiva fragilità. Le fasi Γ , δ e ζ presenti possono portare ad una considerevole riduzione della resistenza alla corrosione, oltre ad un peggioramento delle proprietà meccaniche, questi effetti negativi dipendono da diversi parametri, tra i principali ci sono lo spessore del rivestimento e la morfologia delle varie fasi, tali parametri sono a loro volta influenzati significativamente dal tempo di immersione, dalla temperatura del bagno e dalla

composizione dell'acciaio costituente il manufatto da sottoporre a zincatura [4]. Tali problemi potrebbero comportare la perdita di adesione del rivestimento protettivo dalla superficie del pezzo, fino ad un successivo distacco causato dalla propagazione delle cricche. Appare chiaro che questa eventualità va scongiurata e nel corso del tempo sono state prese in considerazione diverse possibili soluzioni, tra le quali, l'utilizzo di elementi lega che hanno lo scopo di inibire la formazione delle fasi intermetalliche, tale obiettivo sta proprio alla base della scelta di utilizzare un rivestimento Galfan, caratterizzato come detto, dall'aggiunta nel bagno di zinco fuso, di una percentuale in peso di alluminio pari al 5%. La presenza di questa percentuale in peso di Alluminio favorisce l'inibizione della formazione di fasi dure e fragili, oltre a favorire anche un alleggerimento del rivestimento, uno spessore utile del rivestimento protettivo più spesso ed un aumento della resistenza alla corrosione grazie all'assenza delle fasi indicate in precedenza [23].

Come per tutti i diversi bagni di zincatura che stiamo analizzando, anche per questo, sono stati presi in considerazione i 5 diversi tempi di immersione precedentemente indicati e sono state successivamente eseguite delle prove di flessione condotte mediante il meccanismo di Duncan. Nell'immagine che segue, vediamo la morfologia del rivestimento protettivo ottenuto attraverso un processo di zincatura a caldo in un bagno contenente il 5% in peso di alluminio.

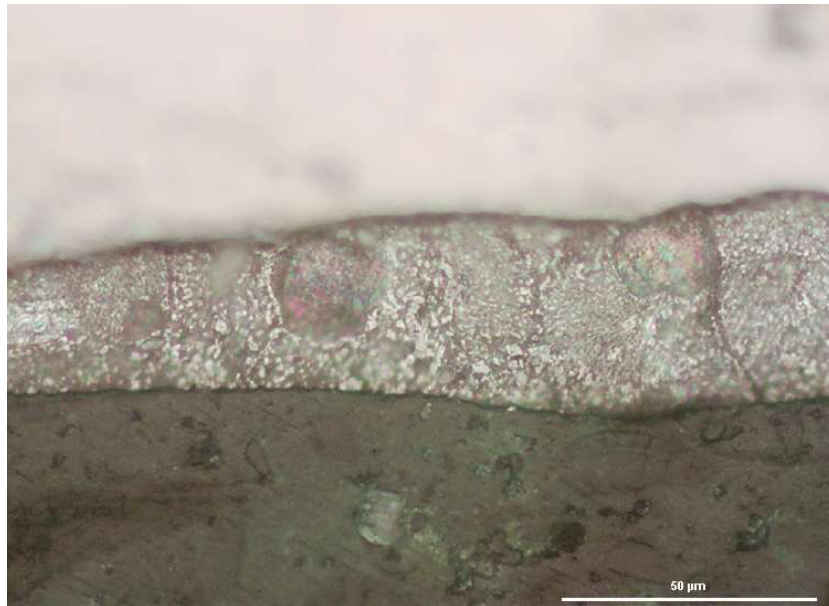


Figura 4-28: Morfologia Rivestimento Zn-Al5%

Dalla micrografia osservata, appare evidente che il rivestimento ottenuto è caratterizzato dalla presenza di un'unica fase a struttura lamellare η , molto uniforme ed omogenea che si manifesta su tutto lo spessore investigato.

Dalle diverse analisi effettuate, la prima cosa rilevata sulla variazione dello spessore in funzione del tempo di immersione, è che per contenuti tempi di immersione lo spessore mantiene dei valori abbastanza costanti, mentre prolungando i tempi, si assiste ad un incremento consistente dello spessore. Per un tempo di immersione pari a 900 secondi, lo spessore del rivestimento raggiunge uno spessore di 311 μm , un valore circa doppio rispetto ai due bagni precedentemente investigati.

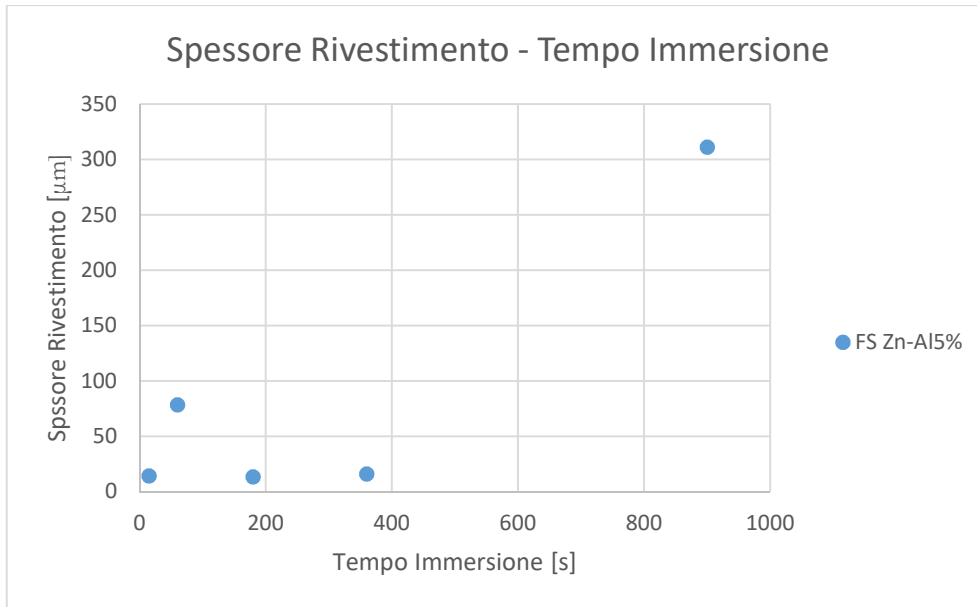


Figura 4-29: Spessore Rivestimento in funzione del tempo d'immersione

Particolarmente interessante è la valutazione del momento flettente sempre in funzione dei vari tempi di immersione, che riportiamo nel grafico seguente.

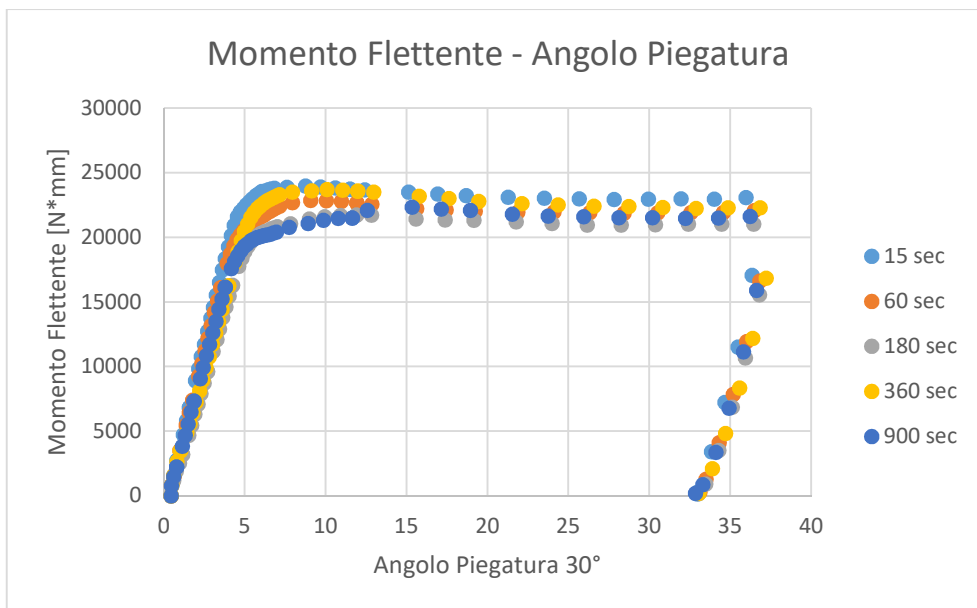


Figura 4-30: Momento Flettente in funzione dei Tempi di Immersione con piegatura 30°

Confrontando i vari momenti flettenti con i diversi tempi di immersione nel bagno, con prove di flessione tutte condotte a 30°, si è potuto mettere in evidenza una buona riproducibilità della suddetta curva, grazie soprattutto all'omogeneità e all'uniformità della fase lamellare presente nella lega investigata, che si manifesta su tutto lo spessore investigato e con tutte le combinazioni prova di flessione/tempo immersione considerate. Dalla seguenti immagini è possibile vedere l'uniformità e omogeneità delle sezioni dei provini investigati, dove appare evidente la presenza di un'unica fase, anche all'aumentare dei tempi di immersione nel bagno di zincatura.

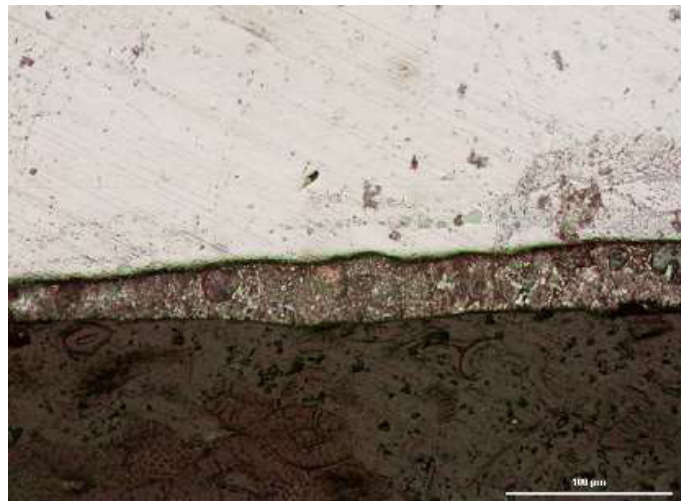


Figura 4-31: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 15 secondi



Figura 4-32: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 60 secondi

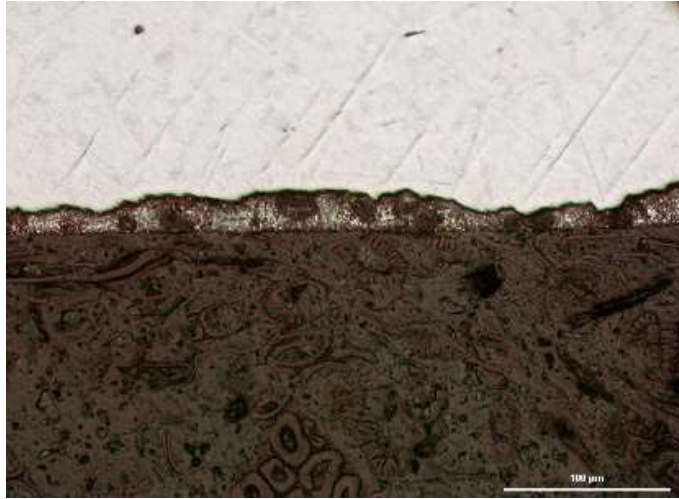


Figura 4-33: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 180 secondi

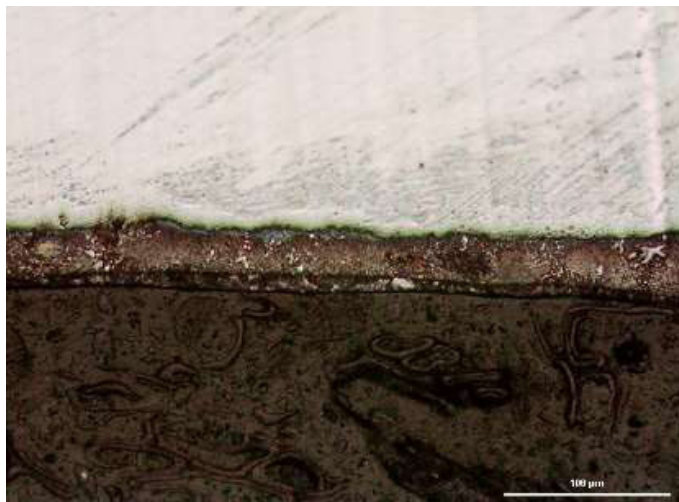


Figura 4-34: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 360 secondi



Figura 4-35: Morfologia sezione provino Bagno 5%Al / Tempo immersione 900 secondi

Dalle analisi effettuate al microscopio ottico, è stato possibile osservare la mancanza di danneggiamenti provocati dalla propagazione delle cricche nella fase η caratterizzante il rivestimento protettivo. L'analisi di questo terzo bagno di zincatura, in cui è presente una quantità di Alluminio pari al 5%, ci ha consentito di affermare che:

- In nessuna delle condizioni investigate relativamente ai diversi tempi di immersione sono state evidenziate cricche;
- L'assenza di cricche conferisce al rivestimento protettivo una buona integrità strutturale, con un conseguente effetto positivo sulla protezione barriera del rivestimento stesso;
- La presenza di un'unica fase η per tutto lo spessore ottenuto conferisce ai manufatti zincati, secondo questo bagno, una maggiore duttilità e maggiori possibilità di utilizzo in varie applicazioni e campi.

4.4 Zincatura da bagno FS Zn – Sn 3%

Il quarto bagno analizzato contiene zinco puro ed una percentuale in peso di stagno pari al 3% [24]. Durante il processo e nelle varie situazioni investigate, relativamente ai 5 differenti tempi di immersione specificati in precedenza, abbiamo sempre mantenuto costante la temperatura di zincatura sui 460°C. Dalle analisi condotte sul rivestimento analizzato, si è potuto verificare che si manifesta una repentina crescita dello spessore totale fino ad un tempo di immersione pari a 360 secondi, mentre si stabilizza o comunque cresce in maniera limitata, prolungando ulteriormente il tempo di immersione.

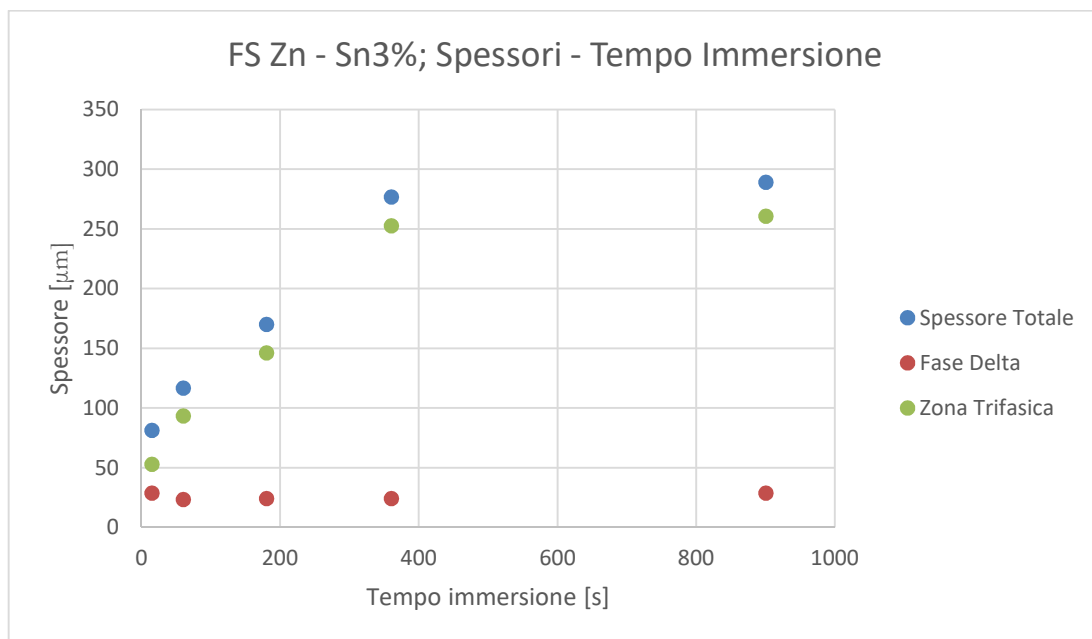


Figura 4-36: Spessori Zn-Sn3% in funzione del tempo d'immersione

Dalle analisi al microscopio ottico è emersa chiaramente la possibilità di distinguere due parti principali del rivestimento, di cui una più esterna, particolarmente duttile, nella quale si ha la presenza di 3 differenti fasi (detta per questo trifasica) ed una più interna, simile ad una fase δ , dura e fragile, ottenuta anche con i bagni tradizionali (Figura 4-37).

I primi risultati riportati nel grafico precedente, mostrano come il tempo di immersione non influenzi affatto lo spessore della fase δ , che mantiene un valore costante al variare dei tempi di immersione, e comunque minoritario rispetto allo spessore totale del rivestimento.

Per la zona trifasica invece, che rappresenta la quasi totalità dell'intero rivestimento, si assiste ad una crescita simile a quella riscontrata per lo spessore totale, con un incremento importante aumentando i tempi di immersione fino a 360 secondi, per poi stabilizzarsi, continuando a prolungare tali tempi.

Queste prime considerazioni ci consentono di affermare che la fase δ , non essendo caratterizzata da aumenti di spessore in funzione del prolungamento dei tempi di immersione, risulterà caratterizzata da uno stato d'equilibrio in cui la cinetica di accrescimento risulterà piuttosto blanda.

