

Impiego di flussanti non tradizionali per la zincatura di acciai reattivi calmati al silicio

A. Astorre, B. Brevaglieri, M. Cecchini, M. Memmi, S. Natali, F. Pace

Aggiunte di Ni al bagno fuso di zinco sono tecniche note di controllo della crescita delle fasi fragili interfacciali ZnFe, cioè di miglioramento dell'aderenza del rivestimento. Nota quindi l'influenza del Ni sull'andamento delle reazioni interfacciali Zn-Fe. L'Università di Roma sta studiando, in collaborazione con l'Eurozinco SpA di Anagni, la possibilità di utilizzare la deposizione di strati sottili di Ni-P quale pretrattamento dell'acciaio prima dell'immersione nella lega fusa di Zn. Il film di Ni-P svolge la funzione di protezione dell'acciaio dall'ossidazione prima dell'immersione nel fuso, e rende disponibile in situ l'azione di inibizione del Ni sulla crescita delle fasi interfacciali Zn-Fe, evitando l'utilizzo di bagni alligati con Ni e quindi la modifica dell'intero volume di fuso. Dalla discussione dei risultati riportati in questo lavoro si nota che lo strato di Ni-P influenza la formazione delle fasi Zn-Fe negli acciai reattivi inibendo lo sviluppo eccessivo della fase ζ , e formando, dopo i primi istanti di reazione col fuso, una soluzione solida Zn-Ni che consente lo stabilizzarsi di una fase δ stabile, in grado contribuire al controllo della crescita del rivestimento.

INTRODUZIONE

La zincatura dell'acciaio mediante immersione in Zn fuso è una pratica molto diffusa e ben conosciuta. Il rivestimento ottenuto è costituito in genere da uno strato di Zn che aderisce all'acciaio attraverso la formazione di composti intermetallici Zn-Fe. I composti che si possono formare, in accordo con il diagramma di stato binario Fe-Zn, sono η , ζ , δ , Γ , con le composizioni indicate in tab. 1. Questi composti intermetallici Fe-Zn, in un tipico rivestimento stratificato, si susseguono nell'ordine con un contenuto crescente di Fe, cioè andando dalla fase η (zinco saturo in Fe in superficie) fino al substrato di Fe [1]. I valori delle entalpie di formazione di questi composti intermetallici sono molto simili tra loro il che comporta che minime perturbazioni possono portare ad improvvisi cambiamenti e conseguentemente a condizioni che favoriscono la formazione di alcune fasi e ne deprimono altre. È questo il caso di acciai contenenti Si, per i quali la velocità di reazione è molto alta e mostra un picco evidente in corrispondenza di un tenore di Si dello 0,1% in peso (wt%). Questo picco di reattività, indicato in letteratura come picco di Sandelin, si evidenzia con uno sviluppo immediato della fase ζ fino ad uno strato completo ed eterogeneo di fase ζ e η ; la formazione delle fasi δ e Γ è quasi completamente inibita. Per contenuti di Si $>0,3\%$ (acciai iper Sandelin) la struttura è composta da larghi cristalli di fase ζ mescolati ad una fine miscela di fasi η e ζ chiamata talvolta

diffusione Δ [1]. Aggiunte di Al e Ni al bagno fuso di zinco sono tecniche note di controllo della crescita delle fasi fragili interfacciali ZnFe, cioè di miglioramento dell'aderenza del rivestimento: un'aggiunta di $\approx 0,06\%$ Al, è alla base del processo Polygalva [2.]. Tale aggiunta però rende il processo di zincatura a caldo più complesso dato che l'alluminio nel bagno reagisce con il flussante, riducendone l'efficacia [3]. Nei bagni di zincatura che contengono Ni, Belfrage e Ostrom[4] riferiscono dell'esistenza di una fase ricca di Ni che si formerebbe tra la fase ζ e la fase η a seguito dell'immersione in un fuso contenente 0,15% di Ni a 450°C. Noto-wldjo et al. [5] trovano delle particelle tra i grani colonari della fase ζ e assumono che si tratti di un composto Zn-Fe-Ni; ipotizzano quindi che il Ni ostacola la rapida crescita della fase ζ a causa della formazione di un composto ternario che agirebbe come barriera alla diffusione dello zinco verso la fase ζ . La fase Zn-Fe-Ni per formare uno strato barriera deve essere termodinamicamente stabile nel metallo liquido. L'angolo ricco di zinco del diagramma ternario Zn-Fe-Ni a 450°C non è stato determinato con accuratezza. È stato riportato che quando il nichel nello zinco liquido è $>0,07\text{wt}\%$ a 450°C, la composizione della fase intermetallica presente nella scoria è approssimativamente 5wt% Fe, 4wt% Ni e 91wt% Zn. La struttura di questa fase nella scoria non è stata determinata, sebbene si supponga sia isomorfa con la fase Γ del diagramma ZnFe [6,7]. Questa ipotesi dovrebbe essere verificata mediante esami strutturali della scoria. Tut-

A. Astorre, B. Brevaglieri,
M. Cecchini, M. Memmi, S. Natali,
Università di Roma "la Sapienza",
Facoltà di Ingegneria Dip. I.C.M.M.P.M.