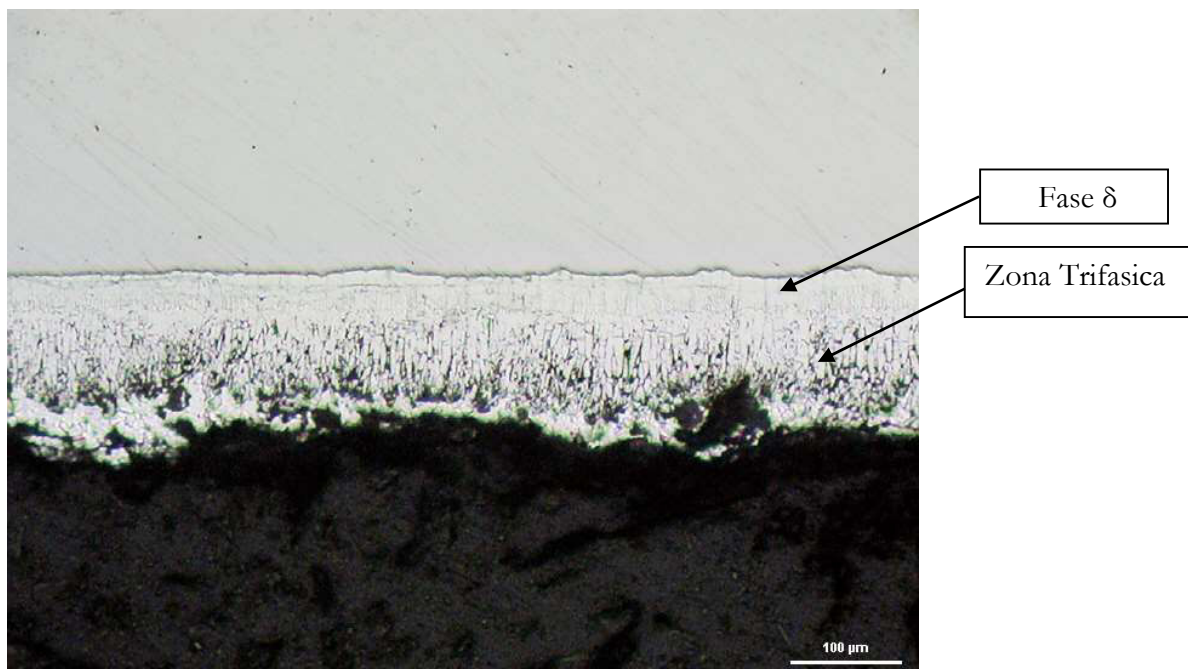


Figura 4-37: Spessore del rivestimento Zn-Sn3% dopo 900 secondi

La fase trifasica, il cui spessore aumenta all'aumentare dei tempi di immersione, e che rappresenta la quasi totalità dello spessore complessivo del rivestimento, è chiaro che condiziona in maniera quasi esclusiva il comportamento meccanico dell'intero rivestimento.

Attraverso le prove di flessione condotte con il meccanismo Duncan, è stato possibile evidenziare l'influenza del tempo di immersione sul comportamento meccanico dei provini zincati, ottenuti in questo quarto bagno di zincatura, sia nel campo elastico che in quello plastico.

All'aumentare del tempo di immersione, nel tratto elastico si è rilevato più che altro una sovrapposizione dei suddetti tratti, con un aumento del momento flettente all'aumentare del tempo di immersione, mentre maggiori differenze tra i vari casi sono emerse per il tratto plastico, dove è stata rilevata soprattutto un aumento della resistenza, attribuibile soprattutto all'aumento dello spessore del rivestimento ottenuto (Figura 4-38). Tali osservazioni sono raccolte nel seguente grafico, dove si vede l'andamento del momento flettente al variare dei tempi di immersione, con prove di flessione condotte con un angolo di piegatura pari a 30°.

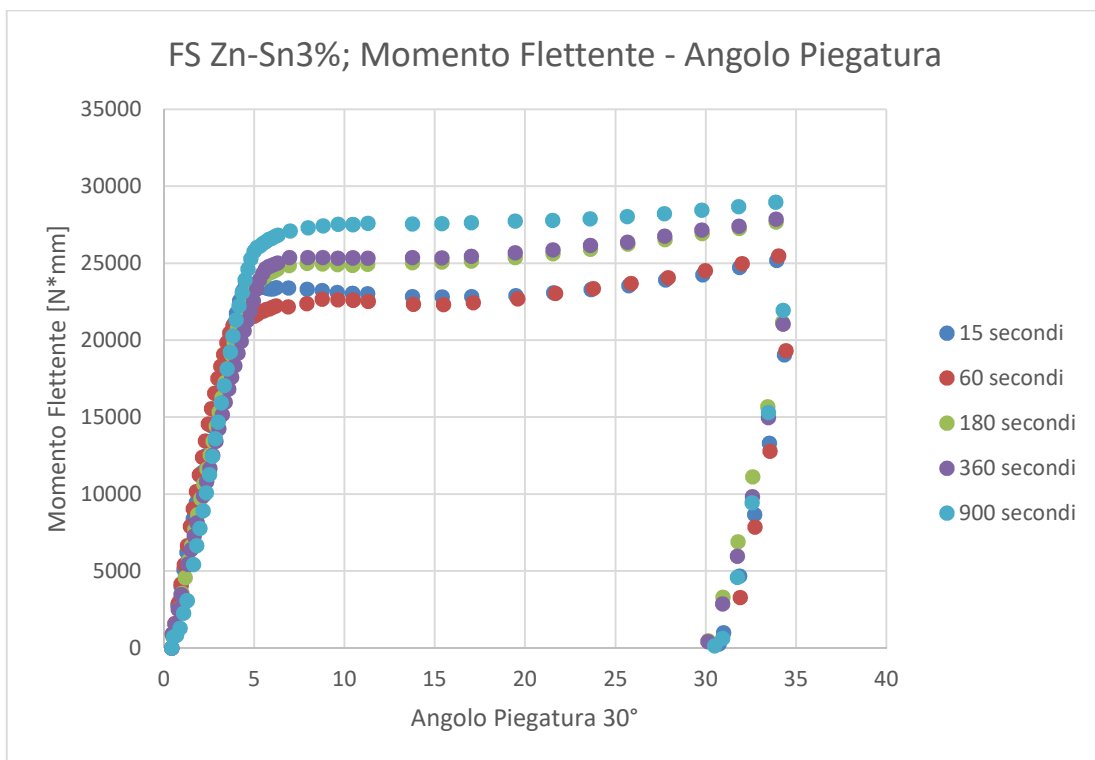


Figura 4-38: Momento Flettente in funzione del tempo d'immersione con piegatura di 30°

Nelle successive sequenze di immagini si riportano le analisi metallografiche effettuate sulle sezioni deformate dei provini zincati, in un bagno contenente il 3% di stagno, per diversi tempi di immersione e successivamente sottoposti ad una prova di flessione, in particolare abbiamo riscontrato la presenza di cricche radiali nella zona sottoposta a trazione.

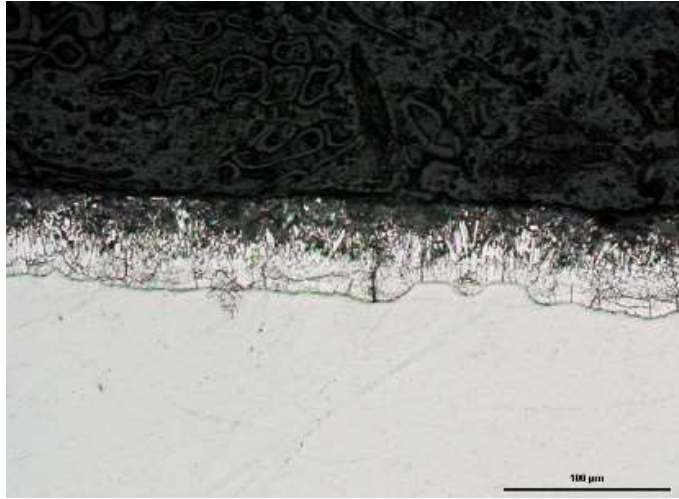


Figura 4-39: Metallografia zona a trazione (Immersione 15 secondi)

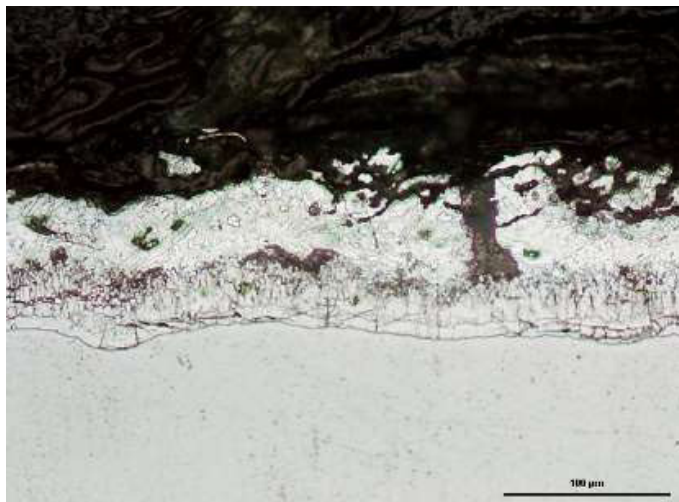


Figura 4-40: Metallografia zona a trazione (Immersione 60 secondi)

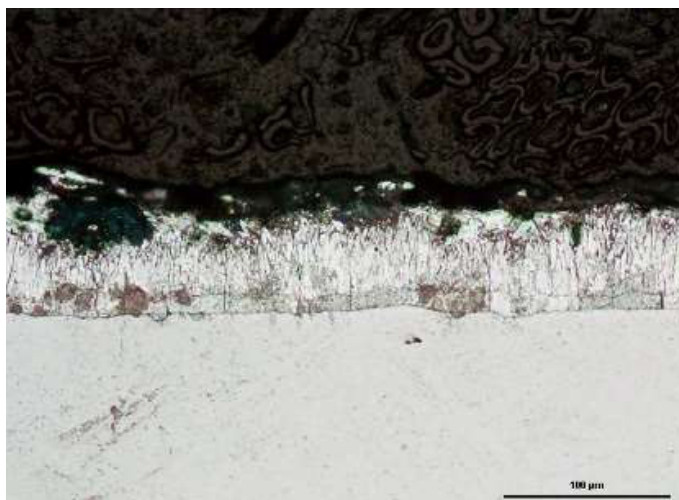


Figura 4-41: Metallografia zona a trazione (Immersione 180 secondi)

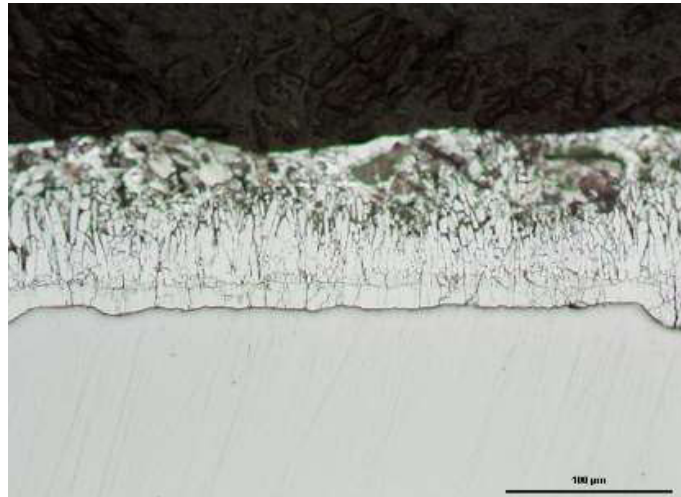


Figura 4-42: Metallografia zona a trazione (Immersione 380 secondi)

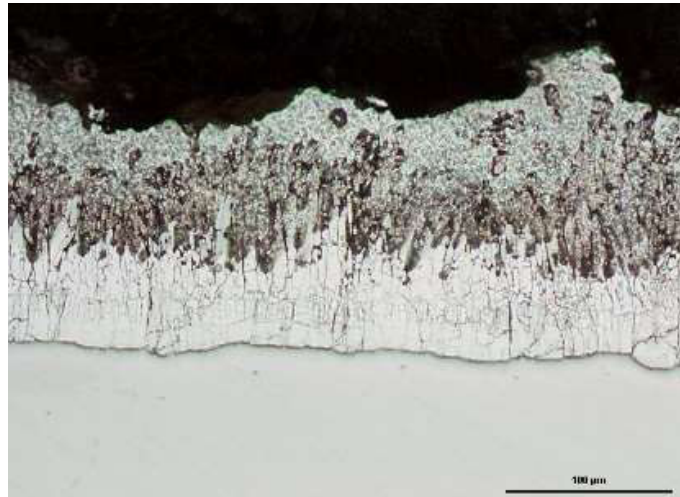


Figura 4-43: Metallografia zona a trazione (Immersione 900 secondi)

La fase prevalentemente interessata dalla presenza di queste cricche radiali è la fase δ , mentre nella zona trifasica, si è riscontrata una generalizzata assenza di propagazione di cricche radiali sui tratti investigati. La zona trifasica del rivestimento protettivo, formatosi con questo bagno di zincatura, ha messo in evidenza una forte attitudine ad arrestare la propagazione delle cricche e rileva un comportamento molto più duttile a differenza della fase δ . Dall'analisi della zona in compressione del provino zincato, si è potuto accertare che per bassi tempi di immersione, non si rilevano cricche e propagazioni di quest'ultime, ma aumentando i tempi di immersione, assistiamo alla presenza di cricche longitudinali, come rilevabile dalla sequenza di micrografie analizzate che riportiamo di seguito, e che riguardano appunto la zona in compressione, per i diversi tempi di immersione, sottoposta a prove di flessione condotte a 30° .

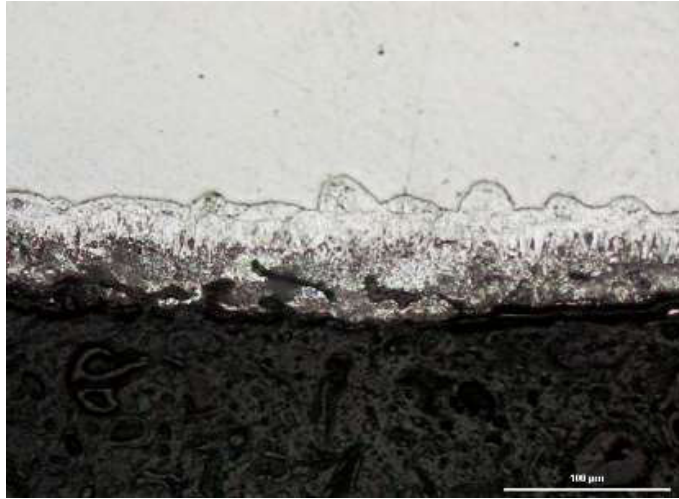


Figura 4-44: Metallografia zona compressa – prove flessione 30° (Immersione 15 secondi)

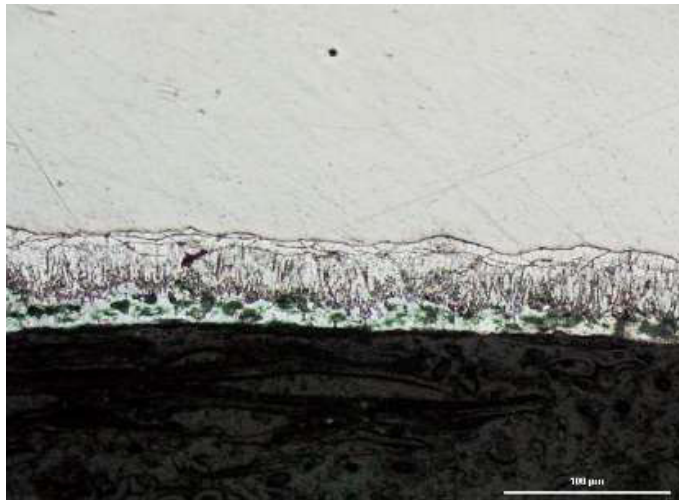


Figura 4-45: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 60 secondi)



Figura 4-46: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 180 secondi)

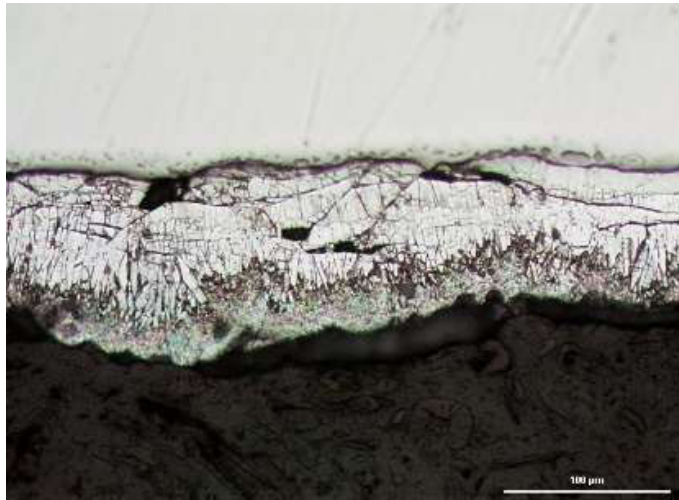


Figura 4-47: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 360 secondi)

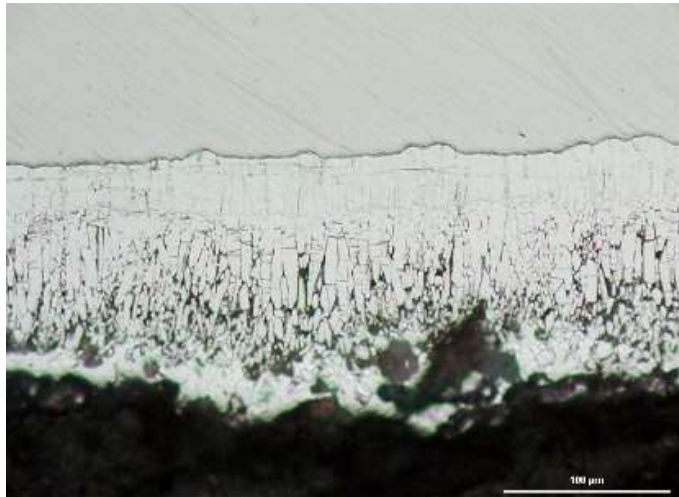


Figura 4-48: Metallografia zona compressa, prove flessione 30° (Immersione 900 secondi)

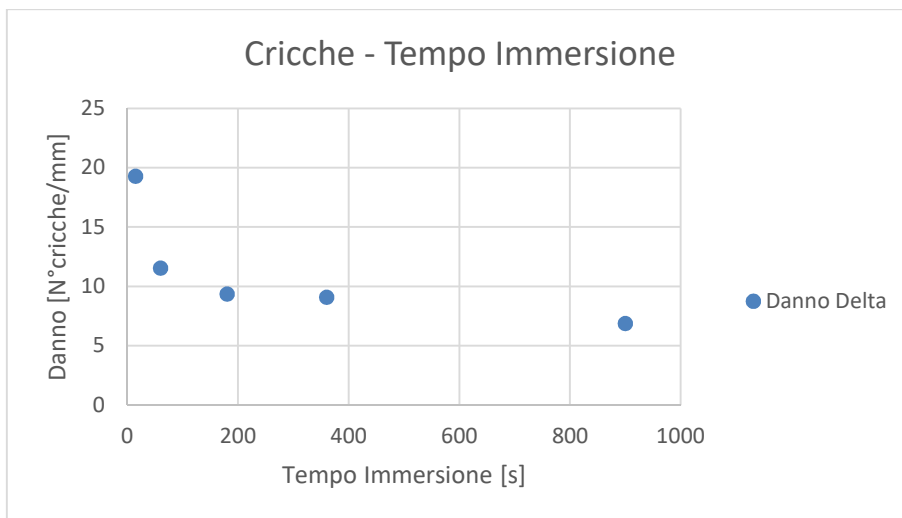


Figura 4-49: Densità Danno / Tempo immersione. (Fase δ per Zn-Sn3%)

Nella precedente figura, riportiamo la relazione tra la densità di cricche, nella fase δ di un bagno con il 3% di presenza di Stagno, e i differenti tempi di immersione considerati. Dall'analisi dei dati è emerso che la fase δ è caratterizzata da alti valori di danneggiamento, soprattutto nei campioni zincati per piccoli tempi d'immersione, ciò è ascrivibile prevalentemente al comportamento fragile.