F. Pace,
EUROZINCO s.p.a.

Fase	Ret. cristallino	atomi /cella	Fe(wt%) 450°C	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔG (kJmol ⁻¹)	Durezza (VPN)
η -Zn	Esagonale	2	$<0,03$			37
ζ	Monoclino	28	5-6	-11.7	-2.8	270
δ_1	Esagonale	551 $\pm$ 5	7-12	-11.5	-3.5	450-470
Γ_1	FCC	408	17-19	-11.7	-4.1	510-550
Γ	BCC	52	23-28	-10.9	-4.2	450
α -Fe	BCC	2	95			150

Tabella 1: - Caratteristiche fisiche e chimiche dei composti intermetallici Zn-Fe

Table 1: Physics and chemical characteristics of the Zn-Fe intermetallic compounds.

tavia è probabile che uno strato barriera diverso da ζ , possa formarsi quando il $Ni > 0,07\text{wt}\%$. Con tenori di $Ni < 0,07\text{wt}\%$ però, pur non essendo possibile termodinamicamente la formazione della barriera, il Ni riduce ugualmente la crescita dello strato intermetallico [5]. Un'altra possibile spiegazione dell'effetto del Ni è la formazione preferenziale di siliciuri non ferrosi nella zincatura di acciai Sandelin. L'aggiunta di nichel porterebbe alla formazione di un siliciuro di Ni a spese di FeSi, riducendo così l'influenza del silicio sulla crescita frammentata della fase ζ [2]. A sostegno di ciò Notowidjojo et al. [5] notano che la reattività degli acciai del tipo di Sandelin diminuisce con il tenore di nichel. La formazione di siliciuri non ferrosi potrebbe non essere il meccanismo, o almeno non il solo meccanismo, per cui il Ni è efficace, dato che in presenza di Ni la diminuzione della crescita della fase intermetallica si nota anche in acciai a basso silicio. Ci sono almeno due altre possibilità. La prima, è che il nichel sia coinvolto nei primi stadi della formazione dell'interfaccia, influenzandone la struttura e consentendo l'ulteriore crescita normale dell'interfaccia senza fasi ζ frammentate. È noto, infatti, che flussaggi contenenti nichel concorrono a limitare la crescita intermetallica abnorme negli acciai Sandelin [8]. La seconda, che stabilisce un'analogia con l'effetto del silicio in alluminatura, è che il Ni occupi le vacanze reticolari dei composti ZnFe, diminuendo così la velocità di diffusione dello zinco [9]. Per acciai che contengono $\approx 0,4\text{wt}\%$ Si, le aggiunte di Ni non riducono significativamente la crescita abnorme dell'interfaccia, e nessuna spiegazione è stata ancora fornita per questo fatto. Poiché per quanto detto il Ni influenza l'andamento delle reazioni interfacciali, L'Università di Roma sta studiando, in collaborazione con l'Eurozinco s.p.a. di Anagni, la possibilità di utilizzare la deposizione di strati sottili di Ni-P quale pretrattamento dell'acciaio prima dell'immersione nella lega fusa di Zn. Il film di Ni-P svolge la funzione di protezione dell'acciaio dall'ossidazione prima dell'immersione nel fuso, e rende disponibile in situ l'azione di inibizione del Ni sulla crescita delle fasi interfacciali Zn-Fe, evitando l'utilizzo di bagni alligati con Ni. In questo lavoro, al fine di valutare l'influenza dello strato di Ni-P sul meccanismo di reazione Zn-Fe, è studiata la cinetica di formazione e la morfologia dei composti intermetallici formati.

MATERIALI E METODI

I provini, di dimensioni $100 \times 200 \times 1$ mm, sono in acciaio basso carbonio della composizione indicata in tabella 2.

Le prove sono state eseguite su tre serie di provini.

La prima serie è stata zincata seguendo la tradizionale sequenza di zincatura, di seguito riportata:

1. Sgrassaggio (sapone alcalino - 80 g/l a 60°C);
2. Risciacquo;
3. Decapaggio in HCl 1:1 (temperatura ambiente);
4. Risciacquo;
5. Flussaggio (300 g/l di cloruro di zinco e cloruro di ammonio nel rapporto 70/30, 20 s, $60-80^\circ\text{C}$);
6. Essiccazione ($50-60^\circ\text{C}$);
7. Immersione nel bagno di zinco;
8. Estrazione e raffreddamento in acqua.

La seconda e la terza serie sono state ottenute (al posto del flussaggio tradizionale) depositando un rivestimento di Ni-P dello spessore rispettivamente di $0,3 \mu\text{m}$ e $4 \mu\text{m}$. La determinazione degli spessori di Ni-P è stata effettuata con il metodo del guadagno in peso dopo nichelatura e successivamente confermata mediante osservazione metallografica. I provini della seconda e terza serie sono stati sgrassati in soluzione alcalina (80 g/l di sapone) alla temperatura di 60°C , sciacquati, decapati in soluzione HCl 10% e pretrattati con la soluzione di deposizione ACD Ni-P (Auto Catalytic De-

position o electroless) mediante l'utilizzo di un reattore di laboratorio termostato della capacità di 6 l. La deposizione del flash di Ni-P è stata ottenuta utilizzando un bagno commerciale ACD a $\text{pH} = 5$, contenente solfato di Ni e ipofosfito di sodio come agente riducente [10]. La temperatura di lavoro della soluzione è stata di $90 \pm 1^\circ\text{C}$. I provini nichelati sono stati poi zincati per immersione a caldo in un bagno fuso di Zn puro saturato in Fe, con le condizioni indicate in tab. 3. Il controllo della reattività è stato effettuato attraverso il metodo della perdita di peso di Fe, che definisce la quantità di ferro che ha reagito con lo zinco, relativa al singolo provino; i dati ottenuti sono stati verificati mediante osservazione metallografica con microscopio ottico ed elettronico a scansione; la valutazione è stata completata per mezzo di analisi EDS. Essendo nota l'importanza delle modalità di immersione ed estrazione dal fuso sulla zincatura, il processo è stato controllato utilizzando un'apparecchiatura meccanica computerizzata, progettata e realizzata all'Università di Roma, in grado di garantire un accurato controllo dei tempi di zincatura e delle velocità di immersione ed estrazione.