I dati emersi mettono in evidenza ancora di più, di quanto sia importante la presenza della zona trifasica, che ha un duplice effetto positivo, da una parte rappresenta un ostacolo alla propagazione delle cricche radiali che si sono sviluppate nella fase δ , ed allo stesso tempo permette l'accumulo di energia che avrebbe portato certamente ad un più importante danneggiamento della fase più fragile. Guardando i dati riportati nel grafico della figura 4-49, la densità delle cricche rilevate nella fase δ risulterà praticamente dimezzato dopo 60 secondi, crescendo lo spessore della zona trifasica, tale valore continuerà a decrescere e dopo un tempo di immersione di 900 secondi, il danneggiamento della fase δ risulta circa 3 volte inferiore di quello riscontrato nei campioni zincati con tempi di immersioni di 15 secondi.

Dai dati raccolti e dalle analisi effettuate su questo quarto bagno di zincatura, siamo giunti alle seguenti conclusioni:

- Il rivestimento protettivo, ottenuto con questo bagno di zincatura, è caratterizzato dalla presenza di una fase δ , contraddistinta da un comportamento più fragile, e di una zona trifasica con un comportamento più duttile;
- I differenti tempi di immersione influenzano poco lo sviluppo della fase δ , mentre assumono grande rilevanza per lo sviluppo della zona trifasica, che cresce fortemente all'aumentare del tempo di immersione;
- All'aumentare della zona trifasica diminuisce la densità delle cricche presenti, e di conseguenza, anche i possibili danni arrecati dalle cricche radiali sviluppatasi nella fase δ , la zona trifasica conferisce una maggiore duttilità agli acciai zincati.
- La presenza della zona trifasica permette, inoltre, la possibilità di accumulare più energia che in caso contrario avrebbe inevitabilmente danneggiato il manufatto.

4.5 Zincatura da bagno FS Zn – Ti 0.5%

Il quinto ed ultimo bagno analizzato contiene una percentuale in peso di Titanio pari allo 0.5% nel bagno di zincatura. L'obiettivo dell'analisi di questo bagno di zincatura, è l'individuazione dell'effetto del Titanio e del tempo di immersione, sulla formazione di cricche e sul danneggiamento provocato dalla prova a flessione mediante meccanismo di Duncan, delle fasi intermetalliche dei relativi rivestimenti ottenuti [23].

Le condizioni utilizzate nel processo di zincatura sono rimaste identiche, sia in termini di temperatura (costante e pari sempre a 460°C), sia in termini di tempi di immersione, abbiamo considerato sempre i 5 differenti tempi di immersione di 15, 60, 180, 360 e 900 secondi, sia in termini di operazioni preliminari al processo e per ultimo identiche sono anche le prove di flessione eseguite a 10°, 20° e 30° di angolo di flessione condotte con il Meccanismo di Duncan.

Per quanto riguarda la relazione tra lo spessore ottenuto del rivestimento ed i tempi di immersione, è stato rilevato che già per tempi di immersione pari a 60 secondi, si sono ottenuti spessori totali medi il cui valore si aggira sui 106 µm. Una prima considerazione che possiamo fare è che la presenza del Titanio nel bagno, garantisce dei benefici sui meccanismi che portano alla formazione del rivestimento protettivo totale.

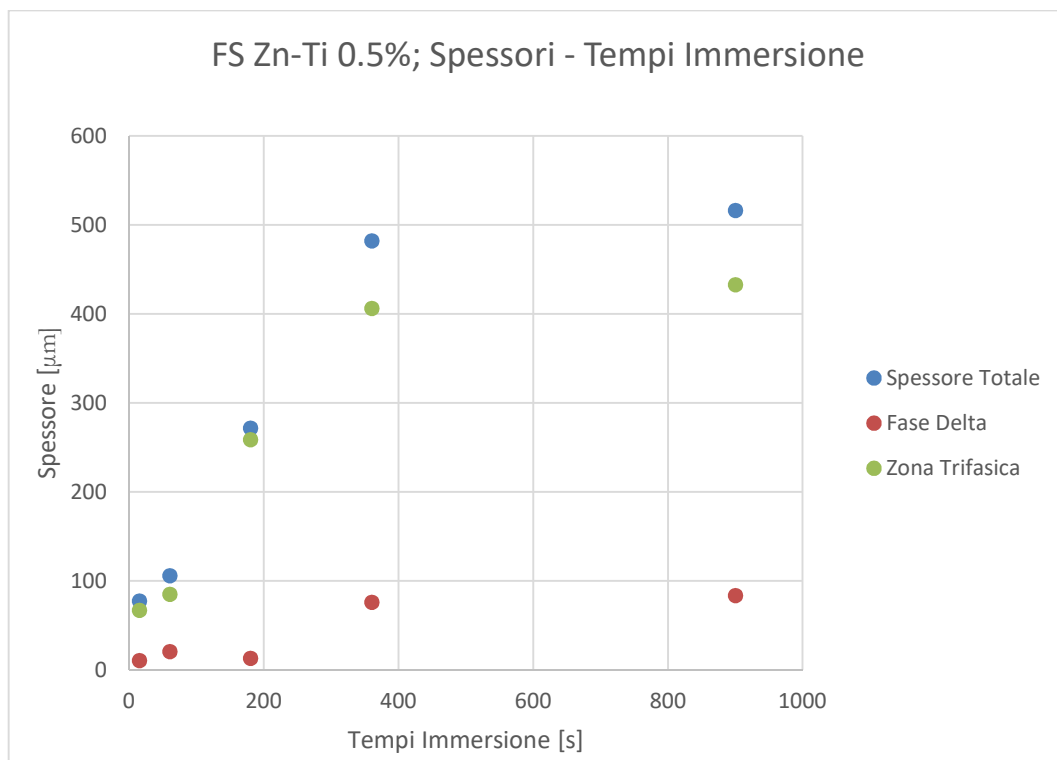


Figura 4-50: Spessori Zn-Ti0.5% in funzione del tempo d'immersione

Dai dati raccolti nel grafico precedente, possiamo vedere come all'aumentare del tempo di immersione si verifica un repentino aumento dello spessore fino a 360 secondi, successivamente, incrementando ulteriormente i tempi, lo spessore del rivestimento protettivo, non cresce con la stessa velocità e si assiste ad una differente ripartizione delle fasi intermetalliche.

Dall'analisi al microscopio della superficie del rivestimento, questo appare con una finitura non ottimale, questo accade soprattutto a causa della presenza di molteplici protuberanze e si registra un aspetto piuttosto rugoso.

Passando all'analisi dello spessore del rivestimento protettivo, questo è caratterizzato dalla presenza di due fasi distinte, la prima che si manifesta in corrispondenza dell'interfaccia acciaio/rivestimento protettivo ottenuto, presenta un aspetto piuttosto compatto, simile alla fase δ dei rivestimenti tradizionali, ed una seconda fase, presente procedendo verso l'esterno del rivestimento, che si manifesta in sostituzione della fase colonnare ζ , nella quale si verifica la contemporanea presenza di tre differenti fasi, come si evince dalla figura che segue.

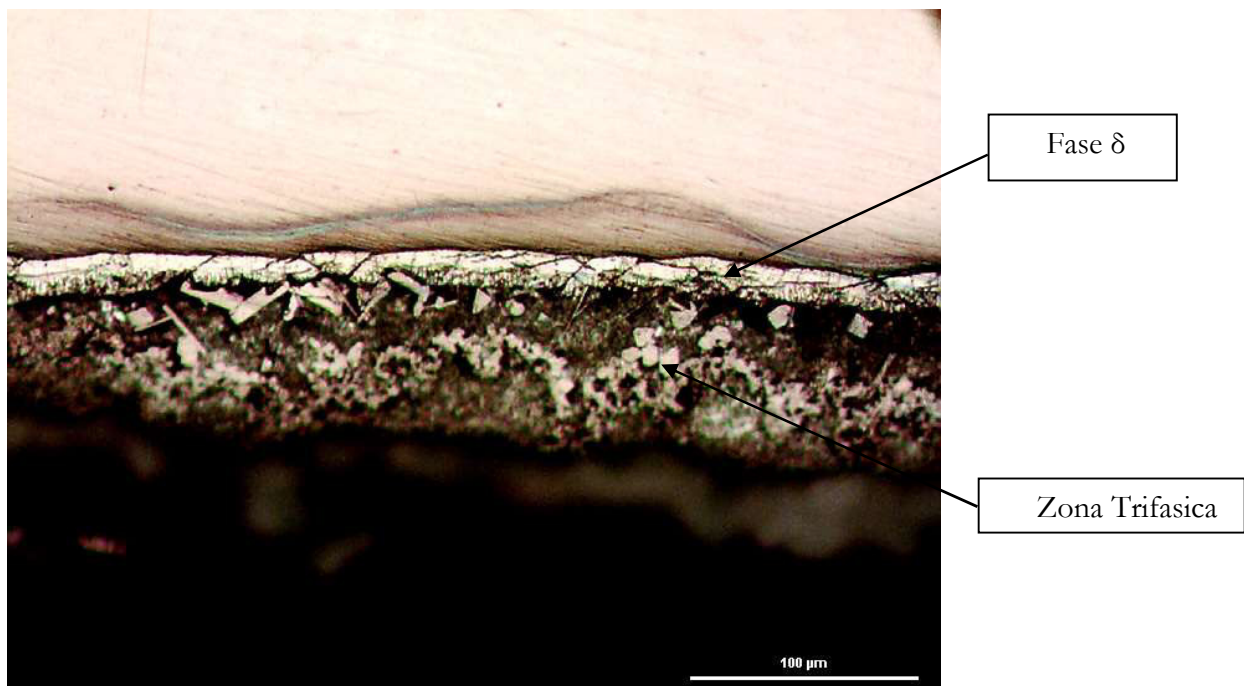


Figura 4-51: Morfologia delle fasi (Zn-Ti0.5%)

Particolarmente interessante questa zona trifasica, che tra l'altro, come si vede nel grafico della figura 4-50, rappresenta la porzione maggioritaria dello spessore totale, quindi influenza fortemente le proprietà complessive del rivestimento totale.

In questa zona trifasica, sono individuabili contemporaneamente tre differenti fasi caratterizzate da altrettanti differenti morfologie:

- Fase A: costituita da cristalli molto regolari, che in alcuni casi si trovano dispersi nella matrice, in altri casi allineati lungo le asperità della superficie;
- Fase B: presenta un aspetto molto compatto, con una morfologia prevalentemente globulare;
- Fase C: si manifesta con un aspetto lamellare prevalentemente orientato in direzione radiale.

Come detto, la maggior parte del rivestimento protettivo è caratterizzato dalla presenza di questa zona trifasica, che ne influenza il comportamento complessivo molto di più della fase δ .

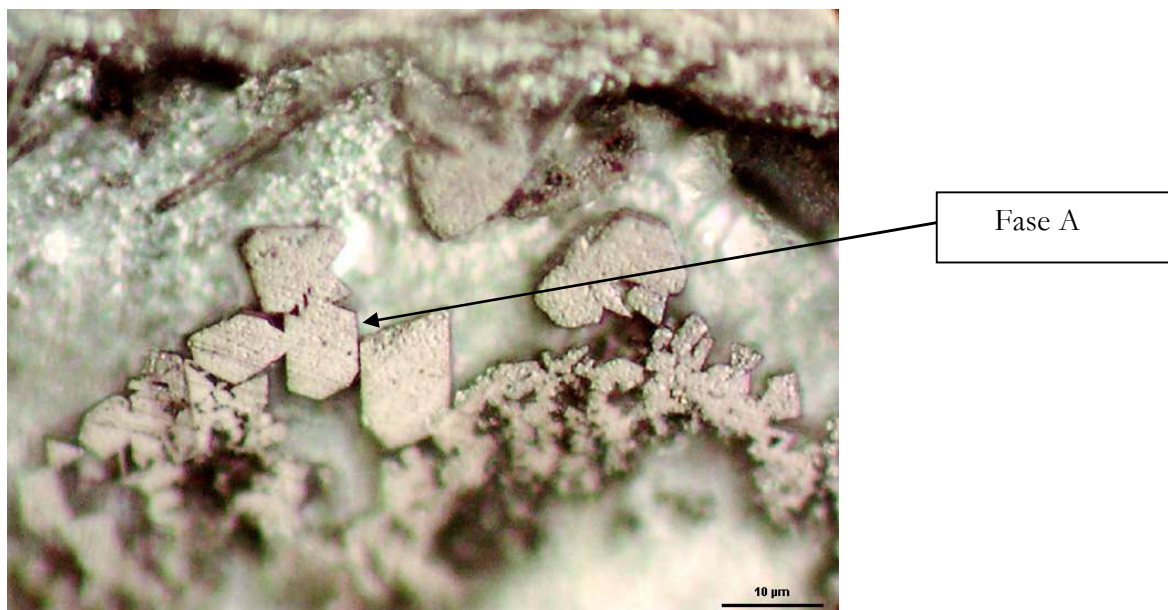


Figura 4-52: Presenza Fase A

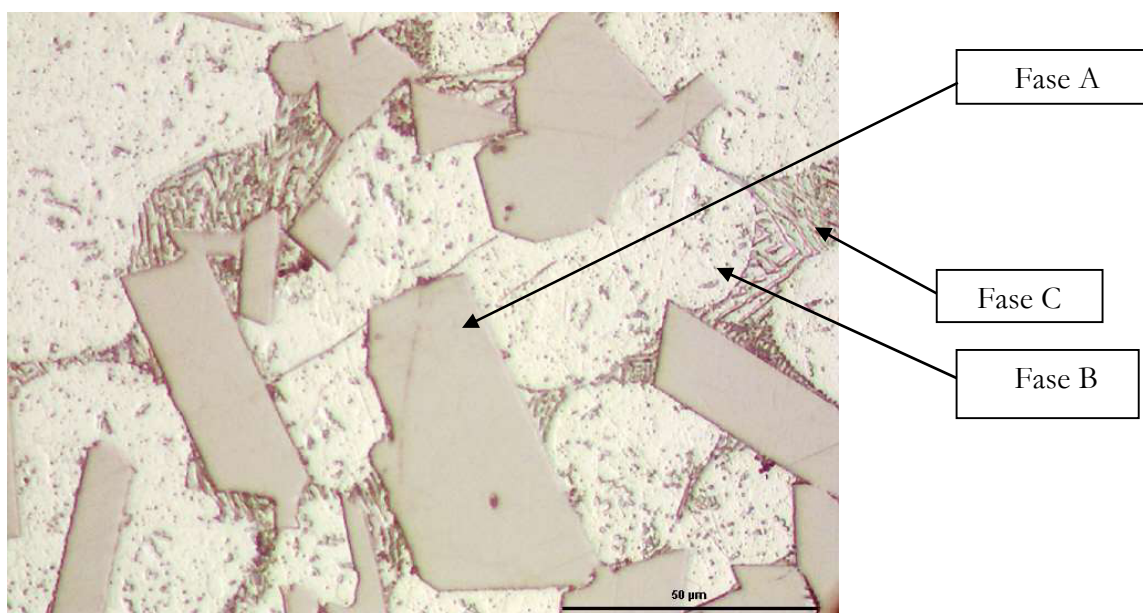


Figura 4-53: Zona Trifasica a 900 secondi – Angolo Piegatura 30°

Come per gli altri bagni analizzati, anche in questo caso sono stati zincati i provini con i 5 differenti tempi di immersione e sono stati sottoposti alle prove di flessione a 10°, 20° e 30°, i relativi risultati ottenuti sono riportati nel successivo grafico (figura 4-54). Dalle prove effettuate è emerso che all'aumentare del tempo di immersione, il limite di snervamento aumenta. Il maggiore valore del momento per lo snervamento è ascrivibile principalmente all'aumento dello spessore del rivestimento protettivo, che si verifica a causa della presenza del Titanio nel bagno di zincatura. Un altro aspetto, riscontrabile dalle analisi effettuate, è che si assiste ad una diminuzione

del momento resistente in corrispondenza delle deformazioni maggiori. Tale comportamento è principalmente dovuto al danneggiamento delle fasi interne del rivestimento protettivo, che risulta avere una minore resistenza, e conseguenzialmente una diminuzione della rigidità del manufatto stesso.

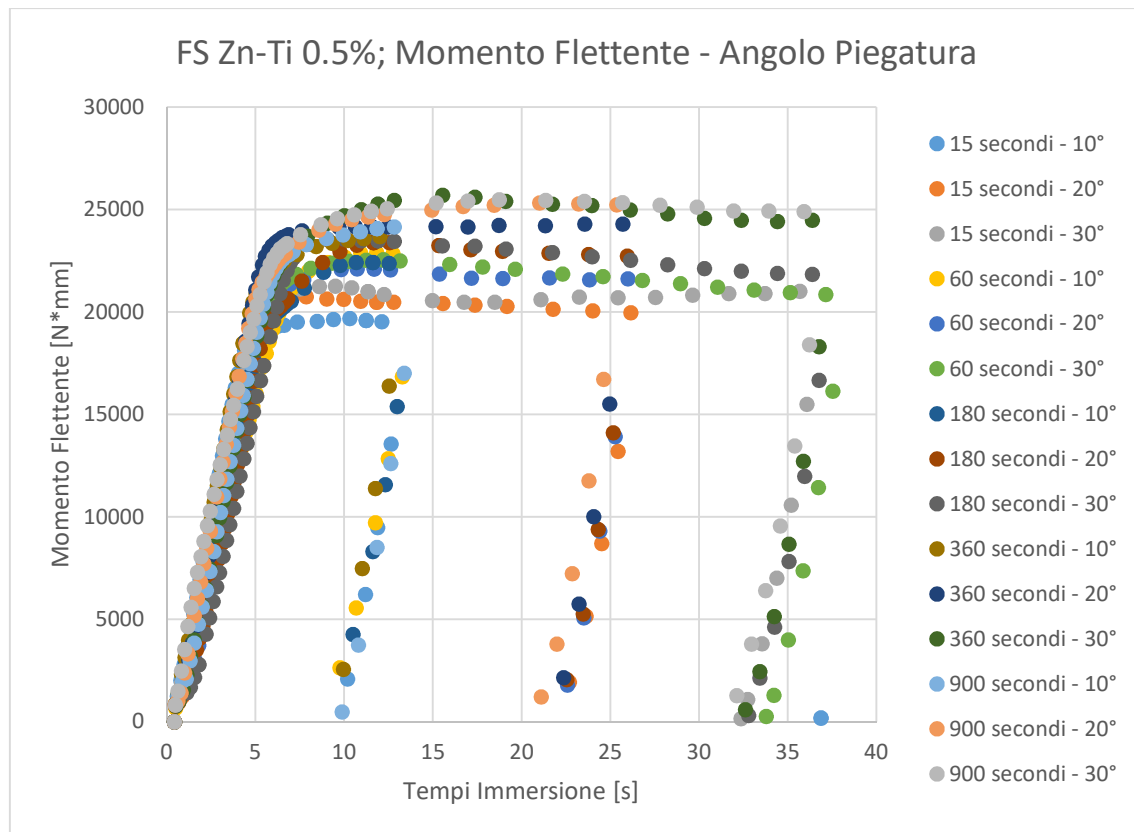


Figura 4-54: Momento Flettente – Tempi di Immersione (Flessione a 10°, 20° e 30°)

Osservando al microscopio ottico la zona tesa dei provini zincati, si è potuto constatare, che sottoponendoli a prove di flessione, già con angoli di deformazione di 10° e 20°, e per tempi di immersione bassi, dai 15 ai 60 secondi, sono apparse cricche radiali nella zona più interna. Incrementando i tempi di immersione, dalle analisi effettuate si è potuto verificare la presenza anche di cricche oblique, rispetto alla superficie del substrato in acciaio, oltre a quelle di cricche radiali, registrate già nella prima fase e con tempi di immersione più bassi.

Passando poi tempi di immersione decisamente alti, prossimi ai 900 secondi, si verifica una cospicua presenza di cricche longitudinali, che possono determinare fenomeni di scollamento e distacco nell'interfaccia acciaio/fase δ , situazione che deve essere assolutamente scongiurata.

I dati e le analisi effettuate, ci hanno inoltre permesso di rilevare, come un aumento dell'angolo di deformazione per la prova di flessione, comporti anche un incremento del numero di cricche

radiali. Queste cricche si arrestano tra l'interfaccia fase δ /zona trifasica, fino ad un tempo di immersione pari a 180 secondi.

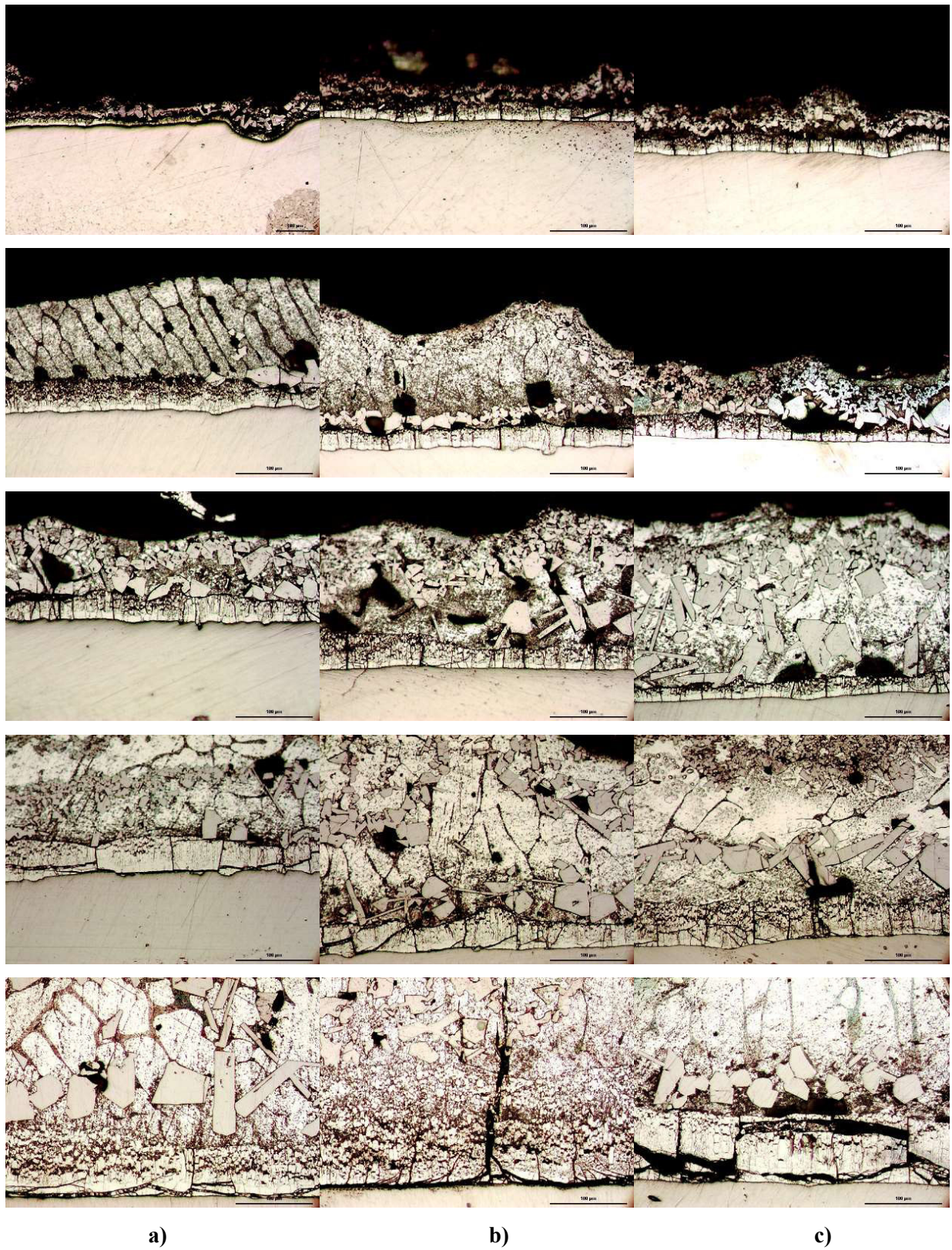


Figura 4-55: Metallografia con angolo di deformazione di a) 10°, b) 20° e c) 30°

Al microscopio ottico è stato inoltre possibile rilevare la presenza di zone nere dalla forma irregolare, sempre maggiori in numero e grandezza all'aumentare delle deformazioni.

Nel grafico che segue si mettono in relazione il numero cricche e l'angolo piegatura, e si può verificare, come l'aumento del numero di cricche radiali sia legato all'incremento dell'angolo di piegatura durante la prova di flessione, questo fenomeno è particolarmente apprezzabile per i provini zincati ottenuti con tempi di immersione più bassi, tra i 15 e i 60 secondi.

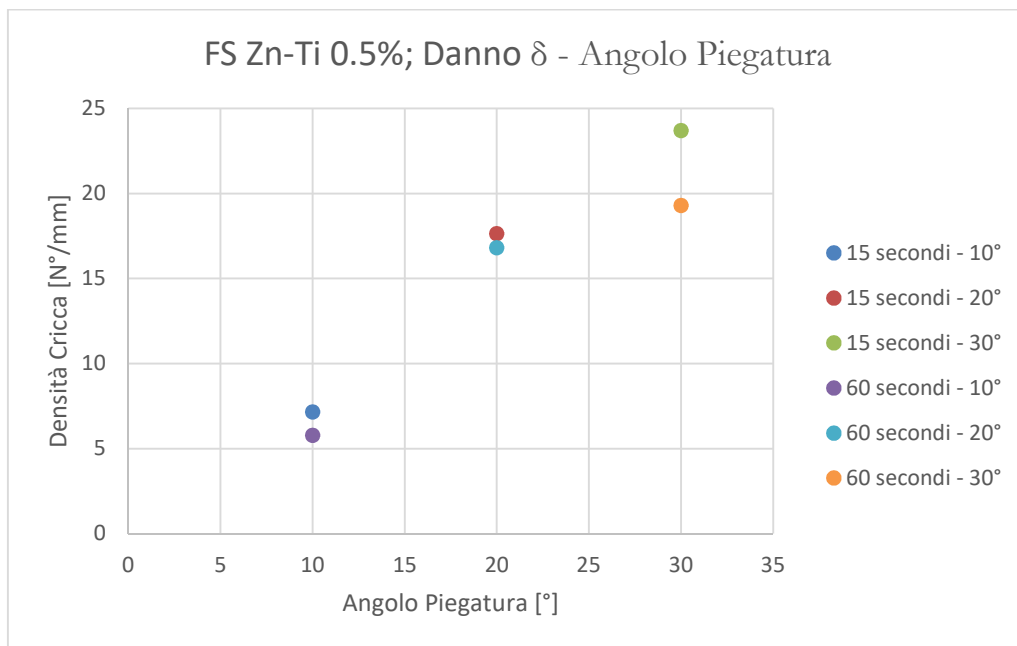


Figura 4-56: Densità cricca nella Fase δ - Angolo Piegatura

Lo studio di questo quinto bagno contenente una percentuale in peso di Titanio pari allo 0.5%, ha portato alle seguenti conclusioni:

- Il rivestimento è caratterizzato dalla presenza di due fasi, la prima molto compatta che si presenta direttamente sul substrato in acciaio, mentre una seconda più esterna, a sua volta caratterizzata dalla copresenza di tre differenti fasi, particolarmente duttile;
- La presenza di questa piccola percentuale in peso di Titanio, garantisce la formazione di un rivestimento il cui spessore è superiore, rispetto a quello ottenuto con altri bagni, e la repentina crescita si rileva già sui provini zincati per brevi tempi di immersione;
- Le prove di flessione evidenziano un aumento del valore di snervamento, legato al tempo di immersione, ciò è ascrivibile all'aumento di spessore del rivestimento e ad una contemporanea diminuzione del momento resistente per deformazioni più alte;
- In termini di danneggiamento la presenza di cricche radiali è stata registrata già per di deformazione ridotti, e ciò conferma l'andamento decrescente del momento resistente osservato nelle prove di flessione.

CAPITOLO 5. CONFRONTO DEI RISULTATI

5.1 Confronto Spessori – Tipologia Zincatura

Dalla raccolta dei dati ottenuti, un primo interessante confronto tra i vari bagni analizzati, è quello relativo allo spessore del rivestimento ottenuto. Il tempo di immersione considerato per questo confronto è di 900 secondi.

I dati sono stati sintetizzati nel grafico successivo, ed è emerso chiaramente che dopo 900 secondi lo spessore maggiore è stato rilevato per il bagno contenente una percentuale in peso di Titanio pari allo 0.5%, in questo caso il valore è nettamente superiore rispetto agli altri bagni, in alcuni casi più che doppio.

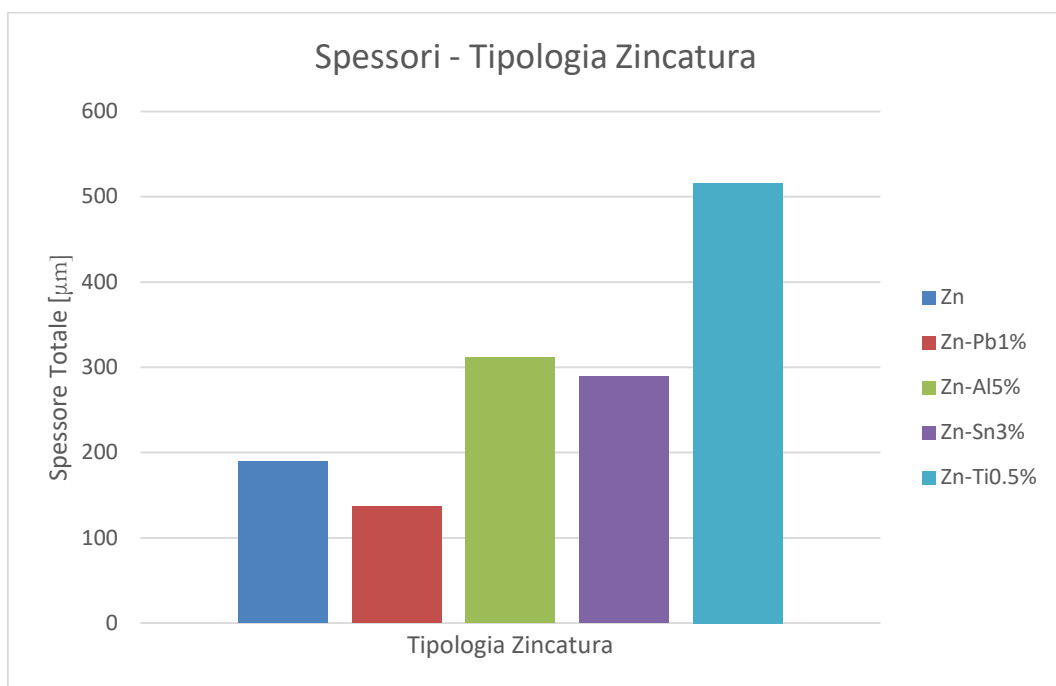


Figura 5-1: Spessori Totali Rivestimento – Tipologia Zincatura

Il rivestimento protettivo ha raggiunto, per il bagno contenente una percentuale di Titanio pari allo 0,5%, un spessore finale di 516 μm . È chiaro che, il Titanio, anche in piccole quantità, esercita una forte azione relativamente alla cinetica della crescita dello spessore, determinando questa netta differenza rispetto agli spessori finali riscontrati con gli altri bagni analizzati.

L'influenza della presenza di Titanio, i termini di spessore del rivestimento, si può osservare già sui campioni zincati per tempi di immersione brevi compresi tra i 15 e 180 secondi. Una crescita così spinta non è stata rilevata in nessun altro bagno investigato e i dati raccolti sono stati messi insieme nel grafico sottostante.

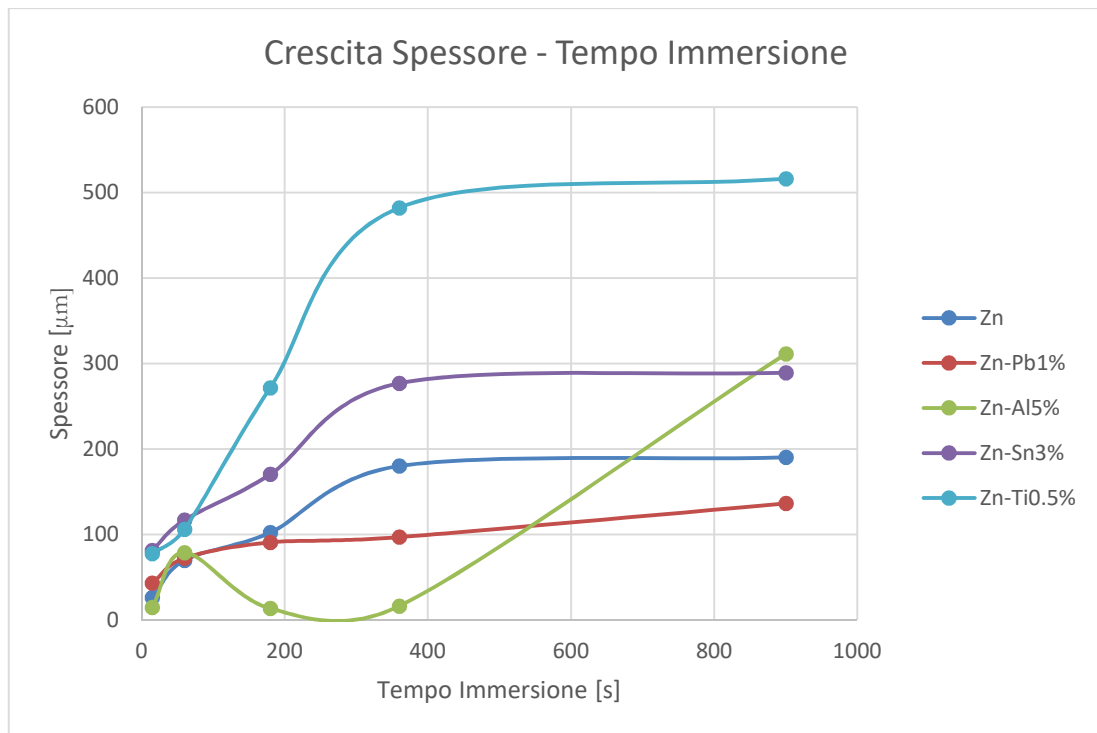


Figura 5-2: Crescita Spessore Rivestimento in funzione del tempo d'immersione

Seppur con andamenti diversi, in tutti i bagni considerati si può affermare che crescita più importante di spessore si rileva nei primi 360 secondi di immersione. Successivamente a questo valore, si verifica un assestamento, con andamento pressoché simile per i bagni Zn100%, Zn-Pb1%, Zn-Sn 3% e Zn-Ti 0,5%, anche se poi si raggiungono valori finali differenti. Fa invece eccezione il bagno contenente il 5% in peso di Alluminio che ha mostrato nei primi secondi un andamento crescente per poi decrescere vistosamente fino a 360 secondi salvo poi riprendere il suo andamento fortemente crescente, tanto da raggiungere uno spessore finale del rivestimento secondo solo quello ottenuto con il bagno contenente lo 0,5% di Titanio. Questo andamento anomalo è dovuto al fatto che inizialmente si forma un primo strato duro, che limita la crescita ed accumula energia, successivamente si frantuma, liberando energia e permettendo al rivestimento di riprendere la sua crescita.

Durante il processo di zincatura a caldo si ottiene, come già ampiamente evidenziato in precedenza, un rivestimento il cui spessore è caratterizzato dalla presenza di diverse fasi intermetalliche dalla diversa morfologia.