RISULTATI

La figura 1 mostra il rivestimento ottenuto mediante zincatura tradizionale con flussante. La zincatura è stata effettuata sull'acciaio indicato nella tabella 2 precedente, a 450°C con tempo di immersione di 720 secondi. Si nota la formazione di uno strato eterogeneo di fasi $\eta + \zeta$, finemente suddivise, tipico degli acciai reattivi. La formazione della fase δ è quasi completamente inibita. La fase Γ non è rilevabile dato il basso tempo di zincatura. La figura 2 mostra invece il confronto delle curve di reattività ottenute per i provini zincati con il metodo tradizionale rispetto a quelli pretrattati con il flash di Ni-P di $0,3 \mu\text{m}$. La reattività in ordinate è indicata in termini di perdita di peso di Fe. Si nota che il pretrattamento Ni-P induce una riduzione di reattività molto marcata, sempre più rilevante all'aumentare del tempo di zincatura. Attenzione particolare va posta inoltre al fatto che, mentre i flussati tradizionali mostrano la crescita dell'interfaccia tipica degli acciai reattivi lineare rispetto al tempo, la serie con pretrattamento Ni-P evidenzia per lo stesso acciaio una cinetica di andamento parabolico, caratteristico degli acciai non reattivi. Nella figura 3 sono riportate la sezione metallografica di un campione dello stesso acciaio con un pre-deposito di $4 \mu\text{m}$ di Ni-P (ACD), e successivamente immerso nel bagno di zinco per 60 s. ad una temperatura di 450°C e le analisi EDS relative ai punti indicati sulla stessa sezione. E' noto che inizialmente lo strato di Ni-P ha una struttura amorfa, che diventa cristallina quando raggiunge una temperatura superiore ai 230°C . Si nota, osservando dalla matrice verso l'esterno, la formazione di una soluzione solida Zn-Ni, ottenuta per diffusione dello Zn nel Ni, dello spessore di $15 \mu\text{m}$

	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
%wt	0,040	0,430	0,100	0,015	0,009	0,030	0,020	0,018

Tabella 2. Composizione dell'acciaio reattivo utilizzato per la sperimentazione

Table 2: Reactive steel composition used in the work.

Tempo d'immersione (minuti) Temperatura del bagno ($^\circ\text{C}$)

1,3,6,9,12 448-452

Tabella 3. Cinetica di immersione a caldo.

Table 3: Hot-dip time and temperature.

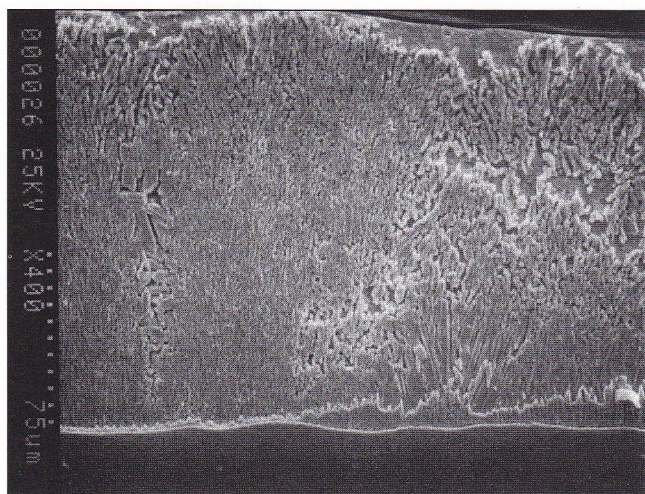


Figura 1: Sezione metallografica - zincatura tradizionale con flussante. Acciaio 0.1 % Si. Tempo di immersione 720 s a 450°C in Zn.

Figure 1: Cross section of a traditional hot-dipped steel specimen (0,1% Si) for 720 s at 450°C in a Zn bath.

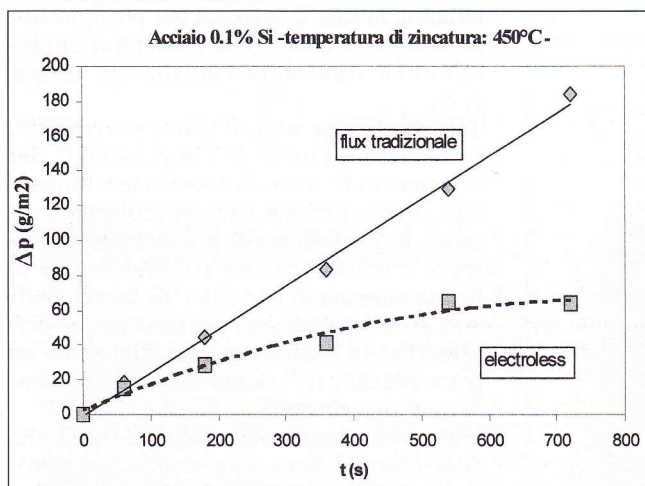
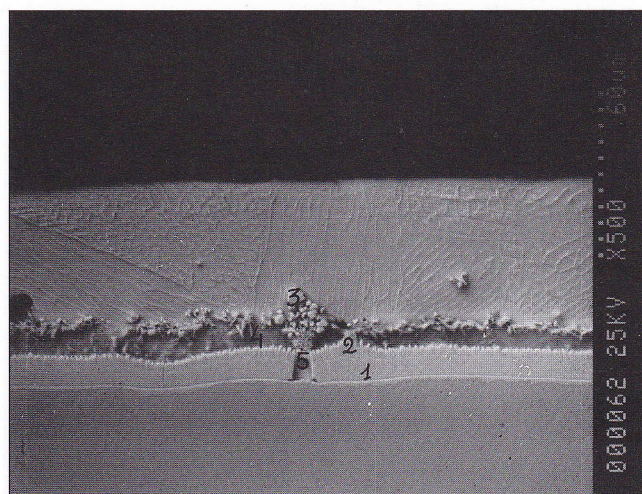


Figura 2: Confronto delle curve di reattività ottenute per i provini zincati con il metodo tradizionale rispetto a quelli pretrattati con il flash di Ni-P ACD di 0,3 µm.

Figure 2: Comparison between the reactivity of traditional hot-dip galvanising specimens and ACD Ni-P 0,3 µm thick pre-treatment specimens.

circa; l'analisi EDS effettuata nel punto (1) mostra che la soluzione solida formata è ricca in Zn (circa l'85% in peso). Quanto detto è meglio osservabile nelle figure 4 e 5, relative a campioni zincati per 60 e 180 s. rispettivamente. Dopo 60 s. si nota all'interfaccia una struttura compatta verso la matrice ed una parzialmente colonnare dovuta alla diffusione dello Zn. In alcuni punti, la soluzione solida Zn-Ni risulta interrotta, permettendo allo zinco di entrare in contatto con la matrice e reagire con essa formando fasi ternarie Zn-Fe-Ni. A 180 s. si nota una maggiore frequenza delle interruzioni dello strato compatto al di sotto dei quali la reazione è proseguita con formazione incipiente della fase δ. Nella figura 6 sono riportate la sezione metallografica di un campione zincato per 360 secondi a 450°C, e le analisi EDS relative ai punti indicati sulla sezione stessa. Lo Zn ha diffuso nella soluzione solida Zn-Ni raggiungendo la matrice. Quasi ovunque la reazione Zn-Fe ha avuto inizio. Lo strato diffuso Zn-Ni inizia a scomparire e, dove presente, non è più adiacente alla matrice, ma è discostato da essa per la formazione di una fase Zn-Fe formata per diffusione. Le analisi EDS effettuate su questa fase sui p.ti (2), (4) documentano che si

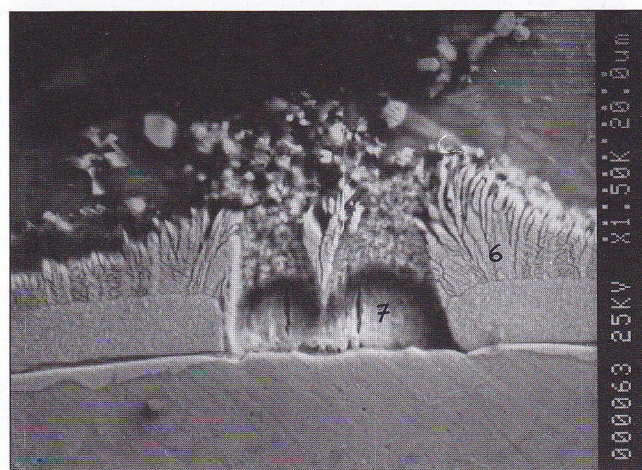


Analisi EDS

	(1)%wt	(2)%wt	(3)%wt	(4)%wt	(5)%wt
P	1.10	0.67	0.08	0.12	0.29
Fe	1.78	1.50	1.57	3.59	3.18
Ni	14.01	10.21	1.77	4.66	4.07
Zn	83.12	87.62	96.05	91.63	92.16

Figura 3: Sezione metallografica di un campione pretrattato con 4µm Ni-P ACD e zincato per 60 s. a 450°C e relative analisi.

Figure 3: Cross section of a ACD Ni-P 4µm thick pre-treatment specimen, hot-dipped for 60 s at 450°C and relative analysis.



Analisi EDS

	(6)%wt	(7)%wt
P	1.04	1.41
Fe	2.04	2.88
Ni	11.48	14.82
Zn	85.44	80.88

Figura 4: Sezione metallografica di un campione pretrattato con 4µm Ni-P ACD e zincato per 60 s a 450°C e relative analisi.

Figure 4: Cross section of a ACD Ni-P 4µm thick pre-treatment specimen, hot-dipped for 60 s at 450°C and relative analysis.

tratta della stessa fase che si formava solo localmente per il tempo inferiore di zincatura. Tale fase, per l'aspetto morfologico evidenziato, potrebbe essere la fase δ. Alla progressiva scomparsa dello strato Zn-Ni si accompagna una più corposa formazione di fasi ternarie finemente disperse nello zinco. Talvolta la fase ternaria dispersa tende a coalescere in una fase poligonale di maggiori dimensioni (vedi p.to 7). Le analisi EDS sui p.ti (5), (6), (7) documentano che sia la fase dispersa che quella poligonale hanno composizione ricondu-