Facendo riferimento al successivo grafico (Figura 5-3), possiamo sicuramente dire che per quanto riguarda i primi due bagni analizzati, Zn100% e Zn-Pb1%, il rivestimento protettivo al di là dello spessore, sarà caratterizzato dalla presenza delle seguenti fasi:

- Fase Γ : ha uno spessore estremamente piccolo per poter essere osservato al microscopio e di fatto è trascurabile. Si trova subito a contatto con l'acciaio da zincare ed è contraddistinta da un tenore di ferro molto elevato;
- Fase δ : questa fase ha un comportamento duro e fragile, come la precedente ha un tenore di ferro elevato, ma presente uno spessore nettamente più importante;
- Fase ζ : questa fase si sviluppa tra la fase δ e la fase η , ha un comportamento più duttile delle precedenti fasi, ed è caratterizzata da una morfologia tipicamente colonnare, e per elevati tempi di immersione può passare ad una morfologia non orientata;
- Fase η : presenta una composizione chimica molto simile a quella del bagno di zincatura, ha bassi tenori di ferro ed è molto duttile.

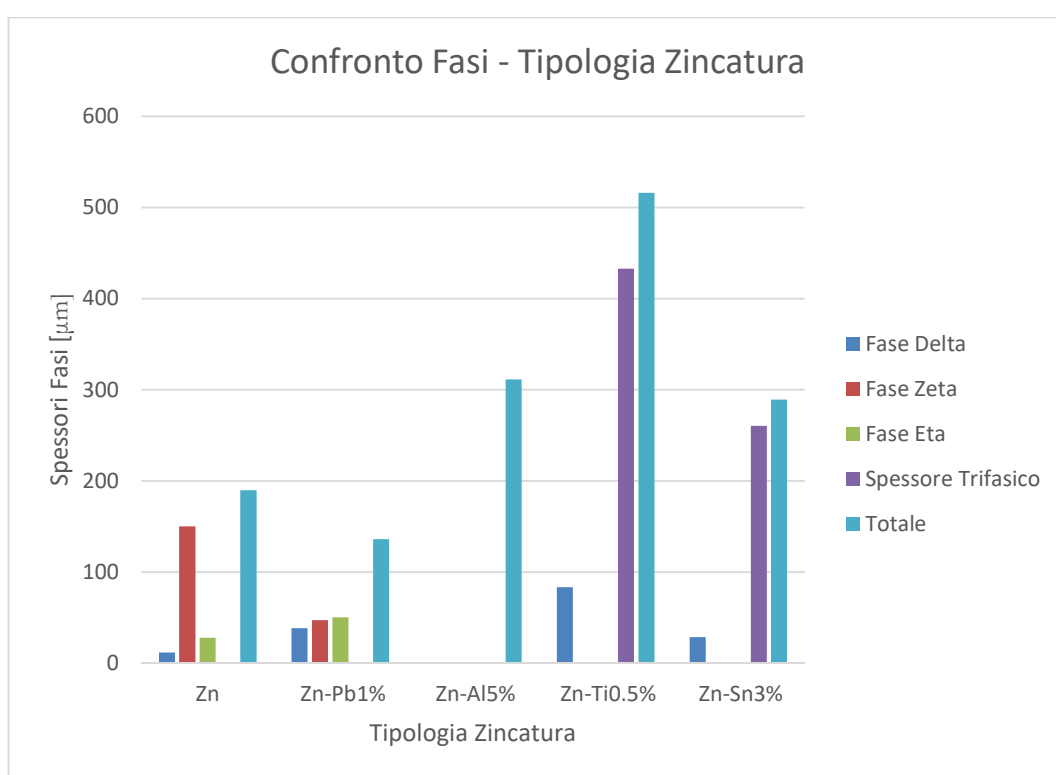


Figura 5-3: Confronto Fasi Intermetalliche - Tipologia Zincatura

L'analisi del bagno contenente Piombo, ci è servito soprattutto per un confronto con gli altri bagni, ma è una tipologia di zincatura non più utilizzata. In passato l'aggiunta di Piombo serviva a garantire una fluidità maggiore del bagno di zincatura, assicurando migliori qualità in termine di diffusione, tuttavia questo elemento a causa della sua elevata nocività è stato vietato dalle attuali normative. L'impossibilità del suo utilizzo, ha necessariamente aperto la strada a nuovi studi per avanzare altre soluzioni che garantiscano gli stessi risultati, ma con l'utilizzo di altri elementi di lega.

La morfologia che caratterizza il rivestimento, meglio noto col termine Galfan, ottenuto con il terzo bagno analizzato, contenente una percentuale in peso di Alluminio pari al 5%, è completamente differente dalle precedenti. In questo caso il rivestimento protettivo è completamente costituito da un'unica fase duttile contraddistinta da una struttura eutettica lamellare. L'Alluminio, presente in questo terzo bagno, ha la capacità di inibire la formazione di fasi dure e fragili, come le fasi intermetalliche Γ , δ e ζ , che possono comportare una rilevante diminuzione della capacità di resistenza alla corrosione ed una notevole diminuzione delle proprietà meccaniche. Tali effetti, estremamente negativi, dipendono dallo spessore stesso del rivestimento e dalla morfologia delle fasi, quest'ultime sono a loro volta influenzate da parametri quali la temperatura, il tempo di immersione e la composizione del bagno dell'acciaio soggetto a zincatura.

La morfologia delle fasi ottenute con il bagno contenente una percentuale in peso di Stagno pari al 3% è risultata essere differente. In particolare, lo spessore ottenuto per questo rivestimento è caratterizzato dalla presenza di due fasi, la prima, più esterna in cui si ha la contemporanea presenza di 3 fasi denominata zona trifasica, ed una più interna, molto simile ad una fase δ ottenibile dai bagni tradizionali. E' stato verificato che il tempo di immersione non sia influente sullo spessore della fase δ , più interna, che ha avuto un comportamento costante per tutti i casi investigati, mentre il tempo di immersione ha fortemente influenzato la formazione della zona trifasica, che rappresenta la quasi totalità dello spessore totale del rivestimento protettivo. Infine, il bagno contenente Titanio allo 0.5% ha favorito la formazione di un rivestimento caratterizzato dalla presenza di quattro differenti fasi, il cui aspetto e le cui caratteristiche non sono tipicamente riscontrate nei bagni tradizionalmente utilizzati. In particolare, sull'interfaccia acciaio/rivestimento si ha la presenza di una fase dalle caratteristiche di compattezza simili alla fase δ , ottenuta dai rivestimenti tradizionali, ma con uno spessore maggiore. L'aspetto più interessante lo si è rilevato procedendo verso l'esterno del rivestimento, dove è stata rilevata la presenza di una zona costituita da tre differenti fasi, una zona trifasica, in cui coesistono una prima fase costituita da cristalli molto regolari, una seconda fase dall'aspetto compatto con morfologia prevalentemente globulare ed una terza, dall'aspetto lamellare, prevalentemente orientata in direzione radiale. Riportiamo di seguito alcune metallografie dei cinque differenti bagni, dove è possibile osservare le varie possibili morfologie del rivestimento.

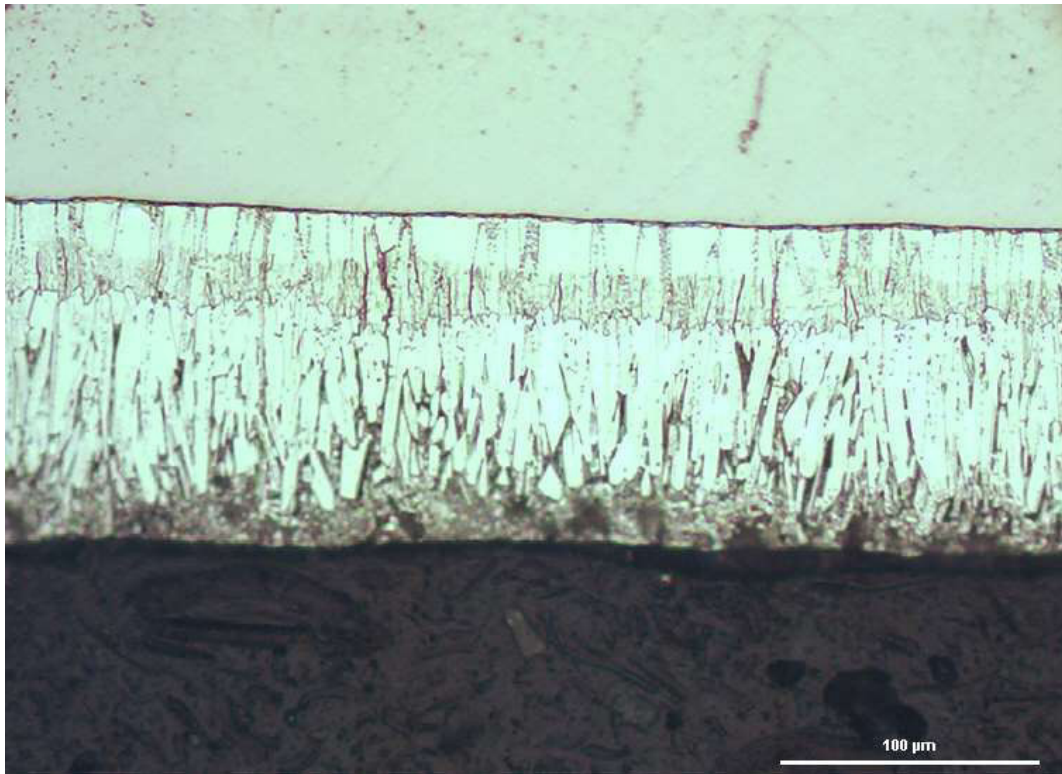


Figura 5-4: Morfologia del Rivestimento a base Zn

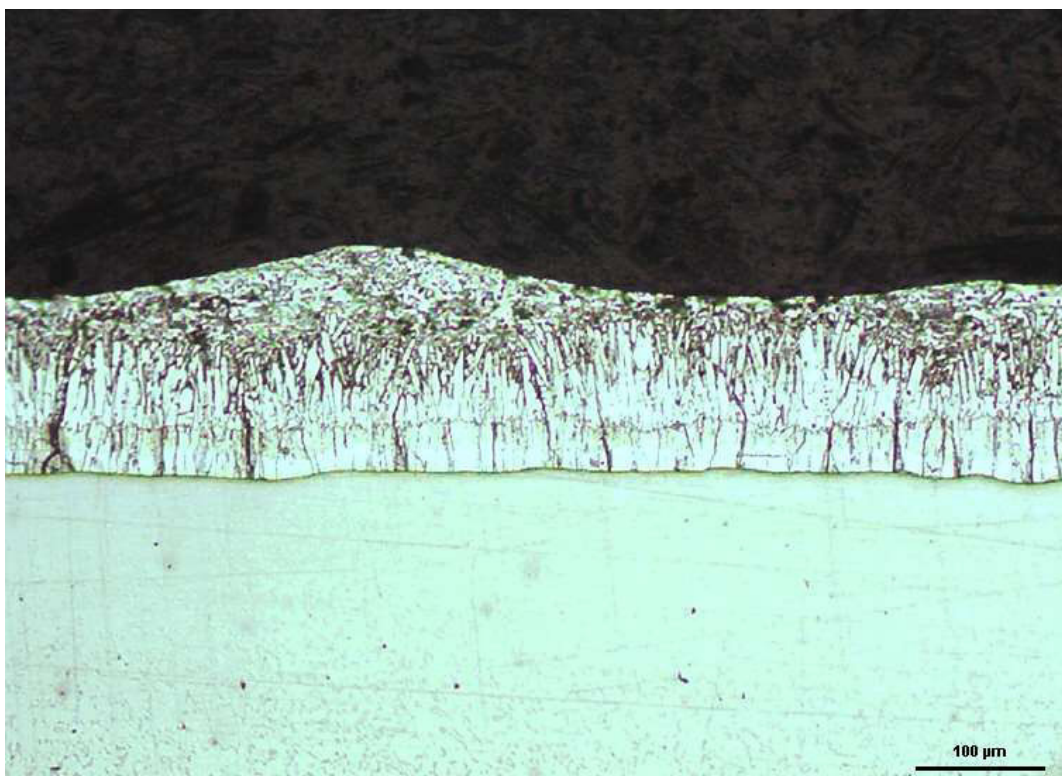


Figura 5-5: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Pb1%

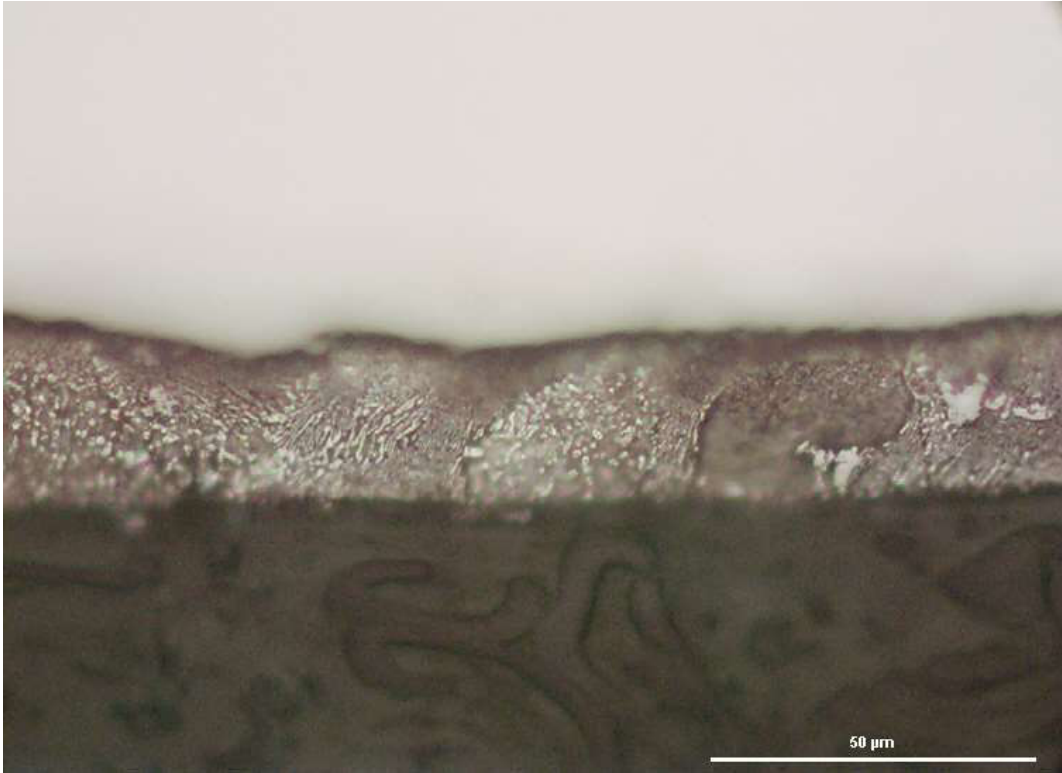


Figura 5-6: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Al5%

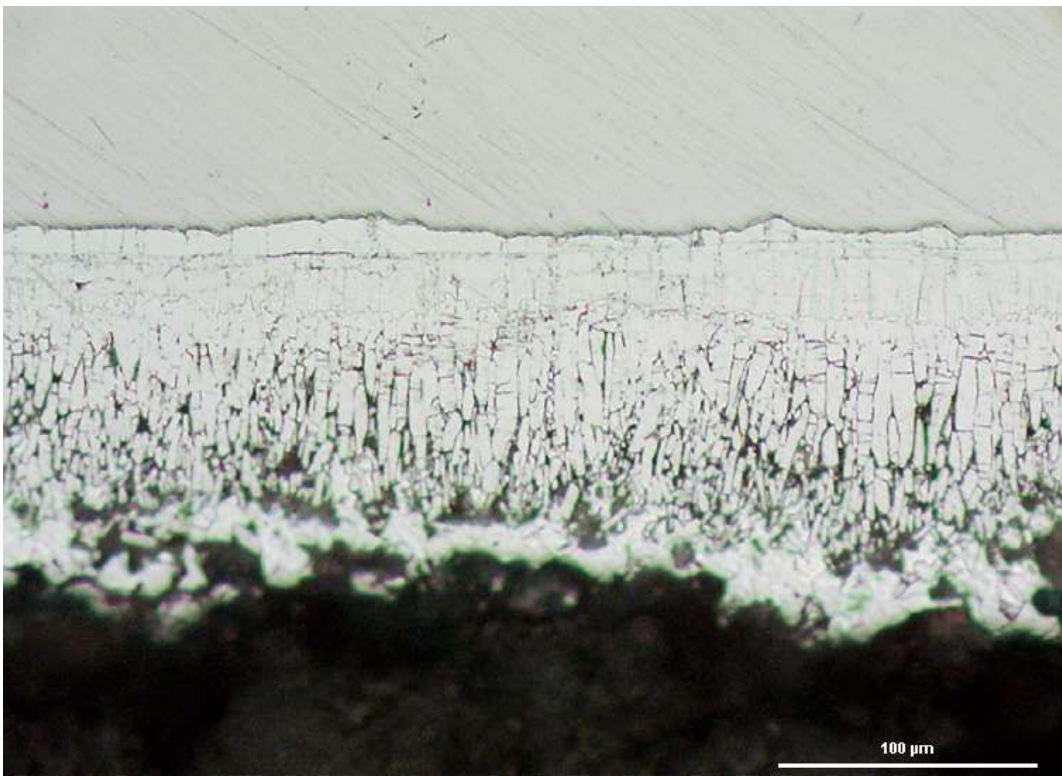


Figura 5-7: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Sn3%

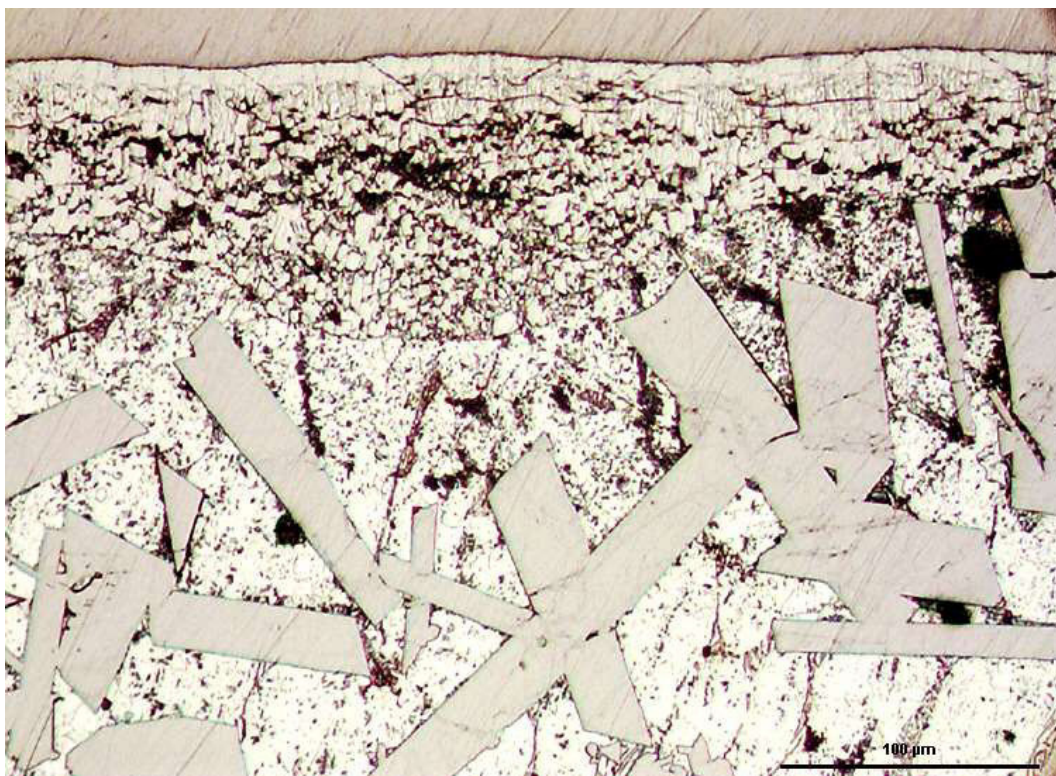


Figura 5-8: Morfologia del Rivestimento a base Zn-Ti0.5%

5.2 Confronto Danni – Tipologia Zincatura

Riportiamo il confronto tra i vari bagni di zincatura investigati relativamente al danneggiamento, espresso in numero di cricche per unità di arco deformato, in funzione degli angoli di piegatura utilizzati durante la prova di flessione con il meccanismo di Duncan. In particolare, sono stati raccolti tutti i dati relativi ai danni riportati dalla fase δ e dalla fase ζ , studiati in funzione dell'angolo di piegatura per i vari tempi di immersione considerati, e sono stati riportati distintamente su grafici specifici, in funzione della tipologia di bagno di zincatura analizzato.

Osservando i grafici riportati di seguito, è emerso che, per tutti i tempi di immersione e per tutti gli angoli di piegatura utilizzati, si sono rilevati danni sulla fase δ per tutte le differenti tipologie di zincatura investigate, l'unica a fare eccezione è quella del bagno Zn-Al 5%, infatti con questo bagno non si è assistito ad una formazione di questa fase. Per i danni riportati nella fase ζ , si è potuto verificare che si sono manifestati nel bagno contenente Zn puro e nel secondo bagno investigato, Zn-Pb 1%. Nei restanti bagni analizzati non si sono manifestati danni in questa fase in quanto, come già abbiamo avuto modo di rilevare, per il bagno Zn-Al 5% si ha la formazione di un'unica fase, mentre per i bagni Zn-Sn 3% e Zn-Ti 0.5% si manifesta, oltre alla fase δ

precedentemente analizzata, una seconda zona trifasica di composizione differente dai bagni tradizionali.

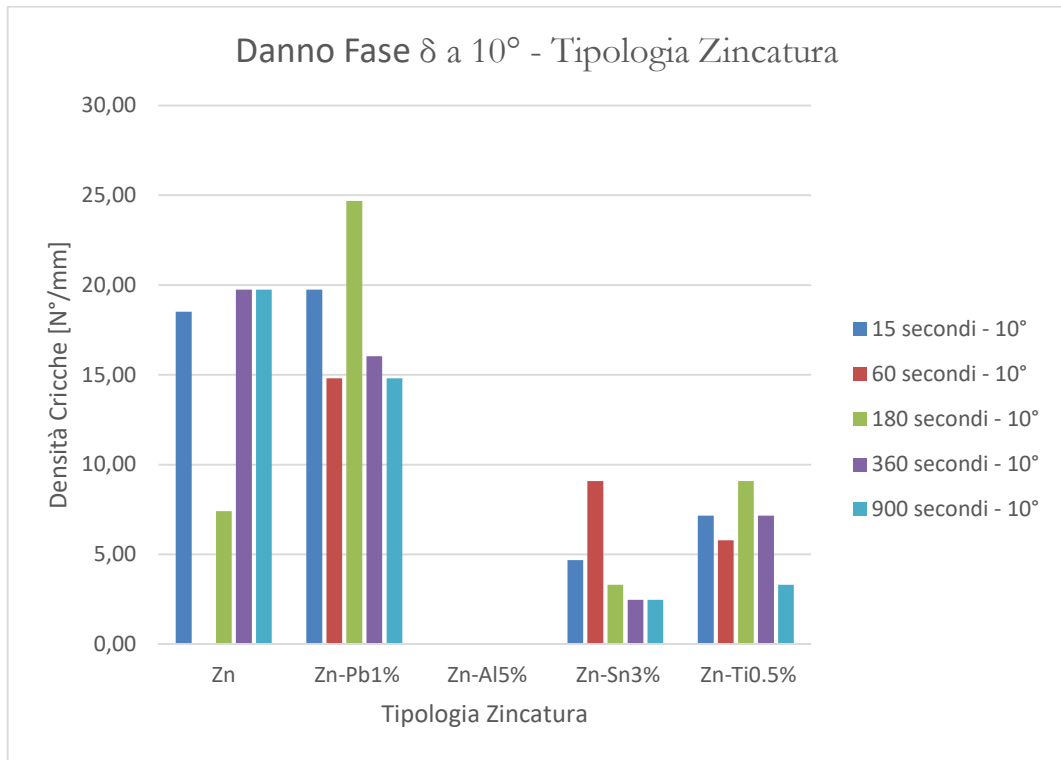


Figura 5-9: Danno Fase δ a 10°

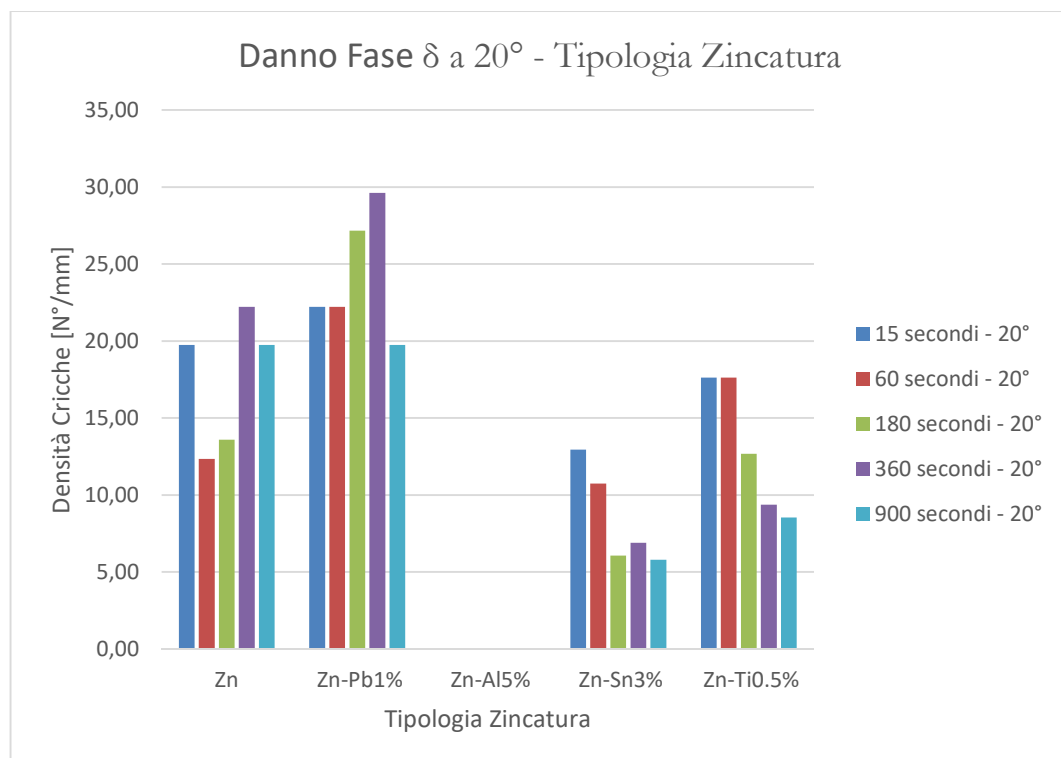


Figura 5-10: Danno Fase δ a 20°

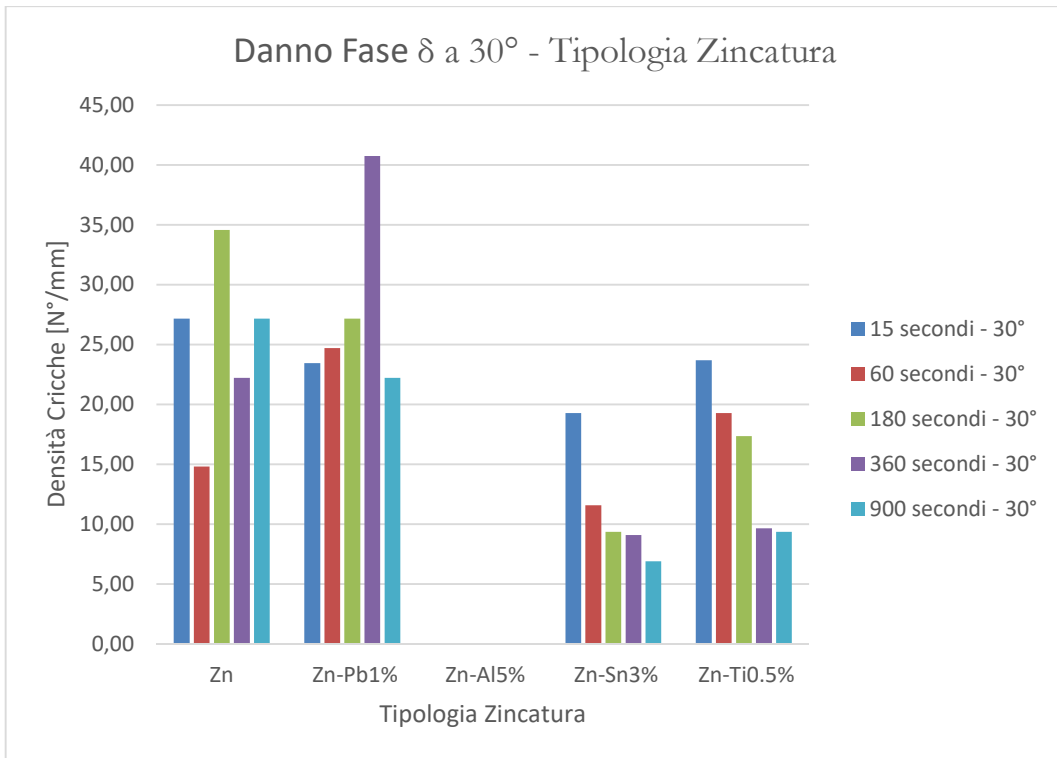


Figura 5-11: Danno Fase δ a 30°

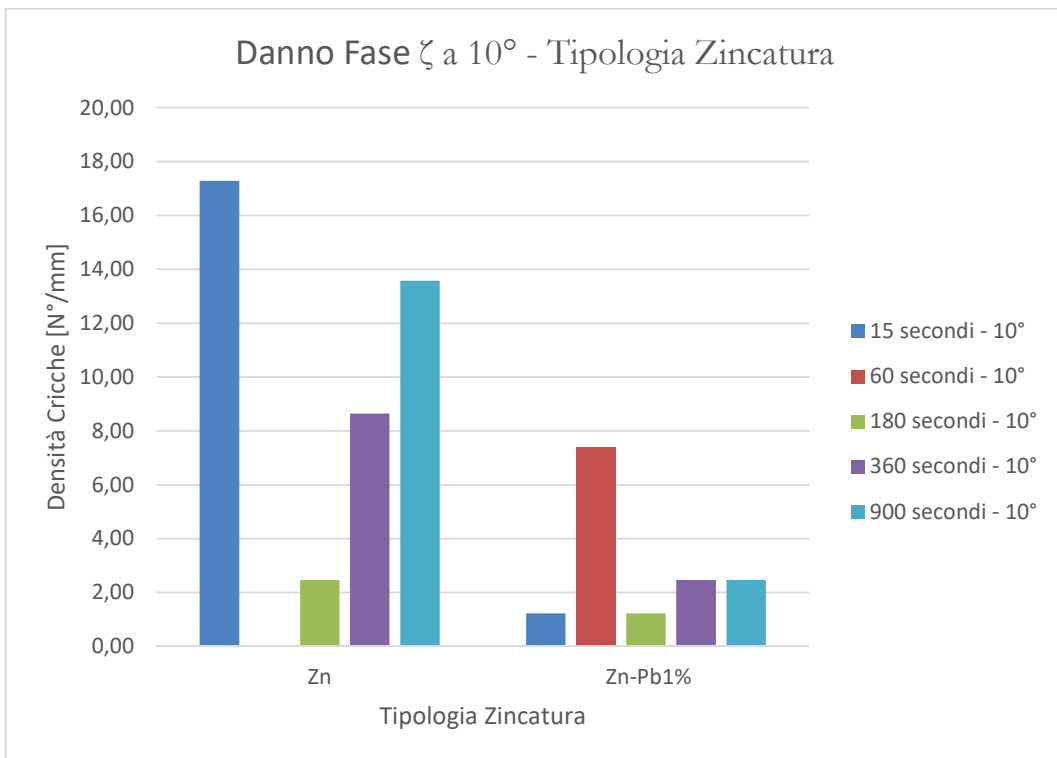


Figura 5-12: Danno Fase ζ a 10°

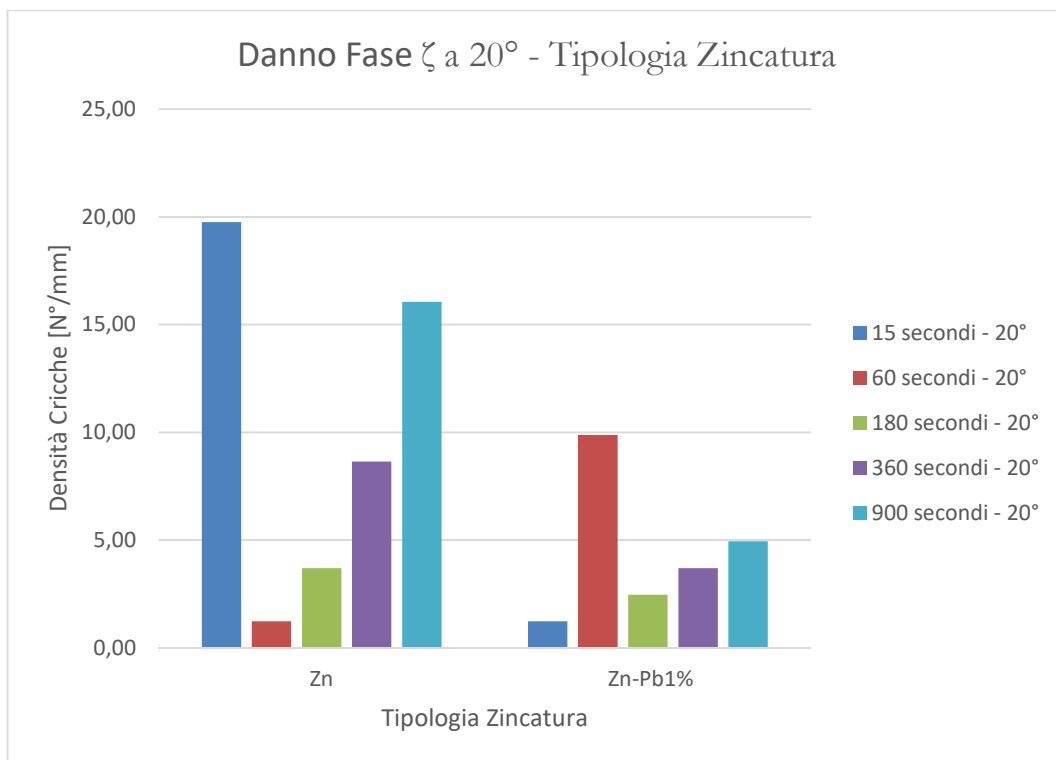


Figura 5-13: Danno Fase ζ a 20°

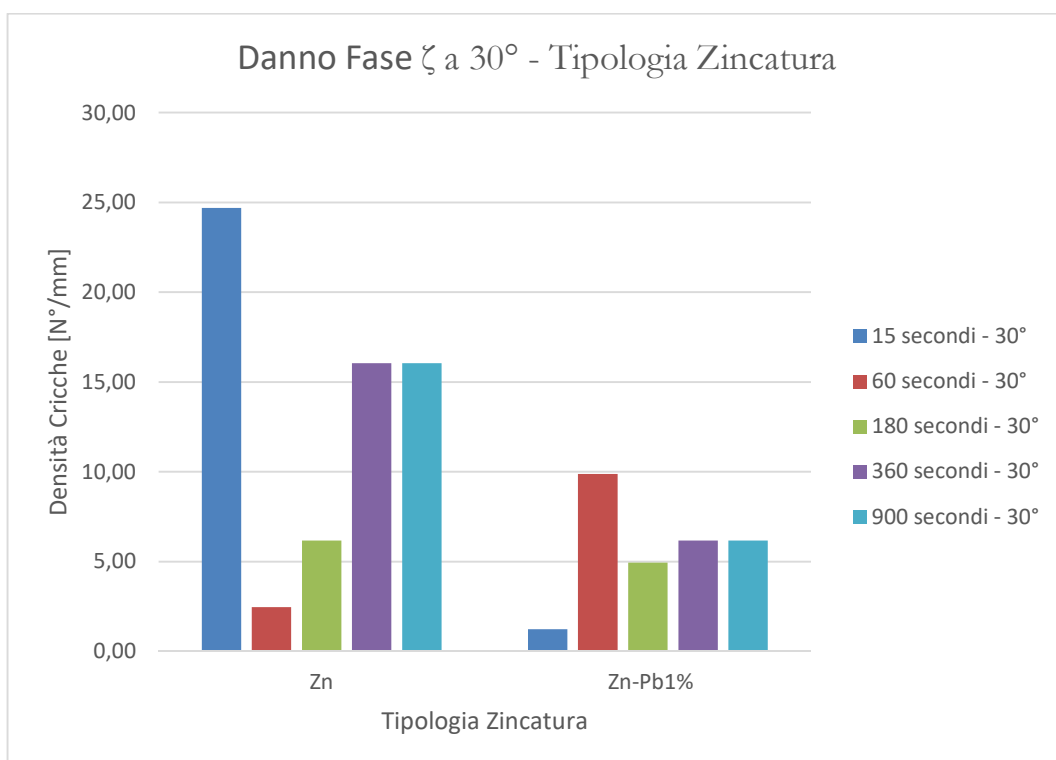


Figura 5-14: Danno Fase ζ a 30°

Mettendo insieme tutti i dati raccolti si sono potuti costruire i grafici mostrati in precedenza, e successivamente si è passati all'analisi delle micrografie, sempre con l'obiettivo di comprendere, come la presenza di diversi elementi di lega ed i differenti tempi di immersione, influenzino, al variare dell'angolo di piegatura, i meccanismi di danneggiamento delle fasi intermetalliche che si formano. Analizzando ed osservando i provini ottenuti dal bagno tradizionale contenente Zn puro e il bagno Zn-Pb 1%, è stato verificato che sicuramente all'aumentare dello spessore, e quindi all'aumentare dei tempi di immersione, si osserva un aumento del numero di cricche per le varie fasi. Per gli acciai zincati nel bagno con solo Zn puro, per lunghi tempi di immersione si è verificata la nascita e la propagazione di cricche radiali sia nella zona a compressione che in quella a trazione. Queste cricche nascono per la maggior parte nella fase δ e propagano nella fase ζ , è comunque ipotizzabile, che la loro formazione possa già avvenire dalla fase Γ , ma non è verificabile al LOM per via dell'esiguo spessore di questa fase, praticamente trascurabile. Non solo le cricche radiali, ma è stata verificata la presenza anche di cricche longitudinali, con quest'ultime che hanno però riguardato esclusivamente la zona a compressione all'interfaccia $\delta - \zeta$ per angoli di piegatura di 30° , ciò è ascrivibile al fatto che le due fasi, in corrispondenza di elevati valori di piegatura si comportano in modo diverso.