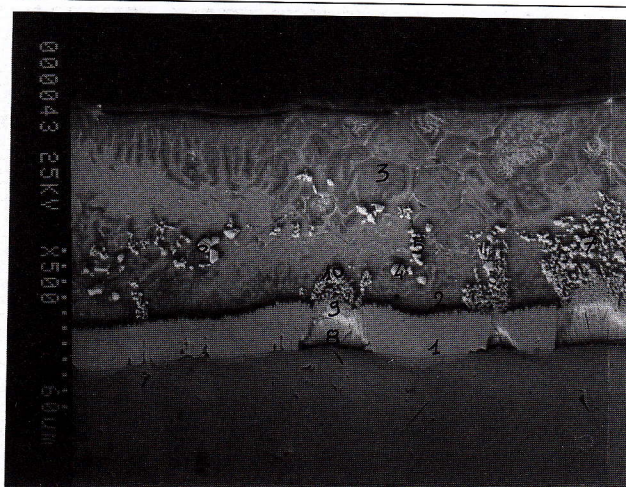


Figura 5:
Sezione
metallografica
di un campione
pretrattato con
4µm Ni-P ACD
e zincato per
180 s a 450°C e
relative analisi.

Figure 5: Cross
section of a
ACD Ni-P 4µm
thick pre-
treatment
specimen, hot-
dipped for 180
s at 450°C and
relative
analysis.

Analisi EDS

	(1)%wt	(2)%wt	(3)%wt	(4)%wt	(5)%wt	(6)%wt	(7)%wt	(8)%wt	(9)%wt	(10)%wt
P				21.01	0.05	0.08	0.05	0.08	0.13	0.14
Fe	1.46	0.90	0.67	0.67	3.25	3.21	15.41	8.49	6.61	2.97
Ni	13.43	1.35	0.46	0.66	4.77	4.75	4.28	1.09	3.48	3.24
Zn	85.11	97.74	98.87	77.66	91.93	91.96	80.27	90.33	89.78	93.66

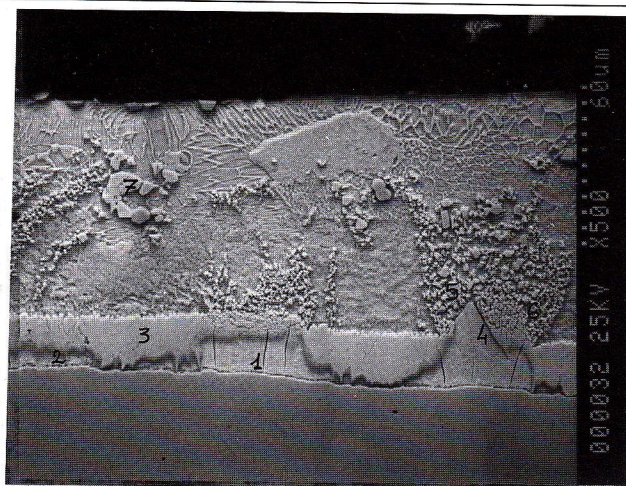


Figura 6:
Sezione
metallografica di
un campione
pretrattato con
4µm Ni-P e
zincato per 360 s
a 450°C e
relative analisi.

Figure 6: Cross
section of a ACD
Ni-P 4µm thick
pre-treatment
specimen, hot-
dipped for 360 s
at 450°C and
relative analysis.

Analisi EDS

	(1)%wt	(2)%wt	(3)%wt	(4)%wt	(5)%wt	(6)%wt	(7)%wt
P	0.05	0.09	0.61	0.07	0.05	0.06	0.17
Fe	8.93	10.04	1.21	6.11	3.02	4.17	3.20
Ni	0.61	1.16	10.59	0.96	4.05	3.31	4.57
Zn	90.41	88.71	87.60	92.85	92.89	92.46	92.07

cibile a quella della fase ternaria già notata a tempi inferiori. Il confronto con le micrografie riportate nelle figure precedenti mostra come tale fase tenda ad allontanarsi dalla matrice e a disperdersi nel fuso. La figura 7 si riferisce ad un'altra zona del provino descritto al punto precedente. In questa figura vengono illustrate, documentate dalle analisi sui p.ti (8), (9), alcune formazioni poligonali della fase ternaria già incontrata. Nella figura 8 sono riportate la sezione metallografica di un campione d'acciaio zincato per 540 secondi a 450°C, e le analisi EDS relative ai punti indicati sulla sezione stessa. Come si può notare, la soluzione solida Zn-Ni è completamente scomparsa ed il Ni rimasto è presente solo in forma di fasi ternarie disperse all'esterno della fase δ, che si è ulteriormente sviluppata. Si incomincia a notare (p.to 7) la formazione per precipitazione dal fuso della fase poligonale ζ. La figura 9 è relativa ad un campione zincato per 720 s. La precipitazione della fase ζ, che si presenta però senza la morfologia caratteristica degli acciai reattivi, è riscontrabile lungo tutto il rivestimento. La struttura

morfologica del rivestimento è quella tipica di un acciaio non reattivo, con fase δ compatta e molto sviluppata e fase ζ limitata e a cristalli ben definiti. Questa considerazione risulta più evidente se si confronta la figura 9 con la figura 1, che documenta la morfologia del rivestimento dello stesso acciaio, zincato senza il pre-deposito di Ni, con il consueto flussaggio. Su questo provino, al fine di migliorare l'identificazione delle fasi formate, sono state effettuate prove di microdurezza Vickers che hanno dato i risultati riportati in tabella 4. L'aumento della microdurezza per le fasi ζ, η è imputabile alla presenza di Ni, mentre la diminuzione di durezza della fase δ potrebbe essere dovuta al fatto che il tenore di Fe presente nella fase è, come già detto, inferiore alla media (vedi tabella 1).

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

Com'è noto ed ampiamente riportato in letteratura, la fase ζ si forma per precipitazione in tutto il fuso, ove le concentrazioni locali di Fe siano sufficienti alla sua nucleazione.

Tali condizioni si verificano, ovviamente, con maggior probabilità in prossimità del substrato di Fe, dove la fase tende a formare uno strato continuo che, ostacolando l'afflusso di Zn fuso verso il substrato, stabilisce le condizioni di formazione della fase δ. Lo stabilizzarsi di uno strato di fase δ continuo, pone le condizioni per una crescita dell'interfaccia controllata essenzialmente da fenomeni diffusivi, da cui la crescita parabolica del rivestimento.

L'ulteriore crescita della fase ζ è legata alla diffusione del ferro attraverso le fasi sottostanti ed alla ridissoluzione della fase δ.

Negli acciai di Sandelin invece la presenza del silicio destabilizza la fase ζ e impedisce la formazione di cristalli compatti in grado di limitare l'afflusso di Zn fuso verso l'acciaio; in tali condizioni la formazione della fase δ risulta sfavorita e lo strato formato si presenta nella forma di una dispersione di piccoli cristalli di fase ζ immersi in zinco puro (vedi figura 1).

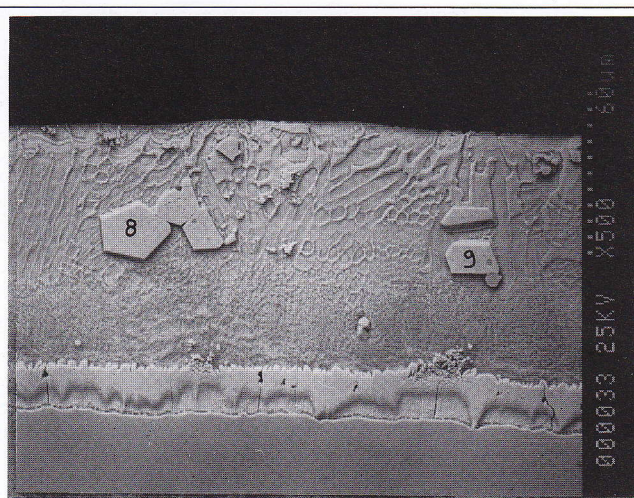
Da quanto riportato in questo lavoro si nota che lo strato di Ni-P influenza la formazione delle fasi Zn-Fe negli acciai reattivi secondo due meccanismi complementari, di seguito riportati.

Il primo meccanismo è quello, noto in letteratura, per il qua-

Fasi	Valori di riferimento HV (5g)	Valori calcolati HV (10g)
η	45	60
ζ	181	205
δ	421	280

Tabella 4: prove di microdurezza Vickers effettuate in corrispondenza delle varie fasi Zn-Fe. Valori di riferimento e valori calcolati.

Table 4: Vickers micro-hardness tests on the Zn-Fe intermetallic phases. Reference values and calculated values

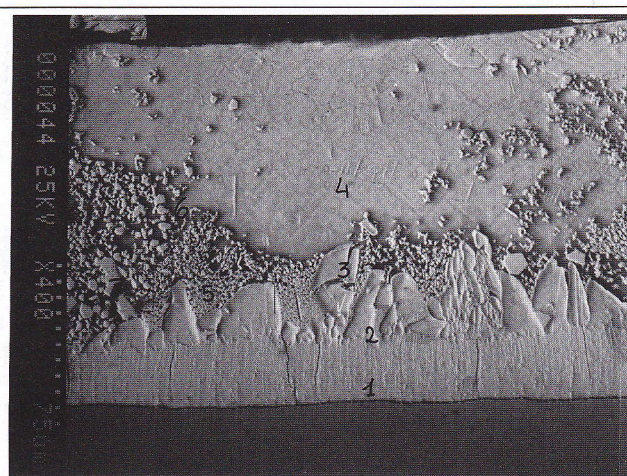


Analisi EDS

	(8)%wt	(9)%wt
P	0.27	0.02
Fe	3.41	3.11
Ni	5.32	5.34
Zn	91.00	91.53

Figura 7: Sezione metallografica di un campione pretrattato con 4µm Ni-P e zincato per 360 s a 450°C e relative analisi.

Figura 7: Cross section of a ACD Ni-P 4µm thick pre-treatment specimen, hot-dipped for 360 s at 450°C and relative analysis.

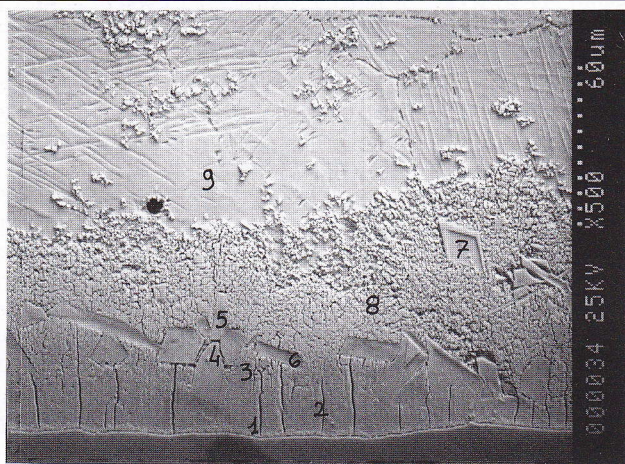


Analisi EDS

	(1)%wt	(2)%wt	(3)%wt	(4)%wt	(5)%wt	(6)%wt	(7)%wt
P	0.07	0.08	0.04	0.06	0.02	0.02	0.09
Fe	8.62	6.84	6.21	0.48	5.25	2.11	3.92
Ni	0.37	0.64	0.46	0.52	1.98	1.43	4.03
Zn	90.94	92.45	93.28	98.75	92.75	96.44	91.96

Figura 9: Sezione metallografica di un campione pretrattato con 4µm Ni-P e zincato per 720 s a 450°C e relative analisi.