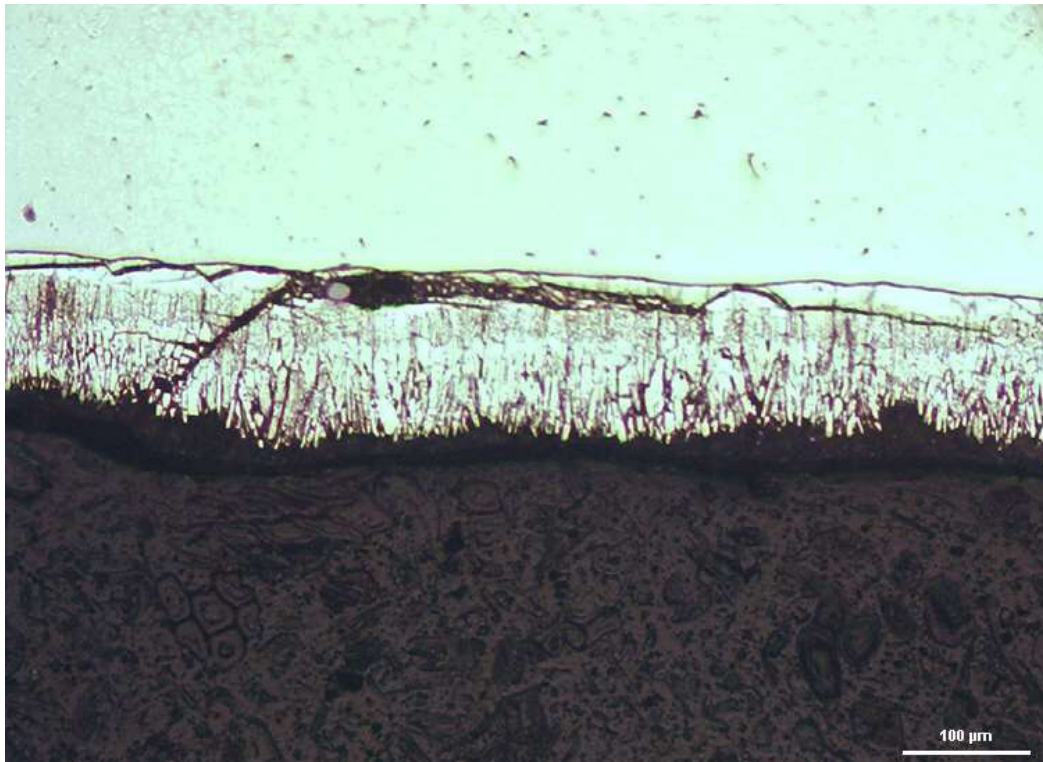


Figura 5-15: Micrografia a 360 secondi - 30° . Cricche longitudinali e radiali

Sulla nascita e sulla nucleazione delle cricche longitudinali bisogna prestare particolare attenzione, poiché possono causare, per via della perdita di aderenza, un distacco del rivestimento dall'acciaio, con conseguenti ripercussioni negative, in termini di protezione del manufatto dall'ambiente esterno e di proprietà meccaniche. Attraverso il LOM, sono state effettuate delle analisi sulla fase η , che hanno permesso di affermare come su questa fase non siano presenti cricche radiali, sia nella zona a compressione che in quella a trazione, e pertanto non si sono riscontrati danneggiamenti sullo strato esterno zincato, malgrado il suo modesto spessore. In generale, la presenza di cricche radiali, oltre ad assottigliare lo spessore di Zinco che funge da barriera, determina anche un suo indebolimento.

L'aggiunta di una percentuale di Piombo pari all'1% nel bagno di zincatura, ha determinato la formazione di uno spessore complessivo inferiore rispetto al precedente bagno di solo Zinco puro. Inoltre, seppur con uno spessore totale inferiore, si è rilevata sia una crescita dello spessore della fase dura e fragile δ , sia della più duttile η . L'aggiunta del Piombo serve a rendere la lega più fluida, e quindi a facilitare conseguentemente il deflusso dello zinco in eccesso dalla superficie del manufatto in acciaio. Essendo il peso specifico del Piombo maggiore rispetto a quello dello Zinco, esso si andrà a posare sul fondo delle vasche di immersione, garantendo una migliore protezione ed una maggiore facilità nelle operazioni di estrazione dei campioni. Rispetto al bagno di Zinco puro la presenza di Piombo implica un aumento della densità di cricche sulla fase δ , imputabile all'aumento di spessore di tale fase dovuto all'aggiunta del Piombo stesso. La densità maggiore di cricche radiali è stata osservata principalmente nella zona tesa nei provini zincati per brevi tempi di immersione, il picco di tali danni è riscontrabile sui provini zincati con tempi di immersione di 360 secondi, dopo aver condotto su questi ultimi prove di flessione a 30° . Dalle osservazioni effettuate è anche emerso che in alcuni casi lo spessore η , seppur generalmente maggiore rispetto al bagno senza Piombo, è invece risultato assente, mentre invece è stata rilevata una maggiore crescita della fase ζ , che ha presentato anch'essa dei difetti. La maggiore crescita della fase ζ ha favorito la propagazione di alcune cricche fino ad arrivare alla superficie esterna del rivestimento protettivo, con la conseguente compromissione dell'effetto barriera. Tutte queste osservazioni ci hanno permesso di affermare che la presenza del Piombo comporta dei benefici alla vasca di immersione, poiché facilita le operazioni di estrazione, ma anche degli affetti negativi, in quanto è aumentata la densità di cricche radiali in corrispondenza delle fasi δ e ζ , ed in alcuni casi la fase η non si è sviluppata, e di conseguenza non ha potuto inibire la propagazione. La presenza del Piombo ha di fatto aumentato la fragilità dei provini zincati ispezionati e già per angoli di piegatura pari a 10° si è sentito il suo effetto negativo.

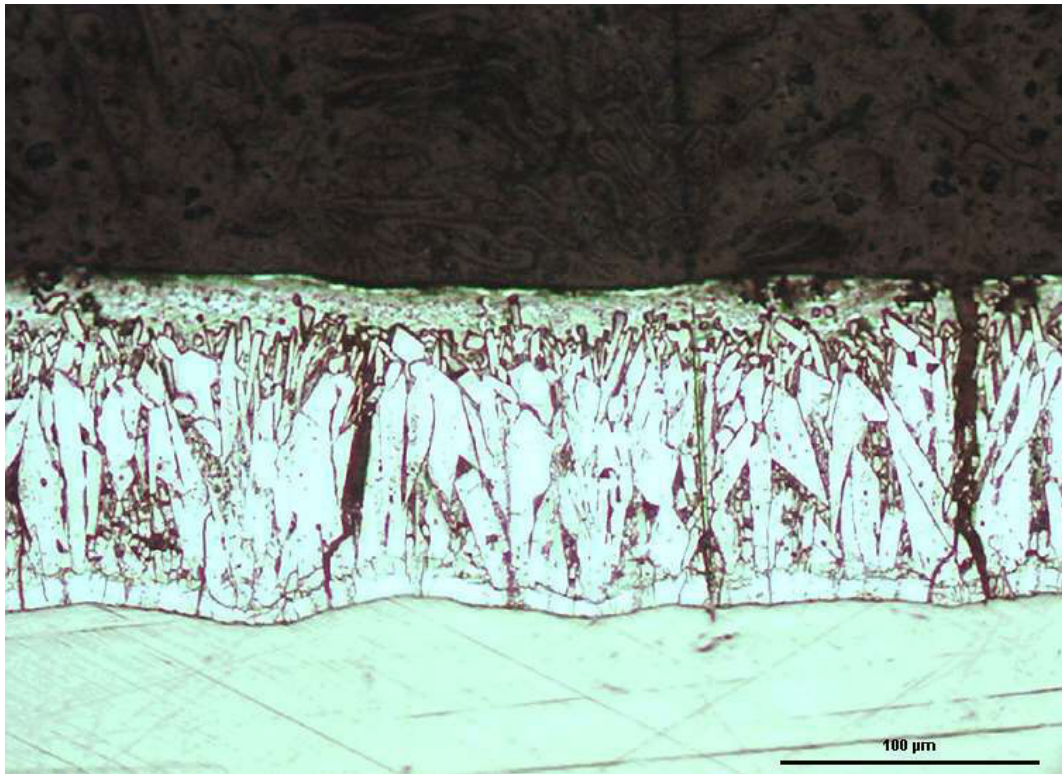


Figura 5-16: Rivestimento Zn-Pb1% a 360 secondi - angolo piegatura 30°



Figura 5-17: Zona Compressa Rivestimento Zn-Pb1%; presenza di cricche longitudinali

E' stata invece rilevata nella zona compressa, per alti tempi di immersione, la presenza di cricche oblique sull'interfaccia $\delta - \zeta$ che, dall'incontro con le cricche radiali, generano cricche longitudinali, con quest'ultime responsabili di un eventuale distacco del rivestimento dalla superficie del manufatto ed il conseguente rischio di esposizione a fenomeni corrosivi per l'acciaio.

Dall'analisi dei primi due bagni è emerso che la presenza di fasi dure e fragili nel rivestimento comporti conseguenze peggiorative in termini di infragilimento dello strato protettivo stesso. Con le valutazioni fatte sul terzo bagno contenente il 5% di Alluminio, si è cercato di verificare le migliorie rispetto ai bagni tradizionali. È emerso che l'aggiunta del 5% in peso di Alluminio nel bagno di zincatura, ha determinato la formazione di un'unica fase η duttile dall'aspetto lamellare (Figura 5-18), con una praticamente totale inibizione della formazione delle fasi dure e fragili Γ , δ e ζ , con uno spessore finale del rivestimento protettivo superiore ai 300 μm . L'aspetto più interessante è che analizzando le micrografie, dopo aver sottoposto i provini alle prove di flessione nelle varie condizioni, ha evidenziato una totale assenza di danneggiamenti.

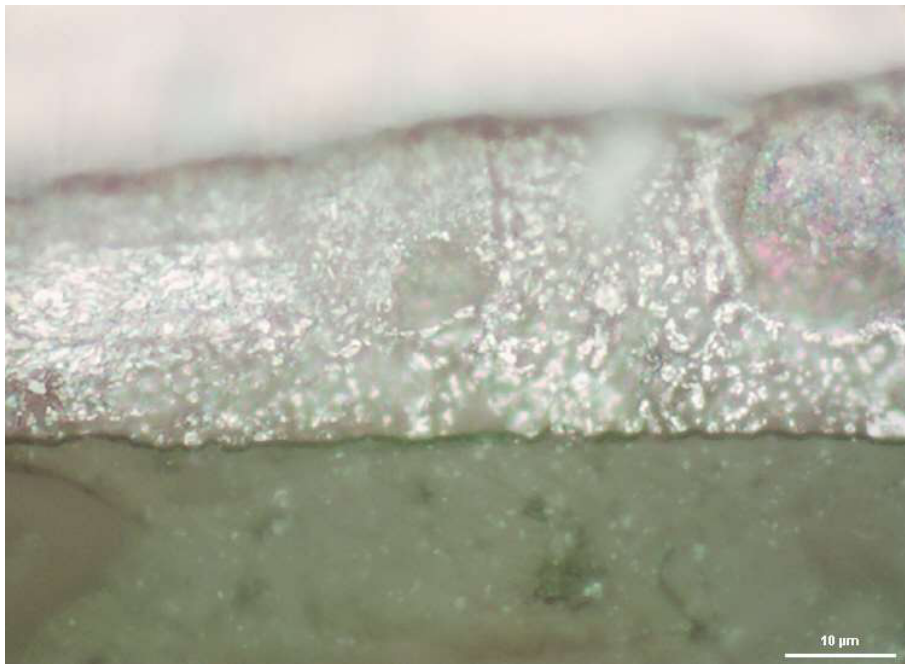


Figura 5-18: Rivestimento Zn-Al 5% - Fase η lamellare

Quindi possiamo così sintetizzare i vantaggi di questo bagno, che porta alla formazione di un rivestimento, caratterizzato alla sola presenza della fase duttile η :

- Buon valore dello spessore utile del rivestimento stesso;
- Assenza di danneggiamento del rivestimento, nelle varie condizioni investigate;

- Manufatto zincato più leggero, rispetto a quello ottenuto con altri bagni, grazie al minore peso specifico dell'Alluminio rispetto ad altri elementi di lega;
- Resistenza alla corrosione maggiore, grazie alla migliore aderenza palesata da questo rivestimento, dovuta principalmente alla presenza di una sola fase;
- Minore possibilità di strappi o lacerazioni.

Abbiamo già avuto modo di ricordare che a causa della sua nocività sia per l'ambiente che per l'uomo, le normative europee hanno, di fatto, vietato l'utilizzo del Piombo, da qui la necessità di approfondire soluzioni alternative con bagni contenenti altri elementi di lega, tra le quali lo Stagno ed il Titanio analizzati in questo studio. Con l'utilizzo del bagno di zincatura contenente il 3% in peso di Stagno si sono ottenuti rivestimenti protettivi dagli spessori di quasi 300 μm , per tempi di immersione di 900 secondi, valori che risultano essere maggiori, rispetto ai bagni a base Zn e Zn-Pb 1%, e paragonabili ai valori ottenuti utilizzando l'Alluminio. Il rivestimento sarà caratterizzato dalla presenza di una fase δ dura e fragile, le cui caratteristiche e il cui spessore non sono influenzati dal tempo di immersione, e da una zona trifasica, più duttile, il cui spessore aumenta fortemente al crescere del tempo di immersione. Nella fase δ sono state rilevate cricche radiali nella zona a trazione e cricche longitudinali nelle zone a compressione. La zona trifasica è caratterizzata da una cinetica superiore rispetto alla fase δ , e di conseguenza ha trasmesso le sue caratteristiche meccaniche all'intero rivestimento, ed inoltre dall'analisi al microscopio delle micrografie, è stato possibile verificare che in essa non sono emersi danneggiamenti. Ciò ha messo in evidenza la fondamentale importanza dello sviluppo della zona trifasica, vista la sua capacità di arrestare lo sviluppo e la propagazione delle cricche che si generano nella fase δ , ed è questo uno dei principali punti di forza di questo bagno contenente Stagno, rispetto a quelli tradizionali.

Lo schema fase δ e zona trifasica lo ritroviamo anche nel rivestimento protettivo ottenuto con il bagno contenente Titanio. La fase δ sarà adiacente al substrato in acciaio e la zona trifasica più esterna. Si è raggiunto uno spessore dello strato protettivo prossimo ai 500 μm , nettamente il più alto registrato dal confronto dei bagni investigati in questo studio, quindi sicuramente la presenza di Titanio ha un effetto positivo sui meccanismi che portano alla formazione del rivestimento. Tra le due fasi, la trifasica è quella cresciuta maggiormente, però la fase dura e fragile δ ha raggiunto uno spessore maggiore rispetto agli altri bagni analizzati, anche se parliamo di valori comunque nettamente inferiori, rispetto alla zona trifasica. Le analisi eseguite nella zona in tensione dei provini hanno rilevato la presenza di cricche radiali nella fase δ per tempi di immersione che variano tra i 15 e 180 secondi, già con prove di flessione a 10° e 20°. Incrementando il tempo di immersione, in aggiunta alle cricche radiali, sono state rilevate anche cricche oblique, che talvolta

sono degenerate, per tempi di immersione di 900 secondi, in cricche longitudinali se non addirittura in veri e propri scollamenti e distacchi del rivestimento.