Figura 9: Cross section of a ACD Ni-P 4µm thick pre-treatment specimen, hot-dipped for 720 s at 450°C and relative analysis.



Analisi EDS

	(1)%wt	(2)%wt	(3)%wt	(4)%wt	(5)%wt	(6)%wt	(7)%wt	(8)%wt	(9)%wt
P	0.07	0.06	0.09	0.19	0.14	0.08	0.24	0.14	0.20
Fe	29.25	12.40	6.99	6.68	6.70	6.70	5.99	4.70	0.47
Ni	0.68	0.49	0.47	0.69	0.40	0.52	0.57	1.38	0.36
Zn	69.99	87.04	92.45	92.44	92.76	92.70	93.20	93.78	98.97

Figura 8: Sezione metallografica di un campione pretrattato con 4µm Ni-P e zincato per 540 s a 450°C e relative analisi.

Figura 8: Cross section of a ACD Ni-P 4µm thick pre-treatment specimen, hot-dipped for 540 s at 450°C and relative analysis.

le la presenza del nichel inibisce lo sviluppo eccessivo della fase ζ ; La novità segnalata in questo lavoro è costituita dal fatto che l'azione di inibizione del nichel si manifesta anche quando questo si trova sulla superficie del pezzo invece che disciolto nel bagno.

Questo fa supporre una maggiore efficienza nel consumo di nichel rispetto al processo Technigalva, e permette di ottenere l'inibizione della reattività solo quando voluta, evitando l'alligazione di tutto il fuso. Il secondo meccanismo d'inibizione è legato alla formazione della soluzione solida Zn-Ni, che si forma quasi istantaneamente dopo l'immersione, che forma una barriera verso il fuso in grado di svolgere una funzione simile a quella dovuta alla formazione di una fase

ζ compatta, favorendo così la formazione di una fase δ stabile, che controlla la crescita del rivestimento. Quando lo zinco, diffondendo all'interno della soluzione solida Zn-Ni, raggiunge la matrice in quantità tali da reagire con il Fe, la formazione di fasi Zn-Fe rompe dal basso la soluzione solida. La composizione di tale fase è assimilabile a quella della fase δ , anche se il tenore di ferro documentato dalle analisi risulta essere al minimo del range caratteristico per tale fase. In corrispondenza delle zone in cui lo strato Zn-Ni è stato interrotto il Ni viene in parte espulso in soluzione nel fuso, mentre una parte di esso forma un composto intermetallico ternario con lo Zn ed il Fe. Una parte del Ni risulta infine presente in soluzione nel rivestimento, particolarmente nelle fasi Zn-Fe. Nella fase η il Ni è contenuto in tracce. La presenza del film di Ni-P permette alla fase ζ di formarsi solo dopo la scomparsa dello strato Zn-Ni. In altre parole la soluzione solida Zn-Ni funge da setto poroso attraverso il quale diffonde sia il Fe che lo Zn: la diffusione dello Zn, molto più veloce di quella del Fe, prosegue verso la matrice fino a quando non si raggiunge una concentrazione tale da permettere all'interfaccia la formazione della fase δ . A questo punto il Fe non è ancora riuscito a diffondere completamente nella soluzione solida e porre le condizioni adatte all'interfaccia soluzione solida/Zn liquido per la precipitazione della fase ζ . L'entità dell'effetto "sigillante" dello strato Zn-Ni rispetto alla diffusione del Fe dipende ovviamente anche dallo spessore del film di Ni-P depositato.

Il meccanismo delineato sembra tuttavia proponibile anche per lo spessore di deposito inferiore, in corrispondenza del quale il film di Ni-P sembra presentare le caratteristiche di uniformità e compattezza necessarie per l'instaurarsi del meccanismo descritto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Guttman "Diffusive phase transformations in hot-dip galvanizing", Materials Science Forum, Vols. 155-156, 1994, pp. 527-548.
- [2] N. Dreulle "Zinc Alloy and Galvanization Process", U.S. Patent 4,238,532 - 1980.
- [3] Z. W. Chen, N. F. Kennon, J. B. See, M. A. Carter "Technigalva and The Developments in Batch Hot-Dip Galvanizing", JOM, Jan 1992, pp. 22-26.
- [4] S. Belfrage and P. Ostrom, "Hot Dip Galvanising in a Zinc Melt Containing 0,15% Nickel", Proceedings of the 15th International Conference on Hot Dip Galvanising, ed. J. Edwards (London: Zinc Development Association, 1988), pp. GE3/1-13.
- [5] B. D. Notowidjojo, N. F. Kennon, A. L. Wingrove "Zinc-Nickel coating, a new galvanising technology", Proceedings of Step into the 90's (Melbourne, Australia- The Australasian Corrosion Association, the Australasian Institute of Metal Finishing, and the Institute of Metals and Materials, 1989, pp. 623-632
- [6] J. Foct et al. "The Role of Nickel on the Galvanising Reaction", Proceedings of the International Conference Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, ed. Y. Fb-samatsu (Tokyo: ISII, 1989), pp. 443- 448.
- [7] G. Reumont et al., "Morphology, Structure and Formation Conditions of Drosses in Hot Dip Galvanising Nickel Added Baths", Memories et Etudes Scientifiques, Revue de Metallurgie, 1989, pp. 900-809.
- [8] R. P. Krepski, "Nickel-based pretreatments to solve the silicon steel galvanizing problem", 15th Inter. Galva. Confer. Rome, 1988, GE4/1-GE4/4.
- [9] G. Eggeler, W. Auer and H. Kaesche "On the Influence of Silicon on the Growth of the Alloy Layer During Hot Dip Aluminising", J. Mat. Sci., 21. 1986, pp. 3348-3350.
- [10] D. W. Baudrand "Electroless nickel plating", ASM Handbook, Surface Engineering, Vol.5 pp. 290-299