Figura 5-19: Formazione Cricche Longitudinali

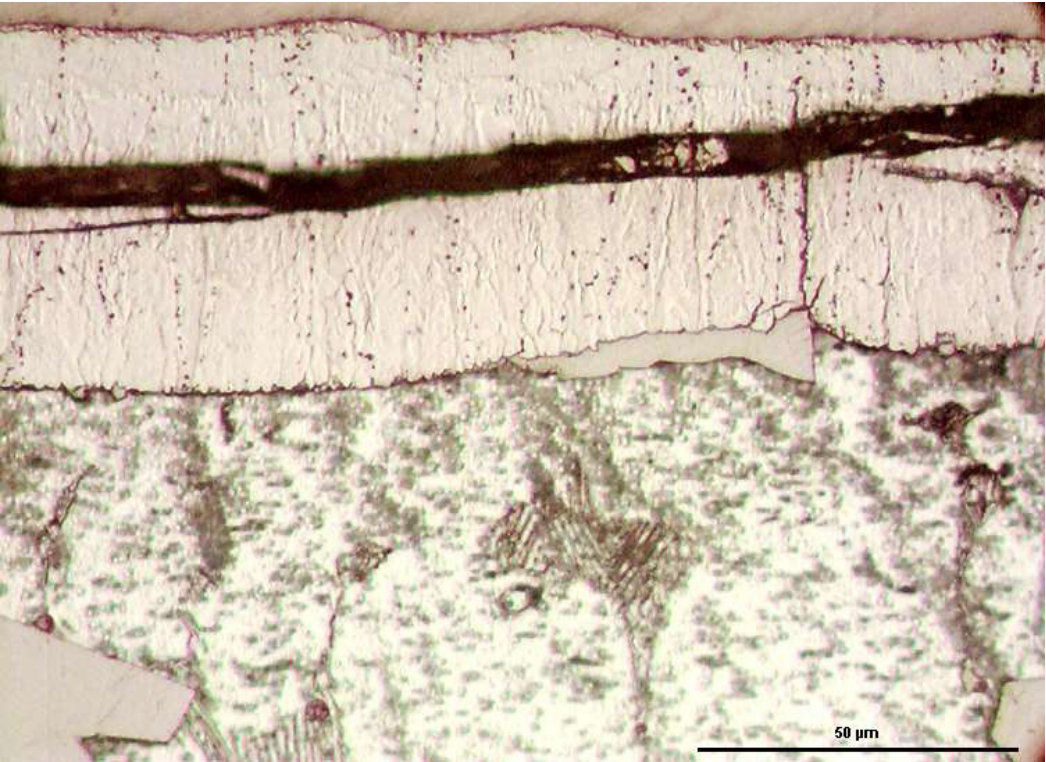


Figura 5-20: Possibile scollamento a 900 secondi – 30°

Arrivando ad un angolo di 30° nella prova di flessione, si è registrato inoltre un notevole aumento del numero di cricche, che comunque è risultato contenuto dalla zona trifasica, almeno per i provini zincati per tempi di immersione di 180 secondi.

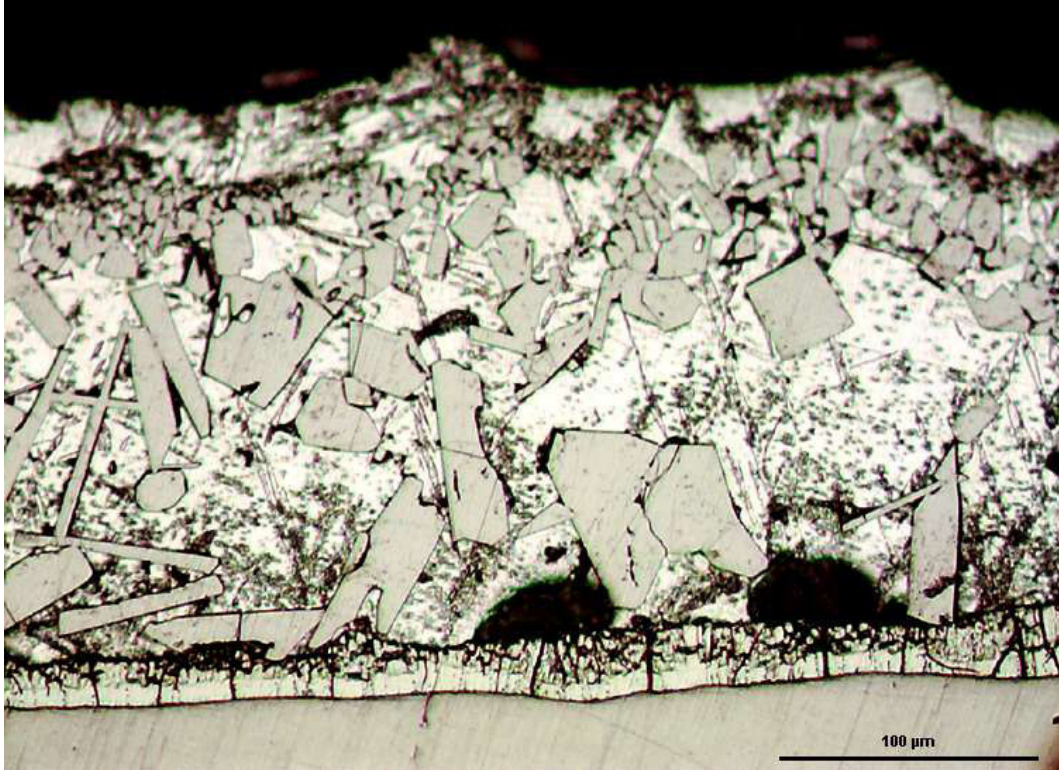


Figura 5-21: Cricche radiali arrestate dalla zona trifasica (180 secondi – 30°)

È stata anche rilevata la presenza di zone nere molto probabilmente determinate dalla mancanza di cristalli regolari, questo aspetto deve essere ulteriormente investigato e deve essere tenuto sotto controllo poiché potrebbe essere responsabile del distacco delle fasi intermetalliche.

5.3 Confronto Momento Flettente – Tipologia di Zincatura

Un ulteriore confronto è stato fatto tra i momenti flettenti ottenuti dai diversi provini zincati per un tempo di immersione pari a 900 secondi e sottoposti ad una prova di flessione mediante il meccanismo di Duncan con angolo di piegatura pari a 30°. La scelta di un confronto tra provini zincati ottenuti con tempi d'immersione pari a 900 secondi è scaturita dal fatto che con questo tempo si ottengono gli spessori massimi del rivestimento protettivo. Dal confronto dei risultati ottenuti dalle prove di flessione è possibile affermare che i provini zincati nel bagno contenente una percentuale in peso di Piombo dell'1% rivelano, rispetto al bagno Zn puro, un leggero

miglioramento della resistenza in campo plastico, a cui corrisponde un lieve aumento del corrispondente momento (Figura 5-22).

La presenza di Alluminio, comporta un leggero peggioramento in termini di resistenza, sicuramente dovuti alla sola presenza di una fase duttile. Analizzando i dati relativi al bagno contenente il 3% in peso di Stagno, è risultato evidente che la presenza di questo elemento porti dei benefici, infatti a parità di tempo di immersione, la coppia resistente è aumentata, effetto certamente dovuto a due condizioni legate tra loro, in primo luogo al maggior spessore ottenuto da questo bagno, che poi è conseguenziale allo sviluppo della zona trifasica, che come visto in precedenza, è fortemente dipendente dal tempo di immersione. La presenza della zona trifasica, che grazie alla sua morfologia, non ha evidenziato particolari danneggiamenti, oltre alla sua capacità di arrestare le cricche nate in fase δ , ha certamente fatto raggiungere le migliori condizioni rispetto le altre tipologie di zincature ottenute ed investigate. Sempre da queste prove di flessione è stato inoltre possibile dedurre come l'aggiunta di una percentuale in peso di Titanio pari allo 0.5% consenta da una parte un innalzamento dello snervamento rispetto alle zincature classiche ed inferiore soltanto a quello registrato dal bagno contenente Stagno, ma dall'altra parte si registra una diminuzione del momento resistente attribuibile ai danneggiamenti che il rivestimento riscontra per elevate deformazioni lungo il suo spessore.

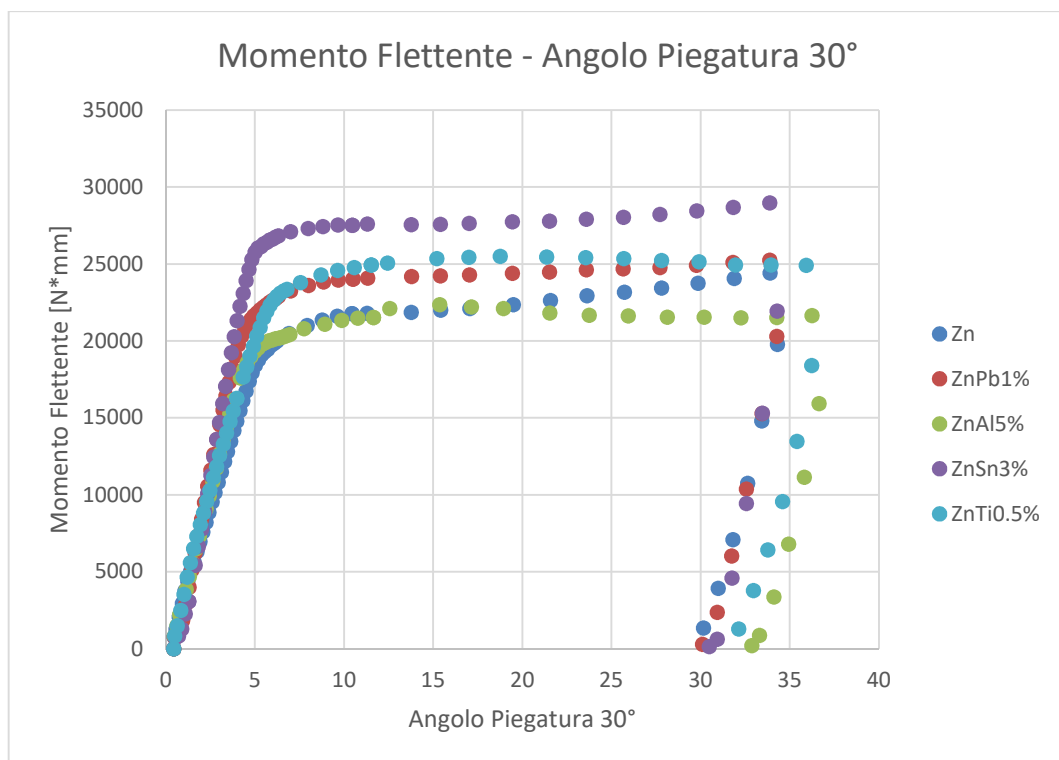


Figura 5-22: Momento Flettente a 900 secondi - 30° di piegatura

CONCLUSIONI

In questo lavoro siamo partiti da una constatazione, l'ampio utilizzo dei materiali metallici in quasi tutte le applicazioni industriali, e che tali materiali, lavorando in un permanente contatto con l'ambiente circostante, sono soggetti a fenomeni di Corrosione, che con il tempo danneggiano e deteriorano il manufatto, fino a comprometterne le proprietà. Certamente, ad oggi la soluzione più diffusa ed utilizzata per contrastare tale fenomeno, consiste nel creare un vero e proprio rivestimento sul metallo, la cui finalità è quella di andare a proteggere direttamente quest'ultimo dall'interazione con l'ambiente, il processo attraverso il quale viene realizzato ed applicato questo rivestimento sul manufatto metallico, generalmente costituito da acciaio, è conosciuto con il termine di Zincatura.

In particolare tra le possibili zincature, quella a caldo, rappresenta la tecnica di protezione alla corrosione più efficace ed utilizzata, grazie alla sua facilità di realizzazione ed al suo duplice effetto protettivo. La relazione tra le caratteristiche meccaniche del rivestimento ed i parametri del processo di zincatura a caldo può essere compresa analizzando la cinetica degli sviluppi del rivestimento. In effetti, le caratteristiche meccaniche possono essere profondamente modificate dalle fasi intermetalliche. Per questo motivo, per il miglioramento delle proprietà meccaniche è stato necessario supervisionare le fasi presenti nella composizione del rivestimento. Considerare sia i fenomeni di interdizione tra atomi di Zinco e Ferro, sia la stabilità delle fasi per una composizione chimica precisa, è sostanziale per anticipare lo spessore della fase. La formazione e la propagazione delle crepe possono essere anticipate attraverso un modello di danneggiamento, che si può sviluppare analizzando i micromeccanismi di danno delle fasi intermetalliche. A tal proposito ci siamo prefissati l'obiettivo di verificare le influenze di vari elementi di lega nei processi di zincatura e l'influenza di vari tempi di immersione. Inizialmente è stata studiata l'influenza del Piombo, in passato molto utilizzato, ma il cui utilizzo oggi è vietato a causa della sua tossicità, poi dell'Alluminio e dello Stagno ed infine del Titanio. In questa attività, il processo di zincatura a caldo è stato applicato su campioni di acciaio a basso tenore di carbonio, considerando diverse composizioni del bagno, a cui sono stati aggiunti di volta in volta i diversi elementi di lega. Nello specifico, in laboratorio, su tutti i provini zincati sono state eseguite prove di flessione adoperando il meccanismo di Duncan, che è stato opportunamente montato su una macchina elettromeccanica da 100 kN, e che permette normalmente di eseguire prove di trazione a 10°, 20° e 30° (nello specifico è stata utilizzata una Galdabini presente nello stesso Laboratorio LaMeFi). Durante l'attività di studio, abbiamo aggiunto di volta in volta uno degli elementi nel bagno di zincatura ed abbiamo caratterizzato e messo a confronto i cinque differenti rivestimenti protettivi di zinco, che sono derivati dall'immersione nei vari bagni. Come detto, i cinque bagni

utilizzati sono stati: Zn puro, Zn – Pb 1%, Zn – Al 5%, Zn – Sn 3% e Zn – Ti 0.5% e sono stati eseguiti cinque differenti tempi di immersione: 15, 60, 180, 360 e 900 secondi. La temperatura utilizzata in fase di zincatura è stata invece mantenuta costante a circa 460°C per tutte le condizioni investigate. Quindi, i rivestimenti ottenuti sono stati osservati mediante microscopico ottico, sono state individuate le diverse fasi intermetalliche, a seconda della composizione del bagno, per poi confrontare ed analizzare gli spessori ottenuti, i diversi danneggiamenti provocati dalle sollecitazioni e le caratteristiche meccaniche.

Tramite questo studio è stato quindi possibile individuare i vari meccanismi di danneggiamento delle fasi intermetalliche al variare del tempo di permanenza nei bagni ed al variare degli elementi di lega presenti nel bagno stesso. I meccanismi di danneggiamento sono rappresentati perlopiù da nucleazione e crescita di cricche radiali in corrispondenza delle fasi più dure e fragili del rivestimento. È stato inoltre possibile valutare l'importanza della presenza di fasi duttili e come la loro crescita in termini di spessore tenda ad arrestare la propagazione dei difetti. Si può quindi pensare di sfruttare i vantaggi che l'utilizzo dei singoli elementi quali Stagno, Alluminio e Titanio, hanno determinato, la cui scelta di un elemento rispetto ad un altro, è da valutare di volta in volta a seconda di quali proprietà privilegiare per il rivestimento protettivo che si intende realizzare sul manufatto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Cavallini, V. Di Cocco, F. Iacoviello, “Materiali metallici”, Terza Edizione, Luglio 2014;
- [2] Pietro Pedferri, Marco Ormellese, Mariapia Pedferri, “Corrosione e Protezione dei Materiali, Marzo 2005;
- [3] Bruno Bazzoni, “Dispense del Corso Corrosione e protezione dei materiali metallici”;
- [4] A.R. Marder, “The Metallurgy of Zinc-Coated steel”, Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University;
- [5] H., Cook, “Hot – dip galvanizing technology”, Consultant, Hot Spring, 2000, pp. 19 – 28;
- [6] Giambarini Group “<https://www.olfez.it/>”;
- [7] Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Stefano Natali; “Cracking mechanism in a hot – dip zinc coated steel”.
- [8] Horstmann D. Formation and growth of iron – zinc alloy layers. In: Proceedings of 14th International Hot Dip Galvanization Conference. London: Zinc Development Association, 1986. P. 6/1;
- [9] Francesco Iacoviello, Vittorio Di Cocco, Stefano Natali: “Caratterizzazione meccanica dei rivestimenti di lega Galfan mediante prove cicliche”;
- [10] Marder AR, editor. The physical metallurgy of zinc coated steel. Warrendale, PA: TMS, 1994;
- [11] Guttman M, Lepretre Y, Aubry A, Roche M-J, Moreau T, Drillet P, Maitaigne JM, Baudin H. Mechanism of the galvanizing reaction. Influence of Ti and P contents in steel and of its surface microstructure after annealing. In: GALVATECH '95. Chicago, IL: Iron and Steel Society, 1995. P. 295;
- [12] Borzillo AR, Hahn WC. Growth of the inhibiting aluminium-rich alloy layer on mild steel during galvanizing in zinc that contains aluminum. Trans AMS 1969; 62:729;
- [13] Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Stefano Natali; “Damaging and cracks path in bended galvanized specimens: influence of Pb and Sn contents”;
- [14] S.M.A Shibli, R. Manu, “Process and performance improvement of hot dip zinc coating by dispersed nickel in the under layer”;
- [15] P. R., Munroe, C. S., Laksmi et al., “Effects of 0.1 and 0.2 wt.% aluminium addition to zinc on the interdiffusion between zinc and iron at 400°C”, Materials Science and Engineering: A, Issue 1 – 2, Aug 1998;
- [16] M. Benedetti, V. Fontanari, L.Pellanda, L. Redolfi, S. Rossi, “Influenza del Processo di Zincatura a Caldo sulla risposta Meccanica di componenti zincati”;

- [17] C. Bellini, F. Iacoviello, F. Carlino, V. Di Cocco, “The influence of hot dip galvanizing process on intermetallic phases formation”. *Mat Design Process Comm.* 2019;
- [18] S. Natali, F. Iacoviello, V. Di Cocco, “Prove di flessione non tradizionali su acciai zincati: caratterizzazione cinematica e statica del meccanismo ed identificazione dello stato di danneggiamento dei rivestimenti”;
- [19] J. L., Duncan, S. –C., Ding, V. –L., Jiang, “Moment – curvature measurement in thin sheet— part I: equipment”, *International Journal of Mechanism Sciences*, Volume: 41, Issue: 3, March, 1999, pp. 249-260;
- [20] J. L., Duncan, S. –C., Ding, V. –L., Jiang, “Moment – curvature measurement in thin sheet— part II: yielding and kinking in aged steel sheet”, *International Journal of Mechanism Sciences*, Volume: 41, Issue: 3, March, 1999, pp. 261-267;
- [21] S.R., Kim, J.A., Narin, “Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems Part I: Analysis of tensile and bending experiments”, *Engineering Fracture Mechanics*, 65, 2000, pp. 573-593;
- [22] S.R., J.A., Narin, “Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems Part II: Experiments in bending”, *Engineering Fracture Mechanics*, 65, 2000, pp. 595-607;
- [23] C. Bellini, F. Carlino, S.Natali, “Analysis of the Al and Ti additions influences on phases generation and damage in a hot dip galvanizing process”, *Procedia Structural Integrity* 18 (2019) 688–693
- [24] Stefano Natali, Francesco Iacoviello, Vittorio Di Cocco; “Influenza dello Stagno sulla formazione e sulla propagazione di cricche nelle fasi intermetalliche dei rivestimenti in zinco”;