A B S T R A C T

NO-TRADITIONAL FLUX
FOR THE REACTIVE SILICON STEEL HOT DIP GALVANISING

Batch hot-dip dry-galvanising is one of the most important and well known technology for coating steels. The coating is formed by a Zinc layer adhering to the steel substrate by means of intermetallic compounds. These, according to the binary Zn-Fe state diagram, are the η , ζ , δ , Γ phases, each having the composition listed in Table I. The values of the formation enthalpy for these intermetallic compounds are very similar to each other. This means that a minimum perturbation of the system may cause a sudden change and cause the formation of certain phases while others are hindered. This is the case of Si-bearing steels for which the reaction in molten Zinc is very high with a pick at Si 0.1wt% (Sandelin steel). This reactivity pick is due to a rapid growth of the so-called ζ phase proceeding until a homogenous layer of ζ and η forms; the formation of δ and Γ phases is almost completely inhibited. At Si>0.3 wt% the coating structure is made of large crystals of ζ phase surrounded by a fine mixture of η and ζ phases, sometimes called Δ diffusion [1]. Al addition (Polygalva) and Ni addition (Technigalva) to the molten Zinc bath are well known techniques for the control of the fragile intermetallic Zn-Fe phases, that is for improving the coating adherence.

Eurozinco S.p.A. of Anagni in collaboration with the University of Rome, are studying the possibility of using a thin layer of electroless plated Ni-P as a pre-treatment of steel before Zinc hot-dip. Ni-P thin film acts as an oxidation protection for steel before immersion into the molten Zinc thus making possible the in situ Ni inhibiting action for interface growth.

In this work, in order to assess the influence of the plated Ni-P layer on the Zn/Fe reaction mechanism, the morphology and formation kinetics of the intermetallic compounds are studied. A plain carbon steel, the composition of which is listed in Table II, is used for test specimens. Electroless Ni-P layer is obtained by means of a commercial ACD bath (Auto Catalytic Deposition) at pH=5, containing Ni sulphate and Na hypophosphite as a reducing agent [10]. Reactivity of steels into molten Zinc is assessed by weight-loss measurements of specimens after Zinc coating stripping; an independent verification of Fe diffusion within the Zinc coating is made by optical or SEM metallography. Coating analysis is made at SEM with EDS. As it is well known in the technical literature, ζ phase forms, precipitating in the entire molten Zinc when the local Fe concentration is sufficient for its nuclea-

tion. These conditions occur with greater probability, near the steel substrate, where the phase forms a continuous layer, which hinders Zinc diffusion towards the substrate and sets a phase formation conditions. In a non-reactive steel, a continuous and stable δ phase, influences the interface growth, which is controlled essentially by diffusion, as it is shown by a parabolic growth law of the interface. Further ζ phase growth is conditioned by Fe diffusion through underlying phases and by δ phase re-dissolution. On the contrary, in a reactive steel (Sandelin), Si makes ζ phase unstable and the formation of compact crystals, able to limit molten Zinc diffusion toward steel, impossible; in these conditions δ phase formation is not favoured and the layer is formed by a finely dispersed small crystals of ζ phase, surrounded by pure Zinc (figure 1).

In this work it has been observed that Ni-P layer does influence the formation of Zn-Fe phases, according to the following mechanisms. First of all, for reactive steel, electroless plated Ni hinders the excessive ζ phase formation, with a greater efficiency compared with a Ni alloyed bath. The inhibiting mechanism is based on the Zn-Ni solid solution, which forms almost immediately upon immersion, acting as a diffusion barrier similar to the compact ζ phase; this favours a stable δ phase formation, which in turns controls the interface growth. When Zinc, diffusing through the Zn-Ni solid solution, reaches the substrate in such a quantity that the reaction with Fe is possible, then Zn-Fe phases form, breaking the solid solution underneath. The composition of this new phase is similar to δ phase even though analysis show that Fe is at a minimum level. In those areas where the Zn-Ni layer is interrupted, Ni is partly rejected into the melt, while part of it forms a ternary intermetallic compound with Fe and Zn. A part of Ni, at last, is present in solid solution within the Zinc coating, especially into the Zn-Fe phases. Only traces of Ni are present in η . The presence of the Ni-P layer allows ζ phase to form, only after Zn-Ni has disappeared. In other words, Zn-Ni solid solution layer acts as a porous set through which Fe and Zn may diffuse: Zn diffusion, more rapid than that of Fe, proceeds toward the steel substrate reaching the critical concentration mass for the formation of δ phase. At this point Fe is not diffused completely into the solid solution and the condition for ζ phase formation, are not set-up at the interface solid solution/liquid Zinc. The sealing action of the Zn-Ni layer against Fe diffusion depends, obviously, on the thickness of the Ni-P plated layer. Nevertheless, also at the lower thickness layer Ni-P film seems to have the necessary properties of uniformity and compactness and the proposed mechanism seems to be valid.